

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN  
SUPERIOR DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



---

**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS  
EN FÍSICA DE MATERIALES**

---

**Nanocompuestos fotocatalíticos a partir de zeolitas  
sintéticas**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**Oscar Eugenio Jaime Acuña**

Ensenada, Baja California, México  
2014

Tesis defendida por  
**Oscar Eugenio Jaime Acuña**

y aprobada por el siguiente Comité

---

Dr. Oscar Raymond Herrera  
Director del Comité

---

Dr. Humberto Villavicencio García  
Miembro del Comité

---

Dr. Vitalii Petranovskii Afanasievna  
Miembro del Comité

---

Dr. José de Jesús Paniagua Michel  
Miembro del Comité

---

Dr. Sergio Andrés Águila Puentes  
Miembro del Comité

---

Dr. Leonel Susano Cota Araiza  
Coordinador del Posgrado en Física  
de Materiales

---

Dr. Jesús Favela Vara  
Director de Estudios de Posgrado

*Diciembre, 2014*

Resumen de la tesis que presenta Oscar Eugenio Jaime Acuña como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Física de Materiales.

## **Nanocompuestos fotocatalíticos a partir de zeolitas sintéticas**

Resumen elaborado por:

---

Oscar Eugenio Jaime Acuña

La fotocatálisis heterogénea es, hoy por hoy, una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad industrial y científica internacional. La fotocatálisis heterogénea juega un importante papel, entre otros, en el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes del medio ambiente, generados por la industria, por lo que el desarrollo de fotocatalizadores constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible.

Este trabajo reporta la síntesis controlada y estandarizada en un solo paso de nanocompuestos fotocatalíticos basados en zeolitas tipo mordenita (MOR) conformados por nanopartículas semiconductoras (de oxisulfuros de Zn y/o Cd) integradas a los cristales nanoestructurados de mordenita homogéneamente dispersas. La caracterización detallada, tanto de la composición química, morfología y estructura cristalina de los nanocompuestos fue realizada. La difracción de rayos X mostró el crecimiento de mordenita de alta cristalinidad. Las microscopías electrónicas mostraron una morfología de granos en forma de discos con un empaquetamiento de cristalitas en forma de agujas crecidas en la dirección (001). Mediante la espectroscopia de emisión de plasma y la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X se confirmó la naturaleza cuaternaria de las nanopartículas semiconductoras en base a Zn y Cd con estequiometría del tipo  $Cd_xZn_yS_\delta O_\gamma$  con una estructura cristalina cúbica abierta del tipo  $F\bar{4}3m$  con parámetro  $a = 8.33 \text{ \AA}$ . El tipo y forma del acoplamiento de las nanopartículas en la superficie de la mordenita fue establecido por la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución revelando que las nanopartículas crecen fuertemente arraigadas y orientadas en la dirección [112] forzada por los planos de oxígeno de la superficie zeolítica. Por otro lado, se presenta una discusión detallada de las propiedades ópticas, espectrales y vibracionales tanto de las nanopartículas como del compuesto semiconductor-zeolita, demostrándose las potencialidades fotoactivas de los nanocompuestos sintetizados.

Para la evaluación fotocatalítica se construyó un fotorreactor y se estableció la metodología para la degradación de colorantes, bajo radiación UV y solar simulada, empleando la técnica de cromatografía líquida. Los resultados obtenidos a partir de la degradación del colorante rojo ácido 114 (AR114), demuestran que los nanocompuestos poseen alta capacidad fotocatalítica la cual, comparada con la de fotocatalizadores comerciales y lo reportado en la literatura científica bajo condiciones similares de evaluación, ratifica la competitividad de los materiales desarrollados.

Palabras clave: **nanocompuestos fotoactivos, nanopartículas cuaternarias, zeolitas, fotocatálisis UV y solar.**

Abstract of the thesis presented by Oscar Eugenio Jaime Acuña as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Materials Physics.

### **Photocatalytic nanocomposites from synthetic zeolites**

Abstract by:

---

Oscar Eugenio Jaime Acuña

The heterogeneous photocatalysis is one of the photochemical applications which has great interest among international industrial and scientific community. The heterogeneous photocatalysis plays an important role, among others, in the treatment of complex mixtures of environmental pollutants generated by the industry, so the development of photocatalysts is a clear example of sustainable technology.

This work reports the controlled and standardized one-step synthesis of photocatalytic nanocomposite based on zeolites like mordenite-type (MOR) formed by semiconductor nanoparticles (Zn and/or Cd oxysulphides) integrated homogeneously and well dispersed onto mordenite crystals. Detailed characterization of chemical composition, morphology and the crystalline structure was carried. The XRD showed the growth of highly crystalline mordenite. Electronic microscopy showed the grain morphology into disks with a needle-shaped crystallite packing grown in the direction (001). By plasma emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy the quaternary nature of the semiconductor nanoparticles based on Zn and Cd is confirmed with stoichiometry  $Cd_xZn_yS_6O_y$  in a wide-open cubic crystal structure with  $a = 8.33 \text{ \AA}$  as parameter. The type and form of the coupling nanoparticles on the surface of the mordenite was established by high-resolution transmission electron microscopy which reveals that the nanoparticles grow strongly attached and oriented in the direction [112] forced by the oxygen planes of the zeolite surface. Moreover, a detailed discussion of optical, spectral and vibrational properties both of the semiconductor nanoparticles as the semiconductor-zeolite compound was realized, demonstrating the photoactive behavior and potentials of the synthesized nanocomposites.

For the photocatalytic evaluation, a photoreactor was constructed. The methodology for degradation of dyes (under simulated solar and UV radiation) and the analysis of the degradation residues was established using the liquid chromatography. The obtained results from the degradation of the acid red 114 dye (AR114), have shown the high photocatalytic capacity of the nanocomposites which, compared with commercial photocatalysts and their reports in the literature under similar evaluation, confirms the competitiveness of the developed materials in this work

**Keywords: nanocomposites photoactive nanoparticles quaternary, zeolites, UV and solar photocatalysis.**

## **Dedicatoria**

**A Karla.**

**A mi familia: Armida (má), Leslie (les), Armida (vieja), Raymundo<sup>+</sup> (viejo), Sonia (tía sonia), Mundo, Mario, Esther, Sonia (sonia chica), María José (mariajo), Emilio, Ana Cecilia (anaceci).**

## **Agradecimientos**

**Al Dr. Oscar Raymond Herrera por su amistad, dirección, apoyo y confianza durante todo este tiempo.**

**Al comité de tesis conformado por Dr. Humberto Villavicencio, Dr. Vitalii Petranovskii, Dr. Sergio Águila y Dr. Jesús Paniagua, por su tiempo dedicado, así como sus observaciones y su apoyo en el desarrollo del mismo.**

**Al personal académico y técnico del CICESE y CNyN-UNAM:**

**Dr. Jesús A. Díaz, Dr. Manuel Herrera, Dr. Andrey Simakov y Dr. Felipe Castellón por su apoyo y enseñanzas.**

**Dr. Eric Flores, M.C. Eloisa Aparicio, M.C. Francisco Ruiz, Ing. Israel Gradilla, Soc. Efraín Mendoza; por su apoyo en la labor del día a día.**

**Lic. Juan Antonio Peralta y Lic. Margot Sainz responsables del laboratorio de computo.**

**M.C. Mario E. Vega por su apoyo técnico y dedicación en las mediciones de ICP-OES.**

**Alejandro Tiznado y Enrique Medina por su apoyo técnico en el desarrollo de instrumentos y arreglos.**

**Al personal administrativo del CICESE y CNyN-UNAM de quienes siempre he recibido un trato cordial.**

**A mis profesores por sus enseñanzas durante esta etapa.**

**Al CoNaCyT por su apoyo económico, de manera más específica, por la beca otorgada y por los proyectos 127633 y 102907.**

**A DGAPA-UNAM por los proyectos IN113312 y IN110713.**

**A mis amigos y compañeros de Ensenada**

**A todo aquel que haya contribuido en mi formación personal  
y profesional**

# Tabla de contenido

	Página
<b>Resumen español</b> .....	iii
<b>Resumen inglés</b> .....	iv
<b>Dedicatorias</b> .....	v
<b>Agradecimientos</b> .....	vi
<b>Lista de Figuras</b> .....	x
<b>Lista de Tablas</b> .....	xiii
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	1
1.1 Antecedentes.....	3
<b>Capítulo 2. Hipótesis y objetivos</b> .....	8
2.1 Objetivos.....	8
<b>Capítulo 3. Técnicas y métodos experimentales</b> .....	10
3.1 Síntesis.....	10
3.2 Caracterización estructural y morfológica.....	10
3.3 Caracterización óptica-espectral.....	11
3.4 Caracterización físico-química.....	11
3.5 Estudio de la estructura electrónica y atómica de las nanopartículas semiconductoras.....	11
3.6 Caracterización catalítica y fotocatalítica.....	12
<b>Capítulo 4. Resultados y discusiones</b> .....	13
4.1 Nanocompuestos.....	13
4.1.1 Síntesis.....	13
4.1.2 Caracterización estructural y morfológica de las muestras sintetizadas.....	14
4.1.3 Caracterización estructural y morfológica de muestras sulfuradas.....	18
4.2 Estudio de las nanopartículas semiconductoras.....	23
4.2.1 Síntesis.....	23
4.2.2 Caracterización de las nanopartículas semiconductoras.....	24
4.2.2.1 Estructura.....	24
4.2.2.2 Análisis químico.....	27
4.2.2.3 Espectroscopias ópticas.....	30
4.2.2.4 Espectroscopias vibracionales.....	39
4.3 Evaluación fotocatalítica de los compuestos.....	44
4.3.1 Diseño y construcción de reactores fotocatalíticos.....	44
4.3.2 Modelo de contaminantes.....	46
4.3.2.1 Producción.....	46
4.3.2.2 Usos y problemas.....	46
4.3.3 Reacciones de fotocatalisis.....	47
4.3.3.1 Evaluación fotocatalítica.....	48



**Tabla de contenido** (continuación)

<b>Capítulo 5. Conclusiones</b>	56
<b>Lista de referencias</b> .....	58
<b>Anexos</b> .....	62

## Lista de figuras

Figura		Página
1	Esquema simplificado de la estructura de bandas, se comparan un conductor, un semiconductor y un aislante.....	4
2	Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunas parejas redox (Candal <i>et al.</i> 2001).....	4
3	Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas y la tarjeta ICSD 68445.....	14
4	Micrografía representativa de TEM donde se muestra la morfología de agujas obtenida en las muestras sintetizadas en este trabajo.....	15
5	Micrografía representativa de SEM, donde se muestra la morfología general de los polvos de los materiales desarrollados en este trabajo (izquierda, cadmio; derecha, zinc).....	15
6	Micrografía representativa de zeolitas sin sulfurar sintetizadas en este trabajo.....	17
7	Difracción de electrones de un cristal de mordenita, muestra 10Cd20Zn.....	17
8	Comparación representativa entre los patrones de difracción de una muestra sintetizada y la misma después de sulfurada.....	19
9	Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra 20Cd10Zn-S .....	20
10	Micrografías de los nanocompuestos a) 20Cd10Zn-S y b) 25Cd5Zn-S conteniendo nanopartículas semiconductoras...	20
11	Micrografía de TEM representativa de la muestra I-10Cd20Zn-S, se aprecian las nanopartículas semiconductoras (zonas oscuras).....	21
12	Comparación de patrones de difracción de rayos-X.....	24
13	Micrografías de HRTEM y patrón de difracción de electrones (ED) obtenidos de la muestra [Cd,Zn]-S-MOR....	25

## Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
14	Resultados de TEM-EDX de a) [Cd,Zn]-S-MOR y b) I-[Cd,Zn]-S-MOR.....	28
15	Espectros generales de XPS de las muestras sulfuradas. Los picos denotados con las etiquetas *, •, o y ♦ corresponden a señales de Si, Al, Na y picos Auger, respectivamente.....	29
16	Espectros de XPS de alta resolución a) Cd y c) Zn correspondientes a [Cd,Zn]-S-MOR, b) Cd y d) Zn para I-[Cd,Zn]-S-MOR.....	30
17	a) Espectros de absorción UV-Vis por reflectancia difusa de las muestras sulfuradas y no sulfuradas, se comparan los resultados con muestras en bulto de Na-MOR, CdS, y ZnS; b) superficie que relaciona la energía de la brecha $E_g$ con las fracciones molares en la estequiometría cuaternaria $Cd_xZn_yO_6S_\gamma$ (con relación $Cd_xZn_{1-x}S_yO_{1-y}$ ).....	31
18	Espectros de FL en modo emisión de a) I-[Cd,Zn]-S-MOR y [Cd,Zn]-S-MOR y de b) [Na]-MOR y polvos comerciales de ZnO, ZnS, CdS utilizados como referencia. Longitud de onda de excitación de 250 nm.....	32
19	Espectros de FL de excitación para diferentes longitudes de onda de emisión donde se hace evidente el proceso de “up-conversion” en los materiales.....	34
20	Espectro de emisión para ambas muestras sulfuradas, se muestra la respuesta obtenida del fenómeno de “up-conversion”. (Longitud de onda de excitación de 640 nm). Los diagramas b) y c) identifican la ruta del fenómeno de “up-conversion” para cada una de las muestras.....	35
21	Imágenes de catodoluminiscencia obtenidos a temperatura ambiente.....	36
22	Espectros de catodoluminiscencia obtenidos a 300 K.....	37
23	Comparación de los espectros de CL a diferentes temperaturas para la muestra I-[Cd,Zn]-S-MOR.....	38
24	Espectros de infrarrojo para los materiales con nanopartículas semiconductoras.....	39

## Lista de figuras (continuación)

Figura		Página
25	Espectros Raman de la mordenita sódica sintetizada, se compara con la reportada en la base de datos RUFF.....	40
26	Espectros Raman de las muestras sintetizadas por vía directa con y sin sulfuros.....	42
27	Espectros Raman de las muestras con nanopartículas semiconductoras, se comparan con espectros de polvos comerciales de ZnS y CdS.....	42
28	Espectros Raman de mordenitas sintetizadas por vía directa e intercambio sin sulfuros .....	43
29	Vistas del fotorreactor, A) exterior e B) interna. En ambas se denota el puerto de toma de muestra.....	44
30	Vista interior del sistema de radiación UV.....	45
31	Vista lateral del fotorreactor dentro del sistema de radiación.....	45
32	Moléculas A', A'', y A''' resultado del rompimiento de los enlaces azo de la molécula A del colorante rojo ácido 114 (AR114).....	47
33	Progresión del procedimiento de fotodegradación del colorante AR114, se muestran los cromatogramas donde se ilustra la desaparición del pico asociado al colorante AR114.....	49
34	Degradación del colorante AR114 en función del tiempo bajo radiación UV. Condiciones de degradación: [AR114] = 50 ppm; [fotocatalizador] = 20 ppm; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2 ppm; $\lambda$ = 254 nm. Se muestran las constantes de velocidad para cada curva.....	51
35	Degradación del colorante AR114 en función del tiempo bajo radiación solar; condiciones de degradación: [colorante] = 50 ppm; [fotocatalizador] = 20 ppm; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2 ppm. Se muestran las constantes de velocidad para cada curva.....	51
36	Comparación de curvas de degradación para muestras iguales en distintas radiaciones.....	52

## Lista de tablas

Tabla		Página
1	Esquema general de reacciones de un proceso fotocatalítico con TiO <sub>2</sub> (Mills y Le Hunte, 1997).....	5
2	Condiciones de análisis mediante HPLC de las alícuotas obtenidas del proceso fotocatalítico.....	12
3	Notación de las muestras sintetizadas y las soluciones que les dieron origen.....	13
4	Resultados representativos de los porcentos atómicos obtenidos por espectroscopia de dispersión de energía para las muestras sintetizadas.....	16
5	Resultados representativos de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenita sintetizadas.....	16
6	Resultados representativos de espectroscopia de dispersión de energía para las muestras de mordenitas sulfuradas.....	21
7	Resultados de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenitas sulfuradas.....	22
8	Valores del área superficial (AS) y volumen del poro (VP) obtenidos para las muestras sulfuradas.....	23
9	Resultados del análisis químico realizado mediante ICP-OES.....	28
10	Condiciones de reacción fotocatalítica, se compara con la primera experiencia obtenida en la ciudad de Puebla.....	47
11	Degradación de colorante AR 114; condiciones de degradación: [colorante] = 50 ppm; [fotocatalizador] = 20 ppm; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 2 ppm; $\lambda$ = 254 nm. Las muestras seleccionadas se denotan con negritas.....	48
12	Comparación entre los reportes por diferentes autores de fotocatalizadores y las condiciones para la degradación del colorante AR114 o similares.....	49

## Capítulo 1. Introducción

---

La catálisis es una rama de la química que ha cobrado relevancia en nuestros días debido a que la meta más importante es obtener productos de la manera menos costosa tanto en energía, como en dinero. Dentro de la catálisis se pueden encontrar muchas áreas tales como la catálisis homogénea, electrocatálisis, organocatálisis, fotocatalisis, entre otras. En la fotocatalisis se pueden señalar algunos procesos; los más estudiados, son la fotocatalisis por materiales metálicos, por materiales semiconductores, fotólisis del agua por UV en vacío, UV/peróxido de hidrógeno, etc. (Blanco *et al.* 2000).

Es precisamente en la fotocatalisis heterogénea por semiconductores donde se encuentra el objetivo de esta tesis. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido que catalizará la formación de radicales (fotocatalizador).

El proceso de fotocatalisis heterogénea se lleva a cabo en la interfase entre el sólido excitado y la solución acuosa de contaminantes. En esta interfase ocurren las reacciones que generan radicales que conducen a la destrucción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos.

El proceso de excitación del fotocatalizador en el proceso de fotocatalisis heterogénea por semiconductores puede llevarse a cabo de dos formas:

1. Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso, o
2. Por excitación inicial de las moléculas adsorbidas del contaminante en la superficie del fotocatalizador, las que a su vez son capaces de transferir cargas (electrones) al semiconductor (Domenech, *et al.* 2001).

Esta excitación puede ser promovida por la exposición del sistema (fotocatalizador más solución contaminada) a la radiación solar. Esencialmente, ocurre una promoción de electrones de la banda de valencia a la de conducción, lo que a su vez forma un hueco positivo en la banda de valencia. Estos huecos interactúan con iones hidroxilo y

agua para formar el radical libre  $\text{OH}^\bullet$ . Por otro lado, los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) y peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) que a su vez también generan radicales  $\text{OH}^\bullet$ .

Todas las especies obtenidas a partir de los procesos descritos son altamente reactivas y serán las precursoras de todas las reacciones que se llevarán a cabo en el proceso total de la fotocatalisis. (Ollis, *et al.* 1991; Blanco, *et al.* 1996).

Otro aspecto importante que hay que tomar en cuenta es la caracterización de las relaciones fundamentales entre las propiedades químicas, estructurales y físicoquímicas del material fotocatalizador y su actividad catalítica. La posibilidad de utilizar la radiación solar como fuente primaria de energía le otorga valor tanto económico como medioambiental (Ollis, *et al.* 1991; Blanco, *et al.* 1996).

Las técnicas utilizadas se refieren a una serie de caracterizaciones cualitativas del fotocatalizador y de los productos de la reacción fotocatalítica; los resultados de este tipo de análisis son una colección de espectros respecto a propiedades medibles del fotocatalizador y curvas de caracterización de la reacción con respecto a una variable del proceso (tipo de radiación, tiempo, concentraciones, entre otras).

Para la fotocatalisis es necesario diseñar y fabricar celdas o reactores donde, además de obtener un buen contacto entre los reactivos y el catalizador (elevada área superficial de catalizador por unidad de volumen del reactor), es necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz útil para el proceso. (Mukherjee, *et al.* 1999).

En cuanto a las aplicaciones de la fotocatalisis, se han desarrollado investigaciones para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes recalcitrantes. En este marco, la experiencia acumulada muestra que el proceso de fotocatalisis puede ser aplicado, entre otros, al tratamiento de fenoles, compuestos orgánicos clorados, productos farmacéuticos, compuestos preservadores de la madera, residuos de la limpieza de tanques portuarios, eliminación de iones metálicos, plaguicidas, etc. (Blanco, *et al.* 2000).

El panorama académico actual de los procesos fotocatalíticos parece ser alentador para desarrollar investigación tanto básica como aplicada. En este trabajo el objetivo final será evaluar, en procesos fotocatalíticos, los materiales compuestos por semiconductores (sulfuros de metales de transición) soportados en zeolitas (ciencia básica), y, en caso de que sea exitoso, se buscará patentarlo.

### **1.1 Antecedentes**

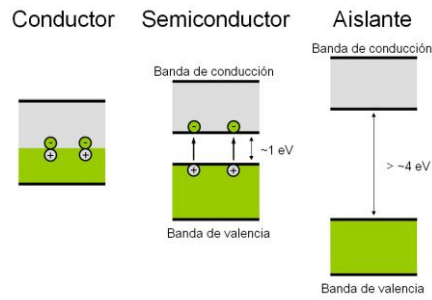
Como se dijo anteriormente, la fotocatalisis es un proceso que se basa en la absorción de energía radiante (visible o UV) por un sólido (fotocatalizador). Y al realizar un análisis retrospectivo de este proceso se pueden encontrar algunos sistemas fotocatalíticos desarrollados como nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en vidrio, así como aplicaciones de estos mismos sistemas en el tratamiento de aguas residuales.

La fotocatalisis heterogénea ha emergido en los años recientes como un proceso eficiente en la química verde, y en los procesos de oxidación avanzada (Hermann *et al.* 2007).

Hasta nuestros días los materiales más utilizados son óxidos de titanio ya sea soportado o no, dopados o no, pero los esfuerzos están orientados al desarrollo de nuevos materiales que presenten mejor actividad que el  $\text{TiO}_2$  (Fujishimaa *et al.* 2007) debido a que este compuesto, el  $\text{TiO}_2$ , tiene actividad en el intervalo de longitudes de onda del UV y la mayor radiación en la Tierra se encuentra en el visible.

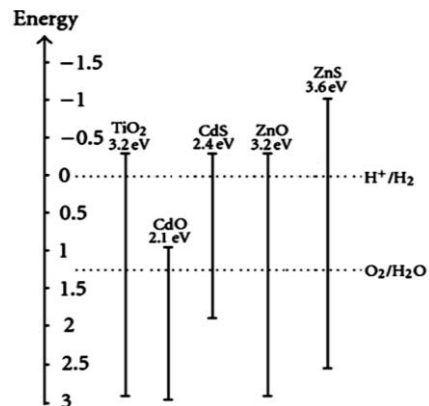
Para los fines de este trabajo se probarán semiconductores soportados en zeolitas. Para la fotocatalisis por semiconductores y la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los fotocatalizadores, las bandas que limitan la brecha de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía (ver fig. 1) (Candal *et al.* 2001).





**Figura 1. Esquema simplificado de la estructura de bandas, se comparan un conductor, un semiconductor y un aislante.**

Uno de los mayores retos al trabajar en fotocatalisis heterogénea por semiconductores es desarrollar un material capaz de aprovechar todo el espectro visible, ya que es la mayor parte de la radiación solar en la Tierra (Fujishimaa, *et al.* 2007). En la Figura 2 se muestran las brechas de algunos semiconductores y los potenciales redox usuales en solución acuosa (Candal, *et al.* 2001). Estas brechas identifican la cantidad de energía necesaria para promover excitaciones del semiconductor y están directamente relacionadas con la longitud de onda a la cual se deberá exponer el fotocatalizador.



**Figura 2. Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunas parejas redox (Candal *et al.* 2001).**

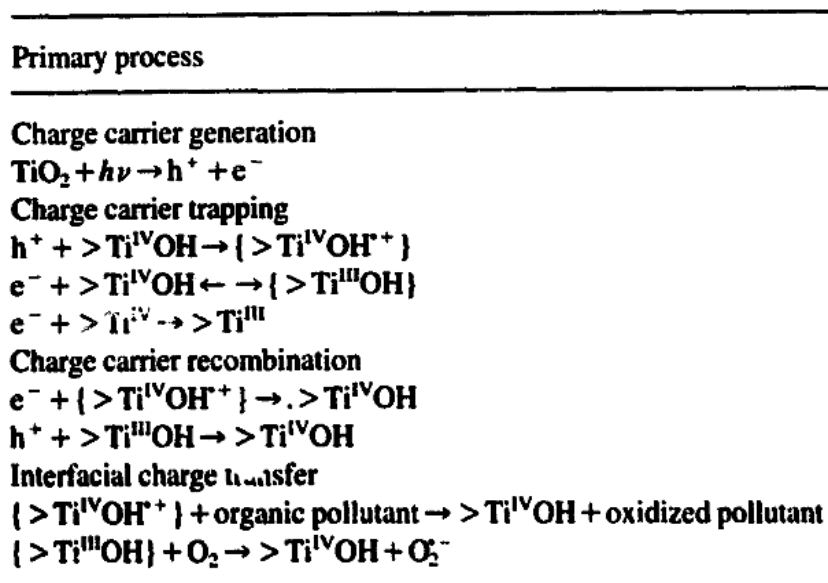
El proceso de fotocatalisis por semiconductores es llevado a cabo en la superficie del semiconductor mediante la absorción de un fotón que generará un portador positivo (huevo) y uno negativo (electrón) y donde la reacción se desdobra (de manera general) en dos semireacciones: la oxidación del compuesto orgánico por el huevo y la

reducción del oxidante por el electrón (Serpone, *et al.* 1999). No sólo existen esas dos semirreacciones; de manera más específica se debe considerar una serie de reacciones redox que se describen en la Tabla 1.

El proceso en más detalle es el siguiente:

La etapa inicial del proceso consiste en la generación de pares electrón – hueco en las partículas de semiconductor; cuando un fotón con una energía  $h\nu$  que iguala o supera la energía del salto de brecha del semiconductor ( $E_g$ ) incide sobre éste, se promueve un electrón ( $e^-$ ) de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), generándose un hueco ( $h^+$ ) en la banda de valencia (Serpone, *et al.* 1999).

Tabla 1. Esquema general de reacciones de un proceso fotocatalítico con  $\text{TiO}_2$  (Mills y Le Hunte, 1997).



La excitación puede ser directa o indirecta; la directa ocurre cuando la absorción se produce directamente sobre el fotocatalizador (semiconductor) y la indirecta, cuando se produce sobre las moléculas de algún compuesto depositado en la superficie del fotocatalizador.

Por otro lado, los constituyentes más importantes en los sistemas acuosos son el H<sub>2</sub>O, el oxígeno molecular disuelto y las especies contaminantes que son las que se pretende eliminar del sistema. Los huecos pueden reaccionar con las especies adsorbidas, pero normalmente reaccionan con el H<sub>2</sub>O o grupos  $\text{OH}^-$  superficiales formando radicales hidroxilo, que se retienen en la superficie del fotocatalizador (Hoffmann, *et al.* 1995).

Los radicales hidroxilos son altamente reactivos con la mayoría de las moléculas orgánicas y con muchas especies inorgánicas (Hoffmann, *et al.* 1995). En el primer caso, a través de reacciones de sustracción de hidrógeno o de adición a dobles ligaduras o a anillos aromáticos que promueven la oxidación de sustratos mediante la formación de radicales libres que reaccionan fácilmente con el oxígeno disuelto, fragmentándose hasta alcanzar la mineralización completa. De esta manera los compuestos orgánicos pueden oxidarse dando como resultado la formación de dióxido de carbono, agua y sales (Hoffmann, *et al.* 1995). Entretanto, los electrones en la banda de conducción (BC), libres o atrapados en la superficie, reducen al O<sub>2</sub> adsorbido para formar radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (Hoffmann, *et al.* 1995).

Se ha demostrado ampliamente que se puede lograr la mineralización completa de una gran variedad de compuestos orgánicos (Minero *et al.* 1997). A medida que se incrementa la complejidad del compuesto a degradar se hace más difícil determinar el mecanismo, ya que las especies originadas en los primeros pasos pueden degradarse mediante procesos oscuros (sin radiación) o acumularse y competir con el sustrato original por los huecos y radicales hidroxilo (Minero, *et al.* 1997).

En cuanto a la fotorreducción de compuestos inorgánicos, los procesos de reducción de cationes metálicos promovidos en la banda de conducción del semiconductor se comenzaron a estudiar hace relativamente poco tiempo (Pichat, *et al.* 1988).

En el área de diseño del reactor fotocatalítico se debe tomar en cuenta que existen varios factores importantes dado que la necesidad de utilizar un catalizador sólido complica el proceso al añadir otra fase al sistema. En este tipo de reactores es evidente que, además de tener que conseguir un buen contacto entre los reactivos y el

fotocatalizador, es igualmente necesario lograr una exposición eficiente del catalizador a la luz requerida para el proceso (Mukherjee, *et al.* 1999).

Otro de los factores a considerar es la concentración del catalizador; cuando ésta es muy alta, un efecto de apantallamiento produce excesiva opacidad en la solución, impidiendo que se iluminen las partículas más lejanas y reduciendo el rendimiento del sistema. Cuanto más baja sea la concentración del catalizador, menos opaca será la suspensión (Pozzo, *et al.* 1997).

Como se ha mencionado, la gran mayoría de los trabajos de investigación así como de patentes de invención relacionados con el desarrollo de fotocatalizadores se basan por excelencia en el compuesto  $\text{TiO}_2$ , impurificado o no, y soportado en diferentes sustratos o empleados en forma de polvos. A su vez, los intentos del uso de las zeolitas en la fabricación de fotocatalizadores, se basan esencialmente en utilizarlas como soporte y aprovechando su potencialidad de intercambio iónico para el crecimiento de la fase fotocatalítica. Sin embargo, hasta donde fue posible no se han encontrado reportes de la síntesis directa de compuestos fotocatalíticos basados en zeolitas como estructura matricial.

Atendiendo a todo lo anterior, como novedad científica investigativa, en este trabajo nos propusimos la fabricación de nanocompuestos fotocatalíticos a partir de sintetizar directamente (es decir, en un solo paso), nanoestructuras metal/semiconductor-zeolitas que aprovechen las propiedades fotoactivas de las nanopartículas metálicas y/o semiconductoras embebidas en una matriz zeolítica también nanoestructurada, así como de las propiedades absorbivas y de micro- y mesoporosidad de tales matrices zeolíticas. De este modo, en el Capítulo 4 se describe un resumen de los resultados obtenidos sobre los nanocompuestos fotocatalizadores nanoestructurados sintetizados en este trabajo, cuya metodología de síntesis y las técnicas de caracterización estructural y de las propiedades fisicoquímicas empleadas se presentan en el Capítulo 3. Al final del Capítulo 4, se comprueba la acción fotocatalítica de los nanocompuestos fabricados en procesos de fotocatalisis heterogénea en medios acuosos contaminados con un colorante orgánico.

## Capítulo 2. Hipótesis y objetivos

---

### Hipótesis

Los nanocompuestos fotoactivos conformados por cúmulos y/o nanopartículas de semiconductores y/o iones integrados en estructuras matriciales zeolíticas serán sintetizados, y se demostrará que son tanto útiles como competitivos en procesos de degradación por fotocatalisis heterogénea de colorantes industriales.

### 2.1 Objetivos

Los objetivos generales son:

- Fabricar nanocompuestos fotoactivos a partir de la síntesis de zeolita tipo mordenita (MOR) con la integración de cúmulos y nanopartículas de materiales ópticamente activos como ZnS, CdS, ZnO, CdO, entre otros.
- Estudiar la estructura y propiedades de las nanopartículas embebidas en las matrices zeolíticas sintetizadas.
- Evaluar el carácter catalítico y fotocatalítico de los nanocompuestos obtenidos para encontrar sus aplicaciones tecnológicas.

Los objetivos específicos son:

- Sintetizar los nanocompuestos fotoactivos siguiendo la metodología descrita en la patente MX/a/2012/013218 de la que se es coautor.
- Realizar la caracterización composicional, morfológica y estructural de los nanocompuestos sintetizados empleando las técnicas estándares tales como la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia de rayos X por dispersión de energía, espectroscopia de emisión con fuente de plasma de inducción.

- Estudiar el comportamiento químico, estructural y electrónico de las nanopartículas embebidas en las matrices zeolíticas, para lo cual se hará uso de técnicas superficiales como la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, la espectroscopia Raman, el análisis por espectroscopia de emisión atómica por plasma, entre otras.
- Estudiar las características de la porosidad de los nanocompuestos mediante la adsorción física de gases.
- Estudiar la respuesta óptica-espectral de los nanocompuestos mediante técnicas como la espectroscopia IR y Raman, fotoluminiscencia, espectrofotometría UV-VIS.
- Realizar la caracterización catalítica y fotocatalítica de lo nanocompuestos para lo cual se llevará a cabo el diseño y la puesta en funcionamiento de una estación de evaluación fotocatalítica, esto incluye la integración de varios equipos y procedimientos.

## Capítulo 3. Técnicas y métodos experimentales

---

A continuación se describe la síntesis y caracterización de los nanocompuestos fotoactivos.

### 3.1 Síntesis

La síntesis fue realizada siguiendo el método descrito en la solicitud de patente MX/a/2012/013218. A manera de resumen: se comenzó con una mezcla de soluciones con relaciones molares estables de las siguientes parejas de compuestos:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{CdO})/\text{SiO}_2$ ,  $\text{CdO}/\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ . Una vez terminadas dichas soluciones se vertieron en una cápsula de teflón situada dentro de un reactor de acero inoxidable el cual, herméticamente cerrado, fue sometido a tratamientos térmicos con tiempo y temperaturas definidos. Una vez concluido el tiempo designado, el compuesto resultante se lavó con agua desionizada y se filtró para eliminar compuestos indeseados en las cavidades y/o superficie de la zeolita. Posteriormente se secó y se identificó.

Los polvos de los nanocompuestos en base a zeolitas tipo mordenita fueron sometidos a tratamientos termoquímicos en atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}$  para obtener cúmulos y nanopartículas semiconductoras integradas de tipo sulfuros.

### 3.2 Caracterización estructural y morfológica

Para determinar la cristalinidad, tipo y calidad de las matrices zeolíticas se utilizó la técnica de difracción de rayos X. Este análisis se realizó mediante un difractómetro marca Phillips X'pert con radiación  $\text{CuK}\alpha$ . La dispersión de las nanopartículas en la matriz zeolítica fue investigada por microscopía electrónica de transmisión y se llevó a cabo por medio de un microscopio JEOL-2010 con un voltaje acelerador de 200kV. La morfología general de los nanocompuestos fueron revelados por microscopía electrónica de barrido, a través de un microscopio JEOL-5300. Mientras que los análisis químicos fueron llevados a cabo mediante espectroscopia de dispersión de energía y espectroscopia de plasma inducido.

### **3.3 Caracterización óptica-espectral**

El proceso que permitió saber la estructura electrónica del semiconductor alojado en la matriz fue el análisis de Fotoluminiscencia (FL), este se realizó a través de un espectrómetro Hitachi F-2500; otra parte importante fue conocer el ancho de la banda prohibida que existe en este tipo de materiales, esto nos permitió saber el intervalo útil de radiación para las fotoreacciones tipo REDOX que podrán llevarse a cabo dentro de ella, este dato fue revelado mediante la espectrofotometría UV-VIS que se realizará en el espectrofotómetro de la firma Varian modelo CARY-300 con accesorio de reflectancia difusa.

### **3.4 Caracterización físico-química**

Conocer el área superficial de las matrices sintetizadas es un paso relevante ya que se asocia directamente con la selectividad y actividad de los catalizadores. La adsorción física de gases fue la técnica con que se midió el área superficial de dichas muestras y se utilizó un equipo de la firma Micromeritics modelo GEMINI 2360.

### **3.5 Estudio de la estructura electrónica y atómica de las nanopartículas semiconductoras**

Este apartado cobra relevancia ya que se pretende el mayor conocimiento posible sobre las nanopartículas semiconductoras crecidas en las matrices. Se realizó mediante comparaciones entre distintos métodos de crecimiento de las nanopartículas; el método directo (descrito en la solicitud de patente MX/a/2012/013218) y el método de intercambio iónico. Se utilizaron técnicas de caracterización óptica, estructural (ambas ya mencionadas en otros apartados de este documento). Además se usó la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, la espectroscopia Raman, el análisis por espectroscopia de emisión atómica por plasma y la espectroscopia IR. Los equipos utilizados para cada técnica fueron: SPECS con analizador PHOIBOS WAL con fuente monocromática de Al, Horiba Scientific Xplora Raman Spectrometer, Varian Liberty 110 ICP-OES spectrometer y espectrómetro Thermos NEXUS 610FT-IR, respectivamente.



### 3.6 Caracterización catalítica y fotocatalítica

La caracterización fotocatalítica de los nanocompuestos se llevó a cabo en el fotorreactor que se ha sido diseñado y construido durante el progreso de esta tesis, mientras que las alícuotas tomadas en distintos tiempos del proceso de degradación fotocatalítica fueron analizadas mediante cromatografía líquida (HPLC) en un cromatógrafo Agilent 1200 equipado con un detector de arreglo de diodos. El análisis por HPLC se llevó a cabo bajo las condiciones descritas en la Tabla 2.

**Tabla 2. Condiciones de análisis mediante HPLC de las alícuotas obtenidas del proceso fotocatalítico.**

<b>Parámetro</b>	<b>Condición</b>
<b>Columna</b>	Agilent Zorbax SB-C18
<b>Fase móvil</b>	A = Agua, B = Metanol
<b>Gradiente</b>	100 % A, 80 % B in 4 min
<b>Flujo</b>	0.3 ml/min
<b>Inyección</b>	5 $\mu$ l
<b>Temperatura</b>	ambiente
<b>DAD</b>	245 $\pm$ 4 nm, Ref. 514 $\pm$ 4 nm

## Capítulo 4. Resultados y discusiones

---

### 4.1 Nanocompuestos

#### 4.1.1 Síntesis

A partir de los procedimientos anteriormente descritos (epígrafe 3.1) se sintetizaron polvos de nanocompuestos en base a zeolitas con dos diferentes cationes (Cd y Zn) a partir de soluciones con concentraciones distintas de las sales del catión seleccionado, tal como se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3. Notación de los nanocompuestos sintetizados y las soluciones conteniendo los cationes que les dieron origen.**

<b>Mordenitas sintetizadas</b>	<b>Mordenitas sulfuradas</b>	<b>Solución</b>
<b>5Cd</b>	5Cd-S	5 ml de CdCl <sub>2</sub>
<b>10Cd</b>	10Cd-S	10 ml de CdCl <sub>2</sub>
<b>15Cd</b>	15Cd-S	15 ml de CdCl <sub>2</sub>
<b>20Cd</b>	20Cd-S	20 ml de CdCl <sub>2</sub>
<b>30Cd</b>	30Cd-S	30 ml de CdCl <sub>2</sub>
<b>5Zn</b>	5Zn-S	5 ml de ZnSO <sub>4</sub>
<b>10Zn</b>	10Zn-S	10 ml de ZnSO <sub>4</sub>
<b>15Zn</b>	15Zn-S	15 ml de ZnSO <sub>4</sub>
<b>20Zn</b>	20Zn-S	20 ml de ZnSO <sub>4</sub>
<b>30Zn</b>	30Zn-S	30 ml de ZnSO <sub>4</sub>
<b>25Cd5Zn</b>	25Cd5Zn-S	25 ml de CdCl <sub>2</sub> y 5 ml de ZnSO <sub>4</sub>
<b>20Cd10Zn</b>	20Cd10Zn-S	20 ml de CdCl <sub>2</sub> y 10 ml de ZnSO <sub>4</sub>

Para fines de esta tesis se consideran como nanocompuestos sintetizados, a los polvos de las mordenitas sintetizadas conteniendo el catión o cationes compensadores seleccionados, creando así las semillas de cúmulos y nanopartículas que dará origen a la fase semiconductor del nanocompuesto final.

#### 4.1.2 Caracterización estructural y morfológica de las muestras sintetizadas

La Figura 3 muestra algunos de los patrones de DRX de muestras representativas (las de mayor concentración de Zn y Cd), el de una zeolita sódica tipo mordenita (MOR) de referencia correspondiente a la tarjeta de la base ICSD de número 68445 y un difractograma representativo de la MOR sódica sintetizada para este trabajo.

Se puede observar que la correspondencia entre las posiciones angulares de las reflexiones de ambos patrones correspondientes a los compuestos MOR es excelente. De aquí se concluye que la muestra sintetizada para el desarrollo de este trabajo es una zeolita tipo mordenita de muy buena calidad cristalina. La reflexión principal en el patrón de la muestra 30Cd corresponde al plano cristalino (202), mientras que en el patrón de la zeolita de referencia la citada reflexión principal es la del plano (200).

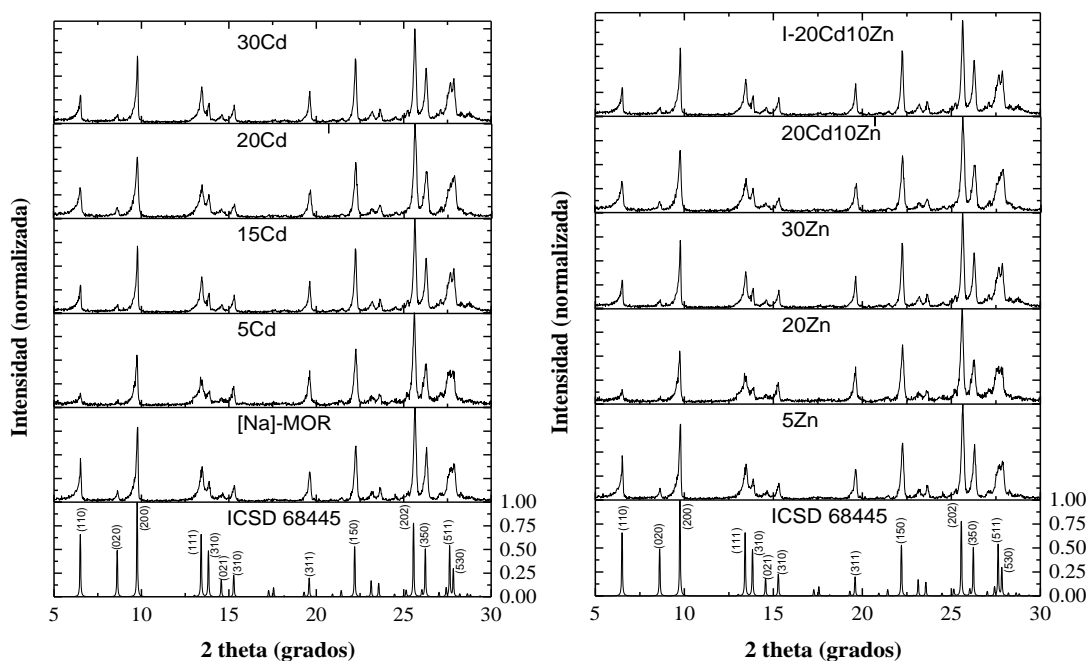
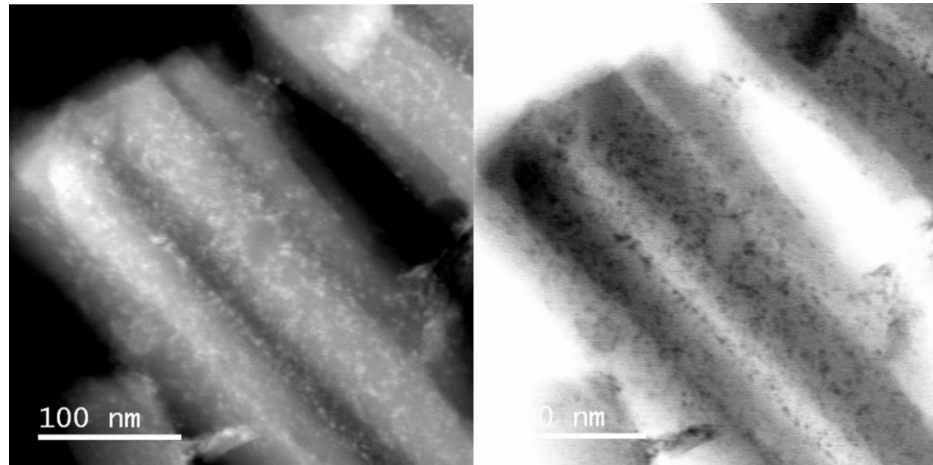
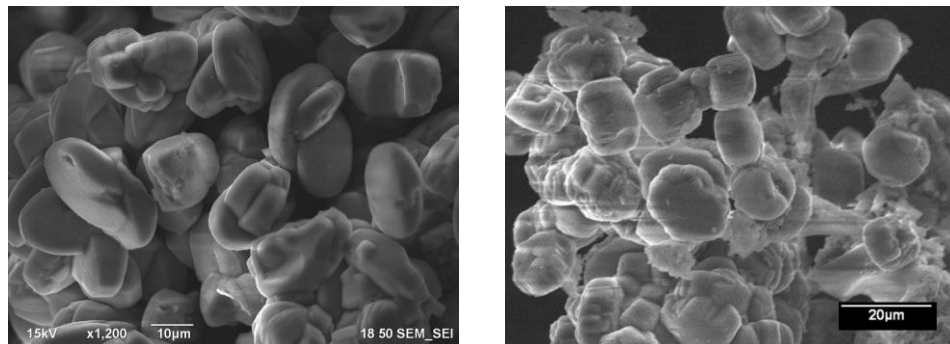


Figura 3. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas y la tarjeta ICSD 68445.

Es conocido que la forma típica de los cristales zeolíticos tipo MOR, de baja relación Si/Al, es la de las agujas. La imagen de TEM de la Figura 4 muestra que los cristales de las mordenitas sintetizadas en este trabajo tienen forma de aguja.



**Figura 4. Micrografía representativa de TEM donde se muestra la morfología de agujas obtenida en las muestras sintetizadas en este trabajo.**



**Figura 5. Micrografía representativa de SEM, donde se muestra la morfología general de los polvos de los materiales desarrollados en este trabajo (izquierda, cadmio; derecha, zinc).**

Por otro lado, la microscopía electrónica permitió observar la morfología de los materiales los cuales se conforman de empaquetamientos con forma de disco de cristales con características de agujas las cuales crecen paralelas a la dirección cristalográfica  $c$  (ver Figura 5).

Por medio de la espectroscopia de dispersión de energía se descartó cualquier tipo de contaminación y se obtuvo un análisis cualitativo de la concentración en porcentajes

atómicos de los diferentes elementos que componen los materiales desarrollados en este trabajo (Tabla 4).

**Tabla 4. Resultados representativos de los porcentajes atómicos obtenidos por espectroscopia de dispersión de energía para las muestras sintetizadas.**

% Atómicos								
	5Cd	5Zn	20Cd	20Zn	30Cd	30Zn	25Cd5Zn	20Cd10Zn
<b>O</b>	65	66	66	65	66	66	66	66
<b>Na</b>	2	2	2	3	3	1	1	1
<b>Al</b>	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Si</b>	28	27	26	27	26	27	26	26
<b>Cd</b>	< 1	0	< 1	0	1	0	< 1	1
<b>Zn</b>	0	< 1	0	1	0	1	1	< 1

Debido a los resultados obtenidos de la espectroscopia de dispersión de energía se determinó el empleo del análisis de la espectroscopia de plasma inducido para realizar un análisis cuantitativo más preciso de los elementos presentes en los nanocompuestos obtenidos. Los resultados se reportan en la Tabla 5. Estos resultados corroboran lo descrito por espectroscopia de dispersión de energía en porcentaje atómico y permiten, a su vez, conocer las relaciones de Si/Al presentes en cada muestra, las cuales oscilaron entre 5 y 7.

**Tabla 5. Resultados representativos de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenita sintetizadas.**

% Atómico								
	NaMOR	5Cd	15Cd	20Cd	30Cd	30Zn	25Cd5Zn	20Cd10Zn
<b>Si</b>	27.04	28.26	26.3	25.78	26.57	31.6	25.35	26.15
<b>Na</b>	0.35	0.33	0.36	0.37	0.35	0.39	0.4	0.36
<b>Zn</b>	0	0	0	0	0	1.45	0.35	0.65
<b>Al</b>	5	4.79	5.13	5.1	5.03	4.3	5.37	4.64
<b>Cd</b>	0	0.32	1.25	2.01	2.38	0	1.91	1.44
<b>O</b>	67.6	66.29	66.97	66.73	65.67	62.27	66.62	66.76
<b>Si/Al</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>6</b>

El resultado de la relación Si/Al es congruente con la morfología presentada ya que es conocido que mordenitas de bajas relaciones (<10) presentan morfología de agujas (Khemaissia, *et al.* 2007).

Por otro lado, se recurrió a la microscopía electrónica de transmisión en modo de baja resolución para obtener imágenes que permitieran tener información del crecimiento de las zeolitas sintetizadas. Los resultados muestran las agujas antes mencionadas con mayor detalle (Figura 6). Así también, se llevó a cabo la difracción de electrones para una de las agujas de una muestra sin sulfurar.

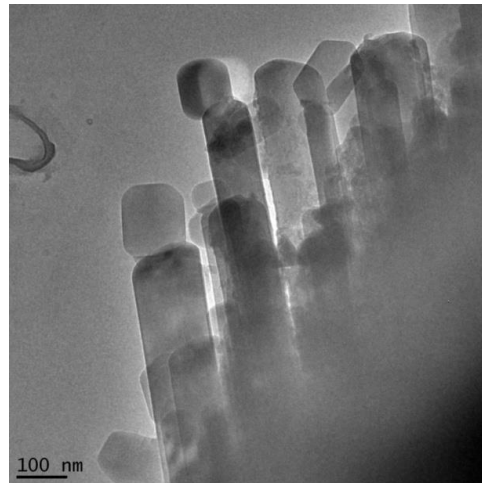


Figura 6. Micrografía representativa de zeolitas sin sulfurar sintetizadas en este trabajo.

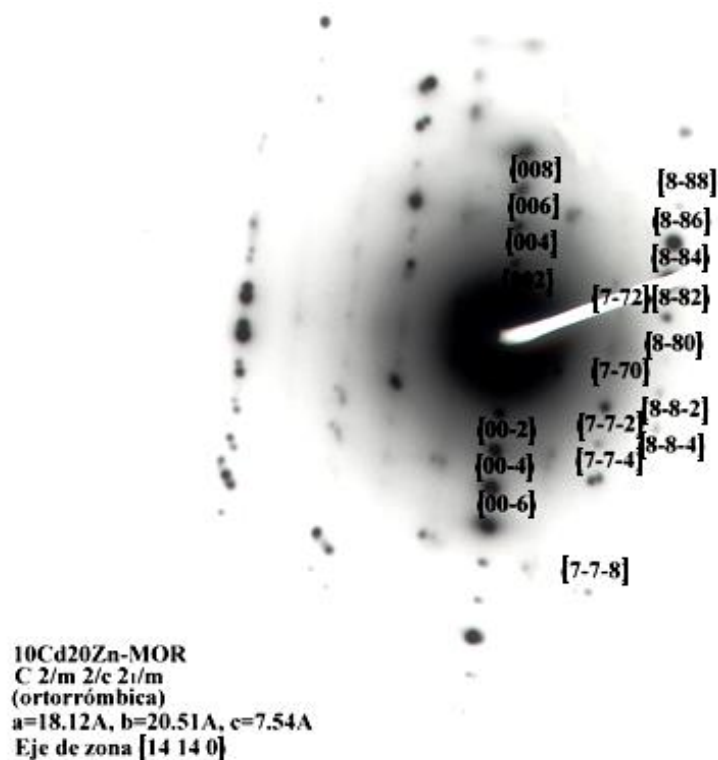


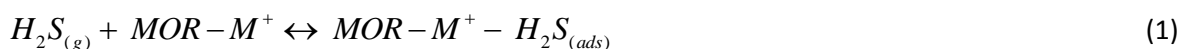
Figura 7. Difracción de electrones de un cristal de mordenita, muestra 10Cd20Zn.

En cuanto al resultado de la difracción de electrones para la zeolita sintetizadas (Figura 7) se observó que se trata de una estructura de tipo ortorrómbica con parámetros de red promedio de  $a = 18.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.51 \text{ \AA}$  y  $c = 7.54 \text{ \AA}$ . Las variaciones encontradas en los valores de los parámetros de red han sido mínimas respecto a los obtenidos por DRX así que se pueden considerar despreciables.

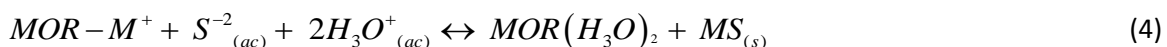
Una vez caracterizada la estructura y morfología de las mordenitas se procedió a un análisis de área superficial, esto con el fin de conocer la capacidad de alojamiento de otras sustancia en los canales de la misma. Los valores de las áreas superficiales obtenidas para las distintas muestras sin sulfurar oscilan entre los 200 y 240  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los resultados fueron obtenidos a partir de isothermas de adsorción con el modelo BET y está demostrado por especialistas en el tema de adsorción (Malherbe, 1989) que cuando los experimentos se llevan a cabo con moléculas de  $\text{N}_2$  a la temperatura de 78 K y en un intervalo de presión entre 760 y  $1 \times 10^{-3}$  Torr, los resultados que se derivan de la aplicación del modelo de BET a superficies porosas tienen un 20% de error relativo respecto al valor real.

#### 4.1.3 Caracterización estructural y morfológica de muestras sulfuradas

A cada una de las mordenitas sintetizadas con diferentes cationes se le hizo pasar un flujo de  $\text{H}_2\text{S}$  según la ecuación:

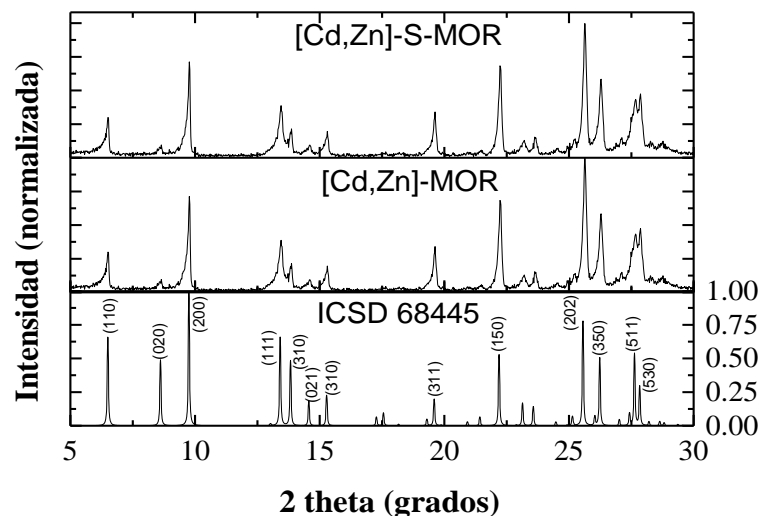


De este modo, se promueve un proceso de difusión y adsorción física mediante intercambio de electrones entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$  y los átomos de la matriz. El mecanismo propuesto para la formación de las nanopartículas semiconductoras comienza cuando el compuesto  $\text{MOR}-\text{M}^+-\text{H}_2\text{S}$  se pone en contacto con la humedad de la atmósfera y desencadena las siguientes reacciones (Villavicencio, *et al.* 1999):



De modo que, después de esta reacción, el catión  $H_3O^+$  pasa a ser en gran medida el catión compensador de la carga eléctrica negativa de la matriz MOR y, por consiguiente, está atado fuertemente a ella. Mientras que el catión, que ya no es compensador de la carga eléctrica negativa de dicha matriz, puede moverse dentro de la cavidad zeolítica con cierta libertad para formar el semiconductor. Un indicador de la formación de las nanopartículas semiconductoras en las mordenitas con el Cd es el cambio de color que se observó; del blanco característico de las zeolitas sintetizadas estas se tornaron con tonalidades amarillas de diferentes intensidades según la concentración de Cd, lo anterior es un indicador irrestricto de la formación del CdS.

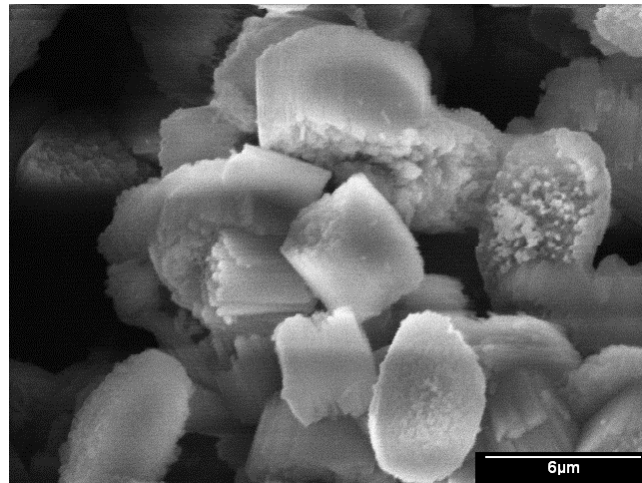
En la Figura 8 se hace una comparación entre muestras sintetizadas y aquellas sulfuradas corroborando que la estructura cristalina no se ve afectada con la formación de los nanocúmulos semiconductores en la superficie y el enrejado de la zeolita.



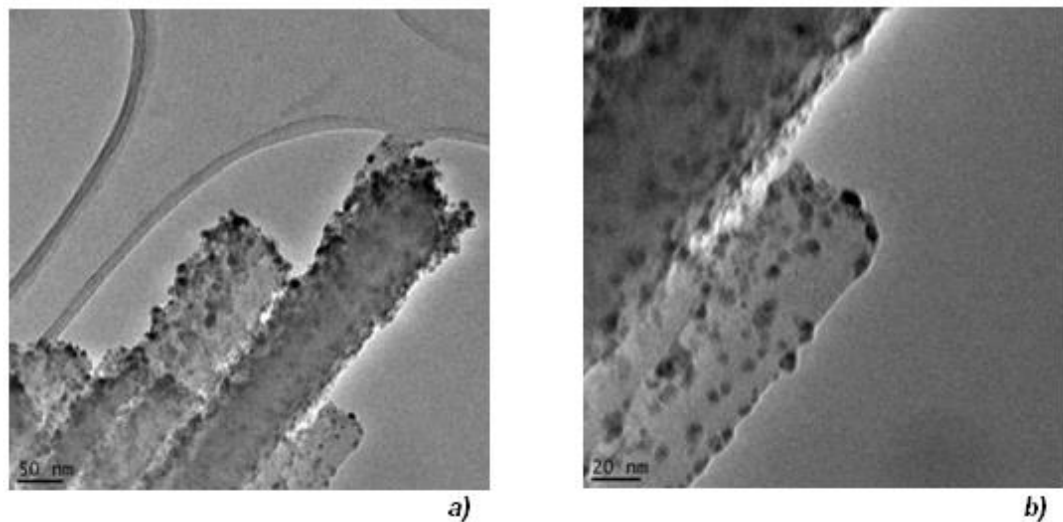
**Figura 8.** Comparación representativa entre los patrones de difracción de una muestra sintetizada y la misma después de sulfurada.

Por su parte, a través de la microscopía electrónica de barrido se pudo observar que la morfología de la mordenita se conservó (ver figura 9) aunque no fue posible observar el crecimiento de las nanopartículas.





**Figura 9.** Micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de la muestra 20Cd10Zn-S.

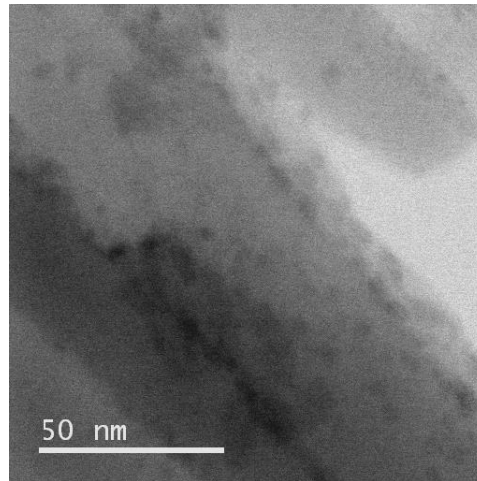


**Figura 10.** Micrografías de los nanocompuestos a) 20Cd10Zn-S y b) 25Cd5Zn-S conteniendo nanopartículas semiconductoras.

La microscopía electrónica de transmisión reveló el crecimiento de las nanopartículas semiconductoras, el crecimiento en general fue homogéneo entre las muestras obtenidas por síntesis directa. Esto deja ver que en los sistemas hay homogeneidad y reproducibilidad en los experimentos.

De acuerdo a las Figuras 10 a) y 10 b), es claro el crecimiento de las nanopartículas semiconductoras en la superficie de los cristales de zeolita. En ambas figuras se observa que las nanopartículas presentan un tamaño promedio de 15 nm y una buena distribución, tanto como dispersión, en la superficie de los cristales de las mordenitas.

En la Figura 11 se observa la muestra I-10Cd20Zn-S que corresponde a una zeolita sódica sintetizada e intercambiada con soluciones de Cd y Zn para posteriormente ser sometida al proceso de sulfuración.



**Figura 11. Micrografía de TEM representativa de la muestra I-10Cd20Zn-S, se aprecian las nanopartículas semiconductoras (zonas oscuras).**

El tamaño promedio de las nanopartículas en la muestra I-10Cd20Zn-S es de 5 nm y al compararla con la Figura 10 se hace evidente una mayor incorporación de cúmulos semiconductores dentro de las porosidades internas de la mordenita.

En la Tabla 6 se presenta la composición química en porcentaje atómico obtenido mediante la espectroscopia de dispersión de energía de los elementos químicos que conforman los materiales sulfurados.

**Tabla 6. Resultados representativos de espectroscopia de dispersión de energía para las muestras de mordenitas sulfuradas.**

% Atómicos								
	5Cd-S	5Zn-S	20Cd-S	20Zn-S	30Cd-S	30Zn-S	25Cd5Zn-S	20Cd10Zn-S
<b>Si</b>	28	27	26	27	26	27	26	26
<b>Na</b>	2	2	2	3	3	1	1	1
<b>Zn</b>	0	< 1	0	< 1	0	1	1	< 1
<b>Al</b>	3	3	3	3	3	3	3	3
<b>Cd</b>	< 1	0	< 1	0	1	0	< 1	1
<b>S</b>	1	2	2	2	2	3	3	3
<b>O</b>	65	66	66	65	66	66	66	66

Los resultados de la espectroscopia de dispersión se compararon con los obtenidos por espectroscopia de plasma inducido (Tabla 7). Los resultados son muy similares en cuanto a las relaciones Si/Al, las cuales oscilan entre 5 y 7 al igual que en las muestras catiónicas.

**Tabla 7. Resultados de espectroscopia de plasma inducido para las muestras de mordenitas sulfuradas.**

% Atómico									
	5Cd-S	10Cd-S	15Cd-S	20Cd-S	30Cd-S	30Zn-S	25Cd5Zn-S	20Cd10Zn-S	I-10Cd20Zn-S
<b>Si</b>	27.24	26.61	25.29	24.08	24.77	27.8	24.99	25.41	18.82
<b>Na</b>	0.31	0.33	0.35	0.34	0.33	0.38	0.38	0.34	0.24
<b>Zn</b>	0	0	0	0	0	1.41	0.34	0.63	9.52
<b>Al</b>	4.67	4.65	4.96	4.8	4.81	4.2	5.34	4.61	3.91
<b>Cd</b>	0.33	0.71	1.21	1.92	2.31	0	1.87	1.45	7.30
<b>S</b>	1.18	1.01	1.12	1.08	1.0	1.11	1.05	1.21	1.55
<b>O</b>	66.05	65.56	65.97	66.67	65.47	63.47	64.24	64.77	56.64
<b>Si/Al</b>	<b>6</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>5</b>

Otro efecto importante se encuentra al comparar las muestras semiconductoras bimetálicas, intercambiadas y sintetizadas donde se observa una mayor incorporación de los cationes en los canales zeolíticos de las muestras intercambiadas (afinidad al Zn). Este efecto se puede relacionar con lo expuesto por O. Raymond y colaboradores en 2007 donde hacen referencia al confinamiento cuántico de las nanopartículas semiconductoras y un crecimiento en las cavidades de la zeolita. A diferencia de la intercambiada la sintetizada tiene una mayor relación Si/Al.

Una vez caracterizada la estructura y morfología de las muestras sulfuradas se procedió al análisis del área superficial (Tabla 8).

La disminución de las áreas superficiales en estos materiales sugiere la incorporación del material semiconductor a la matriz zeolítica. Cabe mencionar que esta disminución en el área superficial de las mordenitas está asociada a que las nanopartículas semiconductoras se están alojando dentro de los canales de la zeolita.

**Tabla 8. Valores del área superficial (AS) y volumen del poro (VP) obtenidos para las muestras sulfuradas.**

Muestras	AS (m <sup>2</sup> /g) sulfurada	VP(cc/g) sulfuradas
30CdS	40	13
25ZnS	17	6
25Cd5Zn-S	32	10
20Cd10Zn-S	35	8

## 4.2 Estudio de las nanopartículas semiconductoras

### 4.2.1 Síntesis

A manera de recordatorio, todas las zeolitas utilizadas en este trabajo ([Na]-MOR y [Cd,Zn]-MOR) fueron sintetizadas en nuestros laboratorios siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente antes mencionada.

En cuanto al crecimiento de las nanopartículas semiconductoras, estas se obtuvieron mediante dos métodos diferentes de crecimiento: la síntesis directa 20Cd10Zn-S ([Cd,Zn]-MOR a partir de ahora) y mediante intercambio iónico I-20Cd10Zn-S (I-[Cd,Zn]-MOR a partir de ahora). Ambos procedimientos fueron llevados a cabo con la misma relación atómica de Cd/Zn. La síntesis directa se realizó mediante el proceso descrito en la solicitud de patente MX/a/2012/013218. En cuanto a la síntesis de I-[Cd,Zn]-MOR; se utilizó 1 g de [Na]-MOR (sintetizada siguiendo la patente antes mencionada) y se sometió a intercambio iónico en presencia de soluciones acuosas 0.1 M de CdCl<sub>2</sub>: ZnSO<sub>4</sub> (66:33 v:v) manteniendo constante el volumen total de la solución (30 ml) durante 24 h (Raymond, *et al.* 2003). Seguido a los procesos anteriores, las muestras fueron lavadas con agua desionizada y secadas a 60°C, después se deshidrataron a 623 K durante 5 h, para finalmente sulfurarlas mediante una atmósfera de H<sub>2</sub>S a temperatura ambiente durante 24 h. De esta manera se obtuvieron las muestras sulfuradas etiquetadas como [Cd,Zn]-S-MOR y I-[Cd,Zn]-S-MOR.

## 4.2.2 Caracterización de las nanopartículas semiconductoras

### 4.2.2.1 Estructura

Todas las muestras analizadas exhiben que la estructura cristalina de la mordenita no se ve afectada por la presencia de los cúmulos y nanopartículas de Zn y Cd ni de los sulfuros generados. La Figura 12 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras utilizadas para estudiar las nanopartículas semiconductoras, así como el difractograma reportado para la mordenita (ICSD 68445).

Para la muestra [Na]-MOR, los picos de reflexión corresponden a las posiciones señaladas en el patrón de referencia, pero la intensidad de los picos asociados a las distancias interplanares más grandes (canales más anchos) se reducen. Esto se debe a defectos en la red originados por los procesos de síntesis y a la presencia de iones de compensación dentro de los canales.

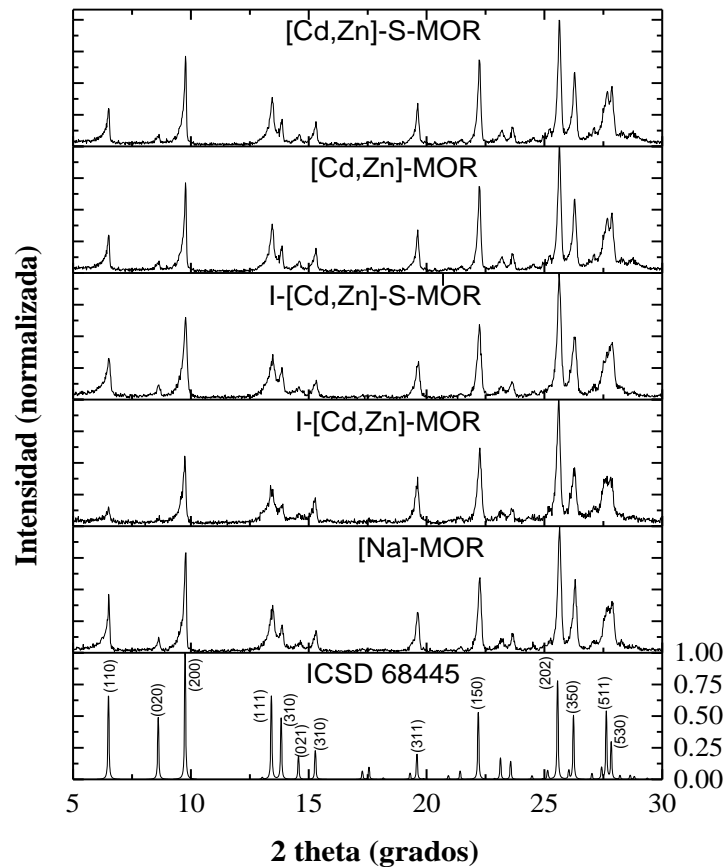
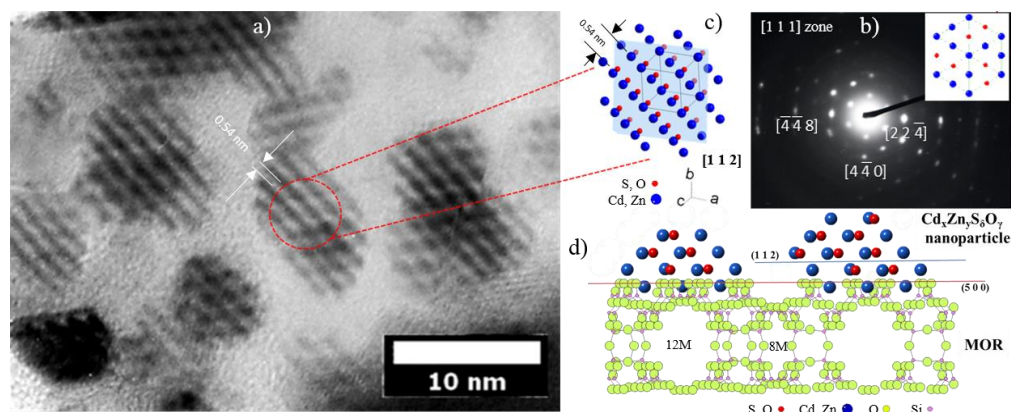


Figura 12. Comparación de patrones de difracción de rayos-X.

Para las muestras con Cd y Zn, cabe señalar que no hay picos de difracción asociados a los compuestos ZnS y CdS. Esto sirve como evidencia de la presencia de nanopartículas semiconductoras dispersas en toda la mordenita. Como puede verse en la Figura 12, para el patrón de la ICSD la reflexión asociada al plano (200) es la principal, mientras que en los materiales sintetizados en este trabajo la reflexión principal corresponde con el plano (202). Es importante hacer notar que las reflexiones asociadas a los planos (110), (020) y (200) son menos intensas y más amplios que en el patrón de referencia. Estas diferencias se atribuyen a la incorporación de los iones de Zn y Cd en el interior del canal de 12M a lo largo de la dirección cristalográfica *c*. Una comparación entre las muestras I-[Cd,Zn]-MOR y [Cd,Zn]-MOR revela una disminución en la intensidad del picos de la intercambiada, esto debido a una mayor cantidad de iones incluido en los sitios disponibles en el interior de los canales de 12M de la mordenita. Por otra parte, I-[Cd,Zn]-S-MOR recuperó intensidad de los picos de reflexión en ángulos bajos, lo que indica que los iones han migrado hacia la superficie liberando en cierta forma el canal de 12M. En general, los picos de difracción se ensanchan en ambos materiales sulfurados.

Además del estudio mediante DRX, las nanopartículas se caracterizaron mediante difracción de electrones (ED). La Figura 13 muestra los resultados representativos tanto de HRTEM como de ED para las nanopartículas sulfuradas soportadas en las muestra [Cd,Zn]-S-MOR.



**Figura 13. Micrografías de HRTEM y patrón de difracción de electrones (ED) obtenidos de la muestra [Cd,Zn]-S-MOR.**

Es posible observar que las nanopartículas semiconductoras presentan una estructura abierta (Figura 13 a)), el patrón de difracción de electrones (Figura 13 b)) corresponde con la observación desde el eje de zona [111] de una estructura cúbica tipo zincblenda con grupo espacial  $F\bar{4}3m$  (216) correspondiente a las nanopartículas del compuesto  $Cd_xZn_yS_\delta O_\gamma$ . Una de las características de la estructura tipo blenda es la capacidad de sustituir los átomos que la conforman (Vandevyver, *et al.* 1978), esto permite que la estructura se forma a partir de tetraedros con átomos de cadmio y/o zinc en la posición  $4a$  rodeados de átomos de oxígeno y/o azufre en la posición  $4c$ .

El experimento de difracción de electrones permitió también determinar el parámetro de red de la estructura  $a = 8.33 \text{ \AA}$ , cuyo valor es mucho mayor a lo reportado anteriormente para semiconductores ternarios nanoestructurados como el  $Zn_xCd_yS$  donde el parámetro de red tiene un valor de  $5.4 \text{ \AA}$  (Mohapatra, 2013).

Una vez conocida la estructura y parámetro de red de las nanopartículas, se realizó una simulación computacional (Figura 13 c)) en la misma dirección de observación que en la figura de HRTEM; se determinó que las nanopartículas tienen un crecimiento orientado preferencial a lo largo de la dirección [112]. Estos resultados, el crecimiento preferencial, la apertura de las estructuras (observadas en HRTEM) y el parámetro de red mucho mayor que el reportado, son consecuencia de la interacción de las nanopartículas con la superficie de la zeolita donde están creciendo. Como ya se ha dicho, los cristales de mordenita crecen a lo largo de la dirección [001], por tanto, es concebible que algunos planos de Si como el (500) se encuentren en la superficie de las agujas rodeando los canales de 12M y 8M y, a su vez, se encuentren pasivados o neutralizados con átomos de oxígeno.

El arreglo atómico de la superficie propuesta, así como su pasivación, estaría permitiendo el crecimiento autoensamblado de las nanopartículas del tipo  $Si - [S,O] - [Cd,Zn] - [S,O] - Si$  y su subsecuente crecimiento epitaxial en estructura cúbica del tipo zincblenda (Figura 13 d)). Estos resultados indican una fuerte interacción de las nanopartículas con el enrejado de la mordenita dejando claro que ellas, las nanopartículas, están siendo fijadas de manera más fuerte que un simple enlace electrostático y confiriéndole así al sistema estabilidad y posibilidad de reuso.

#### 4.2.2.2 Análisis químico

Los materiales fueron analizados por las técnicas SEM-EDS, TEM-EDX e ICP-OES, cuyos resultados muestran coherencia entre sí. Los valores de los porcentos atómicos obtenidos por ICP-OES se muestran en la Tabla 9. Tal como se propone en los experimentos de FL y absorbancia de UV-Vis, el análisis químico confirma la diversidad en cantidad, tamaño y composición de las nanopartículas incorporadas en los dos materiales. La diferencia de mayor notoriedad entre ambos materiales es la mayor inclusión de Zn en el nanocompuesto obtenido por intercambio iónico I-[Cd,Zn]-S-MOR que en el sintetizado de forma directa [Cd,Zn]-S-MOR; esta diferencia es responsable de las características ópticas de cada muestra y explica el comportamiento de las nanopartículas.

El análisis mediante TEM-EDX mostró que las nanopartículas crecen tanto dentro estructura de la zeolita como en la superficie volumétrica de la misma. La Figura 14a muestra una zona de [Cd,Zn]-S-MOR donde es posible observar una nanopartícula y el histograma de distribución elemental a través de la línea de exploración; nótese que a simple vista es posible delimitar la cantidad de superficie volumétrica cubierta por la nanopartícula (nanopartículas grandes y superficiales), mientras que, para la muestra I-[Cd,Zn]-S-MOR (Figura 14 b)) el histograma muestra una distribución diferente de las nanopartículas. En la micrografía de la Figura 14 b) es posible identificar las nanopartículas a simple vista, pero en el análisis elemental no se presenta la misma concentración que para [Cd,Zn]-S-MOR (Figura 14 a)) y sí es posible notar una mayor dispersión y distinta posición de las nanopartículas (preferente su crecimiento en la porosidad de la mordenita), así como también, es observable una diferencia notoria de los tamaños de las nanopartículas entre ambas muestras.



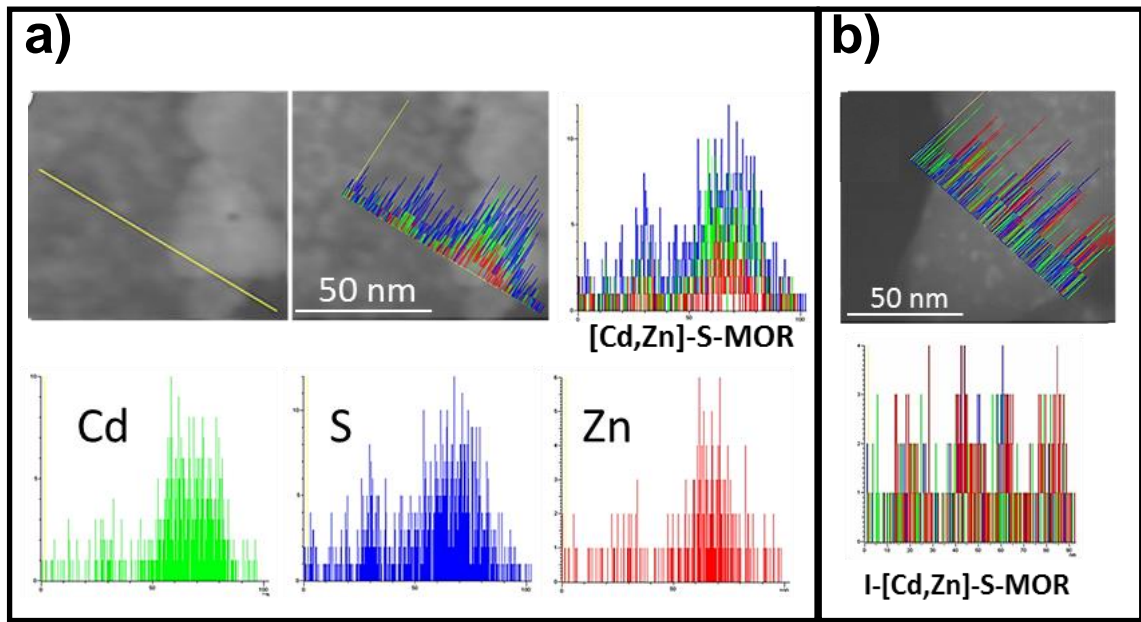


Figura 14. Resultados de TEM-EDX de a) [Cd,Zn]-S-MOR y b) I-[Cd,Zn]-S-MOR.

Tabla 9. Resultados del análisis químico realizado mediante ICP-OES.

Atomic %			
	[Na]-MOR	I-[Cd,Zn]-S-MOR	[Cd,Zn]-S-MOR
Si	27	28.7	25.4
Al	5	5.8	4.6
Na	0.3	0.4	0.3
O	67.6	64.8	64.7
Zn	0	1.6	0.6
Cd	0	1.2	1.4
S	0	1.3	1.2
<b>Si/Al</b>	<b>5.4</b>	<b>4.9</b>	<b>5.5</b>

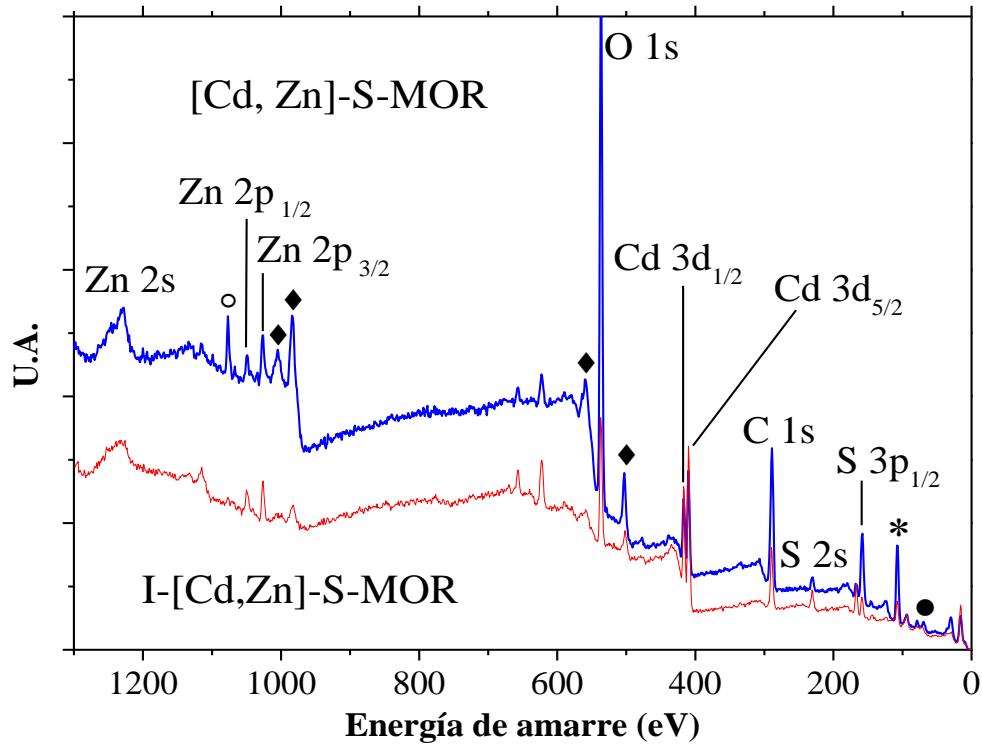


Figura 15. Espectros generales de XPS de las muestras sulfuradas. Los picos denotados con las etiquetas \*, ●, ◊ y ◊ corresponden a señales de Si, Al, Na y picos Auger, respectivamente.

Por otra parte, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) (Figura 15) muestra la composición química general y el tipo de átomos que se encuentran en las muestras. La Figura 16, en conjunto, muestra los resultados de XPS de alta resolución. Para el Cd, los picos centrados a 405,4 eV para I-[Cd,Zn]-S-MOR y 405,3 eV para [Cd,Zn]-S-MOR corresponde al estado de oxidación  $2^+$  ( $3d_{5/2}$ , línea  $M_5$ ) que se asocia a los óxidos y sulfuros de cadmio. Para el Zn, los picos están centrados en 1022,4 y 1022,1 eV ( $2p_{3/2}$ , línea  $L_3$ ), respectivamente, y corresponden a la mezcla de ZnO y ZnS. Estos resultados en suma con los obtenidos en los análisis químicos revelaron que las nanopartículas crecidas poseen una estructura cuaternaria del tipo  $Cd_xZn_yO_\delta S_\gamma$ .

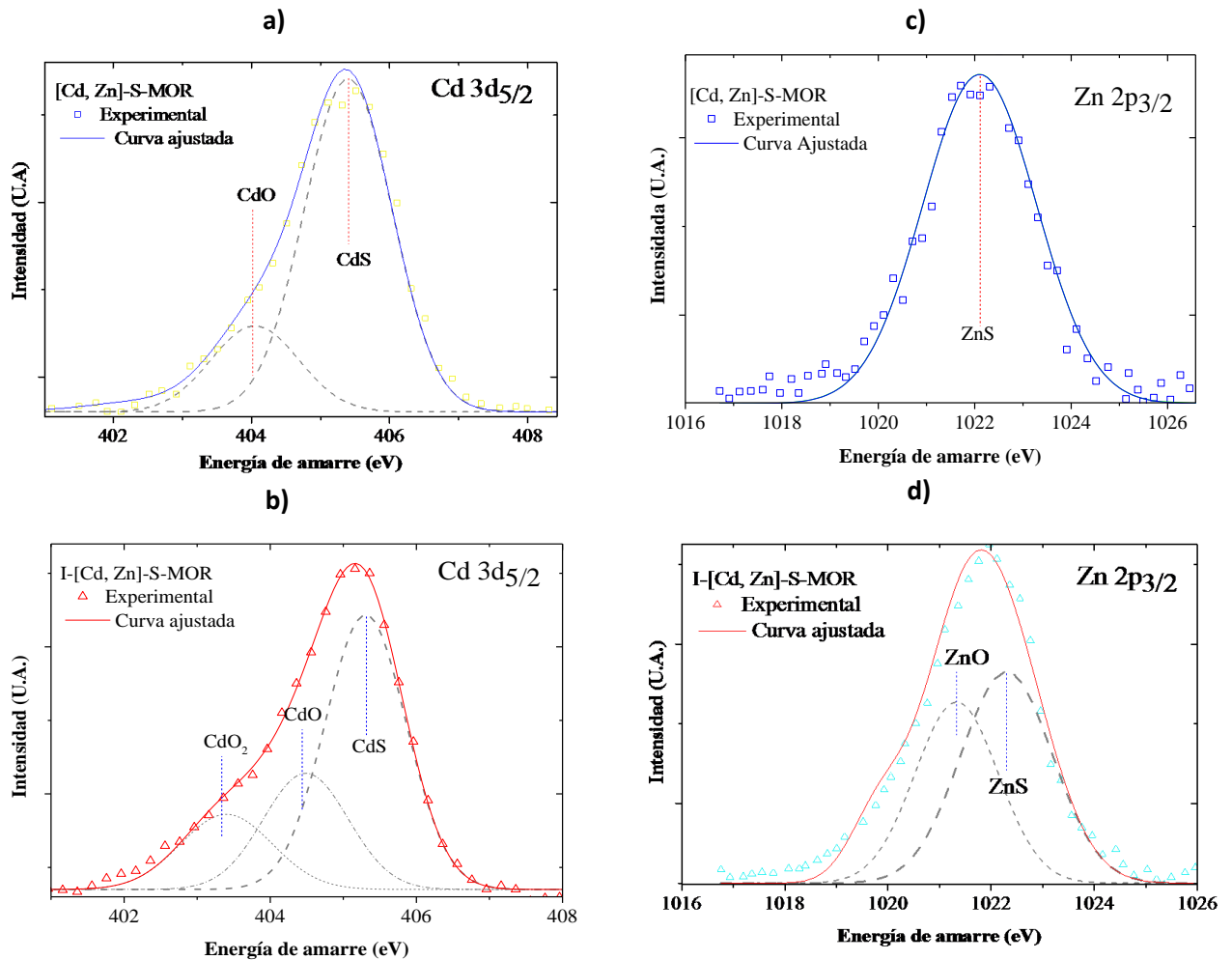
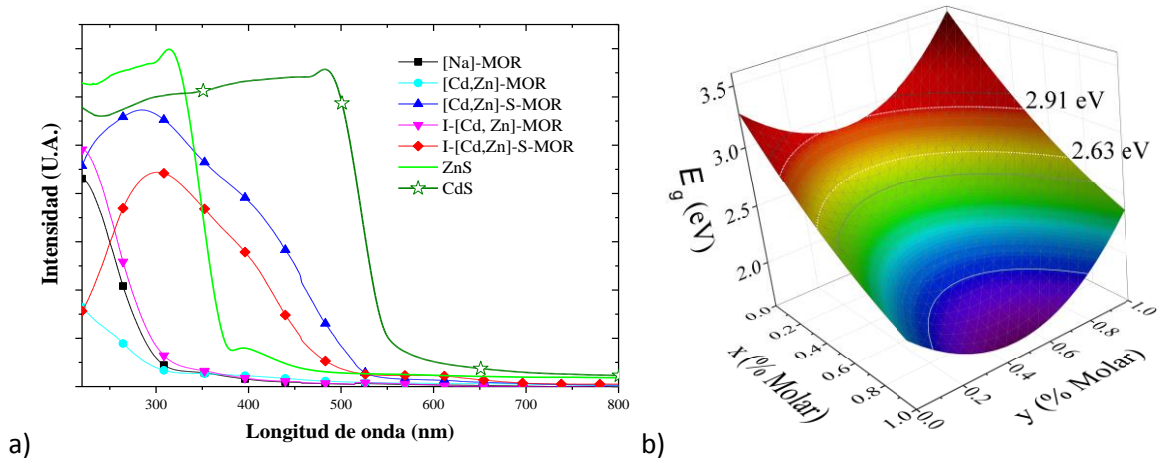


Figura 16. Espectros de XPS de alta resolución a) Cd y c) Zn correspondientes a [Cd,Zn]-S-MOR, b) Cd y d) Zn para I-[Cd,Zn]-S-MOR.

#### 4.2.2.3 Espectroscopias ópticas

En la Figura 17 a), se muestra el espectro de absorbancia de UV-Vis de los materiales antes y después del proceso de sulfuración; así también, el espectro del ZnS y del CdS en bulto con fines de comparación. Las muestras no sulfuradas revelan espectros de absorbancia típicos para este tipo de materiales, es decir, las muestras de mordenita son transparentes en el intervalo visible y comienzan a absorber en la región UV por debajo de 300 nm. Como puede verse en la Figura 17 a), los nanocompuestos sulfurados exhiben propiedades intermedias con respecto a los polvos de sulfuros puros (bultos); los bordes de absorción para I-[Cd,Zn]-S-MOR y [Cd,Zn]-S-MOR se encuentran entre los hallados para los sulfuros en bulto.

El espectro obtenido de I-[Cd,Zn]-S-MOR presenta un significativo corrimiento hacia el azul con respecto al de [Cd,Zn]-S-MOR. Este efecto está asociado con una formación preferente de moléculas de ZnS en la estructura de las nanopartículas. A partir de los espectros de UV-Vis se obtuvieron los valores de la brecha ( $E_g$ ) de 2.91 eV y 2.63 eV para I-[Cd,Zn]-S-MOR y [Cd,Zn]-S-MOR, respectivamente. Estos valores se encuentran entre los calculados para el ZnS (~ 3.54 eV) y el CdS (~ 2.53 eV) en sus fases cúbicas. Para corroborar el efecto de composición de las nanopartículas se utilizó el modelo de Vegard para encontrar las estequiometrías posibles para la conformación cuaternaria de las nanopartículas y se corresponde con lo observado en el análisis químico (Tabla 9).



**Figura 17. a) Espectros de absorción UV-Vis por reflectancia difusa de las muestras sulfuradas y no sulfuradas, se comparan los resultados con muestras en bulto de Na-MOR, CdS, y ZnS; b) superficie que relaciona la energía de la brecha  $E_g$  con las fracciones molares en la estequiometría cuaternaria  $Cd_xZn_yO_5S_y$  (con relación  $Cd_xZn_{1-x}S_yO_{1-y}$ ).**

Por otro lado, la Figura 18 muestra los espectros de fotoluminiscencia (FL) para las muestras sulfuradas. Los resultados de esta técnica están estrechamente ligados a la descripción de la fotoactividad de las nanopartículas de semiconductores embebidos en la matriz de mordenita. Como se puede ver en la Figura 18, los espectros de las muestras sintetizadas tienen una fuerte correspondencia con los espectros obtenidos para los polvos puros de ZnS, ZnO, CdS. Esta respuesta óptica revela la presencia de oxígeno en la composición de las nanopartículas. En un análisis más detallado de las emisiones observadas, la banda de emisión en ~395 nm se atribuye principalmente a estados de defectos, es decir, a las recombinaciones de pares electrón-hueco

creadas por vacancias de oxígeno ( $V_o$ ), de Zn ( $V_{Zn}$ ) y de S ( $V_s$ ) que actúan como aceptores, mientras que los átomos intersticiales de Zn ( $I_{Zn}$ ) y S ( $I_s$ ) generan estados donadores.

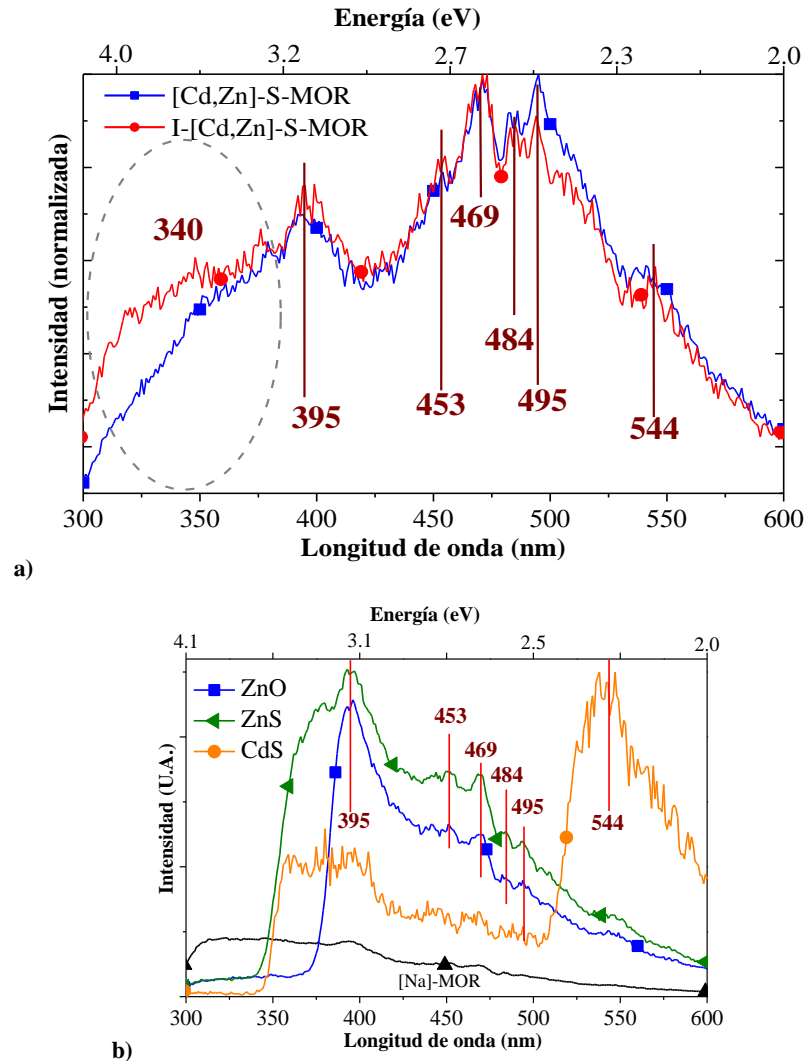


Figura 18. Espectros de FL en modo emisión de a) I-[Cd,Zn]-S-MOR y [Cd,Zn]-S-MOR y de b) [Na]-MOR y polvos comerciales de ZnO, ZnS, CdS utilizados como referencia. Longitud de onda de excitación de 250 nm.

El hombro a 340 nm en la Figura 18 a) se atribuyó a la formación de nanocristales o cúmulos de ZnS debido a la conversión de ZnO en el compuesto sulfurado (Xue-Lian, *et al.* 2010). Las emisiones reforzadas en el intervalo de 453 a 495 nm para ambas muestras sulfuradas [Cd,Zn]-S-MOR y I-[Cd,Zn]-S-MOR se asignaron de la siguiente forma: i) la emisión centrada en ~ 453 nm corresponde a aleaciones del tipo  $Zn_xCd_yS$ ;

se sabe que estas aleaciones presentan respuestas ópticas dominadas por emisiones de borde de banda. Las asimetrías de los picos, así como los anchos medios indican que los nanocristales aleados no tienen composiciones químicas homogéneas y presentan una amplia distribución de tamaños. ii) Las transiciones radiativas ubicadas en el espectro en  $\sim 469$  nm se han asociado a las recombinaciones de pares electrón-hueco de las vacancias de Zn y S que actúan como aceptores en ZnS nanocristalinos, mientras que los átomos intersticiales de Zn ( $I_{Zn}$ ) y S ( $I_S$ ) actúan como estados donadores (Tang, *et al.* 2004). Cabe señalar que la banda de 469 nm también corresponde con la recombinación de estados profundos generados por defectos de la superficie del CdS con el borde de banda del CdS (Limin, *et al.* 1996; Murugadoss, 2012; Saraswathi, *et al.* 2008; Azad, *et al.* 2001; Pattabi, *et al.* 2007). iii) Las emisiones observadas en 484 nm y 495 nm están fuertemente relacionados con el compuesto del tipo  $Cd_xZn_yO_\delta S_\gamma$  (Murugadoss, 2012; Azad, *et al.* 2001; Pattabi, *et al.* 2007). iv) Por otra parte, la emisión a  $\sim 544$  nm se atribuyeron a la recombinación de pares electrón-hueco debido a estados de defectos superficiales del CdS en la interfaz ZnS/CdS (Soltani, *et al.* 2012).

Según la clasificación de Shionoya (1998), la respuesta fotoluminiscente de las nanopartículas puede ser considerada como luminiscencia deslocalizada extrínseca donde los electrones excitados y los huecos de los iones metálicos participan en los procesos de luminiscencia que ocurren en el compuesto  $Cd_xZn_yO_\delta S_\gamma$  embebido en la matriz zeolítica y en las nanopartículas de ZnS, ZnO y CdS.

Para poder dilucidar las respuestas luminiscentes propias de las nanopartículas se realizó el experimento de fotoluminiscencia en modo excitación (Figura 19). En estos experimentos se tomaron espectros para las longitudes de onda de emisión observadas en la Figura 18 a) (395, 469, 495 y 544 nm). Los resultados de FL de excitación ilustran que ambas muestras pueden ser excitadas con longitudes de onda pertenecientes al IR (640 nm). Esto significa que la excitación con fotones de 640 nm es suficiente para desencadenar una serie completa de emisiones y transiciones de menores longitudes de onda (mayor energía) (Figura 20); a este proceso se le conoce como “up-conversion” (Balushev, *et al.* 2006) y la ruta se describe en la Figura 20 b) y 20 c).

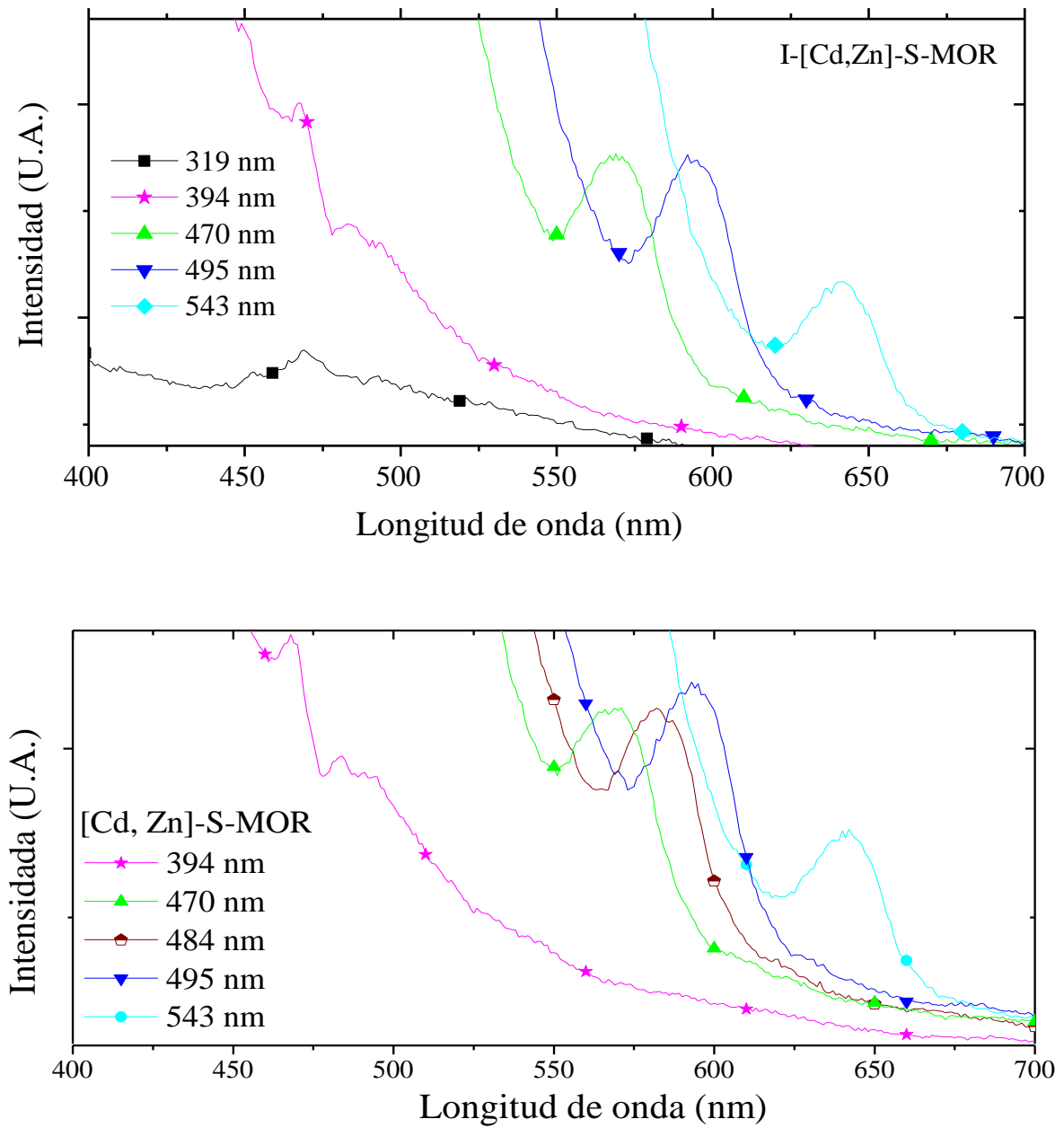
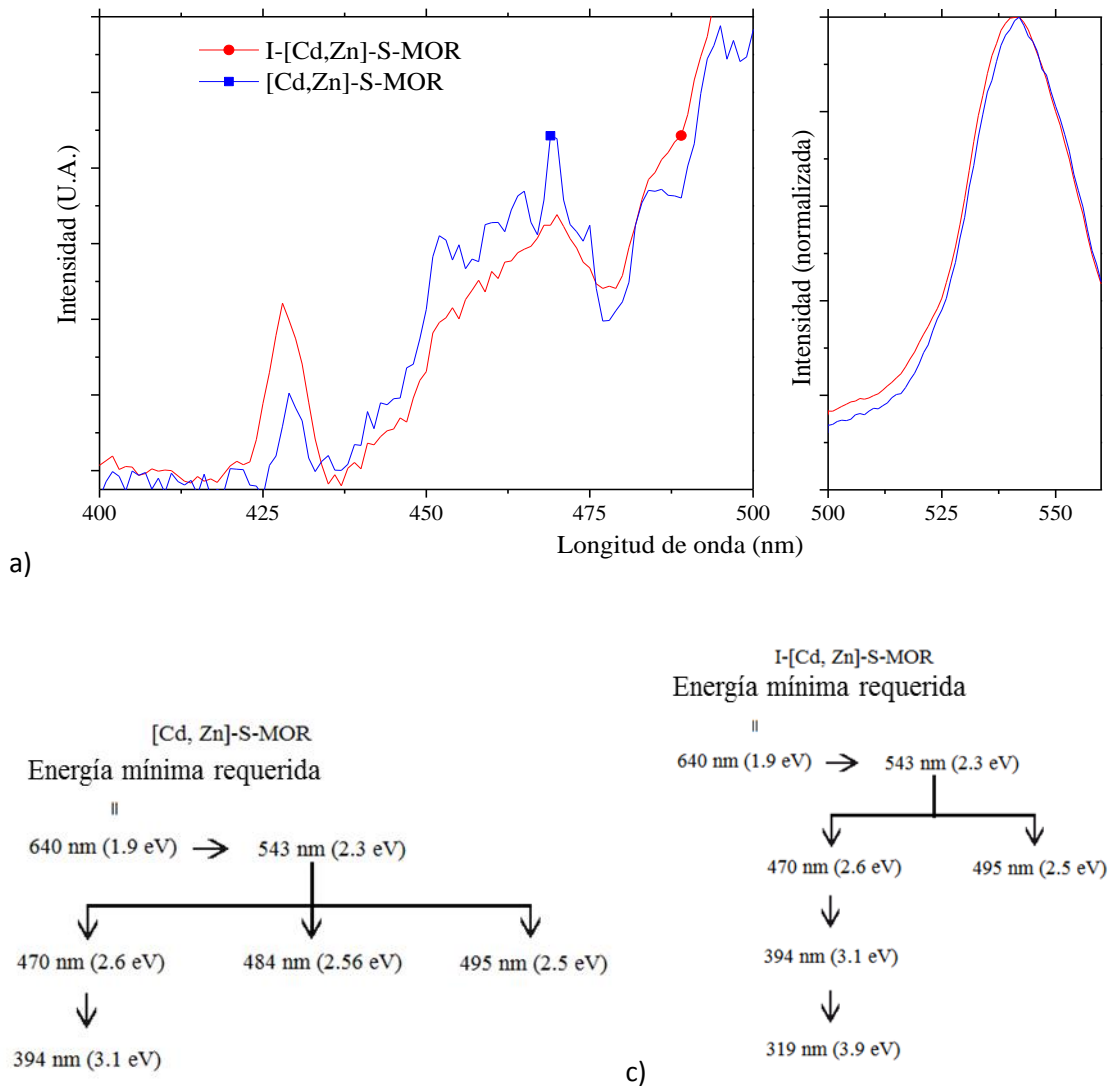


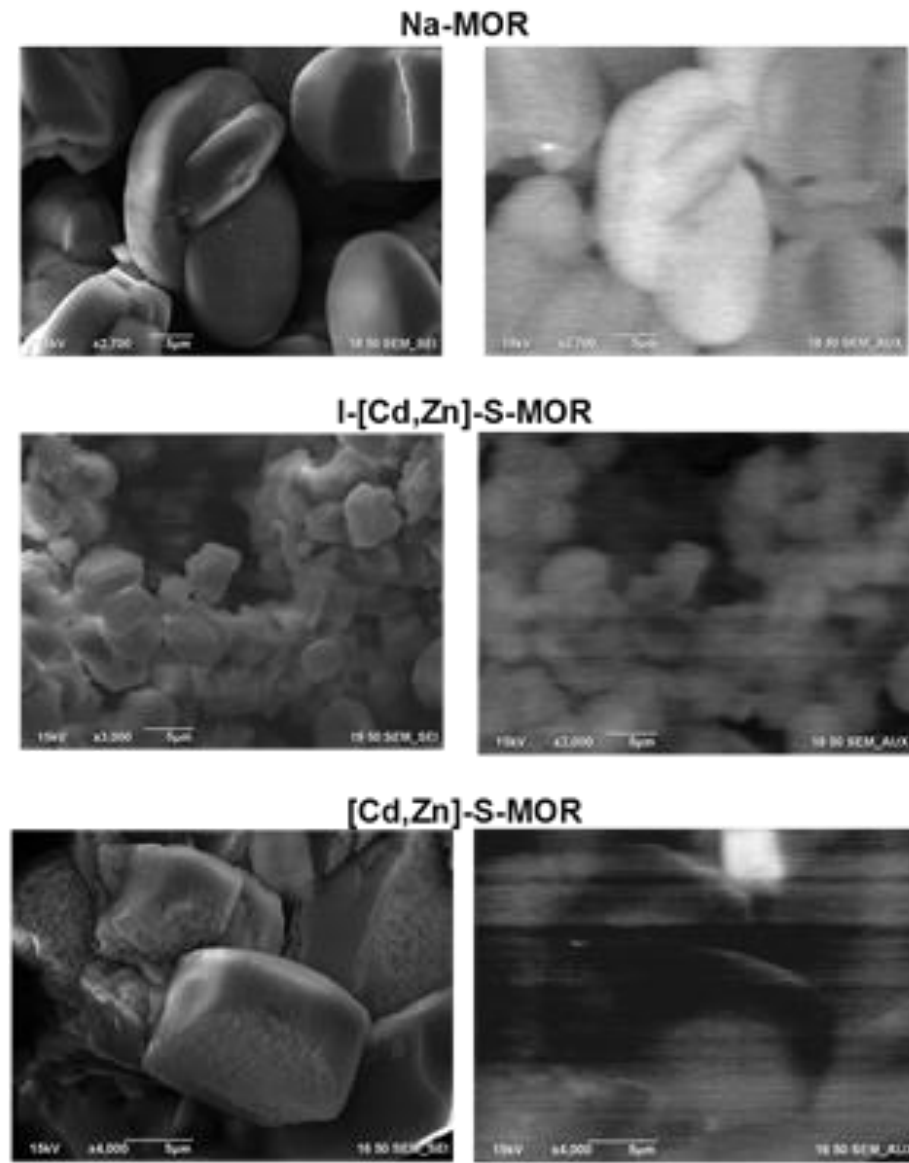
Figura 19. Espectros de FL de excitación para diferentes longitudes de onda de emisión donde se hace evidente el proceso de “up-conversion” en los materiales.



**Figura 20. Espectro de emisión para ambas muestras sulfuradas, se muestra la respuesta obtenida del fenómeno de “up-conversion”. (Longitud de onda de excitación de 640 nm). Los diagramas b) y c) identifican la ruta del fenómeno de “up-conversion” para cada una de las muestras.**

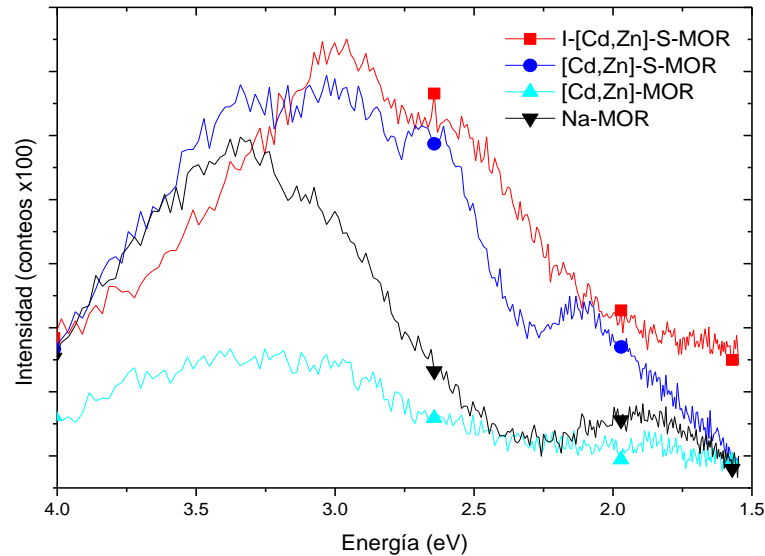
Por otro lado, experimentos de catodoluminiscencia (CL) fueron realizados para el modo imagen y el modo espectral. Los espectros de CL fueron realizados a 300 K. La Figura 21 muestra imágenes de CL de los diferentes compuestos, se puede observar una luminiscencia localizada para los polvos sintetizados de forma directa.





**Figura 21. Imágenes de catodoluminiscencia obtenidos a temperatura ambiente.**

Los espectros son representativos de las muestras y en ellos se puede observar los diferentes comportamientos de las mismas. Después del proceso de sulfuración, los espectros se ven seriamente modificados. En la Figura 22, los espectros que corresponden a la muestra obtenida de forma directa muestran una gran diferencia entre su forma catiónica y la sulfurada.

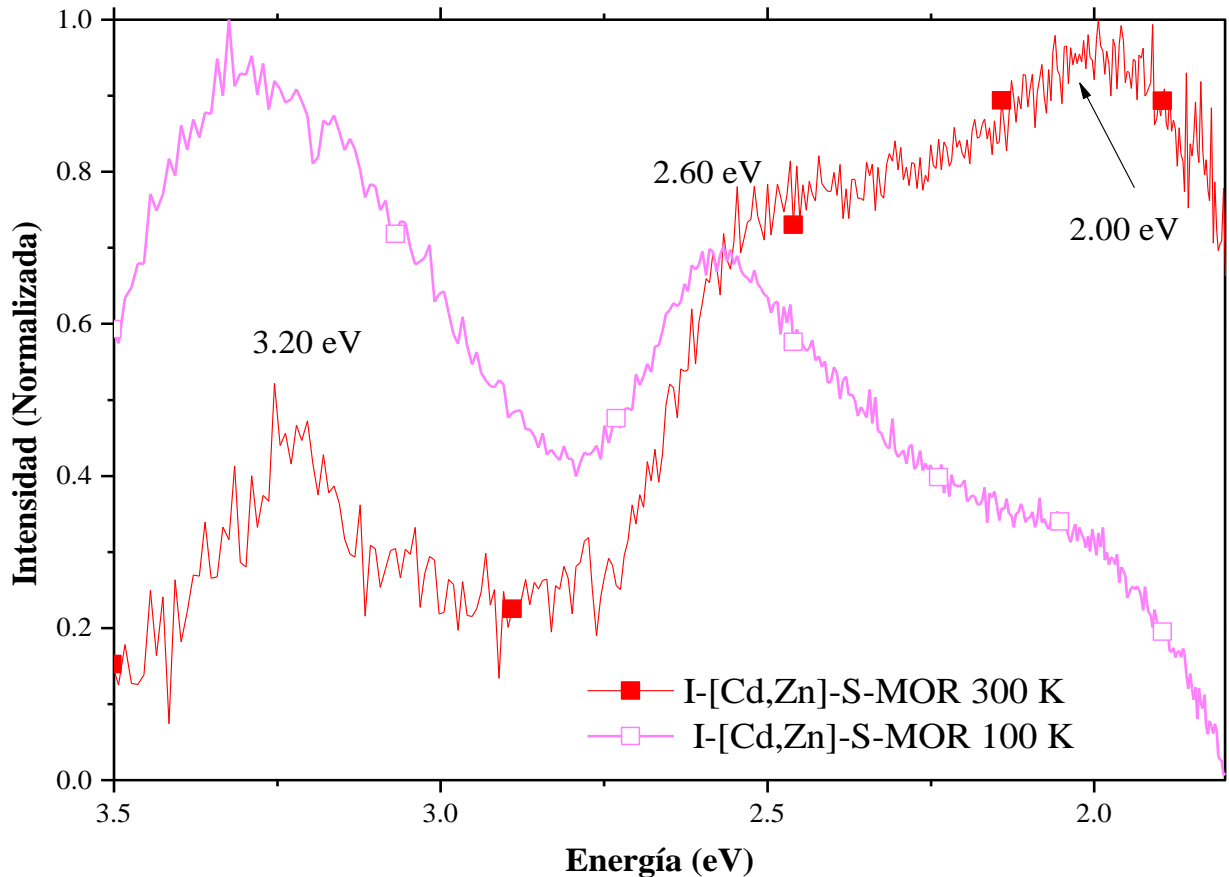


**Figura 22. Espectros de catodoluminiscencia obtenidos a 300 K.**

Para la muestra [Cd,Zn]-S-MOR, las bandas se encuentran centradas en 3.25, 2.42 y 1.88 eV. La banda de más alta energía, es asociada con las transiciones banda a banda en las nanopartículas de los óxidos mixtos; mientras que el corrimiento a menor energía está íntimamente relacionado con la emisión más prominente en los experimentos de fotoluminiscencia. La transición de 2.42 eV se atribuye a intersticios de los cationes y/o vacancias de ellos, así como de azufre.

La banda de 1.88 eV también está asociada a defectos del material y a la relación que existe entre la temperatura y la distribución de portadores de carga y estados dentro del material.

Mientras que para la muestra I-[Cd,Zn]-S-MOR, podemos notar que existen, esencialmente, las mismas transiciones, pero con un corrimiento a mayores energías. Este corrimiento era esperado a partir de los resultados de microscopía electrónica de transmisión, donde se observó que las nanopartículas crecían, preferentemente, dentro de los canales de la zeolita, permitiendo así obtener menor tamaño de partícula y pudiendo así esperar un comportamiento con efectos tanto de tamaño, como de confinamiento cuántico.



**Figura 23.** Comparación de los espectros de CL a diferentes temperaturas para la muestra I-[Cd,Zn]-S-MOR.

La comparación entre el comportamiento a 100 K y 300 K se observa en la Figura 23. Como es de esperar, se comprueba la disminución en la intensidad de la emisión, pero es muy claro que la transición asociada a estados de defectos (2.60 eV) y la transición banda a banda en 3.20 eV son prueba de la existencia de las 2 fases que conforman los nanocompuestos; la banda de 2.60 eV es indicativo de las nanopartículas semiconductoras; mientras que la banda de 3.20 eV, se asocia al comportamiento del sistema nanopartícula-zeolita. Por su parte, la disminución de la banda de menor energía (2.0 eV) confirma los supuestos de que está relacionada con la distribución de portadores y estados permitidos por aumento en la temperatura.

#### 4.2.2.4 Espectroscopias vibracionales

Como se observa en la Figura 24, en general se puede decir que los espectros de IR de los nanocompuestos son esencialmente iguales al exhibido por la muestra [Na]-MOR, lo cual deja de manifiesto que la estructura general de la mordenita no ha sido modificada ni por el proceso de síntesis con los cationes de Cd y Zn ni el tratamiento con H<sub>2</sub>S para la formación de los semiconductores.

Las vibraciones características del enrejado de [Na]-MOR, interno y externo, se identifican con valores representativos (ver Figura 24). El pico en 1636 cm<sup>-1</sup> se puede atribuir a vibraciones de doblamiento fuera del plano de los enlaces H-O-H (Raymond, *et al.* 2007). El cambio máximo de la posición y su ensanchamiento son a consecuencia de la interacción de las moléculas fijadas por adsorción de H<sub>2</sub>O con las nanopartículas dentro de la matriz. Un efecto interesante es la banda ensanchada alrededor de 3405 cm<sup>-1</sup>, el cual puede ser asociado a la presencia de grupos de hidroxilos como enlace de grupos del OH y/o la más importante para las vibraciones de estiramiento de H<sup>+</sup> que aparece después de los procesos de sulfuración para compensar la carga negativa del enrejado. Estas características son evidencia de la existencia de las nanopartículas (Metelleva, *et al.* 2008).

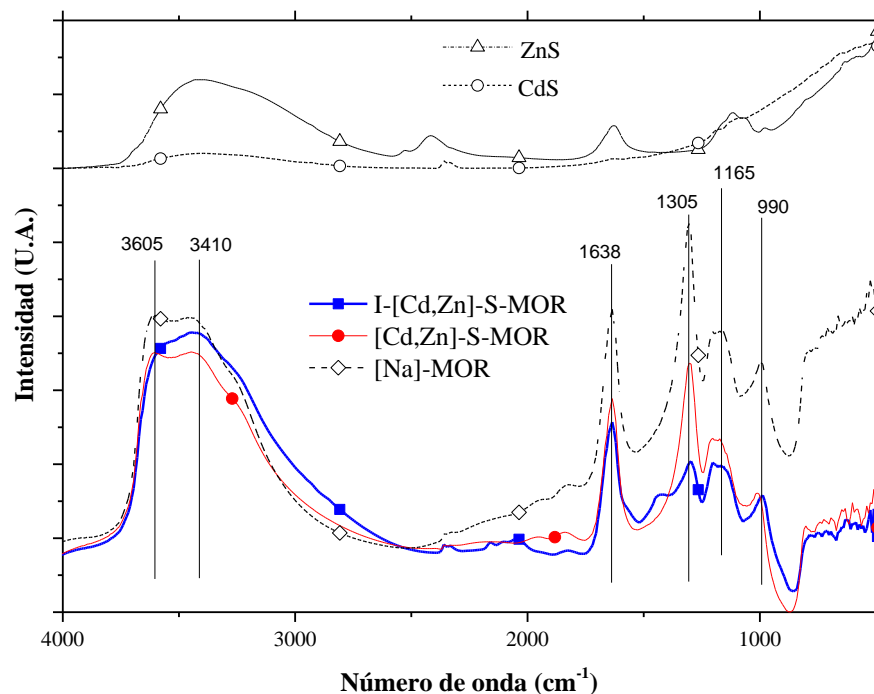
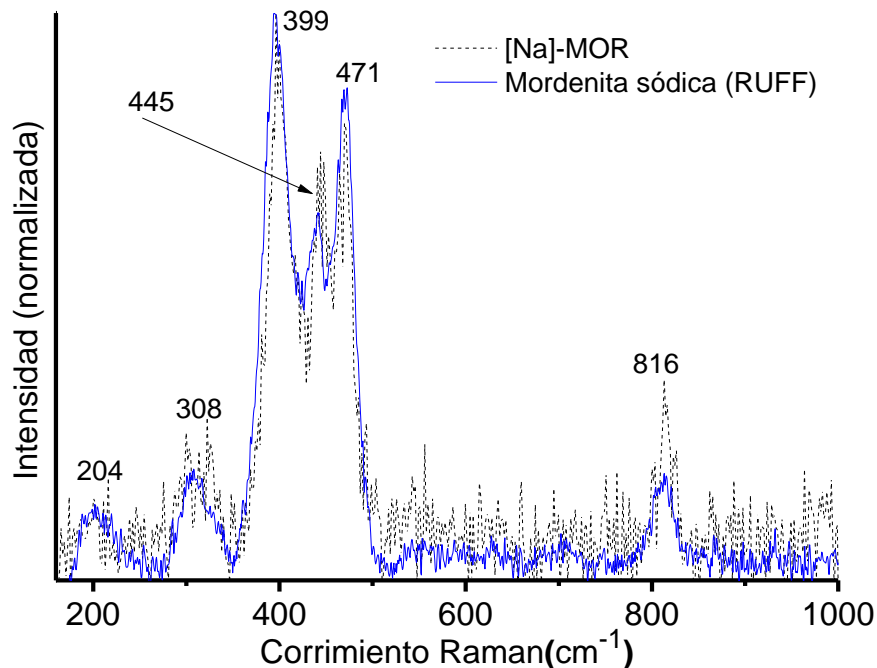


Figura 24. Espectros de infrarrojo para los materiales con nanopartículas semiconductoras.

La presencia del pico de  $1300\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a sitios ácidos de Lewis corroborando así el carácter protónico observado en la espectroscopia de plasma inducido de los materiales en estudio. Esta característica se presume es responsable del carácter catalítico. Estos efectos son importantes para los procesos de fotocatalisis que se estudiarán próximamente (Raymond, *et al.* 2007).

La banda en  $3405\text{ cm}^{-1}$  y  $3610\text{ cm}^{-1}$  está estrechamente vinculada con la presencia del hombro en  $975\text{ cm}^{-1}$  y de la aparición del hombro centrado en  $1177\text{ cm}^{-1}$ ; estos se atribuyen a que los iones metálicos formados en las nanopartículas se han oxidado (metal-oxígeno) en ambas muestras.

Por otra parte, se analizaron los materiales mediante espectroscopia micro-Raman. En la figura 25 se compara el espectro Raman de la mordenita sódica sintetizada de forma directa, con el reportado en la base de datos RRUFF; los espectros presentan las mismas bandas y corrimientos, lo que difiere es la cantidad de ruido presente. En términos generales, en ambos espectros se observan las bandas características de la mordenita en el intervalo de  $300$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  debidas a vibraciones de átomos de oxígeno en el plano perpendicular a los enlaces T-O-T (Villavicencio, 1999).



**Figura 25. Espectros Raman de la mordenita sódica sintetizada, se compara con la reportada en la base de datos RUFF.**

En la Figura 26 se comparan los espectros Raman de la mordenita de sodio original y los nanocompuestos obtenidos por vía directa con y sin sulfuros. En los espectros de los nanocompuestos sin sulfuros ([Cd,Zn]-MOR) se aprecian ligeros corrimientos en las bandas de 308 y 445  $\text{cm}^{-1}$ , así como una disminución en la intensidad del pico de 445  $\text{cm}^{-1}$ ; además, se observa un marcado desplazamiento de la banda de 816  $\text{cm}^{-1}$ . Estos cambios se deben a la afectación que sufren las vibraciones de tensión T–O–T debido a la presencia del ZnO en la estructura de la mordenita obtenida por vía directa.

En el espectro del nanocompuesto obtenido por vía directa con sulfuros, se tienen picos adicionales y corrimiento de las señales de la mordenita con respecto a los demás espectros de la Figura 26. Los primeros picos a 153 y 220  $\text{cm}^{-1}$  se asocian con nanopartículas de CdS y ZnS que se alojan en las cavidades de la mordenita deformando la red cristalina como se confirma con el marcado cambio de intensidad en las bandas entre 396 y 474  $\text{cm}^{-1}$  que aparecen en 399 y 471  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente en los espectros de mordenita sin sulfuros (Villavicencio, *et al.* 1999; Martínez, *et al.* 2008).

Por otra parte, alrededor de 600  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia una posible banda que no fue posible determinar por medio de la deconvolución pero que esta reportada como la segunda vibración longitudinal óptica del CdS, la cual no aparece en los espectros de las mordenitas sin CdS. Según Martínez y colaboradores (2008) la relación del ancho medio del pico (FWHM) entre las bandas a 308 y 600  $\text{cm}^{-1}$  es un indicador del tamaño de las nanopartículas del CdS. Al igual que Martínez *et al.* (2008) en las diferentes muestras se tienen valores de FWHM de alrededor de 30  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando un crecimiento de las nanopartículas de los sulfuros, pero sin alterar significativamente la red de la mordenita, permitiendo observar todas las señales características de la misma entre 300 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , aun con la presencia de Zn (Martínez, *et al.* 2008).

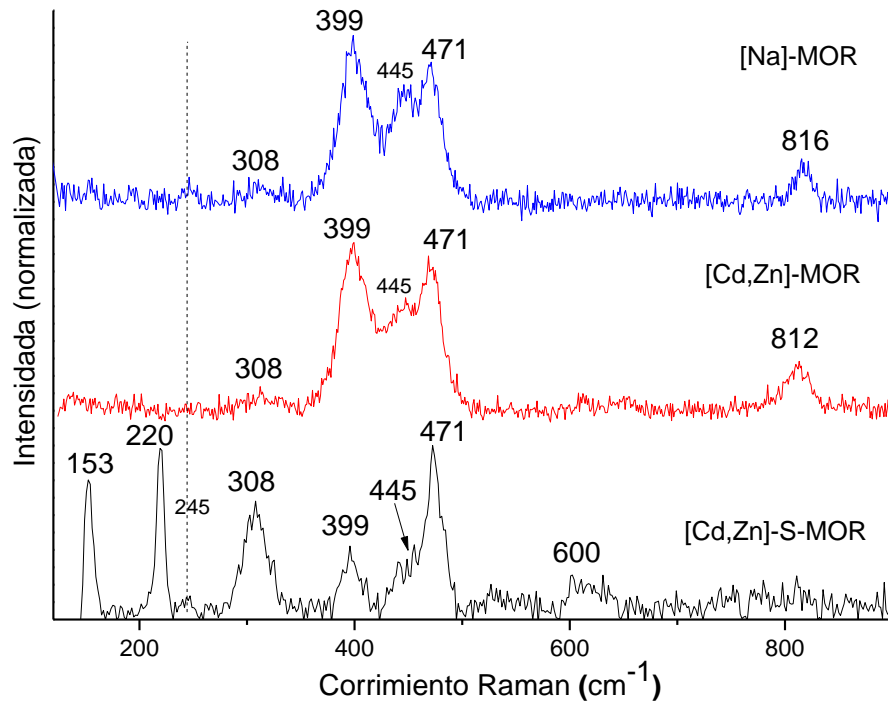


Figura 26. Espectros Raman de las muestras sintetizadas por vía directa con y sin sulfuros.

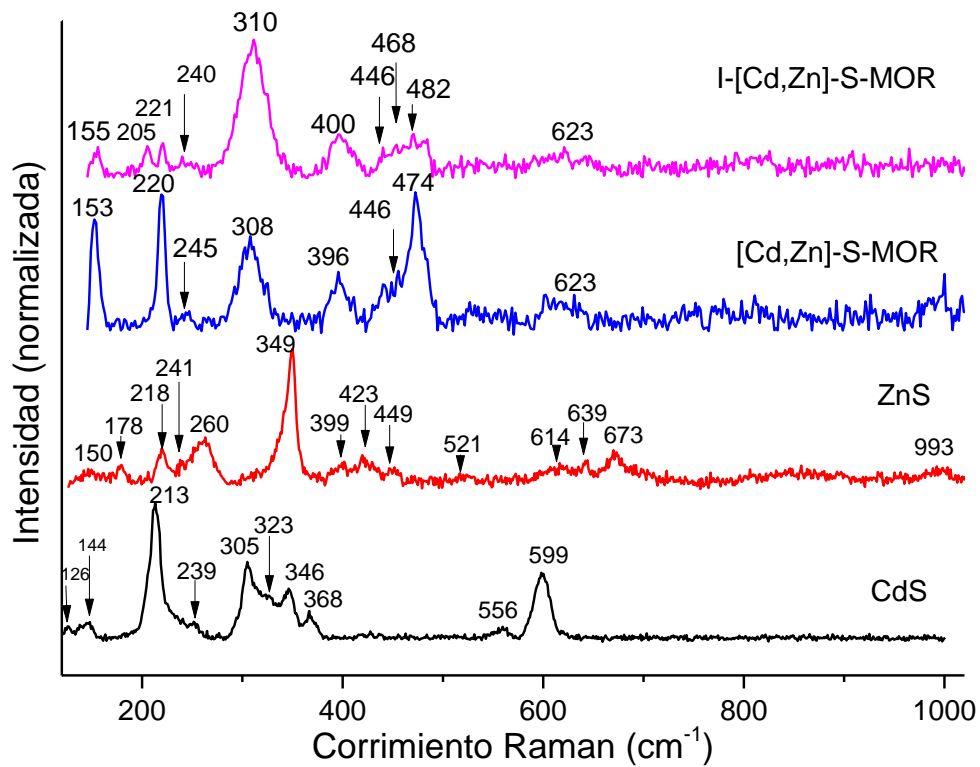


Figura 27. Espectros Raman de las muestras con nanopartículas semiconductoras, se comparan con espectros de polvos comerciales de ZnS y CdS.

En el espectro de la muestra I-[Cd,Zn]-S-MOR que se presenta en la Figura 27, se observan más picos y una notable deformación de las bandas características de la mordenita. El aumento en la intensidad de la banda a  $310\text{ cm}^{-1}$  asociada con el modo 1LO del CdS en  $305\text{ cm}^{-1}$  y la disminución de las bandas entre  $390$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  sugieren un mayor tamaño o una mayor población de nanopartículas de sulfuros en la estructura de la mordenita. Adicionalmente se determinó por deconvolución que la banda de  $474\text{ cm}^{-1}$  sufre una división generando dos picos a  $468$  y  $482\text{ cm}^{-1}$  debido probablemente a las alteraciones en los canales de la mordenita.

Al comparar los espectros de Figura 28 que corresponden a las muestras sin sulfurar se observa que las señales principales a  $399$  y  $471$  permanecen iguales aún en el FWHM con valores promedios de  $28$  y  $20\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que las bandas de  $444$  y  $812\text{ cm}^{-1}$  de la muestra [Cd,Zn]-MOR presentan un corrimiento de  $1\text{ cm}^{-1}$  con respecto a la muestra I-[Cd,Zn]-MOR, indicando la presencia del ZnO que se confirma por la presencia de los picos a  $1060$  y  $1154\text{ cm}^{-1}$ .

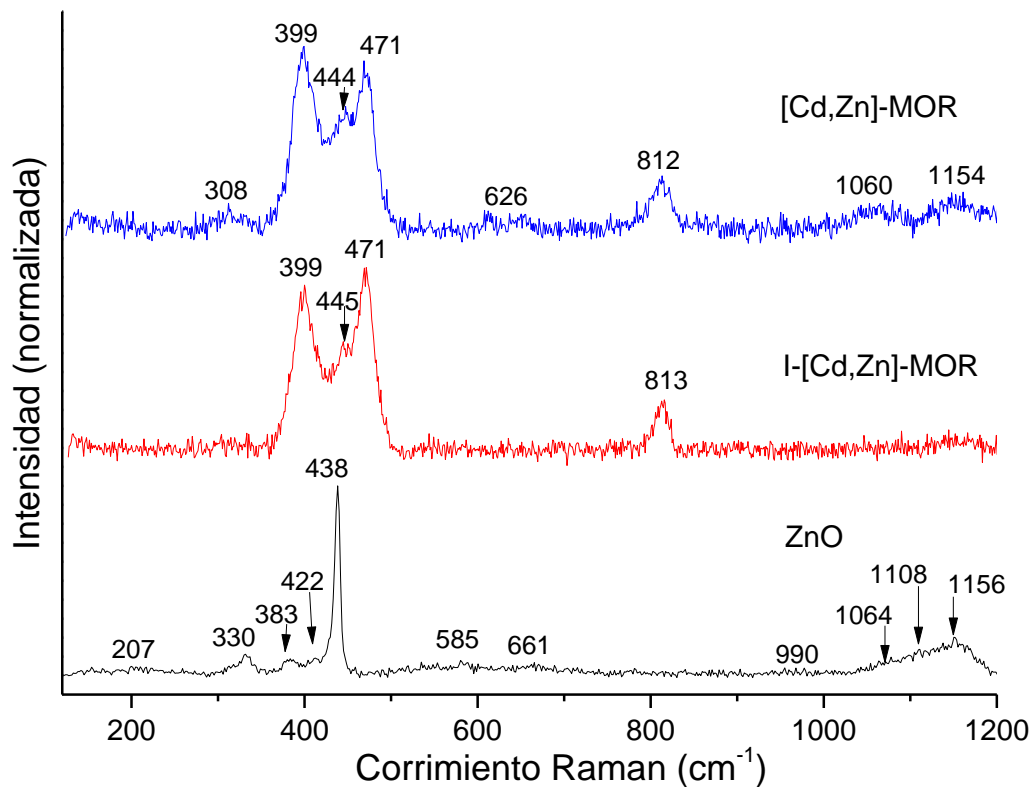


Figura 28. Espectros Raman de los nanocompuestos sintetizados por vía directa e intercambio iónico sin sulfurar comparados con el espectro del ZnO.



El estudio de las nanopartículas semiconductoras deja de manifiesto la composición cuaternaria de las mismas con estequiometría del tipo  $Cd_xZn_yS_\delta O_\gamma$ . Este tipo de estructura compleja, la respuesta luminiscente y vibracional del compuesto bifásico (nanopartículas-mordenita) permite predecir con confianza que los materiales desarrollados serán buenos fotocatalizadores.

### 4.3 Evaluación fotocatalítica de los nanocompuestos

#### 4.3.1 Diseño y construcción de reactores fotocatalíticos

El diseño del reactor fotocatalítico fue una parte esencial en el desarrollo de esta tesis debido a la no existencia de ningún aparato con las características necesarias para llevar a cabo evaluaciones fotocatalíticas.

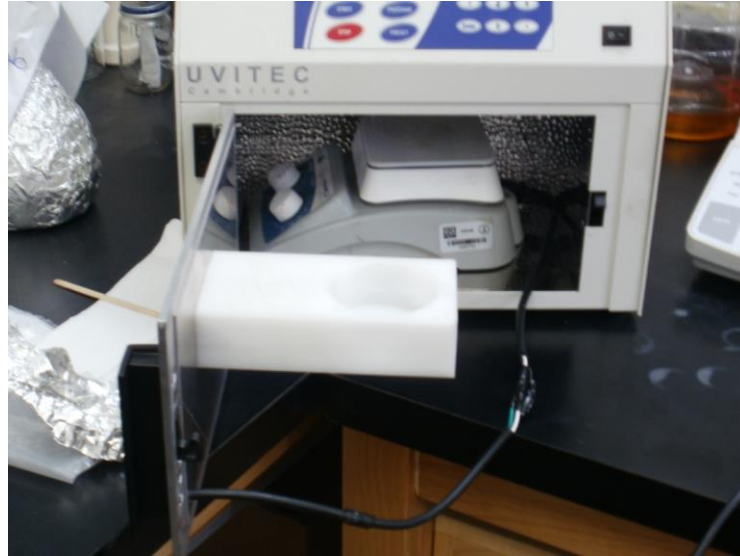
El reactor fue diseñado y maquinado en un polímero comercial conocido como Delrin® y ajustado a la puerta de la cavidad de radiación en el equipo UVITEC®, tal como lo muestra la Figura 29. En la Figura 29, también se denota el puerto de toma de muestra (círculos); este puerto fue rellenado con silicón flexible para evitar fugas.

Dentro de la Figura 29-B, también se denota el puerto de toma de muestra (círculos), este puerto fue rellenado con silicón flexible para evitar fugas.

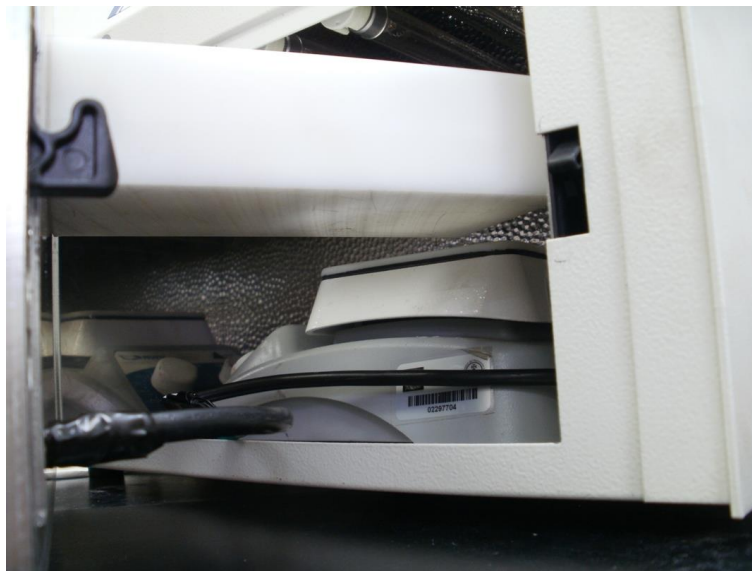


**Figura 29.** Vistas del fotorreactor, A) exterior e B) interna. En ambas se denota el puerto de toma de muestra.

La disposición (altura y posición) fueron calculadas para poder alojar, en el interior de la cavidad, una parrilla de agitación, la cual permitió asegurar la homogeneidad de la solución del colorante con el fotocatalizador disperso (véanse figuras 30 y 31).



**Figura 30. Vista interior del sistema de radiación UV para la evaluación fotocatalítica.**



**Figura 31. Vista lateral del fotorreactor dentro del sistema de radiación.**

### 4.3.2 Modelo de contaminantes

Los problemas ambientales más complejos asociados con la industria textil se deben a la presencia de contaminantes en sus efluentes en los que los colorantes azoicos representan alrededor del 60 al 70 % del colorante utilizado en esta área. Algunos de ellos muestran efectos alergénicos y bajo condiciones reductoras se producen aminas aromáticas cancerígenas (Silva, *et al.* 2004). Un extenso número de estudios han demostrado actividad mutagénica (Wells, *et al.* 1984).

#### 4.3.2.1 Producción

El colorante rojo ácido 114 (CI Acid Red 114) (AR114) es un colorante di-azoico aniónico de color rojo brillante. Es fabricado a partir de la 3,3'-dimetilbencidina (o-tolidina). Este compuesto se ha producido desde principios de 1900.

#### 4.3.2.2 Uso y problemas

El colorante rojo ácido 114 se utiliza para teñir lana, seda, yute y cuero. A partir de los procesos de tinción y por efectos de degradación, de la cadena principal A en la Figura 32 se derivan por lo menos 3 estructuras de complejidad considerable (moléculas A', A'', y A''').

De los tres residuos propuestos en la Figura 32, la 3,3'-dimetilbencidina (o-tolidina) (molécula A'') es la más tóxica. Varios estudios epidemiológicos han demostrado que el uso de los colorantes basados en bencidina ha causado el cáncer de vejiga en humanos. De acuerdo con la normativa vigente de la Unión Europea, los colorantes azoicos a base de 3,3'-dimetilbencidina han sido clasificados como carcinógenos de la categoría 2 como "sustancias que pueden considerarse como carcinogénicas para el hombre".

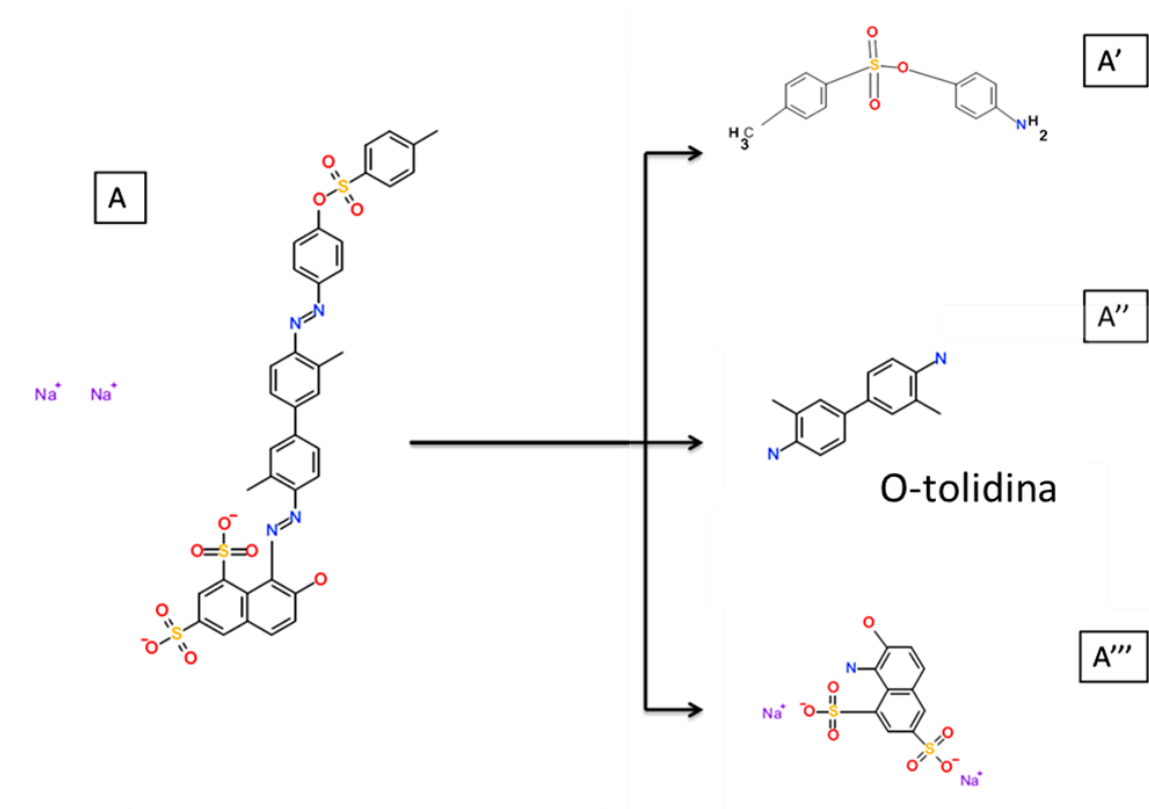


Figura 32. Moléculas A', A'', y A''' resultado del rompimiento de los enlaces azo de la molécula A del colorante rojo ácido 114 (AR114).

#### 4.3.3 Reacciones de fotocatalisis

Los experimentos de evaluación fotocatalítica se diseñaron a partir de la experiencia obtenida por el Dr. Villavicencio en la ciudad de Puebla, la Tabla 10 resume las condiciones de la primera experiencia y las que han sido estandarizadas para los efectos de esta tesis.

Tabla 10. Condiciones de reacción fotocatalítica, se compara con la primera experiencia obtenida en la ciudad de Puebla.

Puebla		Tesis
	<b>Parámetro</b>	
50 ppm	<b>[colorante]</b>	50 ppm
20 mg/L	<b>[catalizador]</b>	20 mg/L
2 ppm	<b>[molécula <i>scavenger</i>] (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	2 ppm
254 nm	<b>Longitud de onda de excitación</b>	254 nm
		Simulación solar

#### 4.3.3.1 Evaluación fotocatalítica

Con el objetivo de seleccionar aquellas muestras con mayor actividad fotocatalítica se llevaron a cabo los experimentos de fotocatálisis para todos los materiales sintetizados en este trabajo, para los primeros 10 minutos con muestreos a los 0, 1, 5 y 10 minutos. Los resultados del porcentaje de degradación del colorante AR 114 están contenidos en la Tabla 11.

**Tabla 11. Degradación del colorante AR 114 bajo radiación UV; condiciones de degradación: [colorante]=50 ppm; [fotocatalizador]=20 ppm; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=2 ppm; λ=254 nm. Las muestras seleccionadas se denotan con negritas.**

Muestra	Degradación (%)
5Cd-S	5
10Cd-S	17
15Cd-S	28
<b>20Cd-S</b>	<b>30</b>
30Cd-S	18
<b>5Zn-S</b>	<b>15</b>
10Zn-S	17
15Zn-S	26
20Zn-S	20
30Zn-S	14
<b>25Cd5Zn-S</b>	<b>26</b>
<b>20Cd10Zn-S</b>	<b>23</b>
<b>I-20Cd10Zn-S</b>	<b>20</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6
TiO <sub>2</sub>	12
Na-MOR	4

A partir de los resultados del experimento anterior y en función del interés de esta tesis, se seleccionaron las muestras marcadas en negrita en la Tabla 11 para llevar la degradación al máximo en función del tiempo. Polvos de TiO<sub>2</sub> comercial con las características de aquellos empleados en reportes científicos y tecnológicos fueron empleados como referencia. Por otra parte, de la revisión bibliográfica y para la comparación de nuestros resultados de la evaluación fotocatalítica, se escogieron los reportes de otros autores cuyos fotocatalizadores y las condiciones empleadas por estos se resumen en la Tabla 12.

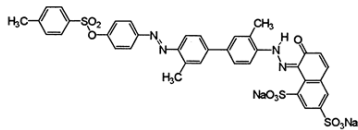
**Tabla 12. Comparación entre los reportes por diferentes autores de fotocatalizadores y las condiciones para la degradación del colorante AR114 o similares.**

	Lee (2002)	Nikazar (2008)	Abo-Farha (2010)	Zhu (2009)
Radiación	UV	UV-c	UV	vis
Fotocatalizador	TiO <sub>2</sub> + Fe <sup>3+</sup>	TiO <sub>2</sub> /CLI	TiO <sub>2</sub>	chitosan/nano-CdS
[Fotocatalizador]	1 g/L + 0.13 g/L	0.04 g/L	0.05 g/L	1.5 g/L
Colorante	acid red 114	acid red 114	acid red 114	congo red
[Colorante]	0.1 g/L	0.05 g/L	0.05 g/L	0.02 g/L
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	100 ppm	0 ppm	1700 ppm	0 ppm
<b>mejor resultado</b>	<b>85% en 300 min</b>	<b>85% en 200 min</b>	<b>67% en 70 min</b>	<b>85% en 200 min</b>

#### Acid Red 114

Name: C.I. Acid Red 114, C.I. 23635

Molecular Structure: Double azo class

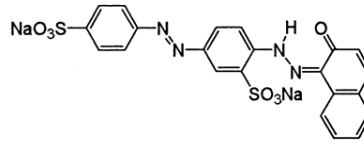


C.I. Acid Red 114, C.I. 23635, CAS 6459-94-5, 830-82, C<sub>37</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>3</sub>, Acid Red F-RS, Weak Acid Scarlet GRS, Weak Acid Scarlet GRS, Weak Acid red F-GRS, Weak Acid red F-RS, Weak Acid red RS, Acid Scarlet RS, Acid Red 4S, Acid Red RS

#### Acid Red 66

Name: C.I. Acid Red 66, C.I. 26905

Molecular Structure: Double azo class

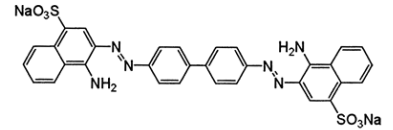


C.I. Acid Red 66, C.I. 26905, CAS 4196-99-0, 556-48, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, Acid Red 5, Red 3B, Acid Scarlet B

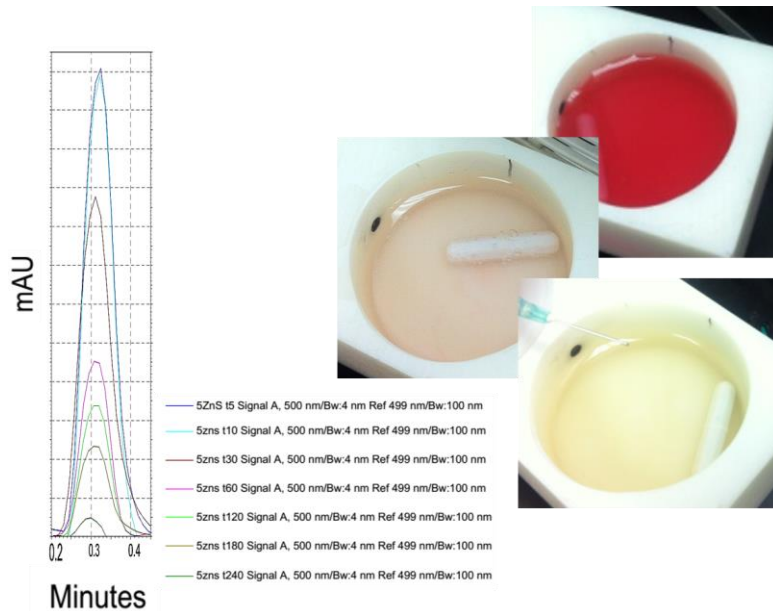
#### Direct Red 28

Name: C.I. Direct Red 28, C.I. 22120

Molecular Structure: Double azo class



C.I. Direct Red 28, C.I. 22120, CAS 573-58-0, 696-67, C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>, Congo Red, Direct Scarlet 4B, Direct Scarlet 4BE



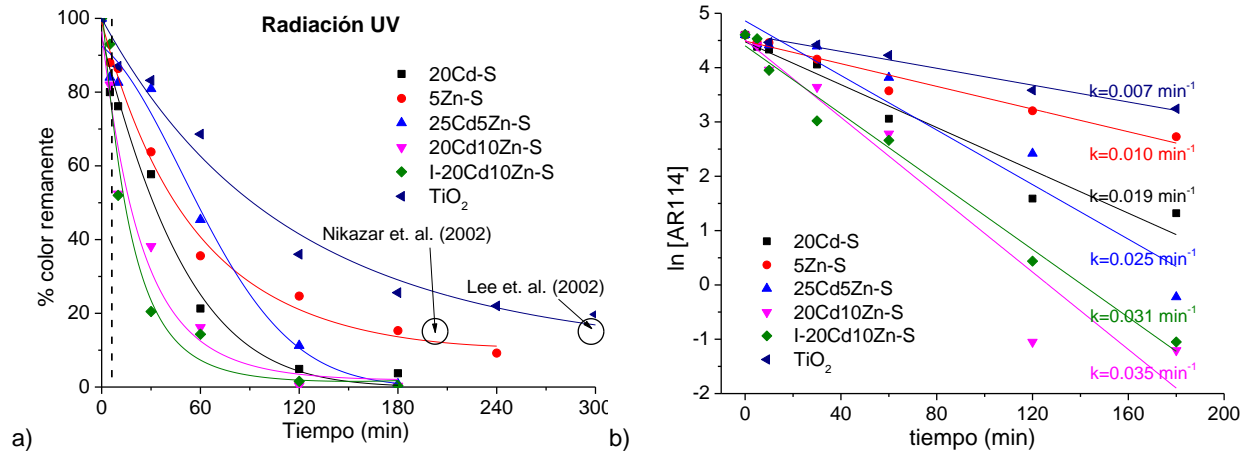
**Figura 33. Progresión del procedimiento de fotodegradación del colorante AR 114, se muestran los cromatogramas donde se ilustra la desaparición del pico asociado al colorante AR114.**

La Figura 33 muestra la progresión de la fotodegradación del colorante AR114 monitoreada mediante HPLC. Los gráficos de degradación (Figuras 34 y 35) fueron construidos mediante una curva de regresión lineal entre la concentración del colorante y el área bajo la curva. Luego, se determinó la concentración del colorante en la reacción a tiempo cero y a un tiempo  $t$  definido previamente. De esta manera, se obtuvo el porcentaje de colorante que no se degradó, tal como se muestra en la ecuación 5.

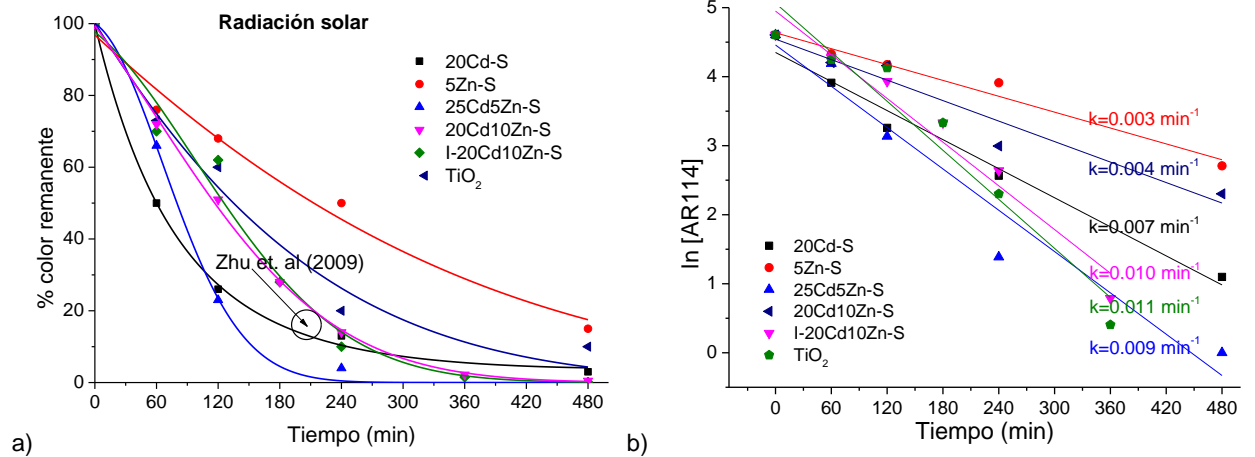
$$\text{Color remanente (\%)} = 100 - \left( \frac{[\text{colorante}]_0 - [\text{colorante}]_t}{[\text{colorante}]_0} \times 100 \right) \quad (5)$$

Para el caso de la evaluación bajo radiación UV (Figura 34) cabe mencionar que aún la muestra 5Zn-S, con la menor respuesta de los nanocompuestos sintetizados en este trabajo, se observa mayor actividad degradante (75% en 120 min) que la obtenida para la referencia de TiO<sub>2</sub> (75% en 215 min). A su vez, para los fotocatalizadores bimetalicos un 97% de degradación es alcanzado en 120 min, mientras que para el TiO<sub>2</sub>, en el mismo tiempo e iguales condiciones se logra un 60% como máximo de degradación.

Para el caso de la evaluación bajo radiación solar, el comportamiento entre fotocatalizadores cambia; los fotocatalizadores con mayor cantidad de Cd presentan mejor actividad, lo cual es asociado a que el intervalo de radiación visible es mejor aprovechado en este tipo de nanocompuestos en correspondencia con sus menores valores del gap característico. El mejor fotocatalizador, bajo esta perspectiva, es el bimetalico 25Cd5Zn-S con un 99% de degradación en 240 minutos; mientras el de menor actividad es el 5Zn-S con apenas el 80% en 480 minutos (Figura 35) en correspondencia con el intervalo de longitudes de onda de su respuesta óptico-espectral. En general, la fotodegradación bajo radiación solar es más lenta que aquella activada con radiación UV como puede ser observado en la Figura 36.

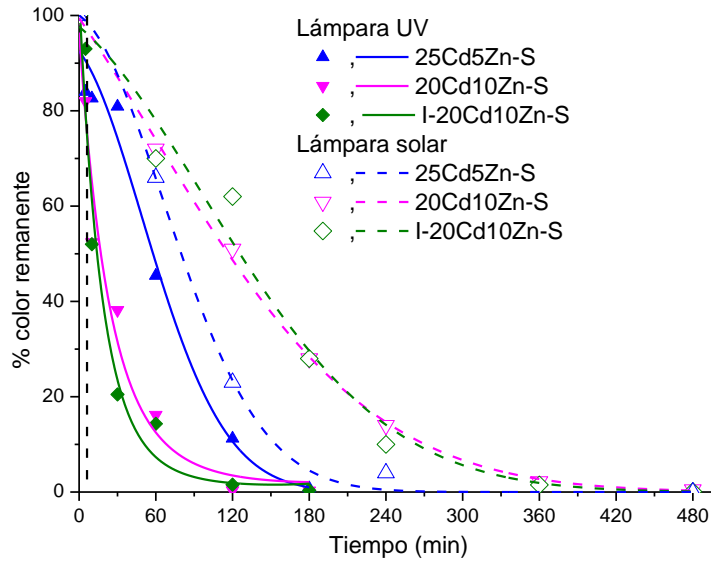


**Figura 34. Degradación del colorante AR114 en función del tiempo bajo radiación UV. Condiciones de degradación: [AR114] = 50 ppm; [fotocatalizador] = 20 ppm; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 ppm;  $\lambda$  = 254 nm. Se muestran las constantes de velocidad para cada curva.**



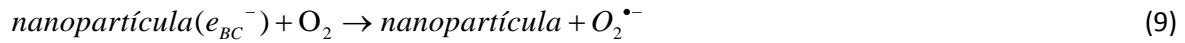
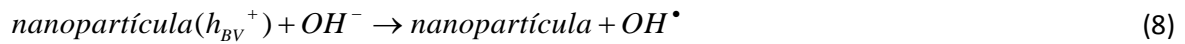
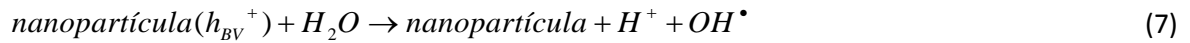
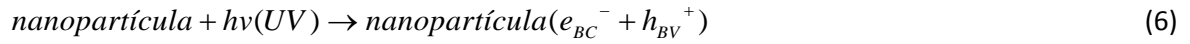
**Figura 35. Degradación del colorante AR 114 en función del tiempo bajo radiación solar; condiciones de degradación: [colorante] = 50 ppm; [fotocatalizador] = 20 ppm; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2 ppm. Se muestran las constantes de velocidad para cada curva.**





**Figura 36. Comparación de curvas de degradación para muestras iguales en distintas radiaciones.**

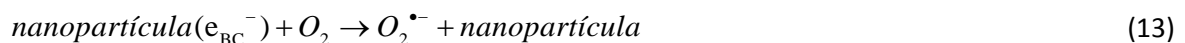
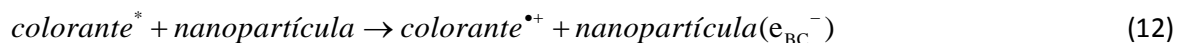
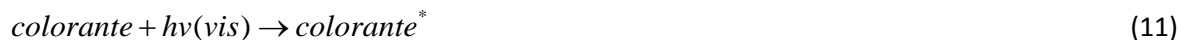
Con todo el estudio anterior de la respuesta óptico-espectral de los nanocompuestos, podemos plantear que la fotodegradación es debida al hecho de que cuando el fotocatalizador se irradia es excitado, promoviendo transiciones de electrones y huecos dentro de los estados electrónicos del material. Hay que considerar que para excitar el material, este debe ser irradiado con una longitud de onda (y su energía asociada) suficiente para promover las transiciones. Los electrones son promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción formando pares electrón-hueco creando un potencial entre las bandas donde, la banda de valencia aloja suficientes portadores positivos (huecos) para generar radicales hidroxilo y la banda de conducción recibe a los portadores de carga negativa (electrones) dando paso a procesos de reducción del oxígeno molecular. El radical hidroxilo es un agente oxidante poderoso y ataca a los contaminantes orgánicos (caso del colorante AR114) presentes en la interfaz líquido-fotocatalizador (Al-Ekabi y Serpone, 1988). El proceso de fotocatalisis propuesto se puede describir por medio de las siguientes reacciones (ecuaciones 6-10) (Moza, *et al.* 2005).



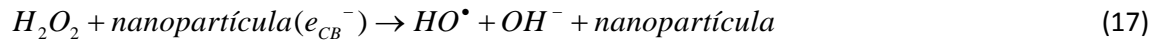
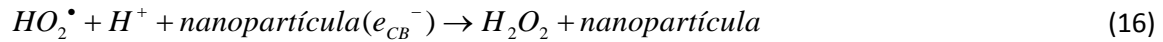
De este modo, una vez generados los iones  $\text{OH}^-$  (hidroxilo) y los radicales derivados del oxígeno  $\text{OH}^\bullet$  (radical hidroxilo) y  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (superóxido) es posible llevar a cabo reacciones de oxidación (mineralización de orgánicos) y reducción.

Para el caso de la degradación utilizando radiación solar simulada, aunque en el espectro de radiaciones se encuentra el UV, la cantidad de esta es menor con relación a la cantidad de visible irradiada, por lo tanto, otro mecanismo de degradación llamado degradación fotoasistida se adiciona al mecanismo ya descrito

El mecanismo de degradación fotoasistida (Asahi, *et al.* 2001) realizado por medio de la radiación visible es diferente en virtud de que el mecanismo (ecuaciones 11-17) sugiere la excitación del colorante (no de las nanopartículas), posteriormente ocurre una transferencia de los electrones de los estados excitados del colorante a la banda de conducción de las nanopartículas semiconductoras, mientras que el colorante ahora tiene un carácter de catión radical (colorante<sup>•+</sup>).



Una vez generado el catión radical colorante<sup>•+</sup> y en presencia de agua ( $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) la descomposición se lleva a cabo mediante el proceso descrito en las ecuaciones 14-17.



Es claro entonces que ambos procesos se llevaron a cabo en experimentos con luz solar simulada, también es claro que el mecanismo de degradación fotoasistida se da, en su mayoría, en los procesos fotocatalíticos llevado a cabo con fotocatalizadores que contenían nanopartículas semiconductoras con brechas grandes (5Zn-S y TiO<sub>2</sub>). Así también, es necesario considerar la actuación de la mordenita no sólo como soporte inerte, sino como un soporte activo, ya sea introduciendo estados al sistema (defectos), así como contribuyendo con portadores positivos y negativos (huecos y electrones) debidos a especies iónicas situadas en la superficie volumétrica. Además, para este tipo de materiales (zeolitas) es sabida su capacidad de adsorción de especies orgánicas, lo que permite proponer que los radicales generados en la superficie de las nanopartículas semiconductoras se transfieren a la superficie volumétrica de la zeolita (García y Roth, 2002). Una sinergia es observable en el sistema, por un lado las nanopartículas generan radicales (especies reactivas), y por otro lado, la zeolita adsorbe moléculas orgánicas en un efecto de concentración local colocándolas en contacto con las especies reactivas.

En cuanto al análisis cinético, los resultados experimentales (Figuras 34b y 35b) indican que las tasas de destrucción del colorante AR114 se ajustan a una cinética de primer orden con valores de  $r^2$  promedio de 0.98. La cinética de primer orden ha sido reportada para casi todas las reacciones de este tipo debido a que se obtiene a partir de la desaparición del colorante en la reacción (Gaya y Abdullah, 2008).

Las Figuras 34 b) y 35 b) muestran las constantes de velocidad obtenidas del ajuste antes mencionado y donde los resultados confirman la mejor actividad de los materiales bimetálicos, así como de aquellos con mayor contenido de Cd.

De manera general, los nanocompuestos fotoactivos desarrollados y probados en fotorreacciones de degradación del colorante AR114 se presentan como productos competitivos, tanto académica como industrialmente, lo anterior con base a las características mencionadas desde su síntesis y los resultados obtenidos a partir de los retos contra fotocatalizadores comerciales.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

- Se estandarizó la síntesis de nanocompuestos fotoactivos de los tipos metal-mordenita, semiconductor-mordenita y metal-semiconductor-mordenita; se desarrolló la metodología para sintonizar desde el inicio del proceso tanto la morfología como la cantidad de iones introducidos.
- La síntesis controlada de los nanocompuestos (morfología y tipo de nanopartículas) permite el desarrollo de nanocompuestos orientados a distintas aplicaciones.
- Como resultado de la caracterización realizada se confirmó que la estructura de la matriz mordenita y su porosidad son mantenidas en todos los nanocompuestos sin importar el tipo y cantidad de los iones introducidos. Se calcularon los parámetros de red promedio de la estructura cristalina de las mordenitas sintetizadas resultando en  $a = 18.12 \text{ \AA}$ ,  $b = 20.51 \text{ \AA}$ , y  $c = 7.54 \text{ \AA}$ .
- La caracterización de las nanopartículas semiconductoras permitió confirmar que la matriz mordenita no sufre modificaciones (estabilidad del enrejado), que las nanopartículas semiconductoras crecen bien dispersas en la superficie de la mordenita y que el valor del área superficial es competitivo. Además, se reveló que el crecimiento de las nanopartículas, en general con composición cuaternaria  $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{S}_5\text{O}_y$ , corresponde a una estructura cúbica tipo zinc-blenda ( $F\bar{4}3m$ ) las cuales crecen de un modo orientado y forzado por la superficie de la mordenita, haciendo claro que las nanopartículas están fuertemente ligadas al enrejado.
- La comparación con respecto a nanocompuestos similares sintetizados por métodos tradicionales por intercambio iónico, mostró que existen diferencias significativas en el lugar donde preferentemente crecen las nanopartículas; así como significativas diferencias en las propiedades ópticas, y fisicoquímicas. Como principales ventajas de nuestro método se encuentran: la dispersión homogénea en la superficie de la matriz sin sacrificar partículas confinadas, el

crecimiento de nanopartículas fuertemente enlazadas al enrejado de la zeolita (crecimiento orientado-forzado), la existencia de una mayor cantidad de sitios activos disponibles en los cristales de la mordenita, un mayor número de transiciones electrónicas posibles, entre otras.

- En cuanto a la evaluación de la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos sintetizados, se diseñaron y construyeron 2 arreglos experimentales (UV y simulación solar) para llevar a cabo la reacción estándar de la degradación del colorante rojo ácido 114, así como se demostró que los nanocompuestos son capaces de fotocatalizar reacciones de degradación del colorante de manera competitiva en comparación con nanocompuestos similares reportados en la literatura y el  $\text{TiO}_2$  comercial.
- Al comparar la eficiencia de los nanocompuestos sintetizados bajo los dos regímenes de radiación (UV y solar) se demostró que aquellos nanocompuestos con cantidades mayores de semiconductores de banda prohibida pequeña como el CdS son más activos en condiciones de iluminación solar.
- Los mecanismos propuestos definen las rutas probables tanto de transferencias de carga como de la interacción entre radiación y nanocompuesto; esto explica de mejor manera la relación entre el semiconductor soportado y la radiación utilizada.
- En general, el trabajo contribuye al entendimiento de la relación entre las propiedades fisicoquímicas y ópticas de los nanocompuestos y la aplicación deseada (fotocatálisis como caso particular); aportando además la metodología para la síntesis directa de nanocompuestos en base a zeolitas tipo mordenita orientados desde el comienzo a la aplicación final.

## Lista de referencias

- Abo-Farha, S. A. (2010). Comparative study of oxidation of some azo dyes by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton and photo-Fenton-like. *J Am Sci*, 6(10), 128-42.
- Al-Ekabi, H., y Serpone, N. (1988). Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(20), 5726-5731.
- Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., y Taga, Y. (2001). Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*, 293(5528), 269-271.
- Balushev, S., Miteva, T., Yakutkin, V., Nelles, G., Yasuda, A., y Wegner, G. (2006). Up-conversion fluorescence: noncoherent excitation by sunlight. *Physical review letters*, 97(14), 143903.
- Blanco J. y S. Malato. (1996). *Tecnología de fotocátalisis solar*. Almería, España, Editorial Instituto de Estudios Almerienses. 212 p.
- Blanco, J., Malato, S., y Fernández, P. (2000). Dynamic models for hydrogen peroxide control in solar photo-fenton systems. *Solar Energy*. 67(4-6). 317-330.
- Candal, R., Bilmes S. y Blesa M. (2001). *Semiconductores con actividad fotocatalítica. En: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, La Plata, Argentina, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). 306p.
- De La Cruz, J., Rodriguez, C., y Roque-Malherbe, R. (1989). Model description of molecular adsorption in zeolites. *Surface science*, 209(1), 215-228.
- Domenech X., Jardim W., y Litter M. (2001). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. La Plata, Argentina, Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). 201p.
- Fujishimaa, A., Zhanga, X. y Trykb, D. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2664-2672.
- García, H., y Roth, H. D. (2002). Generation and reactions of organic radical cations in zeolites. *Chemical reviews*, 102(11), 3947-4008.
- Gaya, U. I., y Abdullah, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1-12.

- Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W. y Bahnemann, D. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-86.
- Khemaissia, S., Nibou, D., Amokrane, S., y Lebaili, N. (2007). Elaboration and Characterization of High Silica ZSM-5 and Mordenite Solid Microporous Materials. *Journal of Applied Sciences*, 7, 720-723.
- Lee, J., Kim, M., Hwang, B. y Baeb, W. (2003). Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO<sub>2</sub>. *Dyes and Pigments*, 56, 59-67.
- Malik, M. A., O'Brien, P., y Revaprasadu, N. (2001). Synthesis of topo-capped mndoped zns and cds quantum dots. *Journal of Materials Chemistry*, 11(9), 2383-2387.
- Martínez, O., Hernández-Vélez, M., Villavicencio, H., Tutor-Sanchez, J., y Jiménez, J. (2008). An approach to Raman spectroscopy and luminescence studies on binary and ternary II-VI semiconductors grown on mordenite matrices. *The European Physical Journal Applied Physics*, 44(02), 109-115.
- Metelava, Y. V., Roessner, F., y Novikov, G. F. (2008). Synthesis and optical properties of zeolite-semiconductor composites—New photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 196(2), 154-158.
- Mills, A. y Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol*, 108, 1-35.
- Minero, C., Pelizzetti, E., Malato, S. y Blanco, J. (1996). Large solar plant photocatalytic water decontamination. *Solar energy*, 56 (5), 411-419.
- Mohapatra, J. (2013). Defect-related blue emission from ultra-fine Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S quantum dots synthesized by simple beaker chemistry. *International Nano Letters*, 3(1), 1-8.
- Mozia, S., Tomaszewska, M., y Morawski, A. W. (2005). Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination*, 185(1), 449-456.
- Mukherjee, P. y Ray, A. (1999). Major challenges in the design of a large-scale photocatalytic reactor for water treatment. *Chem. Eng. Technol.*, 22, 253-260.
- Murugadoss, G. (2012). ZnO/CdS nanocomposites: Synthesis, structure and morphology. *Particuology*, 10(6), 722-728.
- Nikazar, M., Gholivand, K., y Mahanpoor, K. (2008). Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO<sub>2</sub> supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination*, 219(1), 293-300.
- Ollis, D. (1991). Photochemical conversion and storage of solar energy. *Ann. Rev. Energy*, 4, 593-622.



- Pattabi, M., Saraswathi Amma, B., Manzoor, K., y Sanjeev, G. (2007). Effect of 8MeV electron irradiation on the optical properties of PVP capped CdS nanoparticles in PVA matrix. *Solar energy materials and solar cells*, 91(15), 1403-1407.
- Pedro Silva, J., Sousa, S., Rodrigues, J., Antunes, H., Porter, J. J., Gonçalves, I., y Ferreira-Dias, S. (2004). Adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions by spent brewery grains. *Separation and Purification Technology*, 40(3), 309-315.
- Pichat, P. y Fox, M. (1988). *Photoinduced Electron Transfer*. New York, NY, Elsevier. 229 p.
- Pozzo, R. L., Baltanas, M. A., y Cassano, A. E. (1997). Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: state of the art. *Catalysis Today*, 39(3), 219-231.
- Qi, L., Ma, J., Cheng, H., y Zhao, Z. (1996). Synthesis and characterization of mixed CdS-ZnS nanoparticles in reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111(3), 195-202.
- Raymond, O., Villavicencio, H., Flores, E., Petranovskii, V., y Siqueiros, J. M. (2007). Spectral-Optic Response of ZnS and Mixed Cd x Zn y S Nanoclusters on Synthetic Mordenites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(28), 10260-10266.
- Raymond, O., Villavicencio, H., Petranovskii, V., y Siqueiros, J. M. (2003). Growth and characterization of ZnS and ZnCdS nanoclusters in mordenite zeolite host. *Materials Science and Engineering: A*, 360(1), 202-206.
- Saraswathi Amma, B., Manzoor, K., Ramakrishna, K., y Pattabi, M. (2008). Synthesis and optical properties of CdS/ZnS coreshell nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 112(3), 789-792.
- Serpone, N., y Salinaro, A. (1999). Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: suggested protocol. *Pure and applied chemistry*, 71(2), 303-320.
- Shionoya, S. (1998). *Luminescence of Solids*. New York, NY, Plenum Press. 427 p.
- Soltani, N., Saion, E., Bahrami, M. N., Rezaee, K., y Zobir, M. (2012). Facile synthesis of ZnS/CdS and CdS/ZnS core-shell nanoparticles using microwave irradiation and their optical properties. *Chalcogenide Letters*, 9(9), 379-387
- Tang, H., Xu, G., Weng, L., Pan, L. y Wang, L. (2004). Luminescence and photophysical properties of colloidal ZnS nanoparticles. *Acta Mater*, 52, 1489.
- Vandevyver, M., y Plumelle, P. (1978). Local force variations due to substitution impurities in nine compounds with the zinc-blende structure. *Physical Review B*, 17(2), 675.
- Villavicencio García, H., Hernández Vélez, M., Sánchez Garrido, O., Martínez Duart, J. M., y Jiménez, J. (1999). CdS doped-MOR type zeolite characterization. *Solid-State Electronics*, 43(6), 1171-1175.

- Wells, F. (1984). *Structural inorganic chemistry*. Oxford, UK, Clarendon Press. 1414 p.
- Yu, X. L., Ji, H. M., Wang, H. L., Sun, J., y Du, X. W. (2010). Synthesis and sensing properties of ZnO/ZnS nanocages. *Nanoscale research letters*, 5(3), 644-648.
- Zhu, H., Jiang, R., Xiao, L., Chang, Y., Guan, Y., Li, X., & Zeng, G. (2009). Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. *Journal of hazardous materials*, 169(1), 933-940.

## Anexo 1. Recomendaciones y trabajos futuros

---

- Continuar con las evaluaciones fotocatalíticas con otros compuestos orgánicos, así como caracterizar los residuos de estos procesos para conocer hasta qué grado se ha mineralizado el compuesto original.
- En cuanto a otras aplicaciones, los nanocompuestos, los procesos y arreglos experimentales desarrollados durante esta tesis abren la posibilidad de comenzar a trabajar en la producción de hidrógeno a partir del rompimiento fotocatalítico de la molécula de agua.
- Debido a las características de la ruta de síntesis patentada, es posible pensar en el inicio de una planta piloto de producción de nanocompuestos basados en mordenita que permita satisfacer necesidades específicas de la aplicación que se le vaya a dar.

## Anexo 2. Productos académicos obtenidos

---

### Patentes

- A. Síntesis de nanocompuestos formados por nanopartículas metálicas y/o semiconductoras embebidas en zeolitas sintéticas tipo mordenita. MX/a/2012/013218.
- B. Procedimiento de obtención de nanocompuestos fotocatalizadores a partir de residuos generados en procesos geotérmicos, descripción de fotocatalizadores obtenidos por dicho procedimiento y uso dado a los mismos, Aplicación en procesos de degradación (mineralización) de compuestos orgánicos en solución. *En proceso de escritura.*

### Artículos

1. Oscar E. Jaime-Acuña, Humberto Villavicencio, Jesús A. Díaz-Hernández, Manuel Herrera, Vitalii Petranovskii, and Oscar Raymond-Herrera. Atomic and Electronic Structure of Quaternary  $Cd_xZn_yS_\delta O_\gamma$  Nanoparticles Grown on Mordenite. *Chemistry of Materials* 26 (21) (2014) 6152-6159. I.F. = 8.535
2. Vibrational, cathodoluminescence and photoluminescence responses of quaternary  $Cd_xZn_yO_\delta S_\gamma$  nanoparticles supported on mordenite. (Escrito)
3. Synthesis of metal and/or semiconductor-mordenite nanostructured composites from geothermal plant waste. (Escrito)
4. Degradation by plasmonic photocatalyst using Ag- $Cd_xZn_yS_\delta O_\gamma$ -MOR of water insoluble disperse orange 30 (DO30) dye. (Escrito)
5. Ion-mediated bactericidal effect of silver/mordenite-based nanostructured composites. (Colaboración, en escritura)
6. Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO<sub>2</sub> systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 140-141 (2013) 213-224. I.F. = 6.423 (Colaboración CIATEC, publicado)

### Eventos:

- 7 congresos internacionales.
- 2 escuelas internacionales.
- 5 eventos nacionales.

## Anexo 3. Trabajos colaterales

---

### 3.1 Síntesis de nanocompuestos a partir de polvos de SiO<sub>2</sub>-GEO.

Se realizaron síntesis a partir de muestras de SiO<sub>2</sub> provenientes de la laguna de sedimentación perteneciente a la planta geotérmica de Cerro prieto en el municipio de Mexicali. El procedimiento de obtención se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente MX/a/2012/013218 y permitió confirmar la capacidad de producir zeolitas de alta calidad con la inclusión del catión deseado desde la síntesis. La Tabla A3.1 muestra el listado de las muestras sintetizadas a partir de SiO<sub>2</sub> obtenido de la planta geotérmica de Cerro prieto.

Por otro lado, hay que señalar que se realizaron pruebas en la modificación del proceso de síntesis en búsqueda de mayor rendimiento de la reacción así como la obtención de nuevas morfologías con mejores propiedades superficiales. Uno de los resultados obtenidos fue la fabricación de polvos con granos mucho más porosos en forma de “escobetas”. En la Figura A3.1, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido revelando la comparación entre las morfologías de los granos de muestras obtenidas por el procedimiento descrito en la patente y aquellas escobetas obtenidas de las modificaciones realizadas al procedimiento. En ambos casos los polvos se conforman de empaquetamientos con forma de disco de cristales en forma de agujas las cuales crecen en la dirección cristalográfica *c*. De gran relevancia resultó el rendimiento del 82 % obtenido para las escobetas contra el 65 % de rendimiento característico por el ya método tradicional.

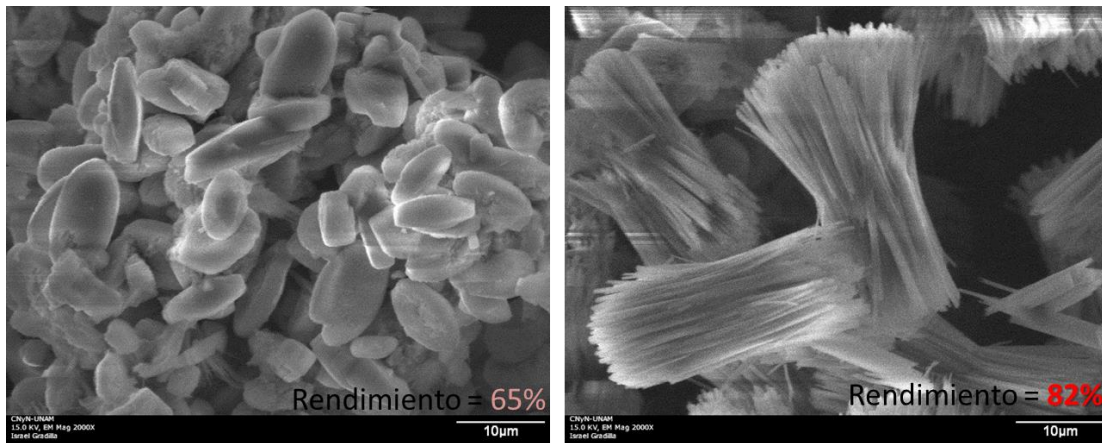


Figura A3.1. Micrografía de MEB representativa de la morfología tradicional vs morfología de escobeta. Se muestran los rendimientos de la reacción en función de la cantidad de Si con que se inicia la reacción.

Tabla A3.1. Listado de muestras sintetizadas a partir de SiO<sub>2</sub> obtenido de la planta geotérmica de Cerro prieto, Mexicali, BC.

<b>Muestras metálicas</b>
GEO-Na
GEO-5Mn
Geo-5Fe
Geo-5Co
GEO-5Ni
GEO-5Cu
GEO-5Mo
GEO-10Fe
GEO-10Ag y 550°c
GEO-10Au
GEO-30Ag
GEO-30Mn
GEO-30Au
GEO-30Bi
GEO-20Bi
GEO-10Ba10Ti10Sr
GEO-10Cd10Zn10Mn
GEO-20Cd10Zn

GEO-15Co15Mn
GEO-15Co15Mn (julio)
GEO-10Mo10Ni10Co
<b>Escobetas</b>
GEO-NaMOR +Al
NaMOR +Al (2)
NaMOR +Al (2.3)
NaMOR +Al (2.5)
GEO-20Cd10Zn +Al (2.6)
GEO-20Fe10Bi +Al (2.3)
<b>Muestras sulfuradas</b>
GEO-10Fe-S
GEO- 20Cd10Zn-S
GEO-15Co15Mn-S
GEO-10Cd10Zn10Mn-S
<b>Escobeta sulfurada</b>
GEO-20Cd10ZnS +Al (2.6)
GEO-20CdS +Al (2.6)& lámina

### 3.2 Crecimiento de recubrimientos a partir de SiO<sub>2</sub>-GEO.

Con el objetivo de explorar las potencialidades del procedimiento en recubrimientos, se realizaron diferentes síntesis de mordenitas sódicas sobre diferentes sustratos y comprobar la viabilidad y compatibilidad del método de crecimiento. Los sustratos seleccionados fueron una oblea cerámica de BaTiO<sub>3</sub>, una lámina de Al y una cerámica de alúmina. Se realizó la síntesis de las películas siguiendo el procedimiento de síntesis de polvos (patente) con la inclusión de los 3 soportes dentro del reactor; una vez terminado el tiempo de síntesis se retiraron los soportes y se les analizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Los resultados se ilustran en la Figura A3.2 donde se muestra el crecimiento de las películas con alto grado de cristalinidad.

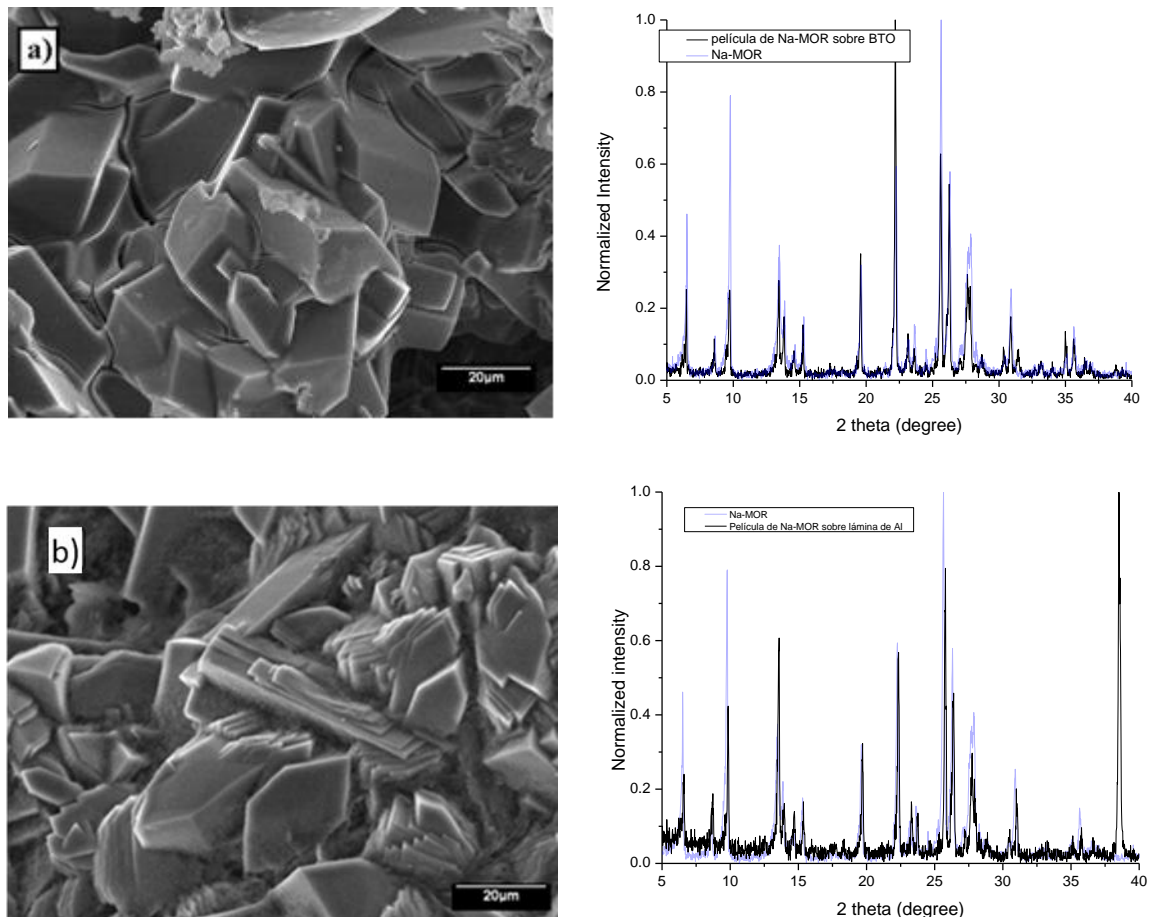


Figura A3.2. Micrografías de películas crecidas sobre sustratos de: a) cerámica de BaTiO<sub>3</sub> y b) una lámina de Al.

### 3.3 Fotocatálisis asistida por plasmones.

Se sintetizaron nanocompuestos del tipo  $\text{Ag-Cd}_x\text{Zn}_y\text{S}_\delta\text{O}_\gamma\text{-MOR}$  y se demostró la sinergia de las diferentes fases del compuesto metal-semiconductor-mordenita para el proceso de degradación del colorante naranja disperso 30 (DO30), el cual es un compuesto recalcitrante e insoluble en agua. El mecanismo de acción se muestra en la Figura A3.3 y la progresión de degradación monitoreada por espectrofotometría UV-Vis es ilustrada en la Figura A3.4. Estos resultados forman parte de una publicación que al tiempo de entregar esta tesis se encuentra en fase de revisión.

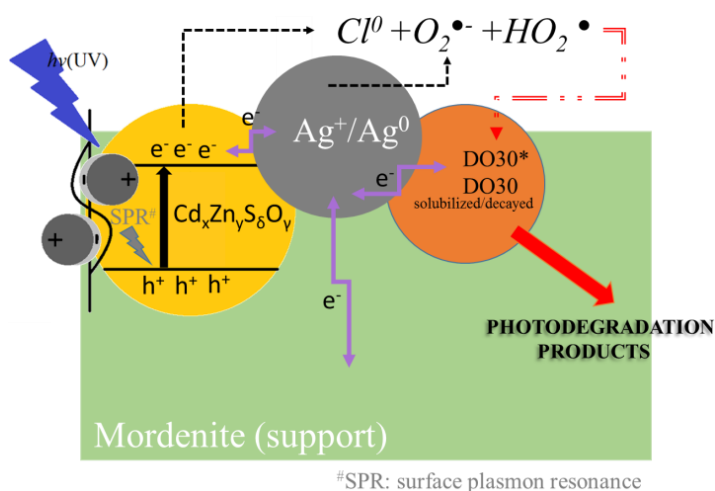


Figura A3.3. Esquema de la generación de portadores, de radicales libres y rutas de transferencia de portadores que ocurren en el proceso de fotodegradación. Se especifican los efectos sinérgicos entre las 3 fases del sistema  $\text{Ag-Cd}_x\text{Zn}_y\text{S}_\delta\text{O}_\gamma\text{-MOR}$ .

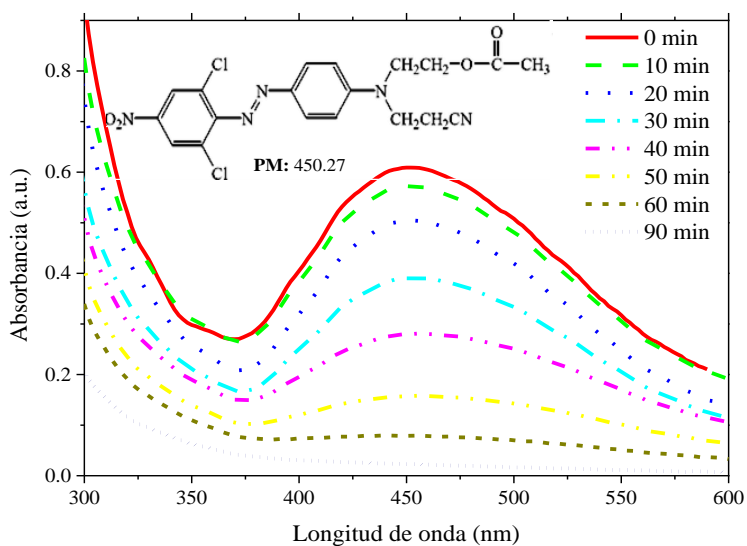


Figura A3.4. Progresión de pérdida de pico de color alrededor de los 450 nm del colorante naranja disperso 30 con relación al tiempo de reacción.



### 3.4 Efecto bactericida de nanocompuestos Ag-MOR.

Nanocompuestos del tipo Ag-MOR fueron sintetizados y probados como materiales capaces de desinfectar medios. La Figura A3.5 muestra una comparación del crecimiento de unidades formadoras de colonias (UFC) en un medio nutritivo sólido entre un producto comercial y el nanocompuesto sintetizado a partir de la ruta descrita en la patente descrita en este trabajo. Es evidente que el material desarrollado mediante el procedimiento patentado presenta una actividad bactericida superior, además de representar una serie de ventajas que se están discutiendo en el escrito de una publicación que conjunte estos resultados.

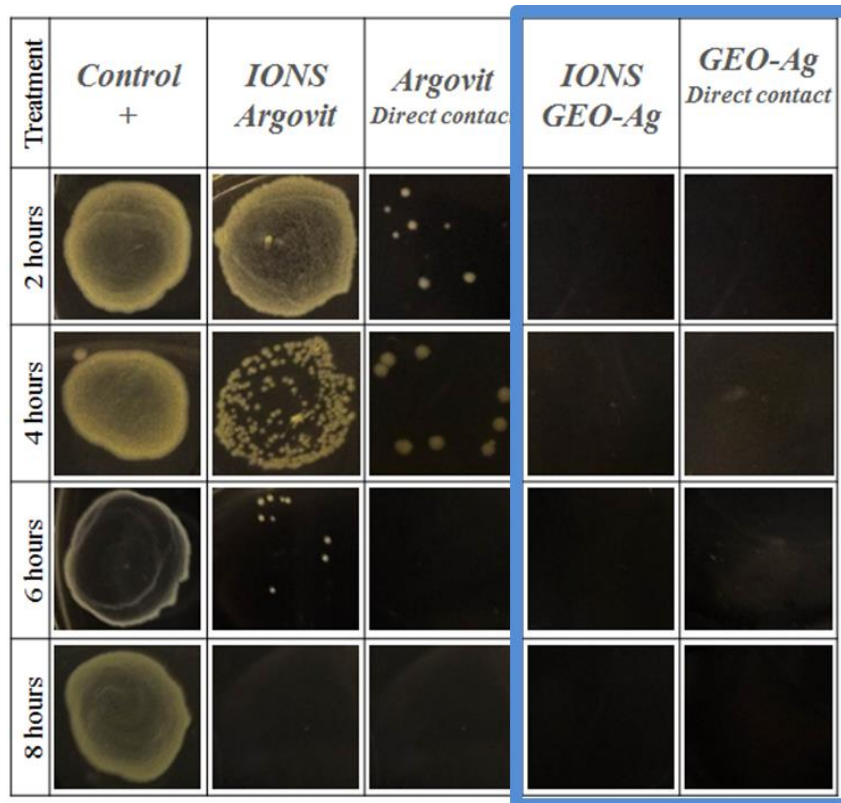


Figura A3.5. Actividad bactericida de los nanocompuestos Ag-MOR comparado con un producto comercial. Es evidente la no presencia de UFC para Ag-MOR desde las 2 horas de exposición.