

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE NUEVO LEÓN
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
CENTRO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA



**EVALUACIÓN DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ COMO
RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA
DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
ORGÁNICOS EN EL AGUA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

P R E S E N T A

I.Q. Ana Luisa Martínez García

DIRECTOR DE TESIS
Dra. Dalia Alejandra Mazón Montijo

CO-DIRECTOR DE TESIS
Dr. Zeuz Montiel González

Guadalupe, Nuevo León a 10 de junio del 2022

Aceptación de documento de Tesis

Guadalupe Nuevo León, **27/mayo/2022**

DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
PRESENTE:

Para la Comisión de Revisión de Tesis es grato comunicarle que, conforme a los lineamientos para la obtención del grado de **Maestría en Ingeniería** de este Instituto y después de haber revisado el proyecto de Tesis titulado: **"EVALUACIÓN DE Fe₂O₃/ZnO COMO RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA"**, realizado por la **I.Q. ANA LUISA MARTÍNEZ GARCÍA** con No. de Control: **G20480556** y dirigido por la **Dra. Dalia Alejandra Mazón Montijo** y el **Dr. Zeuz Montiel González**, y habiendo realizado las correcciones que le fueron indicadas, acordamos **ACEPTAR** el documento final de proyecto de Tesis. Así mismo le solicitamos, de la manera más atenta, tenga a bien extender el correspondiente oficio de autorización de impresión del documento.

Sin otro particular, agradecemos la atención.

ATENTAMENTE

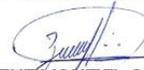
Excelencia en Educación Tecnológica.
"CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE"

DIRECTOR DE TESIS



DRA. DALIA ALEJANDRA MAZÓN MONTIJO
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CÉDULA: 10156216

CO-DIRECTOR DE TESIS



DR. ZEUZ MONTIEL GONZÁLEZ
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CÉDULA: 8282723

REVISORES



DRA. NORMA ALICIA DE JESÚS RAMOS DELGADO
DOCTORA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA
ANALÍTICA AMBIENTAL
CÉDULA: 8612064



DRA. ALEJANDRA GARCÍA GARCÍA
DOCTORA EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE
MATERIALES



DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL
CÉDULA: 7576591

C.p. - Dr. José Isidro Hernández Vega.
Coordinador de la Maestría en Ingeniería
C.p. - Expediente



Eloy Cavazos No. 2001 Col. Tolteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León Tel. (81) 8157 0500
www.tecnm.mx | nuevoleon.tecnm.mx



2022 Ricardo
Flores
Año de
Magón



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Nuevo León
Departamento de División de Estudios de Posgrado e Investigación

Guadalupe Nuevo León, **30/mayo/2022**

**I.Q. ANA LUISA MARTÍNEZ GARCÍA
CANDIDATA A OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN INGENIERÍA
PRESENTE**

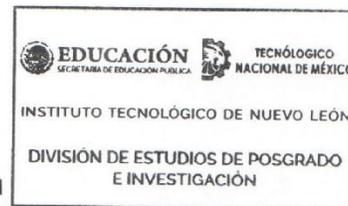
Después de haber atendido las recomendaciones sugeridas por la **Comisión del Consejo de Posgrado de Ingeniería**, en relación a su trabajo de Proyecto de Tesis, cuyo título es: **"EVALUACIÓN DE Fe₂O₃/ZnO COMO RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA"**, me permito comunicarle que, conforme a los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado, se le concede la autorización para que proceda con la impresión de su proyecto de Tesis.

Sin otro particular, agradecemos la atención.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE"

**DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE:
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



C.c.p.- Dr. Isidro Hernández Vega -Coordinador de la Maestría en Ingeniería
C.c.p.- Expediente



Eloy Cavazos No. 2001 Col. Tolteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León Tel. (81) 8157 0500
www.tecnm.mx | nuevoleon.tecnm.mx



Ricardo Flores Magón
Año de Magón
PRELUDER DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

AUTORIZACIÓN PARA PRESENTAR EXAMEN DE GRADO DE MAESTRÍA

Guadalupe Nuevo León, **30/mayo/2022**

**I.Q. ANA LUISA MARTÍNEZ GARCÍA
PRESENTE:**

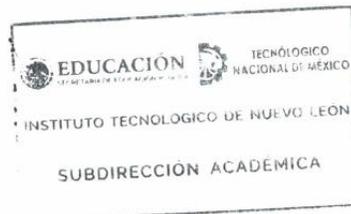
Por medio del presente me es grato comunicarle que **SE AUTORIZA** la presentación del examen de **Maestría en Ingeniería**, toda vez que ha cubiertos los requisitos necesarios.

Aprovecho la ocasión para desearle el mejor de los éxitos en su examen, así como en su vida profesional, y agradecerle la confianza depositada en nuestra institución para la realización de sus estudios de Posgrado.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
‘CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE’


DR. MIGUEL ÁNGEL OCHOA VILLEGAS
SUBDIRECTOR ACADÉMICO



C.c.p.- Dr. José Isidro Hernández Vega. -Coordinador de la Maestría en Ingeniería
C.c.p.- Expediente


MAOV/MCOA/Ross*



Eloy Cavazos No. 2001 Col. Tolteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León Tel. (81) 8157 0500
www.tecnm.mx | nuevoleon.tecnm.mx





EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Nuevo León
Departamento de División de Estudios de Posgrado e Investigación

Guadalupe, Nuevo León, **17/mayo/2022**

Asunto: Autorización para participar
como Jurado en Examen de Maestría

ZEUZ MONTIEL GONZÁLEZ
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
CÉDULA:8282723
PRESENTE

A propuesta del Consejo de Posgrado de la Maestría en Ingeniería y de acuerdo a lo señalado en el numeral 2.14, referido a las funciones y responsabilidades del jurado de examen de los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado en el Tecnológico Nacional de México y porque demostró cubrir los requisitos de suficiencia en su perfil académico, ejercicio profesional y de contar con registro de Cédula Profesional número 8282723 de mayor grado al que aspira el estudiante a examinar, se emite la presente AUTORIZACIÓN para ser parte del Jurado de Examen de grado de ANA LUISA MARTÍNEZ GARCÍA, NO. DE CONTROL: G20480556, estudiante de la MAESTRÍA EN INGENIERÍA, que sustentará el tema de tesis "EVALUACIÓN DE Fe2O3/ZnO COMO RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA" para obtener el grado de Maestro en Ingeniería.

En el cumplimiento de dicha función, será citado mediante oficio y deberá considera el análisis y dictamen de la aprobación del examen de Grado de Maestría de acuerdo con el expediente académico del sustentante, a la tesis que presente y a la defensa de la misma.

Agradezco su atención.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®
"CIENCIA Y TECNOLOGÍA AL SERVICIO DEL HOMBRE"

DR. MARIO ALBERTO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
DIRECCIÓN



ccp- Archivo

MCOA/MAOV/MAMH/ross*



Eloy Cavazos No. 2001 Col. Tofteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León Tel. (81) 8157 0500
www.tecnm.mx | nuevoleon.tecnm.mx



Matamoros Tamaulipas México, 28/Abril/2022

Asunto: Carta de Impacto

Dr. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO CAMPUS NUEVO LEÓN
P R E S E N T E

El(la) que suscribe Cecilia Quiroga Anguiano, PMMA Sheet Global Improvement Leader, **VALIDO** que el alumno **Ing. Ana Lisa Martínez García** con número de control **G20480556** estudiante del programa de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA** de su institución, presentó en modo **VIRTUAL** la temática general que aborda con el proyecto de investigación que realiza titulado: **“Evaluación de Fe_2O_3/ZnO como recubrimiento fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua”**.

Como resultado de esta reunión, dejo de manifiesto que la empresa que represento considera que dicho proyecto resulta de ALTO impacto para nosotros y, seguramente, para otras instituciones similares. Tal desarrollo podría representar un vínculo academia-industria a LARGO plazo, una vez que la investigación incremente su nivel de madurez.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier información adicional.

Atentamente



Cecilia Quiroga Anguiano

Nombre completo y firma

c.c.p. Dra. Dalia Mazón Montijo
Dr. Zeuz Montiel González
Director(es) de tesis

Dr. José Isidro Hernández Vega
Coordinador de Posgrado de la MI



21 / Abril / 2022

Asunto: Carta de Impacto

Dr. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO CAMPUS NUEVO LEÓN
P R E S E N T E

El(la) que suscribe YESENIA GARCÍA VALDEZ, SUPERVISOR DE PRODUCCIÓN DE AMPAD DE MÉXICO, **VALIDO** que el alumno **Ing. Ana Lisa Martínez García** con número de control **G20480556** estudiante del programa de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA** de su institución, presentó en modo **PRESENCIAL** la temática general que aborda con el proyecto de investigación que realiza titulado: **“Evaluación de Fe₂O₃/ZnO como recubrimiento fotocatalítico para la degradación de contaminantes orgánicos en el agua”**.

Como resultado de esta reunión, dejo de manifiesto que la empresa que represento considera que dicho proyecto resulta de **ALTO** impacto para nosotros y, seguramente, para otras instituciones similares. Tal desarrollo podría representar un vínculo academia-industria a **MEDIANO** plazo, una vez que la investigación incremente su nivel de madurez.

Sin más por el momento, quedo a sus órdenes para cualquier información adicional.

Atentamente,

Yesenia García Valdez

Nombre completo y firma

c.c.p. Dra. Dalia Mazón Montijo
Dr. Zeuz Montiel González
Director(es) de tesis

Dr. José Isidro Hernández Vega
Coordinador de Posgrado de la MI

Guadalupe Nuevo León, 30/mayo/2022

Asunto: Cesión de derechos.

DR. MARIO ALBERTO MARTÍNEZ HERNÁNDEZ
DIRECTOR del TecNM campus Nuevo León
PRESENTE

En cumplimiento a los requisitos de obtención de grado que señala el numeral 2.15.5 de los Lineamientos para la Operación de los Estudios de Posgrado - 2019 del Tecnológico Nacional de México, hago manifiesta la

CESIÓN DE DERECHOS

al **TecNM campus Nuevo León (Instituto Tecnológico de Nuevo León, ITNL)** como único titular de los derechos de propiedad intelectual de la tesis **EVALUACIÓN DE Fe₂O₃/ZnO COMO RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA** que fue dirigida por la **Dra. Dalia Alejandra Mazón Montijo** y el **Dr. Zeuz Montiel González**.

Declaro que el presente trabajo es fruto de mi autoría, que no ha sido previamente publicado ni presentado para ningún grado o calificación, ni previamente publicado o escrito por otra persona, excepto aquellos materiales o ideas que, por ser de otras personas, les he dado el debido reconocimiento y los he citado debidamente en la sección de referencias del presente documento.

Sin más por el momento, me despido quedando a sus órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica®



Ing. Ana Luisa Martínez García
CANDIDATO AL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA
PROGRAMA MAESTRÍA EN INGENIERÍA - ITNL

c.c.p. Archivo DEPI

Dra. Dalia Alejandra Mazón Montijo
Dr. Zeuz Montiel González
Director(es) de tesis



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Nuevo León
Departamento de División de Estudios de Posgrado e investigación

Apodaca, Nuevo León, **01/mayo/2022**

DR. MARIO CÉSAR OSORIO ABRAHAM
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DR. JOSÉ ISIDRO HERNÁNDEZ VEGA
COORDINADOR DE LA MAESTRÍA EN INGENIERÍA

PRESENTE

Por medio de la presente hago de su conocimiento que el trabajo de tesis titulado **"EVALUACIÓN DE Fe_2O_3/ZnO COMO RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA"** realizado por la estudiante **Ing. Ana Luisa Martínez García (No. control G20480556)** del programa de posgrado **MAESTRÍA EN INGENIERÍA** de esta institución, fue revisado a través de la herramienta antiplagio Turnitin (se anexa reporte). Los resultados de esta revisión arrojan un reporte de similitudes del 18%. Por tanto, se considera que el documento realizado por la estudiante es resultado de su esfuerzo personal siguiendo los protocolos de citación y referenciación en su desarrollo.

Sin más por el momento me despido quedando a sus órdenes.

ATENTAMENTE

Excellencia en Educación Tecnológica®

Dra. Dalia Alejandra Mazón Montijo
DIRECTOR

Dr. Zeuz Montiel González
CODIRECTOR

ccp. Estudiante
Archivo



Eloy Cavazos No. 2001 Col. Tolteca, C.P. 67170, Guadalupe, Nuevo León Tel. (81) 8157 0500
www.tecnm.mx | nuevoleon.tecnm.mx



2022 *Ricardo*
Flores
Año de *Magón*
PRESENCIA EN LA REVOLUCIÓN MEXICANA

18% Overall Similarity

Top sources found in the following databases:

- 16% Internet database
- 8% Publications database
- Crossref database
- Crossref Posted Content database
- 13% Submitted Works database

TOP SOURCES

The sources with the highest number of matches within the submission. Overlapping sources will not be displayed.

1	Universidad Autónoma de Nuevo León on 2020-07-02 Submitted works	<1%
2	eprints.uanl.mx Internet	<1%
3	hdl.handle.net Internet	<1%
4	scielo.sa.cr Internet	<1%
5	repositorioinstitucional.uabc.mx Internet	<1%
6	docplayer.es Internet	<1%
7	monografias.com Internet	<1%
8	repositorio.uptc.edu.co Internet	<1%

INDICE

AGRADECIMIENTOS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	vi
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	7
2.1. Fotocatálisis	7
2.1.1. Factores que afectan el rendimiento fotocatalítico	10
2.1.2. Óxidos metálicos utilizados como fotocatalizadores	15
2.2. Características de recubrimientos de óxido de hierro	17
2.2.1. Depósito por Baño Químico	19
2.3. Características de recubrimientos de óxido de zinc	21
2.3.1. Depósito por capa atómica	22
2.4. Unión óxido de zinc/óxido de hierro	23
2.5. El índigo carmín como contaminante orgánico	27

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	30
3.1. Síntesis de las películas	30
3.1.1. Limpieza de sustratos de vidrio	30
3.1.2. Depósito de la capa ZnO (capa-sustrato)	30
3.1.3. Depósito de la capa α -Fe ₂ O ₃	31
3.2. Técnicas de caracterización	35
3.2.1. Microscopía de Fuerza Atómica	35
3.2.2. Difracción de Rayos-X	35
3.2.3. Espectrofotometría UV-Vis: Reflectancia y Transmitancia	36
3.3. Pruebas de desempeño	36
3.3.1. Instalación de reactor	36
3.3.2. Parámetros de prueba	37
3.3.3. Protocolos de medición	38
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1. Arquitecturas con capa común F ₁ .	41
4.2. Arquitecturas con capa común F ₂ .	53
4.3. Arquitecturas con capa común F ₃ .	60
4.4. Selección de la arquitectura con mejor desempeño	68
4.5. Optimización de las pruebas de desempeño	70
4.5.1. Modificación del pH inicial del índigo carmín	71
4.5.2. Modificación de la concentración inicial de índigo carmín	72

4.5.3. Modificación de posición de las arquitecturas	73
4.5.4. Prueba de reutilización de arquitecturas	74
4.5.5. Modificación del contaminante de estudio	75
4.5.6. Modificación del acomodo de las capas en la arquitectura	77
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	80
ANEXOS	84
A.1 Microscopía de Fuerza Atómica	84
A.2 Difracción de Rayos X	86
A.3 Espectroscopía UV-Vis	89
A.4 Estudios de la temperatura en el reactor	91
A.5 Preparación del contaminante modelo y calibración en UV-Vis	92
A.6 Estudio de la cinética de reacción	94
A.7 Diseño de experimentos para la selección de la arquitectura	96
A.8 Trabajo generado	99
A.8.1 Productos académicos	99
A.8.2 Actividades generales	99
REFERENCIAS	100

AGRADECIMIENTOS

El único lugar en que el éxito viene antes que el trabajo es en el diccionario, y el que diga que el trabajo es de uno solo es un necio, es por ello que siempre cabe la necesidad, al menos para los que sí usan la razón, de agradecer a todos los que de alguna manera han hecho posible un logro.

Principalmente quiero agradecer a mi madre, por hacerme sentir la persona más inteligente del planeta, y pese a que las circunstancias de nuestra vida muchas veces no fueron favorables, me impulsó a seguir adelante para recordarme que más allá de un saber académico, el apoyo emocional nos puede llevar a hacer grandes cosas.

A mis hermanos, que no cuestionaron una sola vez mi razón de continuar con mis estudios, y al contrario, me daban ánimos para seguir, aún cuando sentía que ya no podía más.

El mantenernos en pie al estudiar, muchas veces es gracias a las personas que nos apoyan, por eso también quiero agradecer a mi novio, Jesús, que me acompañabas en aquellas noches de desvelo, y aunque yo se que te desesperabas porque querías que durmiera más, quiero que sepas que todo ha valido la pena.

A los doctores Dalia y Zeuz, no se qué hubiera hecho sin todo el respaldo, los consejos y los conocimientos que me proporcionaron a lo largo de toda mi preparación, desde que los conozco he sido una persona que cuestiona más, trabaja más y sabe más que cuando iniciamos con todo esto.

En general a mi comité revisor, Dra. Norma, Dr. Mario, Dra. Alejandra, gracias a ustedes también por siempre dar seguimiento a mi trabajo, a todas las

observaciones y las recomendaciones que me hicieron, que, a final de cuentas, llevaron a completar esta tesis.

Agradezco a mis compañeros de grupo por todas sus tormentosas preguntas que también me llevaron a investigar más, y tratar de sobrepasar los límites que ni yo misma conocía.

Gracias a CIMAV por todo el soporte otorgado en la síntesis y caracterización de mis recubrimientos, a la Dra. Isabel y el Dr. Oscar, que me transmitieron parte de su saber sin ningún problema, y me ayudaron en gran medida a avanzar en mis resultados.

Gracias a CONACYT por el apoyo económico de este par de años.

Y, por último, pero no menos importante, gracias a DIOS, porque estoy segura que nunca me ha abandonado, y que cada paso que he dado en mi vida, ha sido por su obra y gracia, algunas veces solo observo el cielo, sonrío y digo: Sé que fuiste tú DIOS, ¡muchas gracias!

Las palabras a veces no son suficientes para expresar todo lo que siento, pero reitero mis agradecimientos infinitos a todos los que me topé en el camino del saber, y que se quedaron conmigo en todo el proceso. DIOS LOS BENDIGA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso fotocatalítico. Elaboración propia, adaptado de Hadnadjev-Kostic et al ¹³	8
Figura 2. Fenómenos en el proceso de conversión de reactantes a productos en catálisis, obtenido de Zanella ²⁷	9
Figura 3. Espectro de la luz solar. Obtenido de bitacora.arquitectura.unam.mx.....	13
Figura 4. Etapas del crecimiento de un recubrimiento por medio de DBQ. a) Incubación. b) Nucleación. c) Crecimiento. d) Terminación. Elaboración propia, adaptado de Hodes ⁵⁶	20
Figura 5. Ciclo de cuatro pasos ALD ⁵⁹ . Elaboración propia, adaptado de de Sarkijarvi, S ⁵⁹	22
Figura 6. Ilustración esquemática de la ventana ALD. Elaboración propia, adaptado de Sarkijarvi, S.....	23
Figura 7. Potenciales de las bandas de óxidos metálicos relacionados con los potenciales REDOX del agua, en un pH=7. Obtenido de Li et al. ⁶⁷	24
Figura 8. Estructura de las bandas de energía de la heterounión α -Fe ₂ O ₃ /ZnO. Adaptado de Zhang et al.....	26
Figura 9. Espectro de absorción del colorante índigo carmín. Adaptado de Agileo, et al.	28
Figura 10. Mecanismo de degradación del colorante índigo carmín. Elaboración propia, adaptado de Ammar, et al.	29
Figura 11. Acomodo de sustratos en el equipo ALD previo al depósito.....	31
Figura 12. Esquema para el DBQ de las películas precursoras de α -Fe ₂ O ₃ . Elaboración propia.	33
Figura 13. Películas de Fe ₂ O ₃ con tiempos de depósito de 45, 90 y 150 minutos (serie de películas de izquierda a derecha), respectivamente, antes y después de su conversión a fase α -Fe ₂ O ₃	34
Figura 14. Partes del reactor fotocatalítico. a) Reactor de vidrio. b) Base de colocación de la lámpara. c) Anillo de soporte. d) Recinto de agua exterior. e) Chiller. f) Vista general del reactor instalado.	37
Figura 15. Vista superior del acomodo de las películas dentro del reactor.....	38
Figura 16. Micrografías obtenidas a partir de AFM para las muestras blanco de ZnO. Micrografías grandes corresponden a una escala de 5x5 μm^2 , y el inserto de 0.5x0.5 μm^2	42
Figura 17. Micrografías de las películas F ₁ , Z ₁ F ₁ , Z ₂ F ₁ y Z ₃ F ₁ obtenidas por AFM. Micrografías grandes corresponden a una escala de 5x5 μm^2 , y el inserto de 1x1 μm^2	43
Figura 18. Gráfica de las mediciones aproximadas de grietas, gusanos y rugosidad de las películas.....	44

Figura 19. Espesores obtenidos para F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 . El inserto corresponde a una sección transversal representativa de la película Z_3F_1 .	45
Figura 20. Patrones de difracción XRD de las muestras de ZnO y α - Fe_2O_3 , en modo haz rasante con $\omega=0.8^\circ$. a) Muestras blanco de ZnO – Z_1 , Z_2 y Z_3 b) Arquitecturas Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 .	46
Figura 21. a) Gráficas de reflectancia y transmitancia de las películas Z_3 , F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 . b) Gráfica de la derivada de transmitancia de las películas.	49
Figura 22. a) Resultados del rendimiento de degradación de las películas Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 . b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra Z_1F_1 .	51
Figura 23. Micrografías de las películas F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 obtenidas por AFM. Micrografías grandes corresponden a una escala de $5 \times 5 \mu m^2$, y el inserto de $1 \times 1 \mu m^2$.	54
Figura 24. Gráfica de las mediciones aproximadas de grietas, gusanos y rugosidad de las películas.	55
Figura 25. Espesores obtenidos para F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 . El inserto corresponde a una sección transversal representativa de la película Z_3F_2 .	56
Figura 26. Patrones de difracción XRD de las muestras de Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 , en modo haz rasante con $\omega=0.8^\circ$.	57
Figura 27. a) Gráficas de reflectancia y transmitancia de las películas Z_3 , F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 . b) Gráfica de la derivada de transmitancia de las películas.	58
Figura 28. a) Resultados del rendimiento de degradación de las películas Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 . b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra Z_1F_2 .	59
Figura 29. Micrografías de las películas F_3 , Z_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 obtenidas por AFM. Micrografías grandes corresponden a una escala de $5 \times 5 \mu m^2$, y el inserto de $1 \times 1 \mu m^2$.	61
Figura 30. Gráfica de las mediciones aproximadas de grietas, gusanos y rugosidad de las películas.	62
Figura 31. Espesores obtenidos para F_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 . El inserto corresponde a una sección transversal representativa de la película Z_3F_3 .	63
Figura 32. Patrones de difracción XRD de las muestras de Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 , en modo haz rasante con $\omega=0.8^\circ$.	64
Figura 33. a) Gráficas de reflectancia y transmitancia de las películas Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 . b) Gráfica de la derivada de transmitancia de las películas.	66
Figura 34. a) Resultados del rendimiento de degradación de las películas Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 . b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra Z_1F_3 .	66
Figura 35. Compilación de las constantes de velocidad aparentes de todas las películas sintetizadas.	69

Figura 36. Prueba de degradación con Z_1F_3 , modificando el pH del índigo carmín.	71
Figura 37. Prueba de degradación con Z_1F_3 , modificando la concentración inicial del índigo carmín.....	73
Figura 38. a) Acomodo de las películas alrededor del soporte de la lámpara. b) Prueba de degradación modificando la colocación de Z_1F_3	74
Figura 39. Reutilización de Z_1F_3 con modificación de la colocación de la lámpara.	75
Figura 40. Resultados del rendimiento de degradación de Rodamina B con Z_1F_3	76
Figura 41. Gráfica de k_{app} de las arquitecturas Z_1F_3 bajo diferentes condiciones de experimentación.	77
Figura 42. a) Resultados del rendimiento de degradación de la arquitectura F_3Z_1 . b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra F_3Z_1	79
Figura 43. Funcionamiento de AFM. Obtenido de García y Cruz ⁸⁹	84
Figura 44. Medición del ancho de nanogusanos en micrografía AFM.	85
Figura 45. Mecanismo de la Ley de Bragg en la incidencia de rayos x. Obtenido de hiperphysics.phy.....	86
Figura 46. Mecanismo general de GIXRD. Obtenido de McCandless, B ⁹¹	87
Figura 47. Interacciones de la luz con la materia. Obtenido Servin, H ⁹³	90
Figura 48. Monitoreo de la temperatura en el reactor. a) Sin utilizar recursos para enfriar agua exterior. b) Enfriando agua exterior con hielo.	91
Figura 49. Monitoreo de la temperatura del reactor utilizando un chiller de enfriamiento para el agua.	92
Figura 50. Curva de calibración en el espectrofotómetro UV-Vis a) Índigo Carmín. b) Rodamina B.....	93
Figura 51. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Obtenido de Zhou etal ⁹⁵	94
Figura 52. Gráfica de efectos principales para k_{app} . De cada capa, y su interacción	98

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de reactores fotocatalíticos para pruebas a nivel laboratorio.....	12
Tabla 2. Óxidos metálicos utilizados como fotocatalizadores en forma de película delgada y sus eficiencias de degradación.....	16
Tabla 3. Diferentes métodos de depósito para la hematita nanoestructurada.....	18
Tabla 4. Valores para el depósito por ALD correspondientes a cada ciclo ⁶³	30
Tabla 5. Detalles de la solución de reacción para el depósito por baño químico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ⁴⁸	32
Tabla 6. Diferentes películas obtenidas a partir de ALD y DBQ para ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente.	34
Tabla 7. Tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos a partir de XRD para Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1	47
Tabla 8. Datos de degradación de Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1	53
Tabla 9. Tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos a partir de XRD para F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2	57
Tabla 10. Datos de degradación para F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2	60
Tabla 11. Tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos a partir de XRD para F_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3	65
Tabla 12. Datos de degradación para F_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3	68
Tabla 13. Datos necesarios para el cálculo de perfil de penetración en GIXRD para Fe_2O_3 . ..	88
Tabla 14. Resultados de los perfiles de penetración con diferentes ángulos de incidencia.	88
Tabla 15. Análisis de varianza para las fuentes de variabilidad en las arquitecturas puestas a prueba.....	97

RESUMEN

EVALUACIÓN DE $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ COMO RECUBRIMIENTO FOTOCATALÍTICO PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ORGÁNICOS EN EL AGUA

Por Ana Luisa Martínez García

Actualmente es preciso tener al alcance procesos eficaces para el tratamiento de aguas residuales, debido a que la contaminación del vital líquido ha ido gradualmente en aumento, así como la cantidad de contaminantes persistentes presentes en ella. Es por ello que en este proyecto se empleó la fotocatalisis heterogénea como una opción viable para degradar contaminantes orgánicos persistentes, pero fuera de su procedimiento común (uso de nanopartículas como fotocatalizador). Aquí se realizó utilizando como fotocatalizadores recubrimientos conformados por una capa ultradelgada de óxido de zinc (con una alta cantidad de portadores de carga) y una capa delgada de óxido de hierro en fase hematita (con morfología nanoestructurada) a lo que se le llamó “arquitecturas”. Las películas propuestas se sintetizaron por medio de depósito por capa atómica y depósito por baño químico, respectivamente; se estudiaron diferentes espesores: 5, 10 y 15 nm de la capa de óxido de zinc, y 100, 200 y 250 nm de la capa de óxido de hierro, y se evaluó el desempeño fotocatalítico en cada arquitectura para determinar el potencial de aplicación de este material en tratamiento de aguas. El estudio de las propiedades de las arquitecturas desarrolladas se llevó a cabo por microscopía de fuerza atómica para la morfología, difracción de rayos x para la microestructura, reflectancia y transmitancia para las propiedades ópticas y microscopía electrónica de barrido en sección transversal para el espesor. Además, la prueba de desempeño se realizó a nivel laboratorio en un reactor tipo batch, con el contaminante orgánico modelo índigo carmín. A través del estudio y correlación de resultados, fue posible determinar que el uso de una capa-sustrato de ZnO tiene un impacto sobresaliente, principalmente, en la morfología del óxido de hierro, manteniendo la nanoestructura, pero provocando variaciones importantes en la proporción de las porosidades que presenta, lo que generó comportamientos interesantes en la actividad fotocatalítica. El mejor desempeño alcanzado, se obtuvo para la arquitectura con 5 nm de óxido de zinc con 250 nm de óxido de hierro, lográndose una degradación del 21% del índigo carmín en tiempos prolongados de muestreo (24 h). Partiendo de esta arquitectura y ajustándose algunas condiciones experimentales, se alcanzaron rendimientos de hasta el 63% con el uso de los mismos materiales. Con este resultado se reflejó la importancia que tiene un estudio profundo de las propiedades de materiales fotocatalizadores, pero en conjunto con un análisis detallado de las condiciones a las que se debe llevar el proceso fotocatalítico donde el material se utilice, lo que traerá resultados más certeros de la capacidad fotocatalítica de un material.

Palabras Clave: Fotocatálisis, Recubrimientos, Materiales Nanoestructurados.

ABSTRACT

EVALUATION OF Fe₂O₃/ZnO AS A PHOTOCATALYTIC THIN FILM FOR THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN WATER

By Ana Luisa Martínez García

Nowadays, it is necessary to achieve effective processes for the treatment of wastewater, because the pollution of the vital liquid has been gradually increasing, as well as the amount of persistent contaminants present in it. That is why in this project heterogeneous photocatalysis was used as a viable option to degrade persistent organic pollutants, but outside of its common procedure (use of nanoparticles as photocatalyst). Here we used as photocatalysts coatings made up of an ultrathin layer of zinc oxide (with a high number of charge carriers) and a thin layer of iron oxide in the hematite phase (with nanostructured morphology) which was called "architectures". The proposed films were synthesized by means of atomic layer deposition and chemical bath deposition, respectively; different thicknesses were studied: 5, 10 and 15 nm of the zinc oxide layer, and 100, 200 and 250 nm of the iron oxide layer, and the photocatalytic performance was evaluated in each architecture to determine the potential application of this material in water treatment. The study of the properties of the developed architectures was carried out by atomic force microscopy for morphology, x-ray diffraction for microstructure, reflectance and transmittance for optical properties, and scanning electron microscopy in cross-section for thickness. In addition, the performance test was carried out at the laboratory level in a batch type reactor, with the organic contaminant model indigo carmine. Through the study and correlation of results, it was possible to determine that the use of a ZnO substrate-layer has an outstanding impact, mainly, on the morphology of the iron oxide, maintaining the nanostructure, but causing important variations in the proportion of the porosities that it presents, which generated interesting behaviors in the photocatalytic activity. The best performance achieved was obtained for the architecture with 5 nm of zinc oxide with 250 nm of iron oxide, achieving a degradation of 21% of the indigo carmine in prolonged sampling times (24 h). Starting from this architecture and adjusting some experimental conditions, yields of up to 63% were achieved with the use of the same materials. With this result, the importance of an in-depth study of the properties of photocatalytic materials was reflected, but in conjunction with a detailed analysis of the conditions to which the photocatalytic process should be carried out where the material is used, which will bring more accurate results of the photocatalytic capacity of a material.

Keywords: Photocatalysis, Coatings, Nanostructured Materials.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el acceso al agua potable de calidad es un derecho conferido a todos los seres humanos para el pleno disfrute de la vida según la Organización de las Naciones Unidas¹. Por lo tanto, se considera de suma importancia el aseguramiento de su disponibilidad, su adecuada limpieza (que se encuentre libre de cualquier microorganismo, sustancias químicas y peligro radiológico que constituyan una amenaza para la salud humana) y su aprovechamiento.

Es conocido que la contaminación del agua se origina mediante el arrastre o la descarga de distintos contaminantes procedentes de actividades domésticas o industriales; siendo esta última la que tiene mayores aportaciones no controladas de efluentes diversos en canales, ríos, lagos y mares². En México, la contaminación del vital líquido es muy considerable, por ejemplo, en 2015, de los 14,000 millones de m³ de aguas residuales producidas solo se trató el 43.1%³ y en el 2019 el 42.6%, la cantidad restante fue dirigida hacia mares, ríos, lagos e incluso al riego agrícola⁴. Se sabe que los principales contaminantes del agua residual no tratada son compuestos nitrogenados (como el amoníaco, nitritos o nitratos), derivados del fósforo (como el adenosintrifosfato, que es sumamente utilizado en detergentes), compuestos orgánicos, bacterias coliformes fecales y materia orgánica, solo por mencionar algunos⁵. La mayoría de estos contaminantes pueden ser removidos o degradados mediante los procesos comunes empleados en las plantas de tratamiento de aguas, por ejemplo: técnicas de filtrado o tamizado que se encargan de eliminar las sustancias de mayor tamaño y de distintas densidades; o el uso de microorganismos capaces de reducir la materia orgánica biodegradable, patógenos y parásitos⁶. No obstante, algunos contaminantes orgánicos persistentes no se pueden eliminar mediante estos procesos.

El tema de los contaminantes orgánicos se considera una problemática ambiental de bastante impacto, un claro ejemplo se presenta con los colorantes orgánicos que

son muy utilizados por distintas industrias tales como la del plástico, la de pinturas, la alimenticia, pero sobre todo, se ha reportado el uso de grandes cantidades de estas sustancias en la industria textil. Su uso va desde 700,000 toneladas anuales en México para el proceso de teñido, de las cuales un 50% termina en las aguas descargadas debido a su pobre fijación en las telas⁷. Los colorantes orgánicos representan un reto en los procesos de tratamiento de aguas, ya que están conformados por moléculas complejas con enlaces muy estables del tipo azo (N=N), carbonilo (C=O), metilo (CH₃), ácidos carboxílicos (COOH) o grupos amino (NHR)^{8,9}, además, son moléculas altamente resistentes a la acción de sustancias químicas⁸. Por ello, se deben implementar procesos de tratamiento específicos entre los que destacan los procesos avanzados de oxidación (PAO's) que se basan en la acción de especies altamente reactivas (especialmente los radicales hidroxilos, •OH) que conducen a la oxidación completa de los contaminantes o a su degradación a un punto de mínima toxicidad^{1,10}. Dentro de los PAO's se encuentran el proceso Fenton, la ozonización, la oxidación electroquímica, la catálisis, entre otros, y cuando algunos de estos se acompañan de luz (idealmente solar) se vuelven opciones sustentables (fotooxidación, fotoFenton y fotocatalisis).

En el marco del avance tecnológico en conjunto con la preocupación dirigida a la descontaminación del agua, se ha buscado trabajar con el proceso de fotocatalisis heterogénea que implica el aprovechamiento de radiación UV, visible o infrarroja a partir de materiales sólidos fotoactivos (semiconductores) también llamados fotocatalizadores. En ellos se lleva a cabo la foto-generación de pares electrón-hueco (e⁻/h⁺) y con ello proceden las reacciones de reducción y oxidación (REDOX), respectivamente, que forman las especies altamente reactivas que conducen a la degradación de los contaminantes¹⁰. Para asegurar la eficiencia de este proceso, es importante buscar un material fotoactivo apropiado, por ejemplo, si se requiere que el proceso ocurra bajo luz visible, es primordial que la banda de energía prohibida (bandgap o E_g) del semiconductor se encuentre entre 1.77 y 3.1 eV; además, es preferible que cuente con propiedades eléctricas adecuadas que minimicen la recombinación entre los pares e⁻/h⁺. También se debe considerar una alta abundancia de los componentes elementales de los materiales¹¹ y que sus

metodologías de síntesis resulten amigables con el ambiente. De manera general, son diversos los fotocatalizadores que se han estudiado y entre ellos destacan los materiales óxidos-nanoestructurados. Existen muchos estudios enfocados en nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2), material que hasta el momento es el que mejor desempeño ha presentado. Sin embargo, su fotoactividad, dada solamente bajo radiación UV, ha provocado que se generen investigaciones sobre el mismo material pero modificándolo estructuralmente (por ejemplo, el TiO_2 hidrogenado, B-TiO_2 ¹²), o bien sobre otros materiales que no cuenten con esta limitante, entre los que se encuentran el óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de tungsteno (WO_3), óxido de hierro en su fase cristalina de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, fase más estable a temperatura ambiente)^{13,14}, entre otros. Este último tiene la ventaja de ser de componentes abundantes, estable químicamente, y con buena compatibilidad ambiental, además de que tiene una banda de energía prohibida (E_g) adecuada para absorción de luz visible (~ 2.2 eV), y se puede utilizar ya sea en forma de nanopolvo o recubrimiento. Si bien es conocido que el uso de nanopolvos semiconductores es lo que ha reportado mayores eficiencias (debido a su mayor área de superficie), tienen una limitante por su alta tendencia a la aglomeración, lo que reduce la capacidad de reutilización, además de la dificultad de removerlo una vez finalizado el proceso^{15,16}. Una presentación alternativa del material es inmovilizado sobre un sustrato, es decir, en forma de recubrimiento¹⁷.

El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cumple con varios de los requisitos para ser un buen fotocatalizador, no obstante, su rendimiento se encuentra comprometido, principalmente, por la alta tasa de recombinación de sus portadores de carga^{18,19} (electrones, ya que es un semiconductor tipo-n) y su alta resistividad eléctrica^{18,20}, esto significa que son pocos los portadores de carga que estarán disponibles para llevar a cabo las reacciones REDOX necesarias para que la fotocátalisis sea eficiente. Una de las formas para contrarrestar estas deficiencias es el acoplamiento de este material con otro semiconductor formando un tipo de heterounión o arquitectura. Por su parte, el óxido de zinc (ZnO), es un semiconductor con E_g de ~ 3.4 eV, con alta estabilidad química, no es tóxico, es ecológico y gracias a sus propiedades ópticas, puede ser utilizado como un óxido conductor transparente²¹. En este proyecto se trabajó en la

formación de arquitecturas entre los recubrimientos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO del tipo: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{vidrio}$, haciendo uso de una capa ultradelgada de ZnO como sustrato. Así, se aprovecha la abundancia de los materiales utilizados, además de sus propiedades particulares (morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas) que se pretende contribuyan a un buen funcionamiento fotocatalítico.

Las propiedades de las arquitecturas fueron estudiadas por difracción de rayos-x (XRD-por sus siglas en inglés), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) en sección transversal, y mediciones de reflectancia y transmitancia (R&T). Además se realizó el seguimiento de su rendimiento fotocatalítico en un reactor tipo batch funcional para pruebas a nivel laboratorio²², manteniendo variables bajo control entre pruebas, como son el tipo de luz incidente (lámpara de xenón), la temperatura y agitación, el volumen y concentración inicial de la solución a tratar, en este caso utilizando como contaminante modelo al colorante de tipo orgánico, índigo carmín.

Con base en la información anterior, se ha generado la siguiente hipótesis a demostrar en el presente trabajo:

“A partir de la variación de la relación de espesores entre las películas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO en la arquitectura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{vidrio}$, será posible aumentar la disponibilidad de electrones libres en el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ conservando su nanoestructura, lo que se reflejará en un mayor desempeño fotocatalítico en la degradación del contaminante modelo índigo carmín bajo la acción de luz visible”.

Para comprobar la hipótesis planteada, se definió el siguiente objetivo general:

“Evaluar la eficiencia fotocatalítica de películas con la arquitectura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{vidrio}$ en la degradación de colorantes orgánicos presentes en el agua.”

Y con el fin de alcanzar el objetivo general, se han propuesto los siguientes objetivos específicos:

1. Preparar películas con arquitecturas del tipo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}/\text{vidrio}$ con diferente relación de espesores entre el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y el ZnO depositándolos por DBQ y ALD, respectivamente.
2. Caracterizar y analizar la microestructura de las arquitecturas desarrolladas.
3. Realizar mediciones de reflectancia y transmitancia, y curvas corriente/voltaje.
4. Estudiar el efecto de la variación de la relación de espesores en las propiedades del material.
5. Instalar el reactor fotocatalítico tipo batch a nivel laboratorio y establecer los protocolos de medición.
6. Realizar las pruebas de desempeño de los recubrimientos y correlacionar resultados con las propiedades resultantes.
7. Analizar la estabilidad de los recubrimientos que resulten con mejor desempeño al someterlos a varios ciclos de trabajo.

El presente trabajo de tesis comprende 5 capítulos. En el capítulo 2, se muestra el estudio de los antecedentes respecto a la investigación propuesta, enfocándose tanto al proceso de fotocatalisis como a los materiales utilizados para los recubrimientos, describiendo algunos conceptos clave en la realización del presente trabajo. Posteriormente, en el capítulo 3 se definen los parámetros de prueba en cada uno de los depósitos de los recubrimientos, las caracterizaciones y la prueba

de desempeño llevados a cabo, para que, con esto, se puedan abordar directamente los resultados obtenidos con cada combinación de espesores de los recubrimientos estudiados. Así mismo, en el capítulo 4 se definen tres secciones con capas comunes del espesor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con el fin de comparar el efecto que se tiene de la capa de semiconductor complementario (denominada aquí como capa-sustrato) de ZnO. Luego de elegir la arquitectura con mejores rendimientos, se presentan algunos experimentos realizados variando parámetros de prueba en el proceso fotocatalítico, y con esto, llegar a las conclusiones generales del trabajo, que se muestran en el capítulo 5, y presentar varios puntos de oportunidad respecto a la continuidad de la exploración en el proyecto.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. Fotocatálisis

La fotocatálisis es un tipo de proceso avanzado de oxidación que se basa en la generación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) para el rompimiento de moléculas estables, que no se degradan por métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales. Cabe destacar que los procesos fotoactivos son los que tienen un mayor interés actual, por su posibilidad de aprovechar la radiación solar para producir los $\bullet\text{OH}$. Los procesos fotocatalíticos pueden ser de tipo homogéneo o heterogéneo, la diferencia entre ellos radica en el estado de agregación en que se encuentran el fotocatalizador y el reactivo a degradar, en la primera, ambos se encuentran en la misma fase, es decir, en solución, y en la segunda, el fotocatalizador se encuentra en estado sólido, mientras el reactivo, por lo general, es una solución acuosa, y precisamente esto es lo que le da una ventaja, debido a que, en principio, el fotocatalizador se puede recolectar y volver a utilizar.

En específico, la fotocatálisis heterogénea se define como la reacción química inducida por la absorción de fotones por un sólido fotoactivo o fotocatalizador (un semiconductor). Para que se lleve a cabo la generación de los radicales necesarios en las reacciones REDOX, se requiere de la fotogeneración de e^- y h^+ , que es posible cuando el fotocatalizador se expone a la luz con energía igual o mayor que su E_g . Como se muestra en la Figura 1, los electrones de la banda de valencia (BV) son promovidos a la banda de conducción (BC), así, se producen los pares e^-/h^+ (por cada e^- que se mueva a la BC queda un h^+ en la BV), cuando los e^- fotogenerados no se utilizan, entonces regresan a la BV, lo que se conoce como recombinación, y puede ser considerado como pérdida en la eficiencia en la degradación de contaminantes, esto ocurre debido, ya sea al tiempo de vida de los e^- o a su longitud de difusión²³.

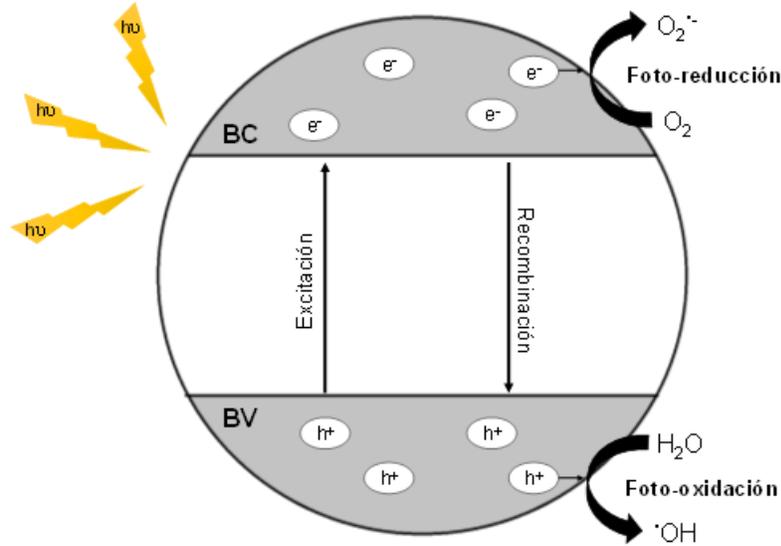
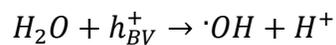
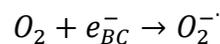
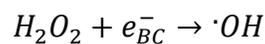
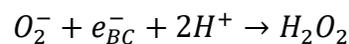


Figura 1. Proceso fotocatalítico. Elaboración propia, adaptado de Hadnadjev-Kostic et al¹³.

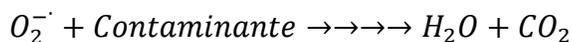
Si no ocurre la recombinación, los pares e^-/h^+ fotogenerados viajan a la superficie del material, donde pueden reaccionar con los compuestos adsorbidos donde se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones hasta la generación de especies reactivas de oxígeno, entre ellas, los $\cdot OH$, considerando que se tiene una solución acuosa y presencia de oxígeno:



A su vez, puede existir la generación de $\cdot OH$ por una ruta más larga, a través de la presencia de O_2 y e^- , como se muestra a continuación:



Estas especies reactivas de oxígeno, pueden reaccionar con compuestos orgánicos produciendo subproductos intermedios que, bajo una exposición prolongada a la radiación de cierta energía, podrían mineralizarse en dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) e iones inorgánicos como se muestra a continuación:



En concreto, la generación de $\cdot OH$ tiene importancia debido a que es una de las especies de radicales oxidantes más poderosas. Las propiedades más importantes del $\cdot OH$ directamente relacionadas con su reactividad química son el potencial de reducción (dependiente del pH: 2.7 V y 1.8 V en medios ácidos y alcalinos, respectivamente), constante de disociación ácida ($pK_a \sim 11.9$) y el coeficiente de difusión ($2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). En sus reacciones con compuestos orgánicos, el $\cdot OH$ se comporta como un electrófilo, atacando los sitios ricos en e^- de las moléculas, mientras que su base conjugada $\cdot O^-$ es un nucleófilo, que ataca sitios con ausencia de e^- ^{24,25}.

Además de esto, en las reacciones heterogéneas están involucrados fenómenos que pueden ser tan o más importantes, en el proceso de transformación de reactivos a productos, que la reacción en sí, los cuales incluyen procesos de difusión de reactivos y productos a través de los poros o los sitios activos y procesos de adsorción y desorción superficiales, como se muestra en la Figura 2, donde los números en el círculo rojo muestran la secuencia del proceso^{26,27}.

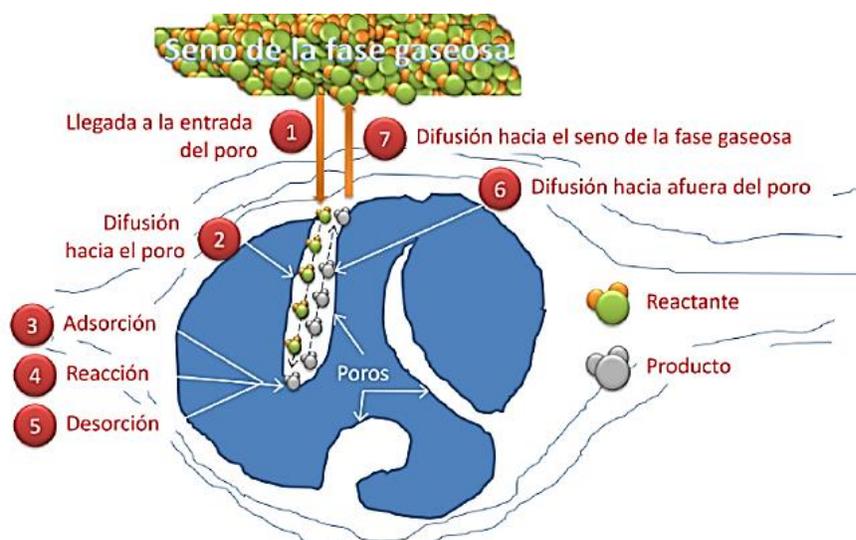


Figura 2. Fenómenos en el proceso de conversión de reactantes a productos en catálisis, obtenido de Zanella²⁷.

En el área de materiales, el proceso de fotocatalisis se encuentra en investigación desde el punto de vista de diseño o mejora de óxidos semiconductores que sean capaces de llevar este proceso con alto desempeño (siguiendo al material modelo, el TiO_2). El uso de nanopartículas ha demostrado el mayor éxito en eficiencias de degradación de contaminantes debido a la alta área superficial con la que cuentan, pero la dificultad de remover este material post-tratamiento de aguas residuales le confiere una limitante considerable sobre todo a nivel industrial. Por ello se estudian alternativas, dentro de las cuales se encuentran el soportar o inmovilizar al material fotocatalizador en sustratos. En este sentido, se busca que el inmovilizar el fotocatalizador sea tan práctico y fácil de utilizar que contrarreste la pérdida de eficiencia por la disminución del área superficial, que a su vez se intenta optimizar por medio de superficies nanoestructuradas.

2.1.1. Factores que afectan el rendimiento fotocatalítico

Los factores que se listan a continuación influyen en la eficiencia del proceso fotocatalítico, enfocándose en uso de recubrimientos.

a) Características del fotocatalizador

Con cualquier fotocatalizador se espera que se tenga una alta área superficial, que sea mucho mayor que el material en bulto, con sitios activos que sean capaces de conferirle la posibilidad de interactuar con el contaminante y realizar su función de una manera sobresaliente, por ejemplo, en Alsaka et al. se comenta que para el aprovechamiento de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se utilizan nanoestructuras mesoporosas, con un área superficial de $141 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y volumen de poros de $0.16 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$ ²⁰. Además, para que se pueda considerar un material sustentable es indispensable que se active con luz visible (1.77-3.1 eV), o en su defecto, que cuente con un porcentaje aceptable de aprovechamiento de luz solar (p. ej. el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aprovecha el 40% de la energía de la luz solar, con intervalos de 560 a 620 nm²⁸), y que tenga los potenciales de banda plana adecuados para lograr la oxidación y/o reducción del contaminante, donde, por ejemplo, los h^+ producen el $\bullet\text{OH}$, mediante su reacción con el agua y luego estos oxidan al contaminante. Otros aspectos a considerar cuando se evalúa la eficiencia

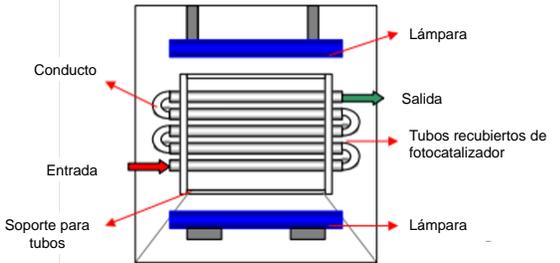
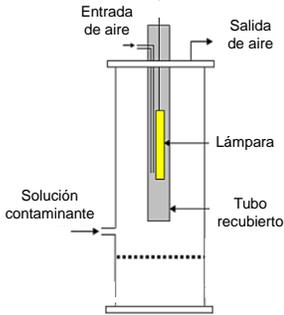
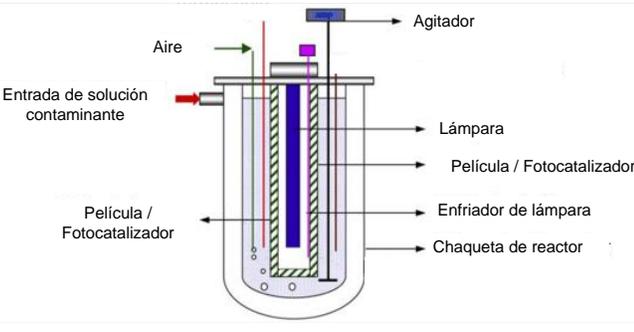
de degradación es que el fotocatalizador se coloque dentro del reactor fotocatalítico, de tal manera que se asegure la llegada de la radiación electromagnética hacia él y además, conviene que tengan una buena adsorción de las moléculas del contaminante; aunque en recubrimientos, el parámetro más importante a determinar es el espesor óptimo de la capa de catalizador nanoestructurado, esto para que, por una parte se tenga absorción óptica suficiente, obtenida a partir del coeficiente de absorción, y, por otra parte, que se evite la recombinación de los pares e^-/h^+ fotogenerados considerando el factor longitud de difusión, este debe ser un aspecto distintivo del material optimizado como fotocatalizador respecto al material en bulto^{29,30}.

b) Diseño del reactor

Existen factores relacionados con el diseño del reactor a utilizar en pruebas de laboratorio, que son determinantes para el proceso fotocatalítico. Se debe tener una apropiada fuente de fotones, como lámpara de luz UV o visible, una geometría y configuración del reactor que permitan la eficiente interacción de los fotones con el material fotoactivo, así como una distribución uniforme de la luz en todo el espacio del reactor y considerar mantener la solución contaminante a una temperatura lo más cercana posible a la temperatura ambiente para evitar vaporización de contaminantes^{22,31}.

A su vez, la configuración general del reactor debe tomar en cuenta la posible reutilización del material fotoactivo (es decir, no propiciar que el material se dañe en el proceso, se raye o se desprenda). Por último, si se inyecta oxígeno o aire en el interior del reactor, considerar que se debe dispersar muy bien para permitir una transferencia de masa eficiente. En la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de los reactores más utilizados para este tipo de pruebas, incluyendo sus características generales³².

Tabla 1. Ejemplos de reactores fotocatalíticos para pruebas a nivel laboratorio³².

Tipo de reactor	Características generales	Esquema
Tubular	Uso en modo de flujo continuo, debe tener un tanque reservorio; puede posicionarse más de una lámpara a una distancia específica de los tubos.	
Anular	Geometría cilíndrica equipados con una lámpara interna en el centro, formando un espacio anular entre la fuente lumínica y la solución líquida.	
Tipo Batch	Es un sistema cerrado, la agitación se le confiere en el interior, puede posicionarse la lámpara en el interior o exterior, el fotocatalizador puede estar muy cerca de la lámpara.	

c) Tipo de luz

La radiación electromagnética es la fuente de energía para activar al fotocatalizador y con ello dar inicio al proceso de fotocatalisis. Por ello, es importante conocer el dato de la energía de activación del material; si se tiene un material con un E_g por ejemplo de 2.1 eV, la longitud de onda adecuada para activarlo es entonces ≤ 590 nm. Por otro lado, para entender la importancia de tener fotocatalizadores de una E_g corta, se presentan ciertas consideraciones respecto al espectro solar. Como se puede observar en la Figura 3, el sol emite fotones desde el UV (comenzando en $\lambda \approx 250$ nm) hasta la región del infrarrojo cercano (hasta $\lambda \approx 2500$ nm) del espectro electromagnético.

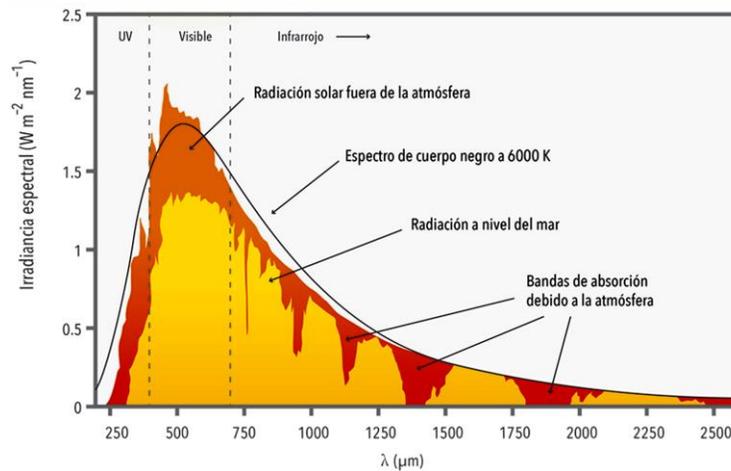


Figura 3. Espectro de la luz solar. Obtenido de bitacora.arquitectura.unam.mx

Sin embargo, la radiación que llega a la superficie de la tierra generalmente contiene muy poca luz con $\lambda < 290 \text{ nm}$, y por el contrario, la región del espectro con mayor intensidad es la región visible. Es por ello que fotocatalizadores con brechas de energía superiores a 3.2 eV no son buenos aprovechando la radiación solar, y solamente los fotocatalizadores que tengan brechas de energía entre 1.7 y 3.1 eV son capaces de activarse aprovechándola, y si aunado a esto, se encuentra maximizado con otro semiconductor que tenga potenciales de BC y BV adecuados para llevar a cabo las reacciones REDOX, entonces tendremos un material con las ventajas necesarias para ser un buen competidor en eficiencias fotocatalíticas.

d) *Potencial de Hidrógeno (pH) de la solución*

El pH tiene efecto en las propiedades superficiales del catalizador y la naturaleza del contaminante, y ello se manifiesta en alteraciones a la velocidad de degradación y en el cambio de la cantidad de contaminante adsorbida en la superficie del catalizador. Por ejemplo, se logra mejor degradación de los compuestos aniónicos bajo condiciones ácidas, específicamente, en valores de pH que se encuentren cercanos y por debajo del punto isoeléctrico del catalizador pH_{PZC} . El PZC es el punto de carga cero, y se refiere al pH en el que la carga neta de la superficie total del fotocatalizador es igual a cero^{32,33}:

- Cuando el pH de la solución es igual al PZC del fotocatalizador, la interacción entre las partículas de catalizador y los contaminantes del agua es mínima.
- Cuando el pH de la solución es menor al PZC del fotocatalizador, la superficie del adsorbente está positivamente cargada, por lo tanto, atrae aniones.
- Cuando el pH de la solución es mayor al PZC del fotocatalizador, la superficie está cargada negativamente atrayendo cationes y repeliendo aniones.

e) Flujo de oxígeno

Las moléculas oxidantes son fundamentales en la fotocatalisis, ya que actúan como trampa de electrones y puede formar radicales superóxido ($\bullet\text{O}^{2-}$). El uso de oxígeno presenta la ventaja de no competir con el contaminante en el proceso de adsorción sobre la superficie del catalizador. Como se observó en las reacciones de generación de $\bullet\text{OH}$, al comportarse como aceptor de e^- , el oxígeno disminuye el proceso de recombinación de los pares e^-/h^+ , además después de formar radicales superóxido, se puede promover también la formación de radicales hidroxilo, con el suficiente flujo de oxígeno en la solución³⁴.

f) Temperatura

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema, aún en experimentos llevados a cabo utilizando radiación solar. Este comportamiento es típico de reacciones iniciadas fotoquímicamente. Esto se debe a que la energía de activación térmica ($kT = 0.026$ eV), es muy baja comparada con la energía de activación de los fotocatalizadores (de 2 a 3.5 eV, según el material fotoactivo) por lo que su contribución al proceso de generación del par e^-/h^+ , es muy poca. Como consecuencia de esto, no es necesario suministrar calor al sistema reactivo, característica que hace atractivos a los procesos fotocatalíticos para su utilización en el tratamiento de aguas contaminadas. Sin embargo, los cambios de temperatura pueden afectar la

composición del medio de reacción mediante transformaciones térmicas de las especies químicas presentes. Aunque no juega un papel fundamental, se debe tener en cuenta esta variable en la etapa de adsorción y desorción de los contaminantes. Algunos estudios reportan que, a temperaturas muy elevadas o muy bajas, los materiales fotocatalíticos pueden disminuir su actividad^{25,33}.

2.1.2. Óxidos metálicos utilizados como fotocatalizadores

Los óxidos metálicos semiconductores son ampliamente utilizados como fotocatalizadores, principalmente, porque son termodinámicamente más estables frente a la oxidación, sus portadores de carga son altamente promotores de las reacciones necesarias para formar radicales hidroxilo, se activan frente a radiación electromagnética UV, visible o IR, además de que los iones metálicos del semiconductor también pueden participar en las reacciones directas y radicalarias¹⁶. Entre los que han sido más estudiados se encuentran: el dióxido de titanio (TiO_2), óxido de zinc (ZnO), óxido de hierro (Fe_2O_3) y óxido de bismuto (Bi_2O_3). El TiO_2 es el fotocatalizador que ha presentado la mejor eficiencia de degradación de contaminantes orgánicos, sin embargo, cuenta con la limitante de que su E_g se encuentra en la región UV del espectro electromagnético (EM)¹³. De esta manera, se tiene un área de oportunidad para explorar otros óxidos semiconductores con la propiedad de absorber luz en el rango visible. En este sentido, muchas investigaciones recientes se han enfocado en el desarrollo y aplicación de otros óxidos semiconductores e incluso sus combinaciones, buscando que tengan la capacidad de la generación de radicales necesarios para llevar a cabo las reacciones REDOX aprovechando la luz visible.

Una recopilación de algunos trabajos relacionados con estos aspectos se muestra en la Tabla 2, donde se colocan reportes enfocados en películas delgadas (en algunos casos nanoestructuradas), además se desglosa el tipo de material, algunos detalles de su síntesis, el contaminante de estudio y la eficiencia de degradación obtenida en cada uno con algunas generalidades.

Tabla 2. Óxidos metálicos utilizados como fotocatalizadores en forma de película delgada y sus eficiencias de degradación.

Película delgada				Contaminante de estudio					Notas generales	Ref.
Nombre	Método de depósito	Sustrato	Espesor	Nombre	Concentración inicial	Tipo de radiación	Tiempo de irradiación	Eficiencia de degradación		
Fe ₂ O ₃ /ZnO	Rocío pirolítico	FTO	1.62 a 2.28 μm	Naranja de metilo	1 mM	Solar	80 min	98%	Se aplicó polarización (bias) de 1.6 V (solo 18% de eficiencia sin aplicar polarización). Morfología tipo gránulos irregulares.	37
α-Fe ₂ O ₃	MOD	Vidrio	-	Fenol	100 ppm	Visible	120 min	15%	35% degradación con polvo del mismo compuesto. Morfología tipo micro gránulos con apariencia porosa.	38
Oxido de grafeno/ZnO	CBD	Vidrio	-	Azul de metileno	3 M	UV	450 min	90%	Sólo con ZnO, se degrada 75%. Para la eficiencia de 90% las películas se trataron previamente en luz UV, irradiándolas por 1 hora antes de la fotocatalisis. Morfología tipo nanorods.	39
β-Bi ₂ O ₃	Rocío pirolítico	Vidrio Corning y Sílice	200 nm	Índigo Carmín	5 mg/L	Luz blanca	120 min	25% Vidrio; ~98% Sílica	Agitación a 600 rpm, alícuotas 3 mL, se regresan al reactor. 45 min en oscuridad. Morfología de láminas superpuestas.	40
β-Bi ₂ O ₃	Rocío pirolítico	Vidrio Corning	200 nm	Naranja de metilo	10 ⁻⁶ M	Luz blanca	180 min	60%	80% de degradación con luz UV, y 98% con luz solar. Morfología tipo nanoplacas.	41
δ-Bi ₂ O ₃	Magnetron sputtering	Vidrio Corning	450 nm	Naranja de metilo	0.5x10 ⁻⁵ M	Luz blanca, UV y solar	180 min	98%	Rugosidad de 1.5 μm. Morfología tipo granular.	42
α-Fe ₂ O ₃	Rocío pirolítico	FTO	450 nm	Rodamina B	-	Solar	160 min	98%	Se aplicó polarización (bias) de 0.4 V. Morfología granular compacta.	43
Cu ₂ O-WO ₃ cargadas Ag	Sputtering	Vidrio	550 nm	Azul de metileno	-	Visible	550 min	80%	Microestructura de fondo lisa; el Ag se cargó en forma de nanocristales superficiales.	44
Ag/N-TiO ₂	Sputtering	FTO	615 nm	Naranja de metilo	-	Solar	480 min	95%	Solo TiO ₂ alrededor de 20% de eficiencia. El Ag en forma de nanopartículas cargadas en morfología granular compacta.	45
Mo/ZnO	Rocío pirolítico	Vidrio	-	Azul de metileno	1x10 ⁻⁵ M	Lampara tungsteno	75 min	98%	67% de degradación para ZnO sin dopar. Morfología no estudiada.	46

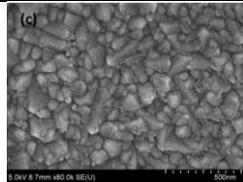
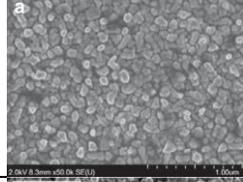
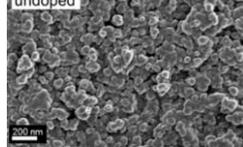
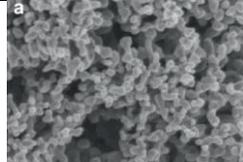
Estos datos servirán como punto de comparación para el presente proyecto. Como se observa en esta Tabla, si bien se han alcanzado eficiencias sobresalientes en la aplicación de estos fotocatalizadores, queda claro que para ello la mayoría de las veces deben estar acompañados de algún factor extra para promover su eficiencia, no solamente la combinación con otro material sino también el uso de un sustrato conductor o la aplicación de un potencial externo (electro fotocátalisis), por mencionar algunos, lo que lleva a que el proceso de fotocátalisis en sí se haga más complicado, tanto la síntesis del material como el proceso mismo y con ello, se reduce de cierta forma la viabilidad del uso de fotocátalisis con recubrimientos para la degradación de contaminantes.

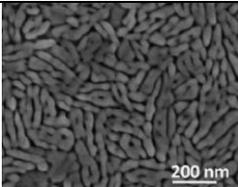
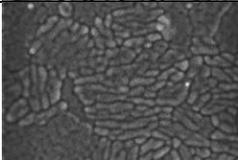
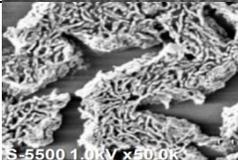
2.2. Características de recubrimientos de óxido de hierro

El óxido de hierro (Fe_2O_3) es un compuesto iónico inorgánico, semiconductor tipo-n. En su fase cristalina de la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, estructura hexagonal) cuenta con un E_g entre 1.9 a 2.2 eV, lo cual lo hace capaz de absorber luz en la región visible, según su coeficiente de absorción, que ronda un valor de $1 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ para películas delgadas ($\sim 100 \text{ nm}$)⁴⁷, además, cuenta con una concentración de portadores de carga importante ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Sin embargo, su actividad fotocatalítica se encuentra limitada por sus propiedades eléctricas deficientes como alta resistividad ($10^7\text{-}10^{10} \text{ }\Omega\text{cm}$) y alta recombinación de portadores de carga (en 10 ps). Estas limitaciones pueden ser superadas por diseños llamados multicapas, heterouniones o estructuras tipo sándwich que se forman combinándolo con otro óxido semiconductor (en este trabajo a estos diseños se les llama arquitecturas). Otro aspecto importante del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es su morfología, pues ya es conocido que para que presente buena eficiencia como fotocatalizador se deben conservar las características nanoestructuradas (tipo nanoworms) del mismo. En la Tabla 3 se muestran algunos trabajos con diferentes métodos de depósito utilizados para la obtención del material, que incluyen detalles morfológicos dentro de sus resultados, resaltando la formación de nanoestructuras como propiedad importante para las

aplicaciones fotocatalíticas ya que proporcionan centros catalíticos activos, es decir, una mayor área superficial, además de que al tener estructuras nanométricas, es posible generar caminos de conducción de los e^- y h^+ fotogenerados, facilitando el transporte de carga de los mismos, y/o su generación muy cercana a la superficie, con ello se permite una interacción eficaz entre el contaminante de estudio y la película, mejorando así el rendimiento del proceso fotocatalítico. Para el presente trabajo, se utiliza depósito por baño químico (DBQ) para obtener el material nanoestructurado que se requiere, basado en el trabajo del grupo de investigación de Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados, DORA-Lab⁴⁸, siendo uno de los métodos de depósito más sencillos por sus temperaturas de trabajo y equipos necesarios para llevar a cabo la formación del recubrimiento además de que puede depositarse en áreas grandes, aunque cuentan con la desventaja de generación de residuos en solución.

Tabla 3. Diferentes métodos de depósito para la hematita nanoestructurada.

Método de depósito	Comentarios	Morfología	Ref.
Electrodepósito	Tratamiento térmico a 600 °C. Nanoestructura de forma hexagonal, con tamaño de partícula de 95 nm.		49
	Tratamiento térmico a 600 °C. Islas con partículas alargadas de ~100 nm.		50
Recubrimiento por inmersión	Tratamiento térmico a 550 °C. Partículas aglomeradas con un tamaño de cristal de 30 a 37 nm.		51
Electrodepósito	Tratamiento térmico a 600 °C. Nanoestructura densamente empaçada con porosidad abierta.		52

<p>Recubrimiento por centrifugación</p>	<p>Tratamiento térmico a 500 °C. Nanoestructura mesoporosa con granos en forma de gusanos.</p>		<p>53</p>
<p>Recubrimiento por inmersión y centrifugación</p>	<p>Tratamiento térmico a 500 °C. Combinación de las dos metodologías de depósito, tamaño de partícula ~35 nm.</p>		<p>54</p>
<p>Depósito por baño químico</p>	<p>Tratamiento térmico a 500°C. Nanoestructura en forma de nanoworms. Tamaño de cristal de 21 a 25 nm.</p>		<p>55</p>

2.2.1. Depósito por Baño Químico

El depósito por baño químico (DBQ) es utilizado para la síntesis de películas delgadas por ventajas como su bajo costo en infraestructura, que puede ser utilizado a presión atmosférica y a temperaturas bajas. Consiste en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en una mezcla de reacción, la cual está formada por soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un agente complejante y una fuente de iones calcogenuro⁵⁶. Los compuestos iónicos, cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres, y debe suceder también la hidrólisis de la fuente de los iones calcogenuro. El agente complejante entonces, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente con apoyo de las condiciones de temperatura, pH y tiempo de reacción. La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada estará determinada por la constante de equilibrio de la reacción y, por lo tanto, resulta en un parámetro importante a conocer para predecir la formación del compuesto de interés. Cuando procede la reacción, los iones calcogenuro que se hidrolizaron reaccionan con los iones metálicos liberados ya sea en la solución formando precipitado del producto, o en la superficie del sustrato (deseable) con lo que se permite la formación de la película deseada⁵⁶⁻⁵⁸.

Para que se logre formar un sólido sobre un sustrato, la principal interacción que determina si las partículas se adhieren entre sí y en qué medida (si no hay una interacción química específica), en la mayoría de los casos, son interacciones de Van Der Waals, para ello se considera que la superficie del sustrato deber estar hidroxilada.

Entonces, al colocar los sustratos en la solución, se va formando el sólido por medio de precipitación controlada, cumpliendo cuatro etapas (Figura 4, donde M^{n+} = iones de metal, A^{m-} = iones de calcogenuro, M = Precipitado del compuesto): *incubación*, los reactivos disociados o acomplejados entran en contacto; *nucleación*, el sustrato es cubierto por una serie de núcleos de precipitado del compuesto estudiado, que servirá como primera capa de película; *crecimiento*, continúa en aumento el espesor de la película; *terminación*, crecimiento lento debido al agotamiento de reactivos⁵⁶.

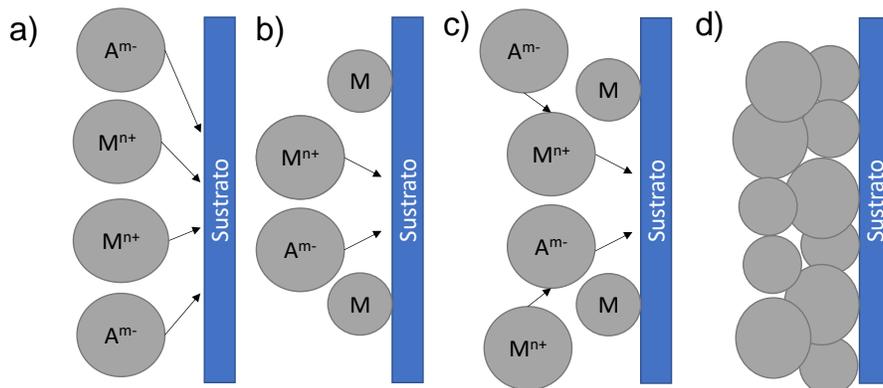


Figura 4. Etapas del crecimiento de un recubrimiento por medio de DBQ. a) Incubación. b) Nucleación. c) Crecimiento. d) Terminación. Elaboración propia, adaptado de Hodes⁵⁶.

Teniendo en cuenta los principios de la formación de la película delgada por medio de DBQ, es imprescindible entonces la elección de un agente metálico, un agente complejante, una fuente de iones calcogenuro y un regulador de pH, en cantidades y concentraciones adecuadas para lograr una precipitación controlada y asegurar el depósito de la película. Para el caso del depósito de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cabe destacar que después del crecimiento de la película, se forman partículas grandes en la superficie del sustrato, esto se observa como una capa polvosa en la superficie, y es un indicio

del depósito exitoso; en el trabajo de Mazón-Montijo⁵⁵ se presentó una propuesta de mecanismo de reacción y crecimiento de este material que es en el que se basa este trabajo, resaltando la importancia de la conservación de parámetros de agitación, temperatura, y concentraciones de reactivos, para alcanzar valores de pH asociados a las especies presentes en las etapas del DBQ.

2.3. Características de recubrimientos de óxido de zinc

El ZnO ha recibido considerable atención en los campos de diodos foto-catalíticos (PC), fotovoltaicos (PV) y de emisión de luz (LED), debido a que tiene una amplia E_g (3.37 eV), alta movilidad de portadores de carga ($> 100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) y facilidad para preparar recubrimientos con nanoestructuras monocristalinas unidimensionales (1D) alineadas⁵⁹. Posee una gran cantidad de estructuras o morfologías, incluidas varillas, alambres, fibras, tubos, esferas, flores, entre otras. Entre sus principales características se encuentran que es transparente en la región visible, es un semiconductor tipo-n debido a la existencia de defectos puntuales como las vacancias de oxígeno (V_O), tiene coeficiente de absorción inferiores a $1 \times 10^3 \text{ m}^{-3}$, en espesores delgados ($\sim 50 \text{ nm}$)⁶⁰, concentración de portadores de carga de alrededor de 10^{17} cm^{-3} y cuando se utilizan dispositivos PV o PC, se ha demostrado que el ZnO es un candidato alternativo prometedor para el TiO_2 , debido a sus similares valores de E_g , aunque con una menor estabilidad química⁶¹. Los métodos de síntesis para el ZnO son variados⁶², según las características finales requeridas para el material; en el presente trabajo se utiliza el depósito por capa atómica para obtener una capa ultradelgada uniforme de material (que funcionará solamente como inyector de e^- , por lo cual cualquier eficiencia de degradación se atribuya a la capa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y con una buena cantidad de portadores de carga ($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), a partir de lo reportado por el grupo DORA-Lab⁶³.

2.3.1. Depósito por capa atómica

El depósito por capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) es un método en fase vapor ideal para depositar películas ultradelgadas (desde unos cuantos Ångström hasta ~20 nm) de una gran variedad de semiconductores, principalmente utilizados en el área de dispositivos optoelectrónicos y en microelectrónica. Dentro de sus ventajas destaca que los depósitos adoptan la geometría nanométrica del sustrato (conformalidad), además de su alto control sobre la composición y el espesor a nivel atómico. Estas características se originan de la naturaleza cíclica y autolimitada de los procesos que constituyen un depósito por ALD⁶⁴.

El proceso ALD consiste en alternar secuencialmente dosis de precursores químicos en estado gaseoso que van a reaccionar con la superficie del sustrato y formarán el material de interés. De manera general, el crecimiento de una película por medio de este método ocurre siguiendo un procedimiento cíclico de cuatro pasos (se toma de ejemplo el depósito de un óxido)⁵⁹: 1) liberación de un precursor metálico, 2) evacuación de las especies no adsorbidas (purga), 3) liberación del precursor oxidante (comúnmente H₂O), y 4) evacuación de las especies no adsorbidas (purga) (Figura 5).

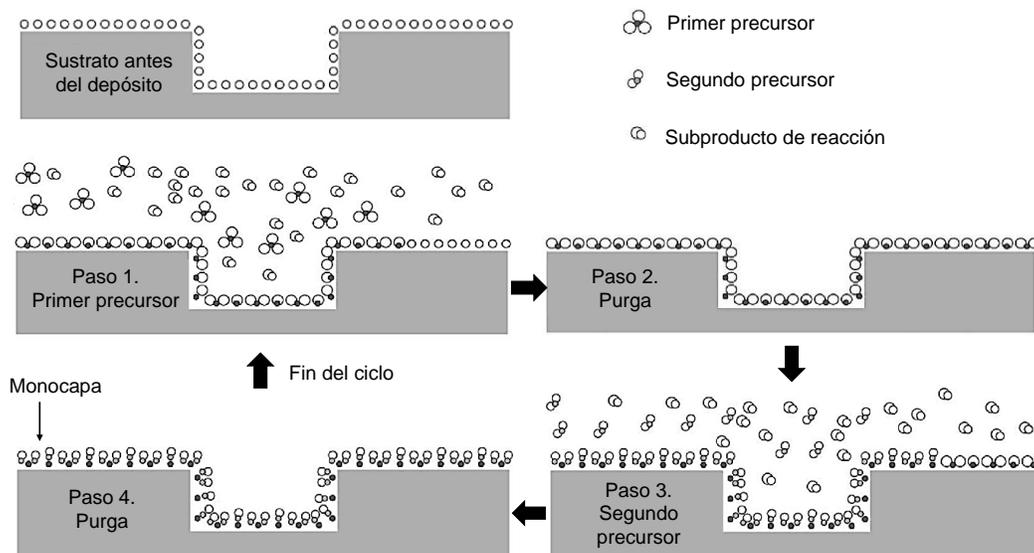


Figura 5. Ciclo de cuatro pasos ALD⁵⁹. Elaboración propia, adaptado de de Sarkijarvi, S⁵⁹.

Al cumplir estos pasos, se tiene un ciclo-ALD con el que se obtiene la primer monocapa atómica del material deseado. Los procesos de ALD se llevan a cabo generalmente a temperaturas moderadas (por debajo de los 350 °C). El rango de temperatura donde el crecimiento del espesor en la superficie es el mismo para cada ciclo, depende de la reacción química que se esté llevando a cabo y es llamado ventana de temperatura o ventana ALD. Para lograr un crecimiento adecuado de la monocapa, se tiene que trabajar en esta ventana específica para cada proceso de ALD, como se observa en la Figura 6: a temperaturas más bajas, los reactivos podrían condensarse en la superficie o las reacciones superficiales pueden no tener suficiente energía térmica para llegar a su finalización, y a temperaturas más altas las especies de la superficie podrían descomponerse y permitir una adsorción adicional del reactivo o podrían desorberse de la superficie y no estar disponibles para reacciones superficiales adicionales, esta desorción conduciría a la disminución del crecimiento por ciclo de ALD a temperaturas altas^{65,66}.

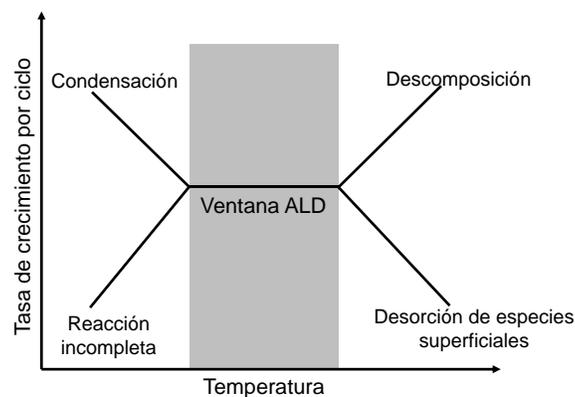


Figura 6. Ilustración esquemática de la ventana ALD. Elaboración propia, adaptado de Sarkijarvi, S.

2.4. Unión óxido de zinc/óxido de hierro

El uso de heterouniones entre semiconductores (generalmente óxidos metálicos) se ha hecho muy común con el fin de mejorar un proceso fotocatalítico por medio de la minimización de recombinación de los pares e^-/h^+ y para favorecer procesos de oxidación y/o reducción en el semiconductor. Es por ello que conviene prestar

atención a los potenciales de banda plana de los semiconductores: a partir de la introducción de un semiconductor en una solución acuosa, se forma una interfaz entre ellos donde el potencial electroquímico es diferente y, para que llegue a un equilibrio, se requiere un flujo de carga eléctrica de una fase a otra (del semiconductor al electrolito o viceversa), lo que produce un potencial de contacto (flexión o doblamiento de bandas). Al aplicar un potencial externo, se contribuye al desdoblamiento de las bandas (o banda plana) hasta el punto donde no haya flujo de cargas eléctricas en ninguna dirección, es decir, que el nivel de Fermi (último nivel ocupado por e^-) del semiconductor sea igual al potencial REDOX del electrolito. En esta situación, se pueden conocer las posiciones tanto de la BC como BV; a partir de ello, se puede saber si a determinadas condiciones (tipo de solución, pH o temperatura), un semiconductor puede ser capaz de oxidar y/o reducir la solución a tratar.

Una combinación adecuada de los potenciales REDOX es crucial para lograr una alta eficiencia en los procesos fotocatalíticos⁶⁷; en la Figura 7, se esquematizan las posiciones de las BV y BC de algunos óxidos metálicos y los potenciales REDOX del agua a un pH = 7 (aquí, si el potencial de BC es más electronegativo que el potencial REDOX de la especie, se favorecen las reacciones de reducción, mientras que si el potencial de BV es más electropositivo que el potencial REDOX de la especie, se favorecen las reacciones de oxidación).

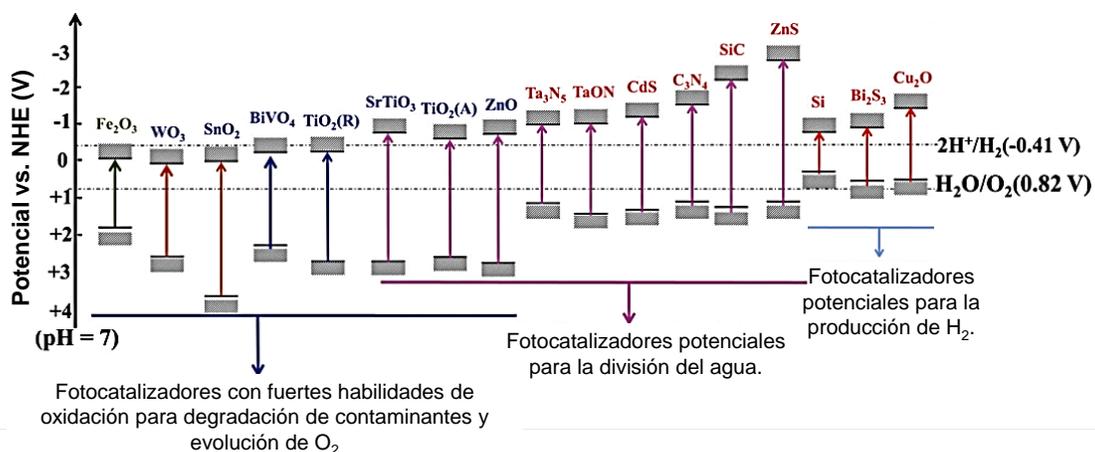


Figura 7. Potenciales de las bandas de óxidos metálicos relacionados con los potenciales REDOX del agua, en un pH=7. Obtenido de Li et al.⁶⁷

Existen óxidos metálicos que son capaces de llevar a cabo reacciones de oxidación, pero no de reducción, y viceversa; así, una alternativa viable para contrarrestar esto es llevar a cabo heterouniones entre un óxido metálico que tenga facilidad de oxidar con uno que sea completamente eficaz para reducir. Debe reconocerse que el E_g no representa la fuerza impulsora de la reacción, sino solo la energía total del sistema, es por ello que materiales con un E_g amplio, tiene la facilidad de oxidar y reducir las especies presentes en la solución acuosa, pero no es posible activarlos en luz visible; por otro lado, materiales con anchos de banda más pequeños, no tienen la habilidad de llevar a cabo tanto la oxidación como la reducción de especies.

En el caso del Fe_2O_3 , debido a que los potenciales de sus bandas se encuentran posicionados aproximadamente en 0.2 y +2 V (contra electrodo normal de hidrógeno a un pH de 7), BC y BV, respectivamente, este semiconductor no puede llevar por sí solo las reacciones REDOX en un proceso de fotocatalisis. Aquí es donde el ZnO juega un papel importante, el cual, como se muestra en la Figura 8, por el simple contacto con el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, le inyecta electrones debido a que tiene una función de trabajo (diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío) más baja, es decir, que los electrones del nivel de Fermi del ZnO se transfieren elevando el nivel de Fermi del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, hasta que estos se igualen, como resultado, se genera una capa de agotamiento de electrones (donde se impide el flujo de ellos) en la interfaz de la heterounión, y se forma un campo eléctrico local (campo de fuerza creado por la atracción y repulsión de cargas eléctricas) en la interfaz de los dos semiconductores; este campo eléctrico impide el flujo de portadores en una dirección, con lo cual existe mayor posibilidad de que aumente la densidad de portadores de carga, por lo que la conductividad del material aumenta⁶⁸⁻⁷⁰, y en el momento que se hacen incidir fotones con energía igual o superior a E_g , los portadores de carga fotogenerados, tienen mayor posibilidad de llegar a la superficie sin preocuparse por el proceso de recombinación.

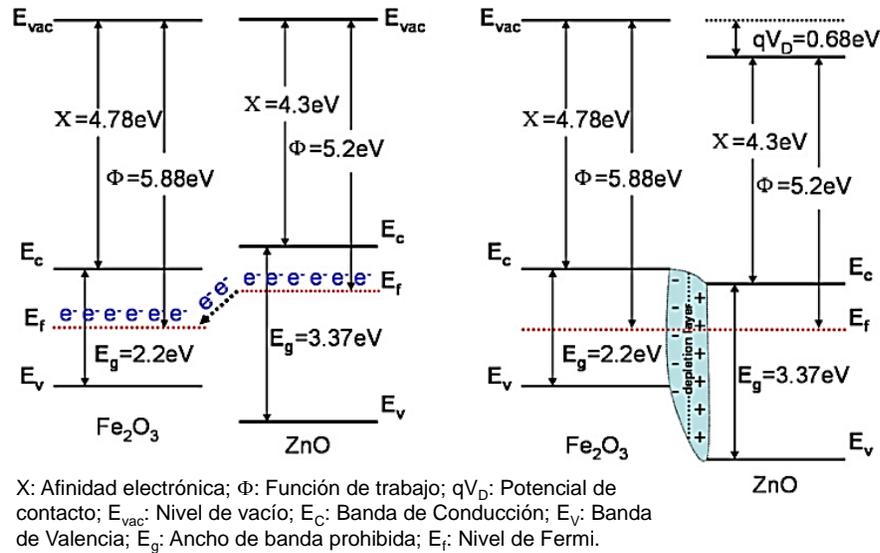


Figura 8. Estructura de las bandas de energía de la heterounión α -Fe₂O₃/ZnO. Adaptado de Zhang et al.

Por otro lado, este tipo de heterounión con diferente posicionamiento de bandas, conlleva a que en uno de los materiales se promuevan las reacciones de oxidación, el ZnO en este caso; y en el otro se promueven las reacciones de reducción, el α -Fe₂O₃^{28,71}. Este es otro aspecto importante a tomar en cuenta cuando se decide la forma de la arquitectura adecuada para cada tipo de contaminante, es decir, el material que conviene que se encuentre en la superficie para hacer más eficiente el sistema REDOX del fotocatalizador.

Cabe destacar que en el grupo de investigación de Diseño y Optimización de Recubrimientos Avanzados (DORA-Lab) se ha estudiado ampliamente el depósito de las películas de α -Fe₂O₃⁴⁸ y ZnO⁶³; entre estos trabajos se tiene el desarrollado por Mazón-Montijo y colaboradores^{48,55} que describen la metodología seguida para la síntesis de óxidos de hierro amorfos por DBQ dejando establecidos los parámetros a seguir para lograr la reproducibilidad de las películas. A partir de DBQ se obtienen películas precursoras y para alcanzar la fase cristalina de la hematita (α -Fe₂O₃) se debe aplicar tratamiento térmico. Cabe mencionar que bajo los parámetros de síntesis establecidos en este trabajo se conserva las características microestructurales de las películas: policristalinas y nanoestructuradas que, como

ya se mencionó, son cualidades que resultan de mucha importancia para que el transporte de carga eléctrica en la película sea eficaz.

En otro trabajo del mismo grupo, Bravo-Zúñiga⁷² estableció las condiciones necesarias para la fabricación de las arquitecturas combinando las películas de α -Fe₂O₃ con películas ultradelgadas de ZnO (depositadas por ALD); el efecto de esta combinación fue reflejado en el estudio del comportamiento de la resistividad respecto al diseño de las arquitecturas. Dentro de sus resultados más importantes y que son de utilidad para este trabajo, fue que se determinó que bajo la arquitectura donde el ZnO cumple la función de sustrato “ α -Fe₂O₃/ZnO/vidrio” se logró minimizar hasta 3 órdenes de magnitud la resistividad pasando de $1.48 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ (resistividad de α -Fe₂O₃/vidrio) a $1.7 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ para la arquitectura α -Fe₂O₃/ZnO/vidrio. A partir de ello, en la presente investigación se exploró con más detalle dicha arquitectura, con miras a determinar los espesores que son más adecuados en ambos óxidos con los cuales se puedan tener mejores rendimientos de degradación fotocatalítica (como una de las propiedades a evaluar para determinar el efecto positivo del ZnO sobre el α -Fe₂O₃) conservando las características microestructurales de la hematita ya mencionadas y se complementará el estudio del material con el análisis de las propiedades ópticas, pues este también es un parámetro importante en los materiales fotoactivos.

2.5. El índigo carmín como contaminante orgánico

El colorante índigo carmín es un contaminante orgánico de tipo aniónico utilizado ampliamente en la industria textil para el teñido de pantalones de mezclilla. El carácter aniónico se debe a los dos grupos sulfonados (-SO₃⁻), estos pueden ser adsorbidos por el fotocatalizador formando enlaces de hidrógeno con una superficie propiamente protonada, es decir que el pH de la solución que contiene el índigo carmín debe ser menor al punto de carga cero del fotocatalizador⁷³.

El método de espectrofotometría UV-Vis puede ser muy útil para seguir una degradación indirecta del índigo carmín (IC); el pico de absorbancia del colorante IC se encuentra a una longitud de onda de 610 nm, si se sigue la disminución de éste, es posible conocer la decoloración del contaminante, la cual se logra cuando se rompe el grupo indigoide ($\text{NHC}=\text{CHN}$) que es responsable del color en la molécula, esto es posible por medio de la oxidación, cuando los radicales hidroxilos interaccionan con la molécula. Sin embargo, cuando se estudia el espectro completo del colorante (Figura 9), es posible observar algunos otros picos de absorción, por ejemplo, a 290 nm se observa el IC en su forma leuco, es decir, la molécula sin color⁷⁴.

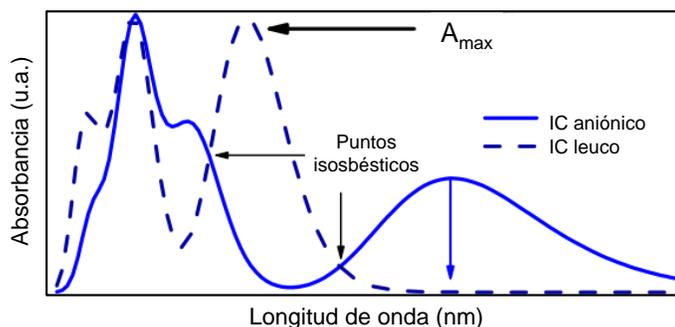


Figura 9. Espectro de absorción del colorante índigo carmín. Adaptado de Agileo, et al.

También se observa la formación de los productos secundarios de degradación del IC que exhiben la absorbancia del benceno y grupos carboxílicos en la región 210-260 nm. Estos productos secundarios, identificados como ácido isatin-sulfónico y ácido 2-amina-5-sulfo-benzoico (el mecanismo de degradación se puede observar en la Figura 10), tienen una absorción isobéctica adicional a 251 nm y la persistencia de este pico de absorción aún después del proceso de degradación indica que el proceso de fotodegradación de los productos secundarios de ácido orgánico no está completo⁷³⁻⁷⁶.

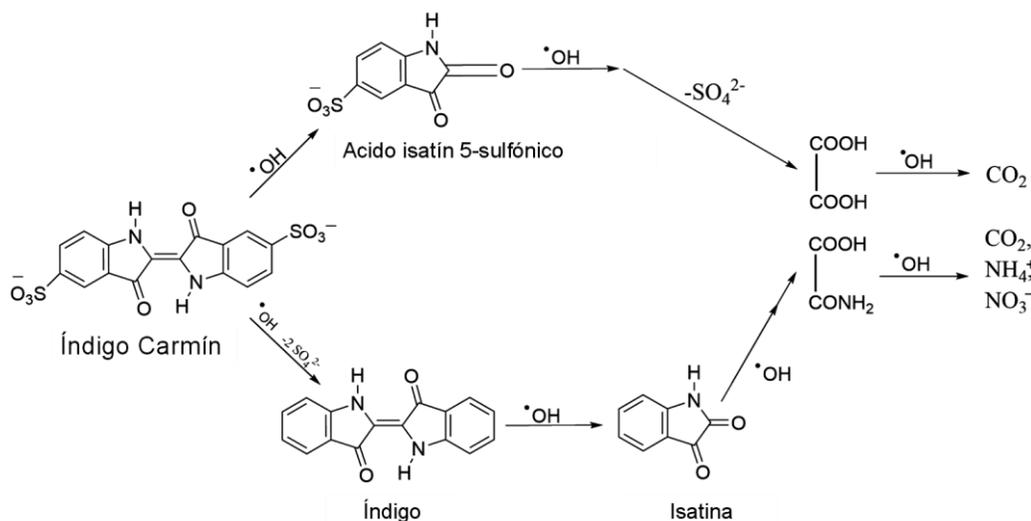


Figura 10. Mecanismo de degradación del colorante índigo carmín. Elaboración propia, adaptado de Ammar, et al.

Debido a lo anterior es que se busca que para la degradación del colorante elegido como contaminante de estudio se generen los $\cdot\text{OH}$ y, por lo tanto, la reacción proceda por medio de oxidación, de lo contrario, la degradación del colorante estaría limitada. De hecho, los esfuerzos que se han llevado a cabo por degradar el mismo, incluyen el estudio de las condiciones óptimas del proceso y los fotocatalizadores útiles. Por ejemplo, se han reportado valores de degradación completa en 100 min con foto-Fenton utilizando partículas de $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$, en condiciones ácidas (pH de 3 a 7), utilizando un reactor ultrasónico en luz solar⁷⁷, mientras que con fotocatalizadores soportados, se reportan eficiencias de hasta el 40% de degradación en 180 min utilizando luz visible, con heterouniones $\text{ZnO/Bi}_2\text{O}_3$, de espesores 570 y 400 nm, respectivamente, sin modificación de pH, en un reactor tipo batch, de agitación continua a 1, 600 rpm⁷⁸. Entonces, a partir de estos datos, se definen parámetros de prueba base para el presente proyecto.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Síntesis de las películas

3.1.1. Limpieza de sustratos de vidrio

Los sustratos utilizados son portaobjetos de vidrio marca Corning® (75x25x1 mm³). Cada uno de ellos es sometido a un proceso de limpieza simple que incluye el frotamiento mecánico de ambos lados del vidrio utilizando una esponja y detergente líquido, seguido de un enjuague con agua destilada y un secado con aire caliente para eliminar restos de humedad. Posteriormente, se guardan en una caja, para evitar que se contaminen, hasta su utilización en los depósitos.

3.1.2. Depósito de la capa ZnO (capa-sustrato)

El depósito de esta capa se realizó mediante depósito por capa atómica; los precursores utilizados fueron dietilzinc (DEZ) como la fuente metálica y agua desionizada (H₂O-di) como la fuente oxidante. El reactor utilizado fue un TFS200 de Beneq, ubicado en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., subsele Monterrey (CIMAV-Mty). La temperatura de depósito fue 200 °C y los tiempos de exposición de los precursores y de purgas durante cada ciclo ALD se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores para el depósito por ALD correspondientes a cada ciclo⁶³.

Paso del ciclo	#	Tiempo (ms)
Precursor-DEZ	1	240
Purga	2	2000
Precursor-H ₂ O-di	3	240
Purga	4	2000

La cantidad de ciclos utilizada en los depósitos para alcanzar diferentes espesores fue de 30, 60 y 90, que corresponden a un espesor de 5 ± 0.3 , 10 ± 1 y 15 ± 3 nm, respectivamente. En la Figura 11 se muestra una fotografía de la platina portasustratos donde se observa el acomodo de estos previo a cada depósito realizado. En cada depósito se colocaron 9 vidrios con el fin de obtener 8 sustratos ZnO/vidrio que es la cantidad que se necesita para la prueba de desempeño y el extra como muestra blanco.

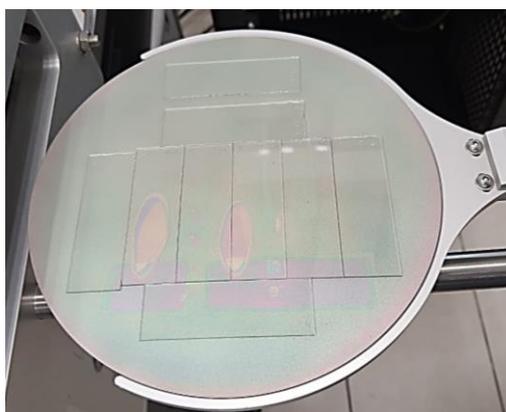


Figura 11. Acomodo de sustratos en el equipo ALD previo al depósito.

3.1.3. Depósito de la capa α -Fe₂O₃

El DBQ se preparó según lo reportado⁴⁸ en un vaso de precipitado de 100 mL, en el cual se mezclaron los siguientes reactivos para formar la solución de reacción: nitrato de hierro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), que actúa como agente de iones metálicos, tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) es el agente de iones calcogenuro, ácido clorhídrico (HCl) que sirve para promover cambios bruscos de pH, trietanolamina ($(\text{HOC}_2\text{H}_4)_3\text{N}$) que, además de propiciar cambios de pH, funciona como agente complejante, y agua destilada para completar el volumen final (~99 mL). Todos los reactivos son marca J.T. Baker, a excepción del $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, el cual es marca Fermont. Cabe destacar que es importante para un correcto depósito, mantener los reactivos a ~ 30 °C, y durante la mezcla se debe aplicar agitación constante de 500 rpm por un tiempo específico para cada reactivo

agregado, sin calentamiento extra, para lo cual se utilizó una parrilla de agitación Cimarec de Thermo Scientific. Los detalles para la mezcla de la solución de reacción se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Detalles de la solución de reacción para el depósito por baño químico de α -Fe₂O₃⁴⁸.

Orden	Reactivo	Concentración (M)	Volumen (mL)	Tiempo de agitación (s)
1	(HOC ₂ H ₄) ₃ N	7.6	10	-
2	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	0.15	20	60
3	Na ₂ S ₂ O ₃ 5H ₂ O	0.15	20	10
4	HCl	12	6.5	10
5	H ₂ O-destilada	-	40	600
6	(HOC ₂ H ₄) ₃ N	7.6	~2.6	10

Específicamente, el proceso llevado a cabo se ilustra en la Figura 12, primero, para la ambientación de los reactivos, está un baño maría utilizando una temperatura de 40 °C por 3 min, posteriormente, con la agitación encendida, se agregan los reactivos del 1 al 5 con los tiempos establecidos en la Tabla 4; el tiempo de agitación después de agregar H₂O destilada, fue variado para cada caso, ya que se buscaba la formación del complejo tiosulfato ferroso (FeS₂O₃), realizando una inspección visual del color tomado (amarillo claro). Por último (reactivo orden 6), se agrega nuevamente una cantidad menor de trietanolamina, con el fin de promover un cambio brusco en el pH y con ello se forme el complejo hidróxido férrico (Fe(OH)₃) que debe ser el responsable de la formación de la película, además, al estar asociado a un intervalo de pH específico (entre 7 y 8), este debe conservarse en todo el tiempo de depósito. Una vez teniendo la solución de reacción lista, los sustratos se colocan verticalmente en las paredes del vaso de precipitado y éste se lleva a un baño recirculador (Julabo F-25) previamente calentado a 40 °C (temperatura de depósito). Al terminar el depósito, se observa precipitado de color verde en el fondo del vaso de precipitado, así como una superficie polvosa que se remueve con enjuague de H₂O destilada, y la apariencia de las películas es de un tono naranja tenue.

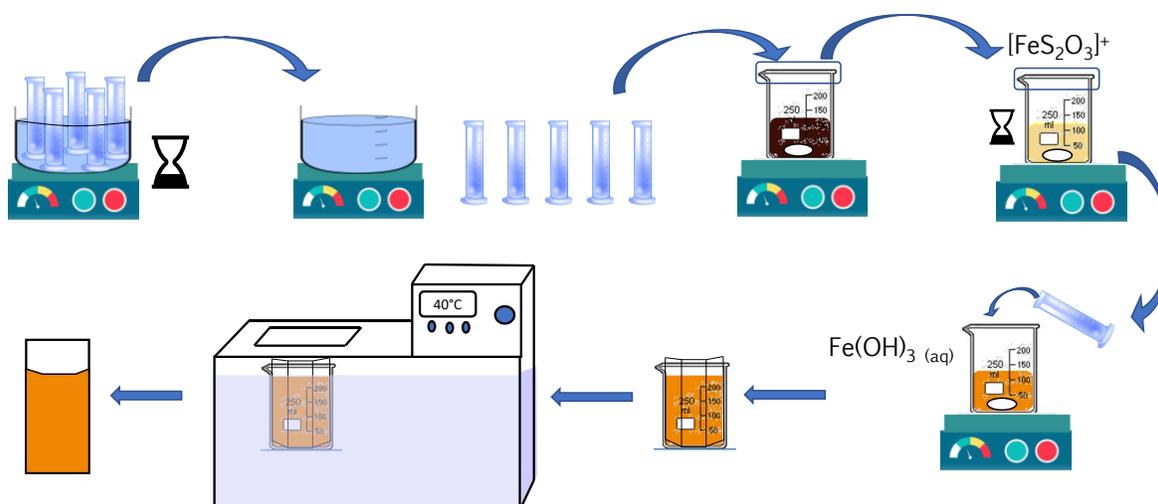


Figura 12. Esquema para el DBQ de las películas precursoras de α - Fe_2O_3 . Elaboración propia.

El tiempo de depósito fue variado para obtener muestras con diferentes espesores: 45, 90 y 150 min que corresponden a espesores de 100, 200 y 250 nm (aprox.), respectivamente. Estos parámetros fueron elegidos con base en trabajo previo reportado por el grupo de investigación DORA-Lab, donde se demostró que a estos espesores se conserva la nanoestructura del α - Fe_2O_3 , requisito indispensable para mejorar el desempeño de este material en los procesos de fotocatalisis. Las películas obtenidas son transparentes, de color amarillo con tendencia al naranja respecto al incremento del tiempo de depósito, además, resultaron con buena adherencia al sustrato, lo que fue evaluado cualitativamente al frotar la superficie con un algodón empapado de agua destilada después del tiempo de reposo de la película por un periodo de 10 min, con ello también se asegura que no queden residuos no adheridos sobre la superficie que pudieran provocar alguna inhomogeneidad. Después del depósito, las películas se someten a tratamiento térmico en una mufla Thermolyne de Thermo Scientific utilizando atmósfera de aire con el fin de promover la fase hematita del óxido de hierro. Antes de colocarlas en la mufla, a cada muestra se le remueve el lado posterior de la arquitectura y se colocan en pares en cajas de Petri con sus respectivas tapas. El tratamiento térmico se lleva a cabo a 500 °C por 1.5 horas con una tasa de calentamiento de ~ 12 °C/min, tiempo establecido para alcanzar esta temperatura en 40 minutos; en este caso, se observa una coloración del naranja con tendencia al rojo (Figura 13).

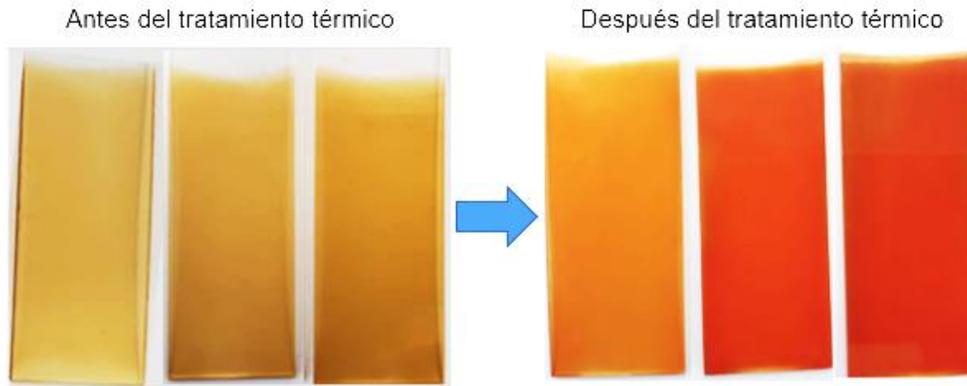


Figura 13. Películas de Fe_2O_3 con tiempos de depósito de 45, 90 y 150 minutos (serie de películas de izquierda a derecha), respectivamente, antes y después de su conversión a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El total de las diferentes películas obtenidas y la nomenclatura para cada una se muestra en la Tabla 6. Una vez que se lograron preparar las muestras, se procedió a la caracterización de sus propiedades morfológicas, estructurales y ópticas.

Tabla 6. Diferentes películas obtenidas a partir de ALD y DBQ para ZnO y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente.

Nomenclatura	Ciclos de ZnO	Tiempo de depósito $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (min)
Z ₁	30	-
Z ₂	60	-
Z ₃	90	-
F ₁	-	45
F ₂	-	90
F ₃	-	150
Z ₁ F ₁	30	45
Z ₂ F ₁	60	45
Z ₃ F ₁	90	45
Z ₁ F ₂	30	90
Z ₂ F ₂	60	90
Z ₃ F ₂	90	90
Z ₁ F ₃	30	150
Z ₂ F ₃	60	150
Z ₃ F ₃	90	150

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Microscopía de Fuerza Atómica

Las propiedades morfológicas se estudiaron a partir de su caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo tapping, en la cual, a partir del contacto intermitente entre una punta oscilante y la muestra, se puede obtener la topografía de la misma gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración⁷⁹. Se utilizó el software WsXM⁸⁰ y ARgyle Light para el análisis de resultados de las micrografías obtenidas, utilizando la rugosidad media cuadrática (RMS), que toma en cuenta la desviación de distribución de altura de la superficie, es decir, es más sensible a picos y valles. Además, por las características de la capa de α -Fe₂O₃, se realizan mediciones del ancho de las nanoestructuras formadas y las grietas presentes. Los detalles de dichas mediciones se encuentran en el Anexo A.1.

3.2.2. Difracción de Rayos-X

Para las propiedades estructurales se realizó la caracterización por difracción de rayos-X (XRD) en modo haz rasante (ángulo $\omega=0.8^\circ$), con el fin de controlar el perfil de penetración (cálculo que se muestra en el Anexo A.2). El análisis de los difractogramas se realizó a través de los softwares Origin y Highscore. Todas las arquitecturas sintetizadas se compararon contra los estándares de α -Fe₂O₃ en fase hematita grupo espacial $R\bar{3}c$ (ICDD 01-077-9927), y ZnO en fase wurtzita grupo espacial P63mc (PDF 00-036-1451). Con el fin de realizar comparaciones entre las arquitecturas sintetizadas y las muestras blanco, se obtuvieron los valores del tamaño de cristal y los parámetros de red de cada película sintetizada, los detalles de estos cálculos se muestran en el Anexo A.2.

3.2.3. Espectrofotometría UV-Vis: Reflectancia y Transmitancia

Por último, las propiedades ópticas se estudiaron a partir de mediciones de reflectancia y transmitancia en un intervalo de longitudes de onda desde 250 a 2500 nm, y se realizaron las gráficas con la ayuda del software Origin. Para obtener una estimación del E_g de cada película, se utilizó la herramienta matemática del punto de inflexión, donde a partir de la derivada de la transmitancia se resaltan los cambios en las pendientes que ocurren en los espectros que están relacionadas con las transiciones electrónicas que ocurren en el intervalo de medición como consecuencia de la interacción de la luz con el material, incluido el E_g ^{81,82}.

3.3. Pruebas de desempeño

3.3.1. Instalación de reactor

El reactor utilizado en este trabajo es tipo batch o por lote, en el cual no existe flujo de entrada ni de salida, es decir, que se coloca el volumen requerido para cierta reacción en el interior del reactor y solo se debe contar con agitación para que se homogenice la concentración de la solución⁸³. El reactor cuenta con acceso a la solución para la toma de muestras y monitoreo de temperatura, datos que servirán para el análisis de resultados. Está elaborado de vidrio con dimensiones de 10.2 cm de diámetro x 16.7 cm de altura; cuenta con una chaqueta de enfriamiento para controlar la temperatura de la solución. Se cuenta además con una base para la colocación de la fuente de luz, que se coloca en el interior del reactor para mantenerla lo más cerca posible del fotocatalizador. Dentro del reactor, se coloca un anillo de vidrio de dimensiones 6.2 cm de diámetro x 1.4 cm de altura que sirve como barrera de contención entre el agitador magnético y las películas. Con el objetivo de la minimización de variables entre pruebas, el reactor se colocó dentro de una estructura de madera para que no interfiera la luz exterior. Como se muestra en el Anexo A.4, el uso continuo de la fuente de luz eleva la temperatura hasta 50 °C acelerando la evaporación de la solución, por lo que se incluyen accesorios

auxiliares. Se colocó un recipiente de agua en el exterior que con la ayuda de una bomba sumergible Aquajet (caudal máximo de 480 l/h a una profundidad máxima de 1 metro dentro del agua) y un chiller Geek Teches STC-200, asegura la recirculación de agua por la chaqueta de enfriamiento del reactor para mantenerlo a una temperatura determinada. Todas las partes del reactor se encuentran ilustradas en la Figura 14.

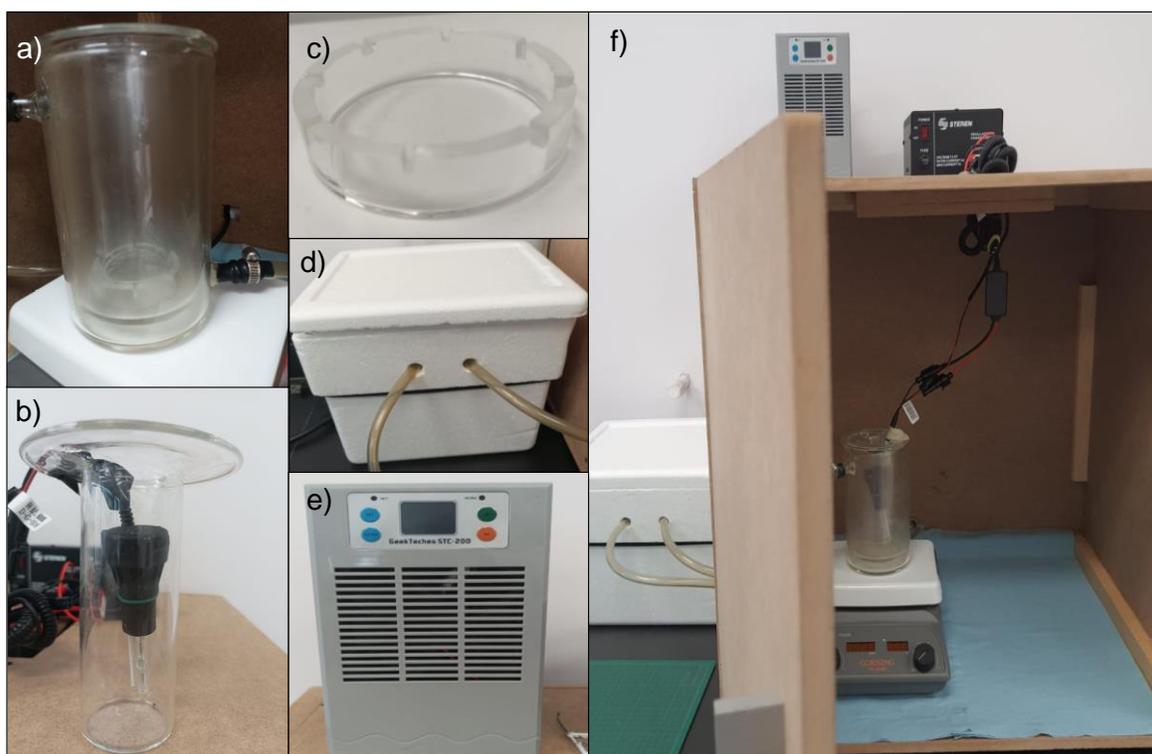


Figura 14. Partes del reactor fotocatalítico. a) Reactor de vidrio. b) Base de colocación de la lámpara. c) Anillo de soporte. d) Recinto de agua exterior. e) Chiller. f) Vista general del reactor instalado.

3.3.2. Parámetros de prueba

El acomodo de las películas es alrededor del reactor en contacto directo con la solución contaminante, como se muestra en la Figura 15. Se utiliza un total de 8 películas por prueba, cada película tiene un área depositada de $\sim 15.12 \text{ cm}^2$ (es decir, $6.3 \times 2.4 \text{ cm}^2$, considerando las dimensiones del sustrato y el depósito alcanzado), por lo tanto, se tiene un total de 120.96 cm^2 de fotocatalizador en

contacto con la solución. Se utilizó como fuente de luz una lámpara de xenón H-4 con una temperatura de color de 6000 K y longitudes de onda que van de 185 a 2000 nm que se asemeja al espectro de la luz del sol⁸⁴⁻⁸⁶; la agitación manejada en el interior es de 700 rpm, se utiliza un agitador magnético de 4 cm y una parrilla de agitación Corning PC-420D. El volumen de la solución contaminante (índigo carmín) utilizada es de 250 mL, con una concentración de 30 mg/L y un pH de 7-8 (pH de la solución sin modificar). El reactor se mantuvo a una temperatura entre 25 a 30 °C en el interior y el agua exterior se mantiene a ~20 °C.



Figura 15. Vista superior del acomodo de las películas dentro del reactor.

3.3.3. Protocolos de medición

A continuación, se describe el procedimiento utilizado para las pruebas de desempeño:

- Realizar una curva de calibración con al menos tres diferentes concentraciones del contaminante de estudio en el espectrofotómetro (para este trabajo se utilizó un UV-Vis Hach DR 6000 ubicado en CIIT-ITNL), con el fin de monitorear el cambio de concentración durante cada prueba. En el Anexo A.5 se muestra la curva de calibración llevada a cabo para el colorante índigo carmín.

- Con cada contaminante de estudio que se maneje, debe realizarse el seguimiento de la fotólisis, esto es, monitorear la degradación del contaminante bajo las mismas condiciones de experimentación que las demás pruebas, pero sin incluir el fotocatalizador, esto funciona para que, una vez teniendo los resultados de todas las pruebas, se pueda asignar el efecto de degradación al fotocatalizador y no simplemente a la luz utilizada.
- Se deberán colocar primero las ocho películas alrededor del interior del reactor (Figura 15) y, de ser necesario, se deberán sujetar firmemente a la pared del reactor para evitar que se inclinen y con ello se comprometa la igualdad de parámetros entre pruebas; posteriormente posicionar el agitador magnético y el anillo de vidrio en el centro del reactor.
- Una vez que el contaminante de estudio se encuentre preparado con el volumen y la concentración establecidos (Anexo A.5), tomar una alícuota de 4 mL antes de introducirlo al reactor (esta será la muestra cero o M0). Posteriormente, colocar la solución en el reactor, luego instalar la lámpara y encender la agitación; justo cuando la agitación alcanza el valor establecido, inicia el tiempo de la prueba en oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción del sistema fotocatalítico. El tiempo que se deja la prueba bajo estas condiciones, depende de la interacción entre el fotocatalizador y el contaminante de estudio, sin embargo, al realizar pruebas preliminares con distintas películas, se optó por dejar un tiempo establecido de 60 min para tener igualdad de condiciones (“muestras en el tiempo de estabilización en la oscuridad”, MTEO1 y MTEO2”), considerando toma de muestras cada 30 min.
- Por otro lado, al mismo tiempo que inicia la prueba bajo estas condiciones, se debe llenar el recinto de agua exterior con un volumen de 3 L de agua potable, poner en funcionamiento la bomba para que el agua recircule por la chaqueta de enfriamiento y conectar el chiller con una temperatura programada de 18 ± 2 °C.
- Una vez pasado el tiempo establecido para el equilibrio adsorción-desorción, se debe encender la lámpara y seguir tomando alícuotas. En este trabajo se

muestreó cada 30 min continuamente durante 600 min y se tomó una muestra control a un tiempo de 1440 min, que servirá para realizar comparaciones entre los rendimientos de las películas sintetizadas.

- Cada vez que se obtenga una muestra del reactor, se debe analizar en el espectrofotómetro UV-Vis y posteriormente se debe regresar su contenido al reactor, con el fin de mantener las condiciones iniciales de experimentación, y la única variable sea la concentración. Además, se debe registrar la temperatura del interior del reactor y la de recirculación cada vez que se obtenga una muestra; cuando la temperatura interior es ≥ 30 °C, quiere decir que la temperatura del agua de recirculación también aumentó, para controlar este aspecto, se puede colocar hielo al agua exterior y retirarlo una vez que se restablezcan las condiciones iniciales.
- Al terminar el tiempo de experimentación establecido, se debe realizar el tratamiento de los datos obtenidos, realizando un seguimiento a la disminución del pico de absorción del grupo cromóforo de la molécula del contaminante de estudio, además de llevar a cabo las gráficas correspondientes de la disminución de la concentración y el seguimiento de la cinética de reacción, conforme al Anexo A.6.
- Cuando se pretenden reutilizar las mismas películas en un segundo o tercer proceso de fotocátalisis (reutilización), deben enjuagarse con agua destilada inmediatamente después de concluir con el primer proceso, posteriormente, cuando la película se encuentra seca, se debe enjuagar con metanol, pasando un algodón empapado en su superficie, y volver a enjuagar con agua destilada, para finalmente secarlas con aire frío, y queden listas para su reutilización.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todas las arquitecturas desarrolladas a lo largo del proyecto resultaron con buena adherencia al sustrato, con el color rojizo característico del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que incrementa de intensidad respecto a su espesor sin perder su transparencia y brillo. De esta forma, se puede señalar que el utilizar un sustrato modificado, en este caso, con una capa ultradelgada de ZnO (capa-sustrato) no tuvo un efecto significativo en la apariencia o calidad visual de las arquitecturas en comparación con películas de hematita depositadas sobre sustratos de vidrio.

4.1. Arquitecturas con capa común F₁.

En esta sección se mostrarán los resultados relevantes para las arquitecturas Z₁F₁, Z₂F₁ y Z₃F₁, tales muestras corresponden a la película de hematita de 100 nm de espesor sobre capa-sustrato de diferente espesor (ver Tabla 6), además, se incluyen los resultados de las caracterizaciones de las muestras blanco (F₁, Z₁, Z₂ y Z₃) como comparativo del comportamiento reflejado por las arquitecturas. En la Figura 16 se muestran las micrografías obtenidas con escalas de 5x5 y 0.5x0.5 μm^2 de las capa-sustratos; se observa que en sus tres espesores forma una película continua sobre toda la superficie (sin evidencia de porosidad), comportamiento típico de recubrimientos de ZnO depositados por ALD bajo la metodología aquí utilizada⁶³. La morfología de tipo granular se vuelve más evidente al incrementar el espesor desde Z₁ hasta Z₃, lo que se refleja en un ligero aumento de la rugosidad medida, que va de 0.65 a 1.51 nm, respectivamente.

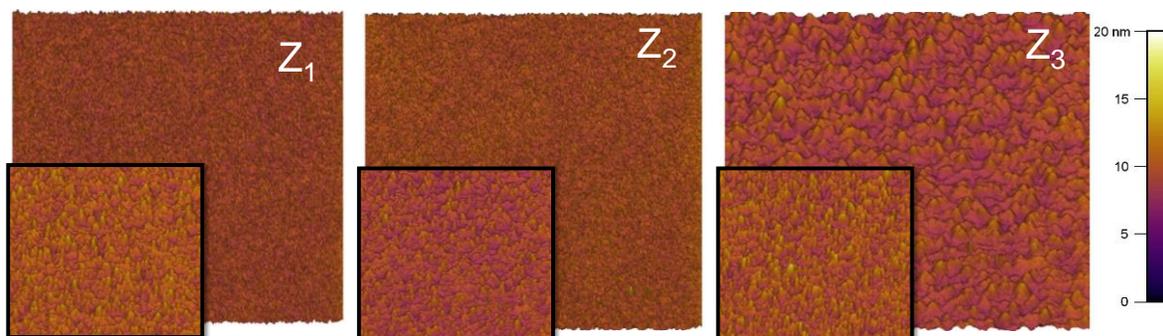


Figura 16. Micrografías obtenidas a partir de AFM para las muestras blanco de ZnO. Micrografías grandes corresponden a una escala de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, y el inserto de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$.

En la Figura 17 se muestran las micrografías AFM obtenidas con escalas de 5×5 y $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de las arquitecturas en conjunto con la muestra blanco de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (F₁), la cual conservó las características morfológicas ya reportadas por Mazón-Montijo y col.^{48,55}, es decir, una película con morfología porosa con formas nanoestructuradas tipo nanogusanos o “nanoworms” (porosidad fina) distribuidas aleatoriamente sin la presencia de grietas (porosidad gruesa), lo que origina una película cuasi-continua sobre toda la superficie. Este análisis sugiere una alta reproducibilidad de los materiales desarrollados. Por su parte, todas las arquitecturas obtenidas conservaron, en gran medida, la nanoestructura característica del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, detalle primordial que se buscaba conservar para la aplicación fotocatalítica. Una característica que vale la pena resaltar es que, al incrementar el espesor de la capa-sustrato, se observa que ocurre un efecto de formación de grietas adelantado en la hematita (sitios con presencia de porosidad gruesa), efecto que no se visualiza fácilmente para la película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 100 nm (F₁) depositada sobre sustratos de vidrio.

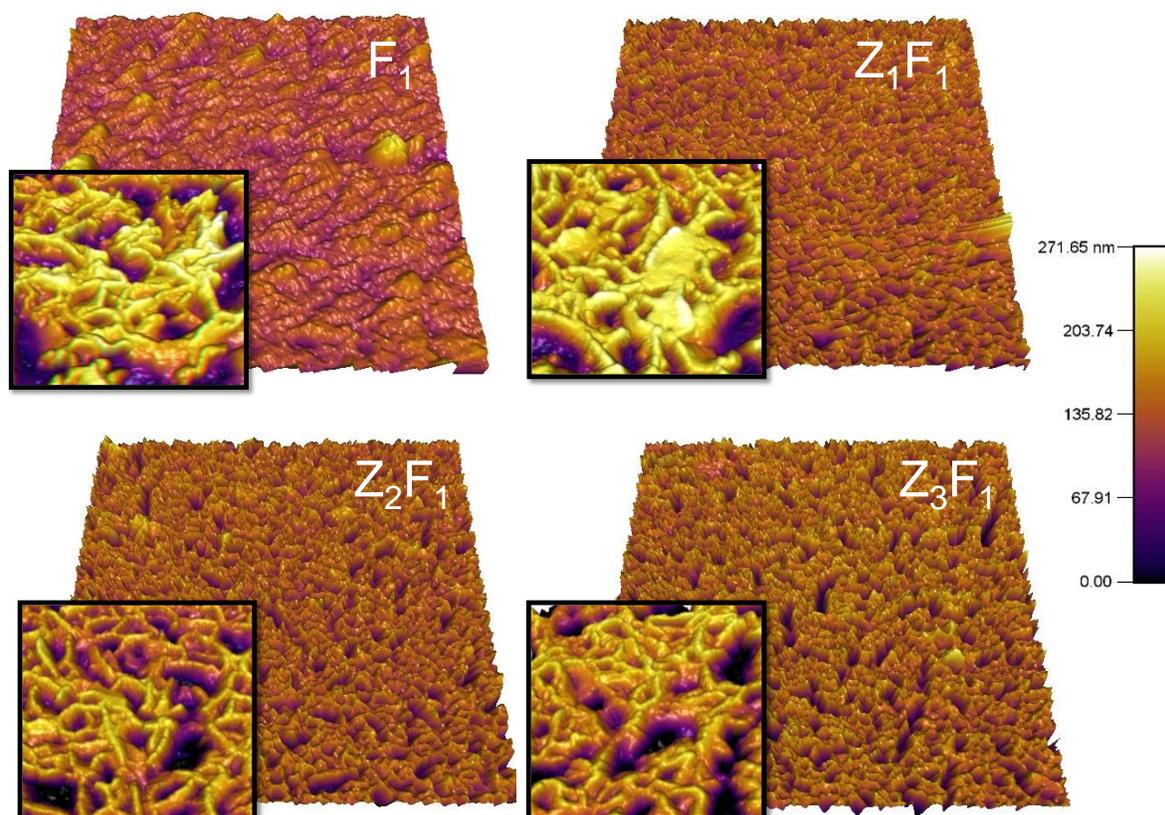


Figura 17. Micrografías de las películas F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 obtenidas por AFM. Micrografías grandes corresponden a una escala de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, y el inserto de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

A partir del análisis de las micrografías, fue posible estimar los valores de la rugosidad, ancho de los nanoworms y de las grietas, para evidenciar el efecto de la capa-sustrato sobre $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En la Figura 18 se observa que, para estos tres parámetros, el hecho de utilizar una capa-sustrato en la síntesis de hematita provoca modificaciones sutiles en su morfología, siendo la presencia y ancho grietas donde el efecto es más evidente. La rugosidad fue determinada a partir de las imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ con la finalidad de considerar tanto la porosidad fina como la gruesa, se observa que la RMS es mayor en las arquitecturas que en la muestra blanco, obteniéndose un incremento de aproximadamente $\sim 10 \text{ nm}$ respecto a la arquitectura depositada sobre la capa-sustrato de mayor espesor (que alcanzó un valor máximo de RMS $\sim 40.7 \text{ nm}$); un comportamiento similar es observado en el ancho de los nanoworms que, para tener mayor definición en las mediciones estas se realizaron desde las imágenes $1 \times 1 \mu\text{m}^2$, alcanzando un valor promedio de ~ 50

nm para las arquitecturas. Las mediciones del ancho de grietas se tomaron de las imágenes de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, como se observa, conforme incrementa el espesor de la capa-sustrato hay un incremento de este parámetro, es decir, que la aglomeración dentro de las islas (donde se encuentran los nanoworms) es mayor para la arquitectura Z_3F_1 , incluso todas las arquitecturas tienen esta tendencia respecto a la muestra blanco F_1 . Esto podría relacionarse con el mecanismo de formación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por medio de DBQ, es decir, cuando crece esta película sobre vidrio las cuatro etapas, desde la incubación hasta la de crecimiento, ocurren de tal manera que llevan a la formación de una película cuasi-continua en F_1 . Por otro lado, cuando el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ crece sobre la capa de ZnO con estructura cristalina fase wurtzita, el mecanismo de formación de la hematita parece proceder a partir de una nucleación avanzada a la formación directa de islas, como ocurre en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de espesores mayores depositada sobre vidrio⁵⁵. Esto se refleja en un incremento del ensanchamiento de las grietas conforme aumenta el espesor de la capa-sustrato.

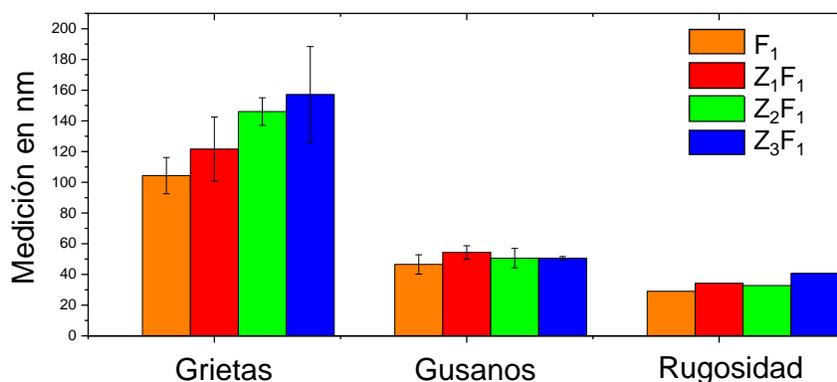


Figura 18. Gráfica de las mediciones aproximadas de grietas, gusanos y rugosidad de las películas.

Por otra parte, se midieron los espesores de todas las arquitecturas mediante microscopía electrónica de barrido en sección transversal. En la Figura 19 se puede observar que el espesor de las arquitecturas aumenta aproximadamente 100 nm respecto a la muestra blanco F_1 , esto se debe a que el ZnO promueve el crecimiento de la hematita como se mencionó anteriormente. Respecto al efecto del incremento de espesor en la capa-sustrato, no se mostró una tendencia significativa.

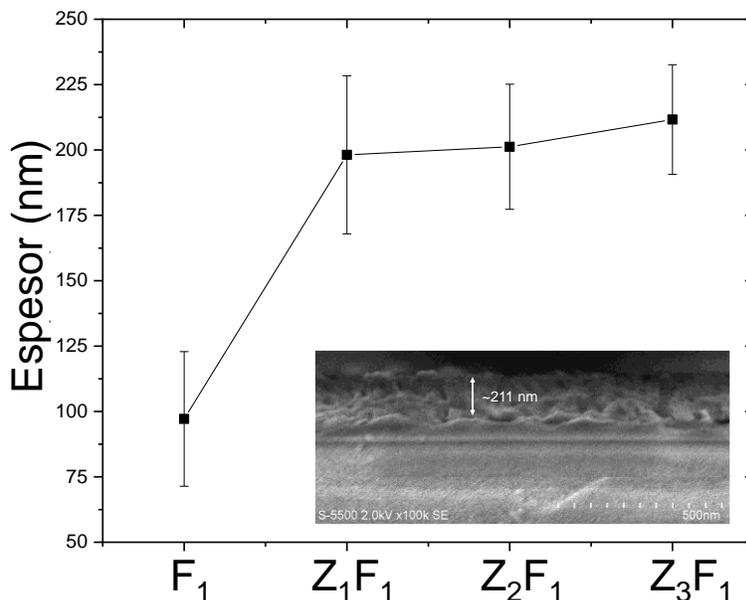


Figura 19. Espesores obtenidos para F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 . El inserto corresponde a una sección transversal representativa de la película Z_3F_1 .

Las características estructurales se muestran en la Figura 20 y se incluyen los estándares correspondientes a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD 01-077-9927) y al ZnO fase wurtzita (PDF 00-036-1451). En la Figura 20a se presentan todas las capa-sustratos de ZnO, donde se observa el pico de difracción correspondiente al plano (002) de la fase wurtzita del óxido de zinc mostrando el carácter cristalino del material de manera similar a lo ya reportado. Cabe destacar que la presencia de pocos picos de difracción se debe a que son películas ultradelgadas, y las señales que se alcanzan a definir son el resultado del uso de la configuración de haz rasante con ángulo de incidencia de rayos X de 0.8° para las mediciones. De esta manera, se considera que las capa-sustratos utilizadas en las arquitecturas corresponden a ZnO con estructura cristalina hexagonal, lo que puede resultar muy conveniente para un mejor crecimiento de la hematita obtenida, pues también está reportada con estructura hexagonal^{28,47}, lo que favorecería un acomodo con mayor tendencia al ordenamiento de los átomos en las etapas tempranas del crecimiento.

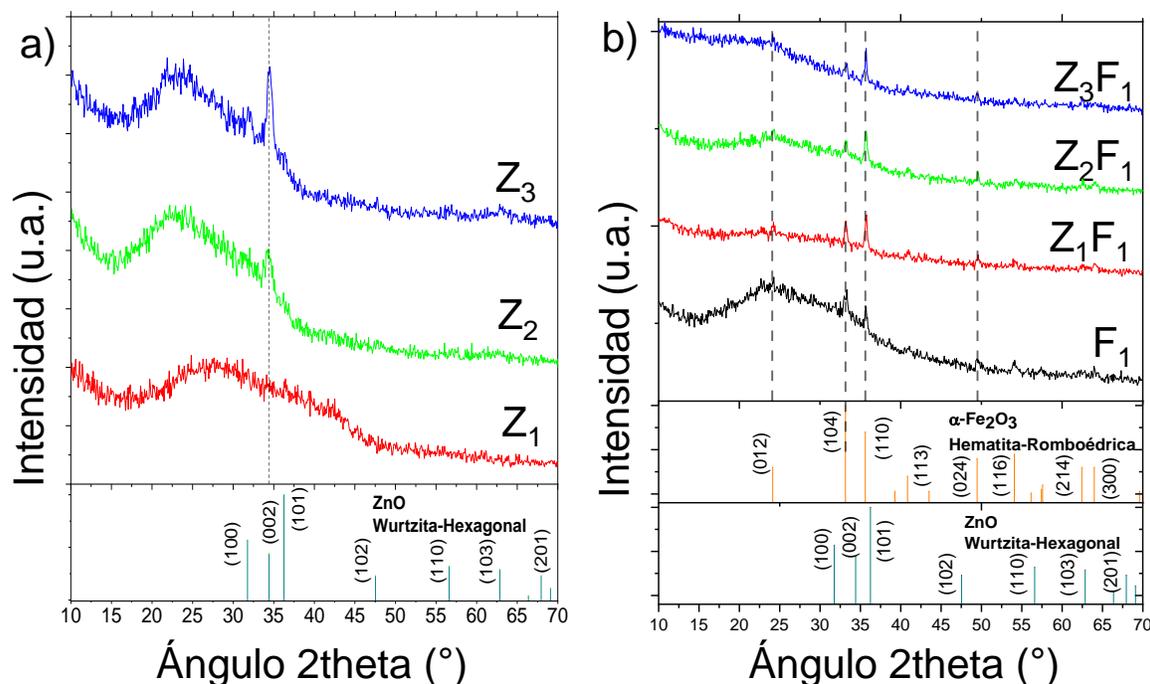


Figura 20. Patrones de difracción XRD de las muestras de ZnO y α -Fe₂O₃, en modo haz rasante con $\omega=0.8^\circ$.
 a) Muestras blanco de ZnO – Z₁, Z₂ y Z₃ b) Arquitecturas Z₁F₁, Z₂F₁ y Z₃F₁.

En las arquitecturas, Figura 20b, se observan películas policristalinas con picos de difracción correspondientes a los planos característicos de la hematita romboédrica, conservando los planos más intensos (104) y (110), ubicados en las posiciones $2\theta = 33.25^\circ$ y 35.83° , respectivamente, sin presencia de la fase wurtzita del ZnO, ni la contribución visible de ningún compuesto ternario, producto de la interacción entre ambas capas; por lo que se puede señalar que ambas capas permanecen íntegras con una interface casi abrupta, confirmando la formación de arquitectura. Para corroborar lo anterior, se analizan los parámetros de red (dimensiones de la celda unitaria en relación a su estructura cristalina, en el caso de estructuras hexagonales, $a = b \neq c$) y tamaño de cristal; en la Tabla 7 se observa que los parámetros de red (a_0 y c_0) se mantienen iguales respecto a F₁, lo cual nos da un indicio de que no hubo modificaciones de las distancias en las posiciones atómicas de los elementos que conforman la red de la hematita y se puede decir que, colocar ZnO como sustrato no estresa la red de la hematita de manera significativa. El tamaño de cristal de la hematita en las arquitecturas (calculado a partir de haz

rasante con $\omega=0.8^\circ$ para todas las muestras, a excepción de Z_1 , que se calculó a partir de una medición a $\omega=0.3^\circ$), tampoco presentó cambios en Z_2F_1 y Z_3F_1 , y en Z_1F_1 la disminución del tamaño de cristal aún se encuentra dentro del tamaño intrínseco de cristal reportado para este material bajo las mismas condiciones de depósito⁵⁵, indicando que no hay efecto de la capa-sustrato en estos parámetros estructurales.

Tabla 7. Tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos a partir de XRD para Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 .

Película	XRD			
	Plano (hkl)	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro a_0 (nm)	Parámetro c_0 (nm)
Z_1	(002)	8.66	0.32	0.52
Z_2	(002)	7.22	0.32	0.52
Z_3	(002)	10.83	0.32	0.52
F_1	(110)	28.98	0.50	1.37
Z_1F_1	(110)	21.73	0.50	1.37
Z_2F_1	(110)	28.98	0.50	1.37
Z_3F_1	(110)	28.98	0.50	1.37

Un efecto por resaltar, provocado por la capa-sustrato, se observa en la relación de intensidades de los picos más intensos entre las arquitecturas y la muestra F_1 . En esta última, el pico de mayor intensidad corresponde al plano (104) y para todas las arquitecturas el de mayor intensidad es el (110). Este comportamiento había sido observado en un trabajo previo⁴⁸ donde se estudió el comportamiento estructural del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ respecto al espesor, resultando que a mayores espesores se obtenía un crecimiento preferencial en el plano (110) algo deseable para este material pues se ha señalado que en este plano se mejora la transferencia de carga cuando las películas son utilizadas como fotoánodos en aplicaciones fotocatalíticas, y que se alcanza desde espesores delgados de hematita al usar una capa-sustrato de ZnO. Para corroborar lo anterior, se determinó la diferencia en relación de intensidades relativas de los picos de difracción más intensos de las arquitecturas encontrando que, conforme aumenta el espesor de la capa-sustrato (arquitectura Z_3F_1) hay una mayor relación de intensidad lo que se refleja en un 49% respecto a 17% de Z_1F_1 .

En la Figura 21a, se muestran los espectros de Transmitancia y Reflectancia (TyR) obtenidos para todas las arquitecturas, se incluyen las muestras blanco Z_3 como representativa de las capa-sustrato y la F_1 . En estos dos casos, se observan los bordes de absorción característicos, para el ZnO en la región UV del espectro y para el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la región visible, además los valores de R y T son muy similares a los reportados (79% de T y 10 % de R, aprox.)⁴⁸. En cuanto a las arquitecturas, de manera general, mantienen las características ópticas que se atribuyen a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoestructurada utilizada como base de esta investigación⁴⁸, a pesar de que los espectros se presentaron ligeramente corridos hacia el azul (menores longitudes de onda) y con porcentajes de T mayores. En el caso del corrimiento hacia el azul, se sugiere que son consecuencia de la interacción compleja entre la morfología de la hematita y la luz, en el sentido de que los diferentes niveles de porosidad (nanoworms y grietas) al interactuar con la luz se interpreta como una mezcla entre el material y aire, i.e., un medio efectivo que determina su respuesta óptica⁴⁸, por ello, cambios de espesor no guardan necesariamente una relación directa con la posición del borde de absorción observado en los espectros de transmitancia medidos en las arquitecturas. Esto se evidencia también con los cambios morfológicos (AFM) y de espesor (SEM) discutidos anteriormente, es decir, resulta contraintuitivo obtener valores de T más altos para las arquitecturas que, en general, mostraron ligeros aumentos de porosidad y tienen la capa de hematita más gruesa que la muestra de referencia F_1 . Sin embargo, si tomamos en cuenta que los procesos ópticos involucrados en toda interacción luz-materia son reflexión, transmisión, dispersión y absorción, es probable que el efecto de un aumento de la dispersión y de las reflexiones múltiples que sufre la luz al atravesar las arquitecturas, pudiera estar contribuyendo con una transmisión de luz mayor. Para confirmar estas sugerencias se necesita un estudio más profundo respecto a la respuesta óptica de las arquitecturas aquí presentadas, estudio que se sale de los alcances de este trabajo. Por otro lado, el espesor de la capa-sustrato no provocó un efecto aparente en los % de T y R entre las arquitecturas, resultando valores aproximados al 85% y menores al 10% respectivamente, datos comparables a los

reportados para hematita preparada en otros trabajos^{47,54,87}, valores aceptables para la aplicación de este material como fotoactivo.

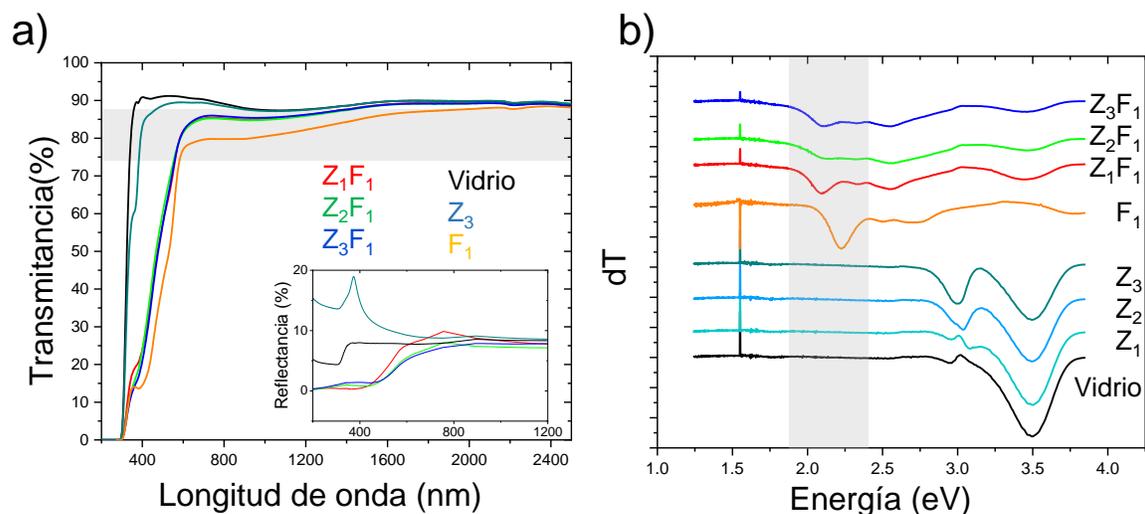


Figura 21. a) Gráficas de reflectancia y transmitancia de las películas Z₃, F₁, Z₁F₁, Z₂F₁ y Z₃F₁. b) Gráfica de la derivada de transmitancia de las películas.

Como ya se mencionó, al ser arquitecturas con morfología nanoestructurada y porosa, los métodos convencionales para la determinación del E_g , como el de reflexiones múltiples utilizando la gráfica de Tauc, no llevan a resultados con sentido físico, por lo que, en un intento por contar con una aproximación cualitativa, se utilizó la herramienta del punto de inflexión donde la derivada de la transmitancia se considera para identificar los cambios abruptos de pendiente que ocurren en el espectro y se correlacionan con diferentes transiciones electrónicas, incluido el bandgap. En la Figura 21b se muestran los resultados obtenidos al respecto; en la película F₁ se obtuvo un E_g aproximado a 2.21 eV y en las arquitecturas se observa un ligero corrimiento hacia el rojo (menores energías), pero dentro de los valores reportados para la hematita^{29,54}. Cabe mencionar que, aunque estos datos están en contradicción con el corrimiento hacia el azul observado en los espectros de T, es importante recordar que este método gráfico solo es una aproximación burda y se necesitaría de métodos más robustos, como la elipsometría, para determinar con mayor exactitud el valor del E_g ; aunque nos proporciona una acercamiento del

comportamiento óptico del material de interés y nuevamente muestra que la capa-sustrato no interfiere en gran medida con el comportamiento de la hematita sugiriendo que el desempeño fotoactivo de las arquitecturas será responsabilidad principal de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Finalmente, en la Figura 22a se presentan los resultados de las pruebas de desempeño fotocatalítico, comparando las arquitecturas respecto a las muestras blanco. En este análisis se puede observar que, contrario a lo esperado, todas las arquitecturas mostraron las menores eficiencias de degradación alcanzadas en este proceso, incluso en tiempos prolongados de medición ($\leq 10\%$ en 1440 minutos); en la Figura 21b se observa el espectro de absorción respecto al tiempo del proceso de fotocatalisis llevado con la arquitectura Z_1F_1 -como representativa de la serie debido a que el comportamiento con las otras arquitecturas fue similar-, y se puede observar que aunque se tuvo una ligera disminución del pico de absorción en 610 nm, la ruptura del grupo indigoide responsable del color fue mínima, quedando en su mayoría presente en la molécula del colorante, aunque no se descarta la aparición de subproductos, en este caso el ácido isatín sulfónico, ya que se observa el inicio de la formación de un punto isobéptico en 275 nm aprox., con lo cual se podría decir que se va cumpliendo el mecanismo de degradación de la molécula, con el uso de $\bullet\text{OH}$, que puede indicar que si se está llevando un proceso de ruptura, aunque en cantidades mínimas. Por otro lado, la muestra F_1 , alcanzó eficiencia de degradación aproximada al 20% incluyendo el tiempo prolongado de muestreo, aunque también es baja eficiencia para un proceso fotocatalítico, este resultado indica que el comportamiento de la hematita sin capa-sustrato es ligeramente mejor con respecto a las arquitecturas. Los resultados obtenidos se atribuyen principalmente a las modificaciones morfológicas y ópticas presentadas en las arquitecturas, esto es, los cambios morfológicos provocados por la capa-sustrato como la temprana aglomeración de los nanoworms trae consigo una disminución de la nanoestructura del material y se puede traducir en una disminución significativa de la superficie de contacto; además el aumento de la transmitancia en las arquitecturas podría dar indicios de una interacción diferente de la luz con el material que lleva a una disminución de la absorción de fotones a pesar del aumento del

espesor de hematita en las arquitecturas. Finalmente, en la gráfica se observa que curiosamente las tres capa-sustratos son las que presentaron el mayor rendimiento de degradación bajo las condiciones de experimentación utilizadas, alcanzando porcentajes de eficiencia de 37% al tiempo máximo de muestreo y aquí se percibe con mayor claridad que, entre mayor el espesor de la capa-sustrato mayor es el rendimiento. Este resultado se atribuye a que el ZnO preparado por la metodología empleada en este trabajo, contiene una alta cantidad de portadores de carga disponibles en la BC (al ser un semiconductor degenerado) para llevar a cabo las reacciones REDOX necesarias, esto aunado a que los potenciales de oxidación y reducción del material son convenientes para el mismo fin.

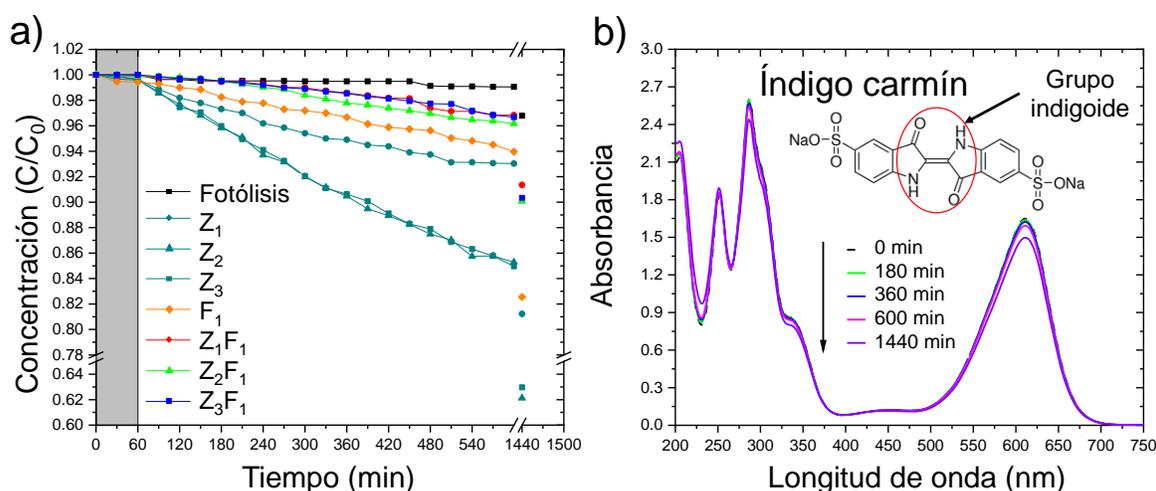


Figura 22. a) Resultados del rendimiento de degradación de las películas Z₁, Z₂, Z₃, F₁, Z₁F₁, Z₂F₁ y Z₃F₁. b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra Z₁F₁.

Estos resultados reflejan que, pese a que las arquitecturas cuentan con varias de las propiedades fisicoquímicas adecuadas para su uso como fotocatalizador, se deben tomar en cuenta las características de todo el sistema a evaluar contando tanto al material fotoactivo como al proceso de fotocatalisis en sí. Por ejemplo, en la interacción del contaminante índigo carmín y las arquitecturas, al tener una heterounión donde se conoce que el α -Fe₂O₃ tiene mayor disponibilidad de e⁻²⁸, se esperaría que la formación de •OH, especie necesaria para la degradación de este

contaminante, procediera de una forma más lenta, por lo cual, se tendrían que mejorar en gran medida las propiedades eléctricas del material que aseguren reducir significativamente la recombinación de los pares e^-/h^+ y con ello pueda ser posible que se lleven a cabo las reacciones de oxidación en el sistema. Otro aspecto que se considera puede estar contribuyendo a estos resultados, es una pobre interacción del índigo carmín (contaminante aniónico que en solución tiene un pH de 7) con la superficie de la arquitectura, ya que los PZC reportados para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y ZnO son 6.8⁸⁸ y 8.1⁴⁶, respectivamente, por lo cual un pH ácido favorecería para cargar positivamente la superficie del fotocatalizador, y por tanto, habría una mejor interacción electrostática. Aún después de estos primeros resultados, se decide continuar con las mismas condiciones de operación para no colocar ninguna modificación extra a la solución preparada, y observar si en realidad el cambio en la relación de espesores modificaría el comportamiento de las pruebas de degradación.

Los datos de la cinética de reacción (Tabla 8) generalmente se denominan “actividad fotocatalítica”, donde el valor más grande de la constante de velocidad (k_{app}) indica un mejor rendimiento; cuando se están comparando distintos fotocatalizadores, es necesario que se hayan ajustado al mismo orden de reacción. En este caso, la cinética de reacción se ajustó a una ecuación de pseudo primer orden, siguiendo los criterios mostrados en el anexo A.6; los resultados muestran que, en las arquitecturas, el mayor valor de la constante de velocidad aparente corresponde a Z_2F_1 ($k_{app} = 7.35 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$), lo cual indica que es la de mejor rendimiento y esto se atribuye, principalmente, a sus propiedades morfológicas debido a que tanto en propiedades estructurales como ópticas (%T) son muy similares a las otras arquitecturas. Los parámetros morfológicos a resaltar en Z_2F_1 es que hay un equilibrio entre la porosidad fina dada por los nanoworms (con ~50 nm de ancho) y la aparición de la porosidad gruesa (grietas, ~150 nm de ancho), además, es la arquitectura que presentó la menor rugosidad (32 nm); en conjunto estos parámetros contribuyen a que la nanoestructura de este material tenga una mayor superficie de contacto y el aspecto de la rugosidad podría tener un efecto positivo en la interacción de la luz con la superficie, al contribuir a que exista una

menor dispersión cuando interactúan los fotones y, por lo tanto, aprovecharse al máximo la foto-generación de los pares e^-/h^+ .

Tabla 8. Datos de degradación de Z_1 , Z_2 , Z_3 , F_1 , Z_1F_1 , Z_2F_1 y Z_3F_1 .

Película	Degradación		
	% 1440 min	K_{app} (min^{-1})	R^2
Z_1	18.78	1.3×10^{-4}	0.97
Z_2	37.88	2.91×10^{-4}	0.99
Z_3	37.04	2.8×10^{-4}	0.99
F_1	17.44	1.0×10^{-4}	0.99
Z_1F_1	8.64	5.8×10^{-5}	0.95
Z_2F_1	9.92	7.35×10^{-5}	0.97
Z_3F_1	9.66	5.71×10^{-5}	0.96

4.2. Arquitecturas con capa común F_2 .

En esta sección se mostrarán los resultados relevantes para las arquitecturas Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 , que corresponden a la película de hematita de 200 nm de espesor sobre capa-sustratos de diferente espesor (ver Tabla 6). Con lo discutido en la sección anterior, en estos resultados se aborda de manera más puntual lo que compete al comportamiento de las arquitecturas y su muestra blanco de óxido de hierro.

En la Figura 23 se presentan las micrografías de AFM de las arquitecturas y la muestra blanco F_2 . Para esta última, tal y como se reportó en trabajos previos⁴⁸, se observa la formación de islas (imágenes de $5 \times 5 \mu m^2$) con la clara presencia de grietas (porosidad gruesa, de 104 nm en F_1 a 256 nm en F_2) debido a la aglomeración de los nanoworms (imágenes de $1 \times 1 \mu m^2$), lo que lleva a una ligera disminución de su ancho (porosidad fina, es decir, zona interna de islas, de 46 nm en F_1 a 38 nm en F_2). Gran parte de esta morfología es conservada por las arquitecturas, no obstante, la formación de grietas no es tan evidente debido a que la aglomeración de los nanoworms dentro de las islas es menor que en F_2 ; este efecto se atribuye al uso de capa-sustrato que, si bien, al incrementar el espesor de las capas-sustrato las grietas son ligeramente más notorias, no llegan a ser tan marcadas como en F_2 (muestra sobre vidrio).

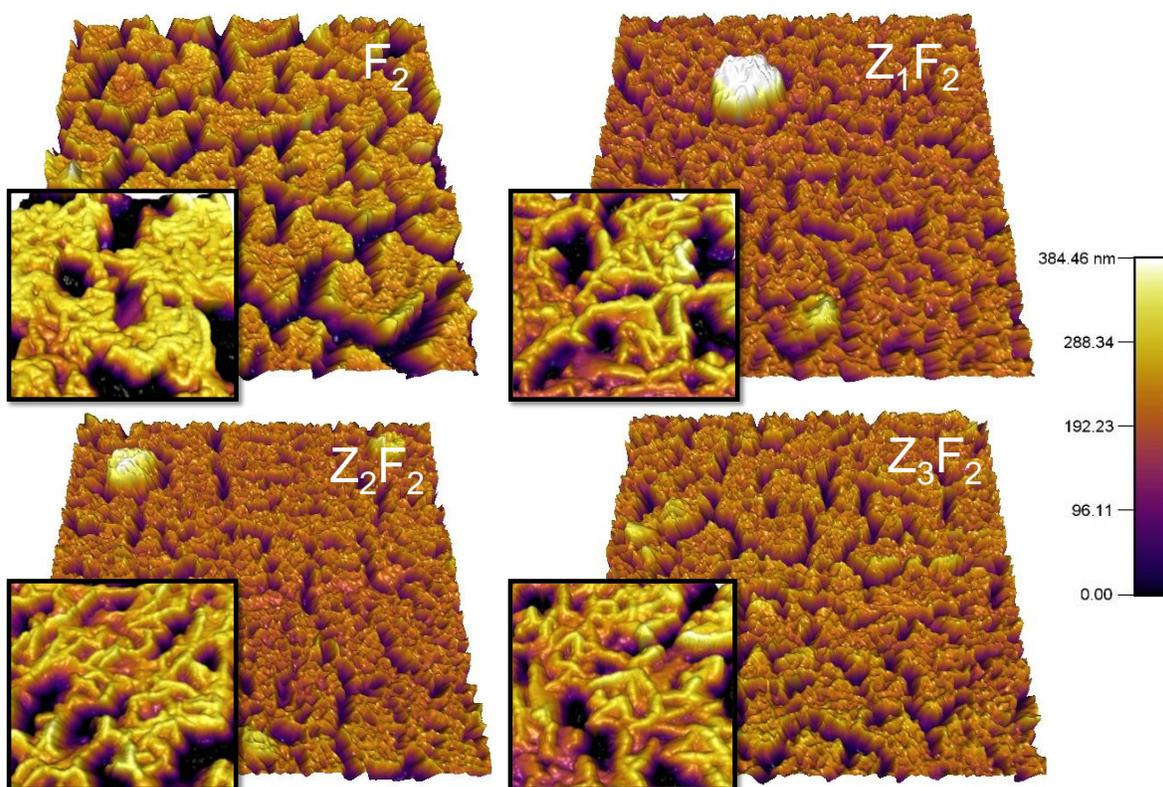


Figura 23. Micrografías de las películas F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 obtenidas por AFM. Micrografías grandes corresponden a una escala de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, y el inserto de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Las características morfológicas mencionadas son soportadas por los datos presentados en la Figura 24, donde por ejemplo el ancho de las grietas va de 256 nm para F_2 a 178 nm para las arquitecturas (aprox.), los anchos de nanoworms de 38 a 50 nm para F_2 y arquitecturas, respectivamente, y la rugosidad de 77 nm a 55 nm, también respectivamente. Con esto se puede señalar que el efecto más sobresaliente de la capa-sustrato es sobre la porosidad gruesa de la hematita, que se refleja también con una disminución en la rugosidad. Además, con estos resultados se puede indicar que estas arquitecturas presentan una cierta “proporción” entre la presencia de porosidad fina y gruesa como parte de su naturaleza morfológica, efecto que pudiera beneficiar su comportamiento fotocatalítico debido al incremento del área de contacto respecto a las arquitecturas con la capa común F_1 .

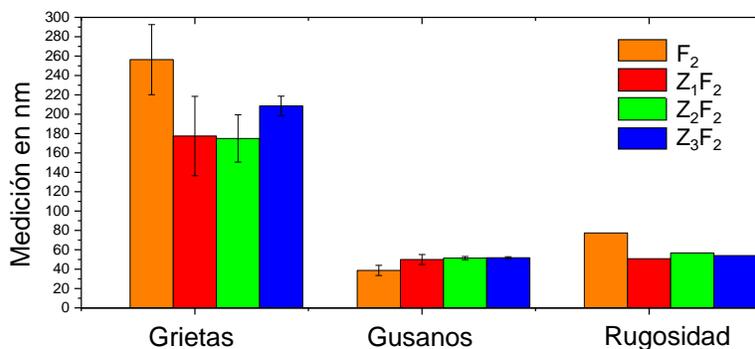


Figura 24. Gráfica de las mediciones aproximadas de grietas, gusanos y rugosidad de las películas.

Para corroborar lo anterior, se buscó relacionar el porcentaje de área ocupada por la porosidad fina respecto a la porosidad gruesa para tener un indicio del área superficial en las muestras. El procedimiento llevado a cabo en el software WsXM fue utilizando la herramienta flooding que arroja el porcentaje de hills (formaciones más altas en la micrografía, que se tomaron, según el análisis realizado, como las islas, que se encuentran conformadas por nanoworms que se compactan en diferente grado) y de holes (formaciones más profundas de las micrografías, o espacios vacíos, provocados por la porosidad gruesa); aplicando este análisis a las imágenes de AFM de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ para cada muestra, se obtuvo para F₂ un área de islas de 67.45%, mientras que para las arquitecturas va en aumento: 74, 81 y 71%, respectivamente, para Z₁F₂, Z₂F₂ y Z₃F₂. Esto quiere decir que a mayor porcentaje, mayor es el área ocupada por la porosidad fina y hay menos porosidad gruesa, entonces en las arquitecturas se cuenta con una mayor proporción de nanoworms distribuidos en la superficie (nanoestructura) lo que se refleja en el decremento observado en la rugosidad.

En la Figura 25 se muestra el espesor obtenido por las muestras de esta sección. El espesor alcanzado por F₂ es similar a lo reportado en trabajos previos, dato que corrobora la alta reproducibilidad de la síntesis de este material. Para las arquitecturas hay un incremento total del espesor de aproximadamente 70 nm respecto a la muestra blanco F₂, efecto promovido por la capa-sustrato. Si bien el efecto del espesor de la capa-sustrato sobre el espesor de las arquitecturas no es

tan marcado, si se aprecia una ligera tendencia a incrementar entre mayor es el espesor de la capa-sustrato.

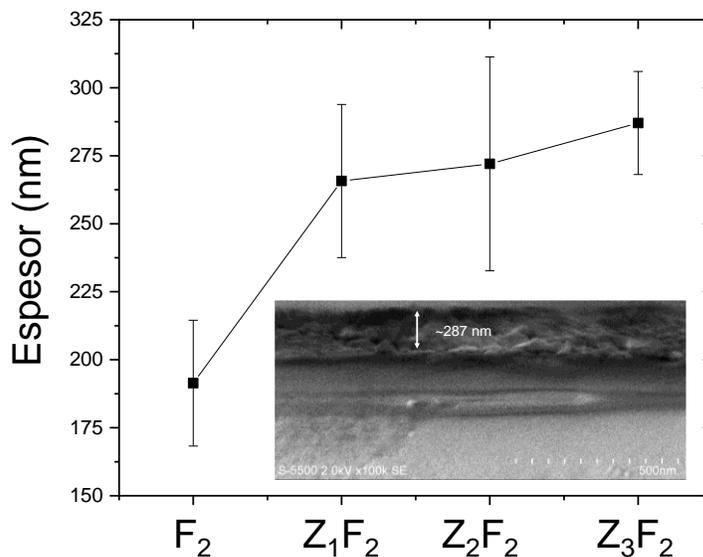


Figura 25. Espesores obtenidos para F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 . El inserto corresponde a una sección transversal representativa de la película Z_3F_2 .

Por otro lado, en la Figura 26 se presentan los patrones de difracción de las muestras de esta sección, todas ellas resultaron policristalinas con picos de difracción correspondientes a los planos característicos de la hematita, sin fases secundarias. La película F_2 corresponde con el comportamiento ya reportado donde la relación de intensidades entre los planos (104) y (110) cuenta con este último como el de mayor intensidad. Para las arquitecturas, esta característica se destaca aún más, además, al no haber modificaciones en los parámetros de red, mostrados en la Tabla 9, se corrobora que, igual que con F_1 , se mantiene la estructura de la hematita sin un efecto significativo aparente del ZnO, obteniéndose la heterounión deseada; por su parte, el tamaño de cristal se modifica en las arquitecturas Z_2F_2 y Z_3F_2 , observándose un aumento respecto a la muestra blanco F_2 , aunque, como se observó con F_1 , el tamaño de cristal es similar en estos casos, lo que podría indicar un rango de tamaño de cristal característico de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositada por DBQ, se encuentra entre 21 y 29 nm.

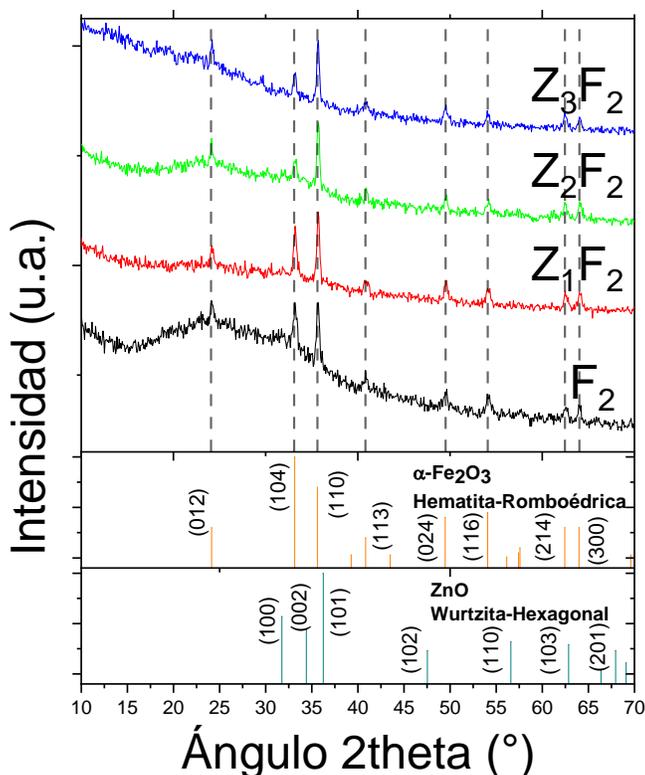


Figura 26. Patrones de difracción XRD de las muestras de Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 , en modo haz rasante con $\omega=0.8^\circ$.

Tabla 9. Tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos a partir de XRD para F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 .

Película	XRD			
	Plano (hkl)	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro a_0 (nm)	Parámetro c_0 (nm)
F_2	(110)	21.73	0.50	1.37
Z_1F_2	(110)	21.73	0.50	1.37
Z_2F_2	(110)	28.98	0.50	1.37
Z_3F_2	(110)	28.98	0.50	1.37

Por otra parte, conforme incrementa el espesor de la capa-sustrato la disminución del plano (104) en las arquitecturas (de hasta en un 57%) es más evidente. Este efecto pudiera relacionarse con un crecimiento preferencial de (110), lo que se esperaríamejore los caminos de conducción de los e^-/h^+ en las arquitecturas.

Los espectros de TyR de las arquitecturas y la muestra blanco se muestran en la Figura 27a. Cabe destacar que se obtuvo un borde de absorción en la región UV para el ZnO, con una transmitancia aproximada de entre 85 y 90%, mientras que para las arquitecturas y la muestra blanco F_2 se obtuvo un borde de absorción en la

región visible, con una transmitancia para F_2 de 77% y para las arquitecturas del 82 al 75 %, notándose que disminuye ligeramente este valor conforme aumenta el espesor de la capa sustrato de ZnO, esto puede deberse al efecto de la morfología observada en las arquitecturas y a la interacción compleja de ésta con la luz que, al relacionarlo, pudiera tener un efecto óptico diferente el hecho de que se tenga una mayor área de porosidad fina, lo que contribuiría a que pueda penetrar más luz sobre ellas, al contrario de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que al ser más porosa (menor porcentaje de área ocupada por la porosidad fina) puede tener el efecto de dispersar más la luz y por lo tanto, esto contribuye a que la transmitancia sea menor; para efectos de aplicaciones fotocatalíticas, conviene que el material fotoactivo no disperse luz en grandes cantidades para que aproveche los fotones que inciden sobre él y logre activarse y formar los portadores de carga eléctrica libres. En cuanto al E_g aproximado, utilizando la derivada de la transmitancia (Figura 27b), se obtienen valores similares a los reportados para la hematita (~ 2.2 eV) donde las arquitecturas muestran un ligero corrimiento al rojo, sin embargo, las características tanto de E_g como de TyR se aproximan de manera significativa a la hematita, por lo cual el desempeño de las arquitecturas será responsabilidad de esta última capa.

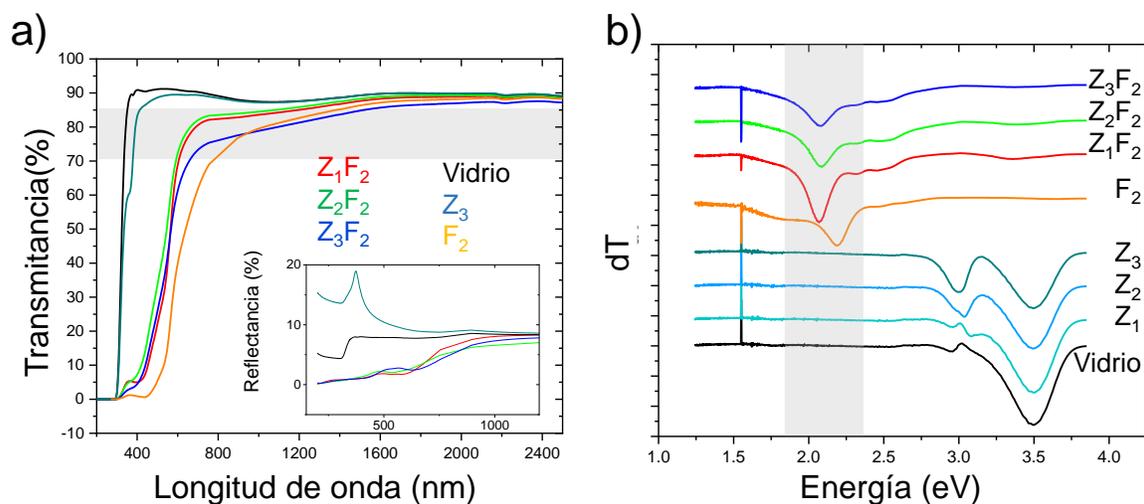


Figura 27. a) Gráficas de reflectancia y transmitancia de las películas Z_3 , F_2 , Z_1F_2 , Z_2F_2 y Z_3F_2 . b) Gráfica de la derivada de transmitancia de las películas.

Los resultados de la prueba de desempeño de las arquitecturas de esta sección se muestran en la Figura 28a. Como puede observarse, la arquitectura Z₁F₂ compite con el rendimiento de la hematita (ajustándose a una cinética de pseudo primer orden, con una $k_{app} = 1.14 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para F₂ y una $k_{app} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para Z₁F₂, como se muestra en la Tabla 10); respecto al espectro de absorción en la degradación del colorante, como lo muestra la Figura 28b, se sigue observando que se conserva en su mayoría la molécula del colorante, aunque con la disminución en el pico de absorción del grupo cromóforo del índigo carmín y la aparición de un punto isobéptico que indica la formación de productos secundarios, se podría indicar que sí se están teniendo efectos de degradación. En este caso, F₂ alcanzó una eficiencia de degradación aproximada del 20% en tiempos prolongados de muestreo y Z₁F₂ de 21%, mientras que Z₂F₂ y Z₃F₂ escasamente lograron un 13 y 17% de degradación, respectivamente. Esto puede deberse a que Z₁F₂ respecto a F₂ es la que tiene el menor efecto en cuanto a cambios en la estructura cristalina (respetando las relaciones de intensidad de los planos característicos de la muestra blanco, sobre todo en (104), que tuvo una disminución solamente de ~17% respecto a F₂), es decir que se conservan en mayor medida los aspectos de cristalinidad y crecimiento en los mismos planos preferenciales que F₂.

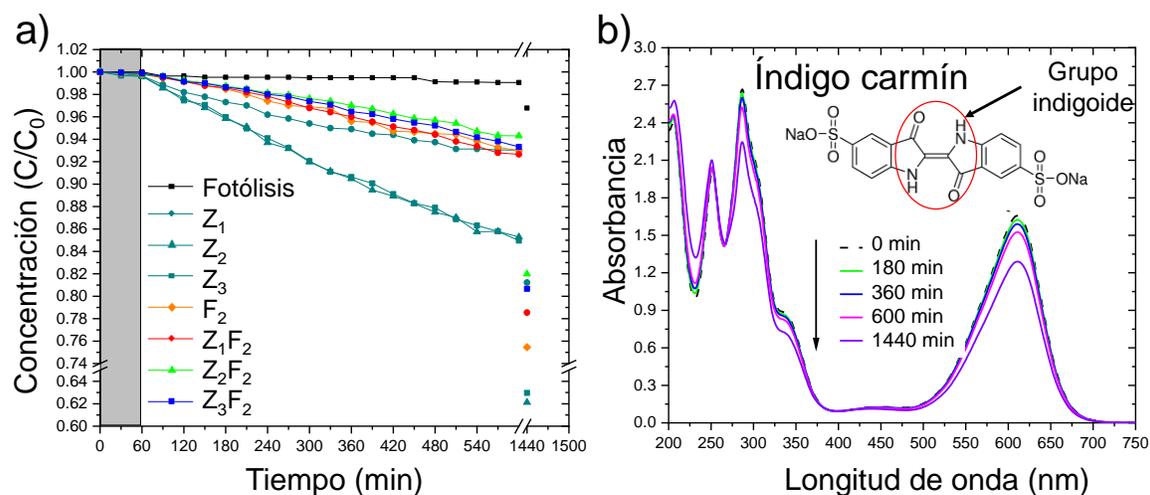


Figura 28. a) Resultados del rendimiento de degradación de las películas Z₁, Z₂, Z₃, F₂, Z₁F₂, Z₂F₂ y Z₃F₂. b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra Z₁F₂.

Tabla 10. Datos de degradación para F₂, Z₁F₂, Z₂F₂ y Z₃F₂.

Película	Degradación		
	% 1440 min	Kapp (min ⁻¹)	R ²
F ₂	20.31	1.1 x10 ⁻⁴	0.98
Z ₁ F ₂	20.92	1.3 x10 ⁻⁴	0.98
Z ₂ F ₂	13.38	7.3x10 ⁻⁵	0.97
Z ₃ F ₂	17.00	9.63x10 ⁻⁵	0.97

Aunque el mayor impacto se observa en la morfología, donde por la porosidad fina obtenida, se podría decir que esta arquitectura es la menos porosa, y también la de menor rugosidad, por lo cual se esperaría que disperse luz en menor cantidad que sus contrapartes. Además de que, al conservarse la nanoestructura, y más aún, teniendo un tamaño de grietas disminuido (de 256 a 177 nm, de F₂ a Z₁F₂, respectivamente), se considera que la aglomeración del material es menor en las arquitecturas, sobre todo en Z₁F₂, lo que ayudaría en gran medida al aumento de la superficie de contacto del material. Cabe destacar que este comportamiento se encuentra en contraste con lo obtenido para F₁, sin embargo, se destaca la contribución del espesor de la capa F₂, donde se tiene mayor cantidad de material, y entonces ahora sí que se tenga menor ancho de grietas es beneficioso por las interacciones con la luz y la solución que se esperan aprovechar. Por otro lado, aunque se esperaría que se esté promoviendo la inyección de e⁻ del ZnO al α-Fe₂O₃, con lo cual la recombinación de los pares e⁻/h⁺ fotogenerados disminuya, no se puede asegurar este aspecto, debido principalmente a la falta de evidencia de la cantidad de e⁻ disponibles en cada arquitectura, considerando también que se tuvo un aumento significativo del espesor de ellas respecto a la muestra blanco.

4.3. Arquitecturas con capa común F₃.

En esta sección se mostrarán los resultados relevantes para las arquitecturas Z₁F₃, Z₂F₃ y Z₃F₃ que corresponden a la película de hematita de 250 nm de espesor sobre capa-sustratos de diferente espesor (ver Tabla 6).

La morfología obtenida por medio de AFM se muestra en la Figura 29. En este caso, la muestra blanco F_3 , que corresponde al mayor espesor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ estudiado en este proyecto tiene una morfología con una aglomeración considerable de los nanoworms dentro de las islas, haciendo de la superficie algo más continua, lo que da paso a un ensanchamiento mayor de las grietas (de 256 nm para F_2 a 312 nm para F_3) y, en su conjunto, podría decirse que esta película es la de mayor porosidad gruesa respecto a cualquier arquitectura y cualquier muestra blanco aquí estudiada, con un porcentaje de área ocupada de islas de 61% respecto a 65 y 67.45% de F_1 y F_2 , respectivamente, que, aunque la diferencia no es demasiado considerable, en cuestiones morfológicas puede contribuir a diferencias en la dispersión de la luz, y de área superficial.

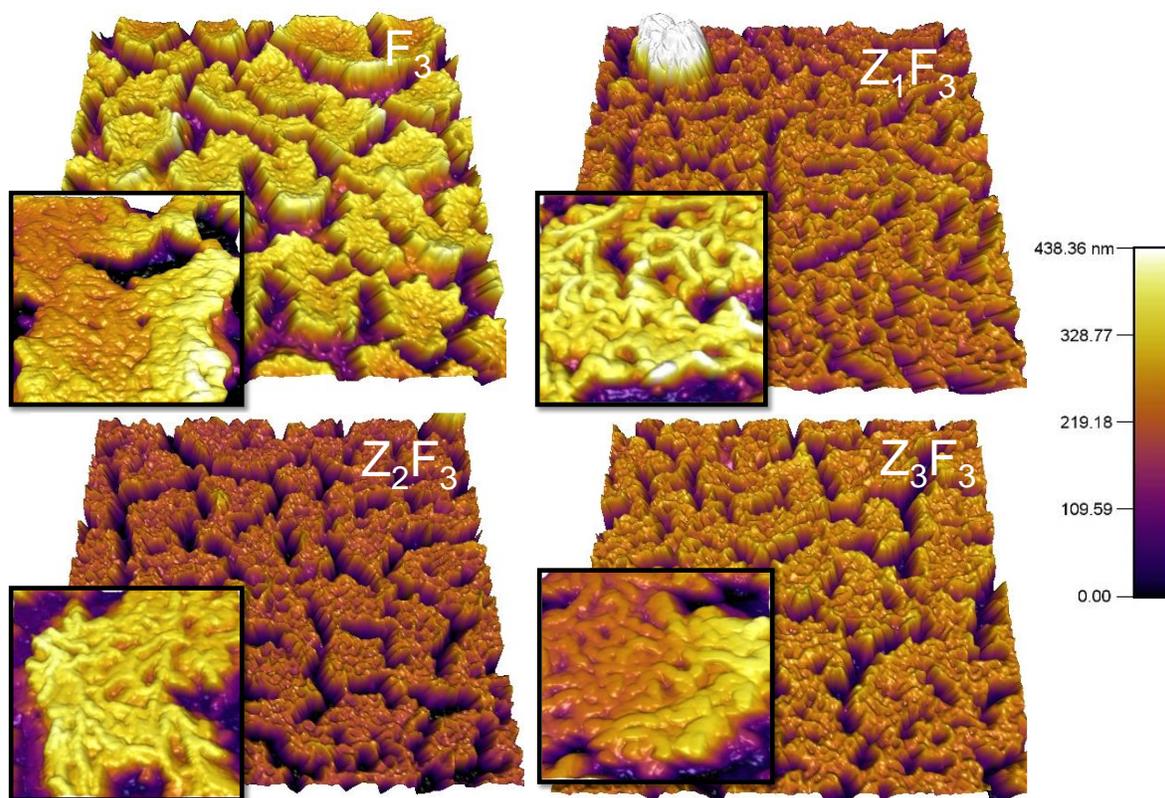


Figura 29. Micrografías de las películas F_3 , Z_3 , Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 obtenidas por AFM. Micrografías grandes corresponden a una escala de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, y el inserto de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

En las arquitecturas, el efecto de la capa sustrato se observa aún con mayor claridad debido al mayor espesor de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, donde existe una menor aglomeración de los nanoworms respecto a la muestra blanco, lo que se ve reflejado en la disminución del ancho de las grietas, que va de 312 nm para F_3 contra 215 y 290 nm para Z_1F_3 y Z_3F_3 , respectivamente, observados en la Figura 30, lo que podría indicar una mayor área de superficie para las arquitecturas ya que los nanoworms no se encuentran tan compactados; de igual manera, se buscó relacionar el porcentaje de área ocupada por islas en cada caso, dando como resultado que en las arquitecturas se tiene un porcentaje de 80.46, 76.41 y 73.08%, respectivamente, para Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 , lo que indica que F_3 es la de mayor porosidad gruesa, y Z_1F_3 es la de menor porosidad gruesa, con lo que se cree que puede ayudar a aprovechar el área superficial del material, y mejor que eso, tener un ancho de grietas adecuado para que esta área superficial se maximice (proporción deseable que se comentó en F_2), esto a su vez indica que F_3 , por la contribución del ancho de las grietas, y la mayor rugosidad, podría tener un efecto de la dispersión de la luz mayor. Por su parte, el ancho de los nanoworms sufre un aumento en las arquitecturas respecto a la muestra blanco de ~ 13 nm, lo que contribuye a que el ancho de las grietas fuera menor en las arquitecturas, repitiendo el comportamiento de F_2 , y la rugosidad presenta una disminución al menos para Z_1F_3 y Z_3F_3 , de ~ 15 nm, que indica que podría beneficiarse la absorción de la luz, al tener menos problemas de dispersión.

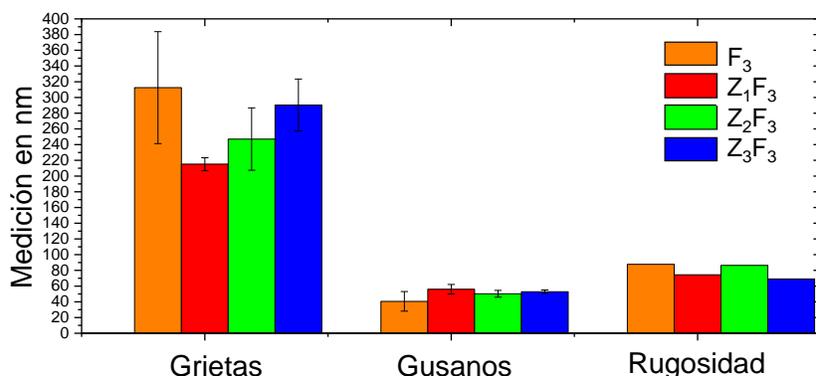


Figura 30. Gráfica de las mediciones aproximadas de grietas, gusanos y rugosidad de las películas.

Además, el que estas arquitecturas sean las de mayor espesor, conviene para que se aproveche la absorción de fotones en la superficie, y por lo tanto se esperaría un mayor rendimiento de degradación. En la Figura 31 se muestran los datos de espesor de las arquitecturas obtenidos por SEM sección transversal, resultando en un aumento de 100 nm aprox. respecto a la muestra blanco, con esto se apoya lo que se ha venido diciendo en las secciones anteriores, el ZnO como sustrato promueve el crecimiento de la fase hematita, y no existe una tendencia apreciable de crecimiento respecto a los diferentes espesores de la capa-sustrato.

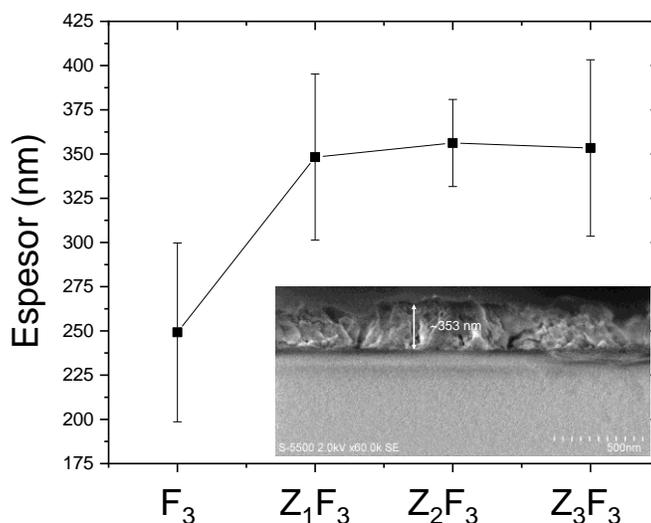


Figura 31. Espesores obtenidos para F₃, Z₁F₃, Z₂F₃ y Z₃F₃. El inserto corresponde a una sección transversal representativa de la película Z₃F₃.

En la Figura 32 se muestran los resultados de las mediciones XRD de las arquitecturas, obteniéndose nuevamente películas policristalinas con los picos de difracción característicos de los planos de la hematita romboédrica, sin planos aparentes de la fase wurtzita del ZnO; comparando las arquitecturas con la muestra blanco F₃, se vuelve a tener el efecto de la disminución de la intensidad relativa del plano (104), que va de 98% en F₃, hasta 56% en Z₁F₃ y 68% en Z₃F₃, sin embargo, el plano (110) sigue siendo el de mayor intensidad, respetando lo obtenido en la muestra blanco, sugiriendo que se tiene un cambio en el crecimiento preferencial de los cristales en las arquitecturas provocado por la capa sustrato que promueve

las etapas de nucleación en las arquitecturas y, por otra parte, que Z_1F_3 tenga la menor proporción de intensidades relativas de (104) podría indicar que (110) tenga un mayor crecimiento preferencial, y por tanto, contribuya a los caminos de conducción del material.

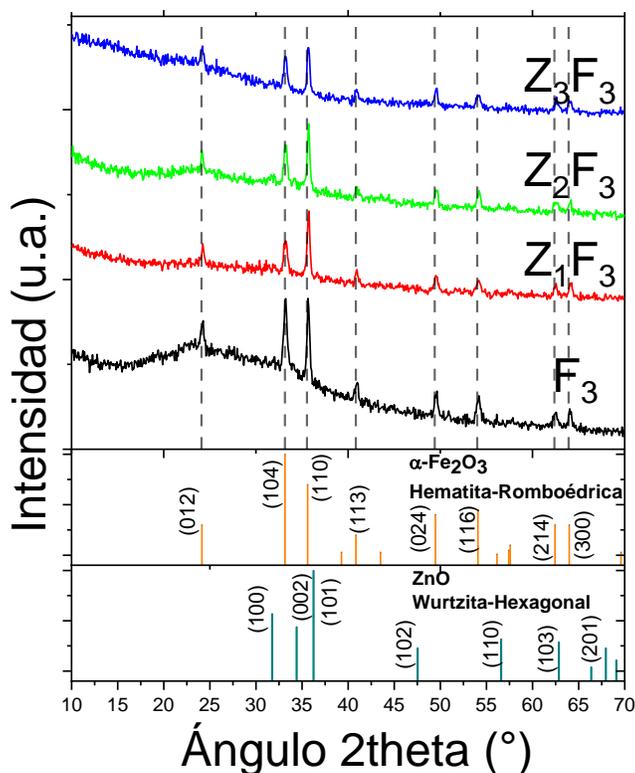


Figura 32. Patrones de difracción XRD de las muestras de Z_1F_3 , Z_2F_3 y Z_3F_3 , en modo haz rasante con $\omega=0.8^\circ$.

Por su parte, los resultados de los parámetros de red de las películas (Tabla 11), indican que no existe una modificación entre a_0 y c_0 de F_3 contra las arquitecturas, por lo cual se vuelve a confirmar que se tiene la estructura cristalina de la hematita, sin un efecto aparente del ZnO, lo que indica que se logra la heterounión de los materiales, conservando la fase de la hematita intacta en la superficie. Por otra parte, existe una modificación en el tamaño de cristal de todas las arquitecturas respecto a F_3 , notándose un aumento de aproximadamente el 33% en las arquitecturas; aunque cabe recordar que aún entre 21 y 29 nm se considera un tamaño de cristal característico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por DBQ bajo las condiciones de

depósito aquí utilizadas, por lo cual no se podría asegurar que el ZnO tiene un efecto en la modificación de esta propiedad y, a final de cuentas, las características de la hematita se siguen conservando.

Tabla 11. Tamaño de cristal y parámetros de red obtenidos a partir de XRD para F₃, Z₁F₃, Z₂F₃ y Z₃F₃.

Película	XRD			
	Plano (hkl)	Tamaño de cristal (nm)	Parámetro a ₀ (nm)	Parámetro c ₀ (nm)
F ₃	(110)	21.73	0.50	1.37
Z ₁ F ₃	(110)	28.98	0.50	1.37
Z ₂ F ₃	(110)	28.98	0.50	1.37
Z ₃ F ₃	(110)	28.98	0.50	1.37

Los resultados de TyR se muestran en la Figura 33a. Aquí, el borde de absorción de las arquitecturas, al igual que la muestra blanco se encuentran en la región visible, lo cual es un indicio de su buen aprovechamiento de este tipo de radiación para su activación. El menor porcentaje de transmitancia para F₃ (~67%) podría deberse a que se tiene la película más porosa estudiada en este trabajo, lo cual indica que tiene una muy alta dispersión de la luz. Por su parte, conforme aumenta el espesor de la capa sustrato de ZnO, la transmitancia disminuye (del 78 al 70%, para las arquitecturas de la Z₁F₃ a la Z₃F₃, respectivamente), lo cual apoya lo observado en la morfología de las arquitecturas, es decir que la Z₁F₃ es la menos porosa (gracias al menor ensanchamiento de las grietas), y por lo tanto, puede que sea la que tiene el menor efecto de dispersión de la luz, y por tanto, podría ser la arquitectura que mejores características tenga para aplicaciones fotocatalíticas. En la Figura 33b se muestra la gráfica de la derivada de la transmitancia, para obtener una estimación de los valores de E_g; en todos los casos de las arquitecturas y la muestra blanco F₃, se obtienen valores rondando los 2.2 eV, valor reportado para la hematita; en este caso, también las arquitecturas tienen un ligero corrimiento hacia el rojo siendo más notorio en la muestra Z₁F₃, lo que puede deberse principalmente a sus propiedades morfológicas, donde se observa menor porosidad en este caso, sacando a relucir su potencial aplicación como material fotoactivo, sin embargo, cabe recordar que los valores obtenidos son una aproximación burda al estar manejando este método, pero las afirmaciones aquí mencionadas, se apoyan en

gran medida con los bordes de absorción de cada material (el que tenga borde de absorción en el visible, apoya que el material se active con ese mismo tipo de luz).

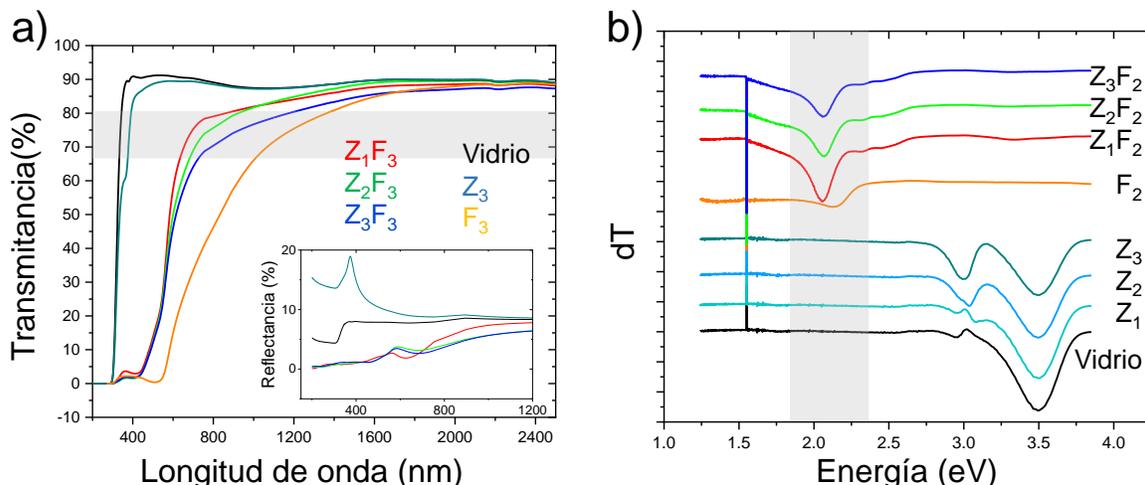


Figura 33. a) Gráficas de reflectancia y transmitancia de las películas Z₁, Z₂, Z₃, F₃, Z₁F₃, Z₂F₃ y Z₃F₃. b) Gráfica de la derivada de transmitancia de las películas.

Por último, se presentan los resultados de la prueba de desempeño de las películas en la Figura 34a.

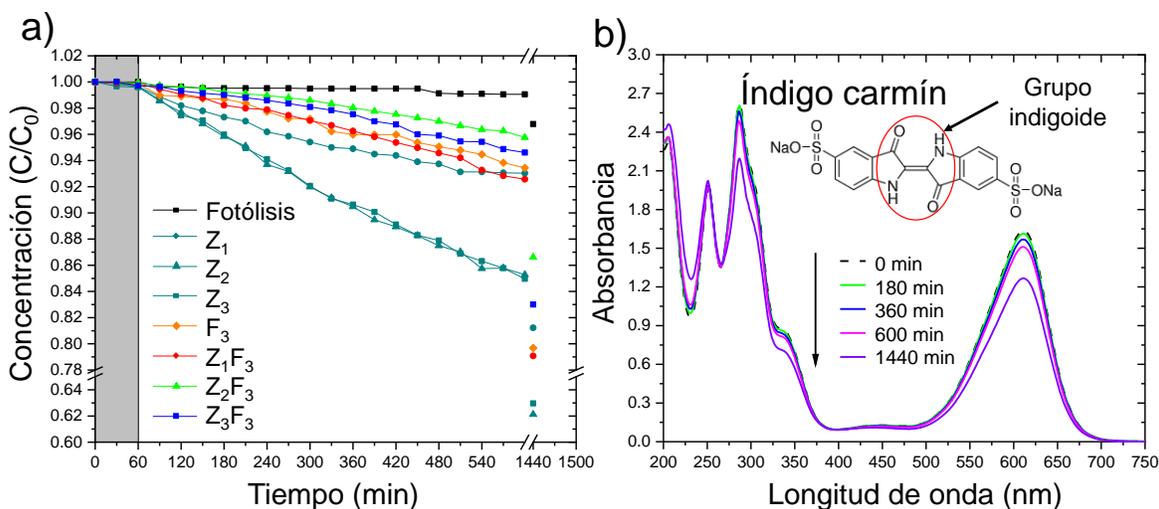


Figura 34. a) Resultados del rendimiento de degradación de las películas Z₁, Z₂, Z₃, F₃, Z₁F₃, Z₂F₃ y Z₃F₃. b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra Z₁F₃.

Cabe destacar que estos son los mejores resultados obtenidos para las arquitecturas (18 a 22% de degradación en tiempos prolongados de muestreo), aunque el ZnO sigue siendo el de mayor efecto de degradación, lo cual se atribuye al excelente funcionamiento de los portadores de carga que se logra tener con el método de depósito utilizado en el presente trabajo.

El rendimiento de la F₃ sigue estando limitado por la alta recombinación de los portadores de carga fotogenerados, aunque la nanoestructura sea un factor crucial para las características del material activo, no es el factor determinante de los rendimientos obtenidos. Por otra parte, las arquitecturas tienen características deseables en este tipo de aplicaciones, y es preciso decir que se tuvieron efectos de degradación más notorios, sin embargo, se debe trabajar fuertemente en la optimización de las variables del proceso, que permitan tener un panorama completo de las ventajas de las películas sintetizadas, aunque con el trabajo realizado hasta este punto, ya se tiene una perspectiva del funcionamiento de cada arquitectura. En cuanto al espectro de absorción en la degradación del colorante (Figura 34b), Z₁F₃ respecto a las demás arquitecturas, promueve en mayor medida el rompimiento del grupo indigoide, dando como resultado una disminución en el pico de absorción a 610nm, aunque se repite que se conserva en su mayoría la molécula del contaminante, sin embargo, el comportamiento antes mencionado es un indicio de que se está cumpliendo la degradación.

Los resultados de degradación se ajustaron a una cinética de pseudo primer orden, con una $k_{app} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para F₃ y una $k_{app} = 1.36 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para Z₁F₃ (Tabla 12), con esto y los porcentajes de degradación en tiempo prolongados (20.5 y 22% respectivamente) puede decirse que el mejor rendimiento se tiene para Z₁F₃, aún respecto a las arquitecturas con F₁ y F₂, esto podría deberse a varios factores, comenzando con una morfología deseable, con la proporción necesaria entre porosidad fina y porosidad gruesa que permita que a la vez que se tengan gusanos poco aglomerados, se cuente con un ensanchamiento de grietas que conlleven en conjunto a maximizar el área superficial de las películas, y claro, que no sea un material con demasiada porosidad y rugosidad para evitar el efecto de la dispersión

de la luz; además de la importancia de conservar la estructura cristalina de la hematita, que ayude para que se aproveche de una excelente manera la radiación en la región visible, esto en conjunto de una efectiva inyección de electrones del ZnO hacia α -Fe₂O₃, que se pudo vislumbrar debido a que se logró superar el rendimiento de la muestra blanco F₃, seguida de un espesor de esta misma capa viable para la absorción de fotones.

Tabla 12. Datos de degradación para F₃, Z₁F₃, Z₂F₃ y Z₃F₃.

Película	Degradación		
	% 1440 min	Kapp (min ⁻¹)	R ²
F ₃	20.54	1.2 x10 ⁻⁴	0.99
Z ₁ F ₃	21.46	1.36x10 ⁻⁴	0.95
Z ₂ F ₃	18.01	1.03x10 ⁻⁴	0.97
Z ₃ F ₃	19.34	1.18x10 ⁻⁴	0.96

Estos resultados conllevan a pensar en el estudio de la optimización de los resultados con la arquitectura Z₁F₃, ya que es la que mejores propiedades y rendimiento ha presentado, sin embargo, se encuentra fuera de los alcances del presente proyecto, aunque el estudio de los resultados, y su correlación pueden servir fuertemente para continuar con el estudio de las películas, y lograr la propuesta de un material fotoactivo que sirva en la degradación de contaminantes.

4.4. Selección de la arquitectura con mejor desempeño

Después de la caracterización y prueba de desempeño de cada una de las arquitecturas sintetizadas, el paso siguiente fue determinar cuál de ellas presentó el mejor rendimiento, estos resultados se muestran en la Figura 35 y para visualizarlos mejor, se toma como referencia la película de mayor rendimiento, F₃ (el mayor espesor de α -Fe₂O₃). A partir de esto se pueden señalar varios detalles, por un lado, todas las arquitecturas basadas en las películas de F₁ resultaron con la menor eficiencia en el proceso fotocatalítico esto puede indicar que una morfología que

contenga tanto porosidad fina como gruesa (nanoestructura) es fundamental para el desempeño de este material como fotoactivo. Para las arquitecturas con F_2 y F_3 , no hay una tendencia clara de su comportamiento, independiente de ello, las arquitecturas Z_1F_2 y Z_1F_3 son las que cuentan con mayor rendimiento incluso más que F_3 , esto es corroborado con el análisis estadístico presentado en el Anexo A.7. Lo anterior se atribuye principalmente a los efectos observados en cuanto a que con el espesor más delgado de la capa de ZnO, el cambio en la morfología se observa como una disminución de la porosidad gruesa, una disminución en las grietas respecto a las demás arquitecturas, y cambios más sutiles en la microestructura de las arquitecturas refiriéndose a la disminución de la relación de intensidad del plano (104), por lo cual se enmarca la importancia de la conservación de las características del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, además de contar con una absorción óptica en el espectro visible, que sirva para que pueda ser activado con irradiación de luz similar al espectro solar.

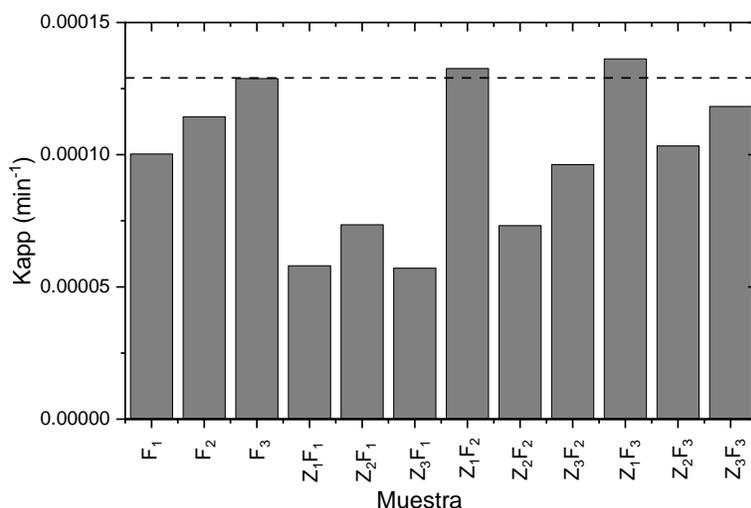


Figura 35. Compilación de las constantes de velocidad aparentes de todas las películas sintetizadas.

Tomando los resultados, en su conjunto, obtenidos por el material fotoactivo estudiado en este trabajo, se pueden proponer algunas propiedades básicas necesarias para conseguir recubrimientos aplicables al proceso de fotocátalisis, por ejemplo:

- Mantener la naturaleza morfológica de la hematita nanoestructurada.
- Conservar la proporción de porosidad fina y gruesa que genere rugosidades entre 50 y 75 nm para que se asegure la interacción con luz evitando o minimizando la dispersión de la misma, para la generación de los pares e^-/h^+ . Por lo que se sugiere mantener un ancho de grieta entre 177 y 215 nm y un porcentaje de ocupación con porosidad fina (nanoworms) de 80%.
- Conservar la fase cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ buscando fomentar el crecimiento preferencial en el plano (110), lo cual facilita los caminos de conducción en la película.
- Mantener el borde de absorción de las películas en la región visible, lo que es una ventaja competitiva para estos materiales.

Estos puntos mencionados son alcanzados por el uso de una capa-sustrato de ZnO, por tanto, ha quedado claro que las capas ultradelgadas del ZnO promueven la capacidad fotocatalítica del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin embargo, no lo hacen de la forma en que se propuso en la hipótesis, es decir, no hay evidencia de que la inyección de e^- sea lo que está provocando el uso del ZnO, el efecto es claramente, solo sobre la morfología y el espesor de la hematita. Además, se determina que la arquitectura formada por el menor espesor de capa-sustrato (5 nm, Z_1) combinada con la película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de espesores \geq a 200 nm (F_3), es la que cumple con las propiedades antes mencionadas.

4.5. Optimización de las pruebas de desempeño

A partir del trabajo realizado en la sección anterior y ya contando con una muestra modelo, se deciden realizar algunas pruebas para explorar la optimización del proceso para evaluar la capacidad fotocatalítica de las arquitecturas estudiadas.

4.5.1. Modificación del pH inicial del índigo carmín

Considerando que se está estudiando un contaminante aniónico, el cual puede generar una mayor interacción de la solución con la superficie en un medio ácido, para el proceso de adsorción se prefiere pH de valores ácidos, pero a su vez se debe tomar en cuenta la estabilidad de las películas bajo dichos parámetros. Es conocido que la hematita es estable a pH superiores a 3⁵⁵, por tanto, para esta prueba se decidió trabajar en un medio a pH 5, para no comprometer la integridad de la arquitectura. Cabe destacar que todos los demás parámetros del proceso se mantuvieron sin modificaciones. En la Figura 36 se muestran estos resultados, donde se observa que no existe un efecto significativo en el comportamiento fotocatalítico al disminuir el pH de la solución (aprox. 21% en 1440 min contra ~22% de la prueba a condiciones normales). No obstante, se observó que se alcanza el equilibrio de adsorción/desorción en un menor tiempo (línea indicada con la flecha en la Figura 36), es decir, que sí se promovió la interacción de la solución con la superficie, sin embargo, a largo plazo, el efecto no es favorecedor en el proceso, posiblemente porque el pH no sea un factor de suma relevancia para el material, o más probablemente porque aún faltan consideraciones acerca de su PZC para elegir el pH óptimo.

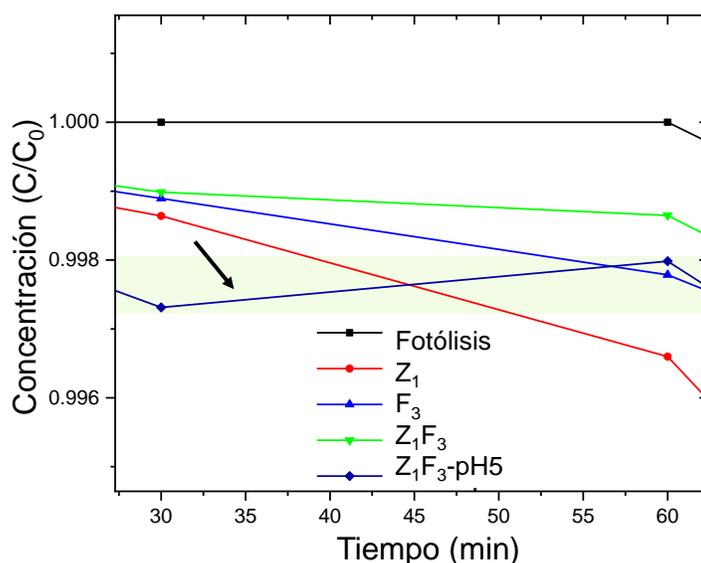


Figura 36. Prueba de degradación con Z₁F₃, modificando el pH del índigo carmín.

4.5.2. Modificación de la concentración inicial de índigo carmín

Utilizando la misma configuración de reactor, se llevó a cabo la prueba fotocatalítica, pero utilizando una concentración del colorante de 10 ppm, con la finalidad de facilitar la llegada de la luz a la superficie de las arquitecturas y asegurar la fotogeneración de pares e^-/h^+ . Dentro de los resultados mostrados en la Figura 37, lo primero que se llevó a cabo, como se propuso desde un principio en los protocolos de medición, fue una fotólisis del colorante bajo las nuevas condiciones de experimentación, esta vez, modificando solamente la concentración del colorante y los demás parámetros de prueba se dejaron completamente iguales, aquí se señala que la degradación del colorante por la fotólisis fue más eficiente en este caso (5.5% en tiempos prolongados de muestreo) respecto a la prueba de concentración 30 ppm (3.2% también en tiempos prolongados de muestreo), esto no resulta en una diferencia significativa, sin embargo, podría dar una idea de que a concentraciones más bajas, se podría facilitar la degradación al menos de este contaminante, solamente por el efecto de los parámetros de prueba, sin incluir al fotocatalizador. En cuanto a la degradación lograda por el fotocatalizador modelo, se obtuvieron resultados muy similares a cuando se tenía el contaminante con mayor concentración, dando como valor final de degradación un 19.35% (contra 21.46% en IC a 30 ppm), si bien, esto no resulta en porcentajes menores de degradación, si señala que el hecho de utilizar altas concentraciones del contaminante no contribuyó a las bajas eficiencias alcanzadas y la k_{app} ajustada a un modelo de pseudo primer orden se obtuvo de $1.31 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (contra $1.36 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ del primer experimento), con esto se sugiere que el paso dominante de todo el proceso fotocatalítico no es la reacción, ya que no se ha tenido diferencia significativa con los resultados a diferentes concentraciones, lo cual también puede atribuirse a que la concentración elegida inicialmente no tiene fuertes efectos de apantallamiento de los fotones, y además fue un buen inicio para lograr obtener resultados que pudieran compararse entre arquitecturas.

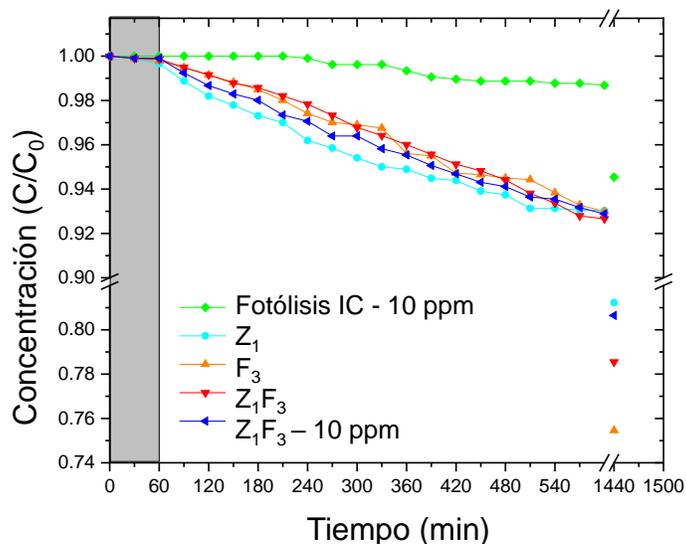


Figura 37. Prueba de degradación con Z_1F_3 , modificando la concentración inicial del índigo carmín.

4.5.3. Modificación de posición de las arquitecturas

En este experimento, se colocaron las películas más cercanas a la fuente de radiación tratando de minimizar el efecto de interferencia de la concentración de la solución. El procedimiento se llevó a cabo utilizando una concentración de contaminante de 30 ppm, además, cabe mencionar que debido a que el diámetro del soporte de la lámpara resulta ser menor que el diámetro del reactor, solo se pudieron ajustar seis películas alrededor lo que da un total de 90.72 cm² del fotocatalizador en contacto con la solución (Figura 38a). Todos los demás parámetros del proceso se mantuvieron sin modificación.

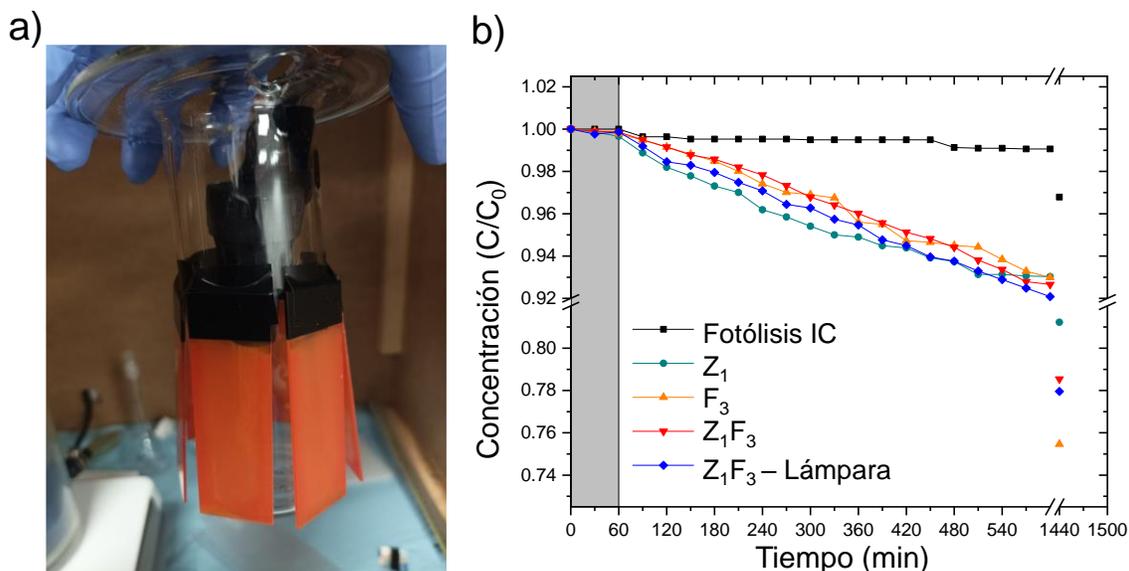


Figura 38. a) Acomodo de las películas alrededor del soporte de la lámpara. b) Prueba de degradación modificando la colocación de Z_1F_3 .

Los resultados de degradación (Figura 38b) muestran una ligera mejoría en la eficiencia (de 22.01% contra 21.46% en el acomodo original, con una k_{app} de $1.43 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$). Este resultado también puede estar influenciado por la menor cantidad de fotocatalizador utilizado respecto a la prueba original, ya que al normalizar el %Degradación en 1440 min por área de ambos experimentos, se obtiene mayor respuesta al colocar las películas cerca de la lámpara (0.177 contra 0.243, respectivamente), esperando que si tuviéramos la misma cantidad de material en ésta, el efecto sería más notorio. Por tanto, la posición de las muestras se considera un factor de cierto impacto en el proceso fotocatalítico que pudiera traer mejoras en la eficiencia del proceso, incluso fue el que ha resultado con mayor k_{app} y porcentaje de degradación.

4.5.4. Prueba de reutilización de arquitecturas

Por otra parte, como cumplimiento de los objetivos de la presente tesis, se evaluó la reutilización de las arquitecturas, con la misma configuración (utilización de las arquitecturas Z_1F_3 , con modificación en la posición de las películas, cercanas a la

lámpara, y el uso de 6 películas en lugar de 8), la preparación de las muestras se llevó a cabo respecto al último punto descrito en los protocolos de medición. Los resultados que se obtuvieron, mostrados en la Figura 39, indican que aunque sí es posible la reutilización de las películas, sin demasiadas complicaciones al recolectarlas y prepararlas, se tiene una disminución en su eficiencia de degradación (hasta 15.7% en 1440 min), con una k_{app} de $1.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, esto podría deberse a que sea necesario un tratamiento más profundo de las muestras antes de volver a utilizarlas, es decir, que no solo debe limpiarse con un solvente para quitar los restos orgánicos que quedaron adsorbidos en la superficie, si no que podría ser de utilidad que se lleven las muestras a un temperatura por debajo de la utilizada en el tratamiento térmico ($500 \text{ }^\circ\text{C}$), claro que considerando la estabilidad de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, para que, de una vez por todas, se desprendan los residuos orgánicos, sin embargo, no se descarta la posibilidad de reutilización directa de las mismas.

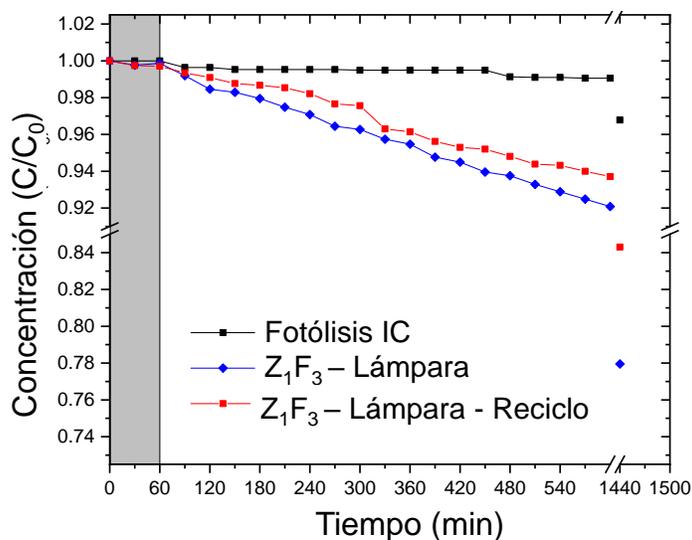


Figura 39. Reutilización de Z_1F_3 con modificación de la colocación de la lámpara.

4.5.5. Modificación del contaminante de estudio

Para esta prueba, el proceso fotocatalítico se realizó bajo las condiciones originales descritas en la sección de parámetros de prueba, pero utilizando un contaminante

de tipo catiónico: la Rodamina B. Para la degradación de este contaminante se requiere de la interacción de $\bullet\text{OH}$ con los enlaces de oxígeno^{40,73} a diferencia del índigo carmín que requería interacción estos mismos con enlaces de hidrógeno, esto debido a la composición de la molécula, y la consideración de la estabilidad de enlaces en cada caso, por lo cual, es interesante observar el desempeño de las arquitecturas que en un principio se cree que tienen mayor generación de radicales superóxidos.

En la Figura 40 se presenta el rendimiento alcanzado por la arquitectura Z_1F_3 , donde se observa que sí ocurre degradación del colorante de 30.06% a un tiempo de 1440 min, que comparado con la degradación del IC, hay una mayor eficiencia atribuida al rompimiento de la molécula de RhB que se consigue con las interacciones con el oxígeno antes mencionadas, además, existen reportes donde se indica que también directamente los h^+ pueden contribuir a la degradación de la molécula⁴³, sin embargo, este proceso es más tardado que si se utiliza los $\bullet\text{OH}$ a su máximo potencial.

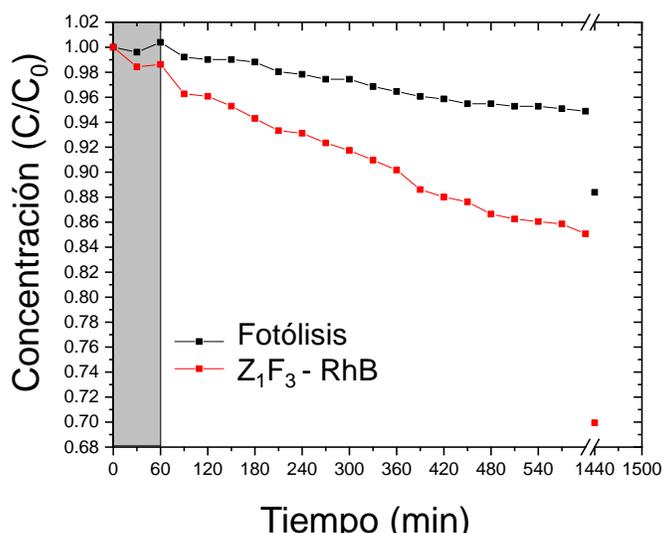


Figura 40. Resultados del rendimiento de degradación de Rodamina B con Z_1F_3 .

Otro aspecto a resaltar es que, según los resultados obtenidos en los 60 min de la prueba en la oscuridad, se observó que el equilibrio de adsorción/desorción con este

colorante se alcanzó dentro de los primeros 30 min, lo que indica que este colorante tiene una mejor interacción con la superficie de las arquitecturas, sin recurrir a modificaciones del pH que pudieran comprometer la calidad de la película.

En una vista general de lo que se ha hecho hasta ahora, la misma arquitectura funciona aún mejor en la degradación de la Rodamina B (Figura 41), lo que quiere decir que las arquitecturas sí tienen un potencial muy marcado para degradar contaminantes orgánicos, sin embargo, es fundamental encontrar los aspectos a mejorar en las pruebas de desempeño para que esto se maximice; en este caso, lo que favoreció este resultado fue la interacción de la solución con el fotocatalizador, se atraían mejor las cargas entre ellos, lo cual fue bueno en la adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador y, por consiguiente, un mejor desempeño.

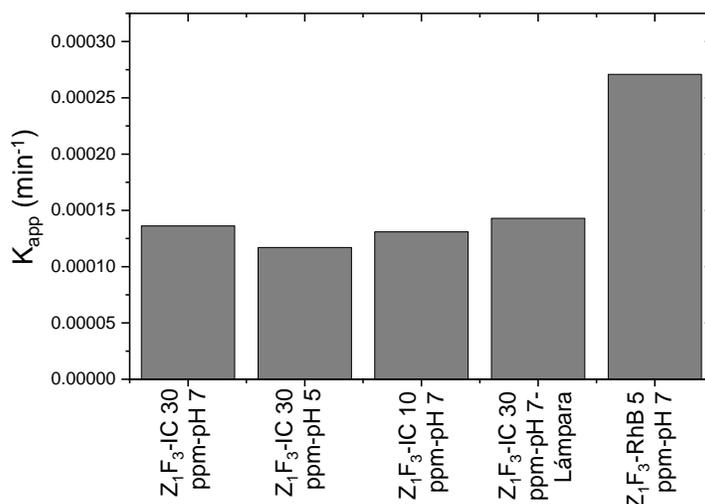


Figura 41. Gráfica de k_{app} de las arquitecturas Z₁F₃ bajo diferentes condiciones de experimentación.

4.5.6. Modificación del acomodo de las capas en la arquitectura

Para esta prueba, se probaron los mismos espesores de la arquitectura modelo, pero cambiando su orden, esto es, utilizando la hematita como sustrato y en la parte superior la película de ZnO, a esta nueva arquitectura se le nombró como F₃Z₁. En la Figura 42a se presenta una comparación de los rendimientos alcanzados para

las películas que forman parte de la arquitectura modelo y sus películas por separado y la nueva arquitectura F_3Z_1 . Como se observa en la Figura el rendimiento final de F_3Z_1 es de ~60% en 1440 min, el mejor rendimiento mostrado para las arquitecturas realizadas en este trabajo, además, para complementar, en la Figura 42b, existe un notorio efecto de decoloración con la disminución del pico de absorción en 610 nm, lo que indica el rompimiento de la molécula original del colorante en una mayor proporción respecto a las arquitecturas anteriores, sin embargo, aún están presentes los subproductos de degradación, que se observan gracias a la aparición del punto isobéptico en longitudes de onda entre 250 y 300 nm, por lo cual los productos intermedios de la decoloración permanecen en la solución sin alcanzar la degradación. Ya que no se estudiaron las propiedades de esta arquitectura, se pueden discutir los resultados en base al trabajo previo del grupo de investigación⁷², donde la estructura cristalina obtenida para esta arquitectura sigue siendo hematita, con un plano preferencial (110) y la morfología de la arquitectura en comparación con la muestra blanco F_3 no se modifica (como en el caso de las arquitecturas estudiadas anteriormente, donde existía mayor o menor aglomeración de los nanoworms), considerando que se tiene el mismo sustrato de vidrio y que al depositar ZnO por ALD se obtiene una capa conformal que no modifica considerablemente la morfología; aunque estos datos se deberían de estudiar con más profundidad para lograr una comparación idónea con las arquitecturas de estudio originales, se ha logrado un buen rendimiento, por lo cual se puede considerar que las características de las arquitecturas sintetizadas son prometedoras para aplicaciones fotocatalíticas, pero deben optimizarse los parámetros del proceso y sobre todo realizar consideraciones respecto al contaminante de estudio, ya que se cree que las arquitecturas originales pueden tener un muy buen rendimiento con contaminantes que ocupen del proceso de reducción o incluso otro tipo de interacciones con los radicales y pares e^-/h^+ fotogenerados para su degradación.

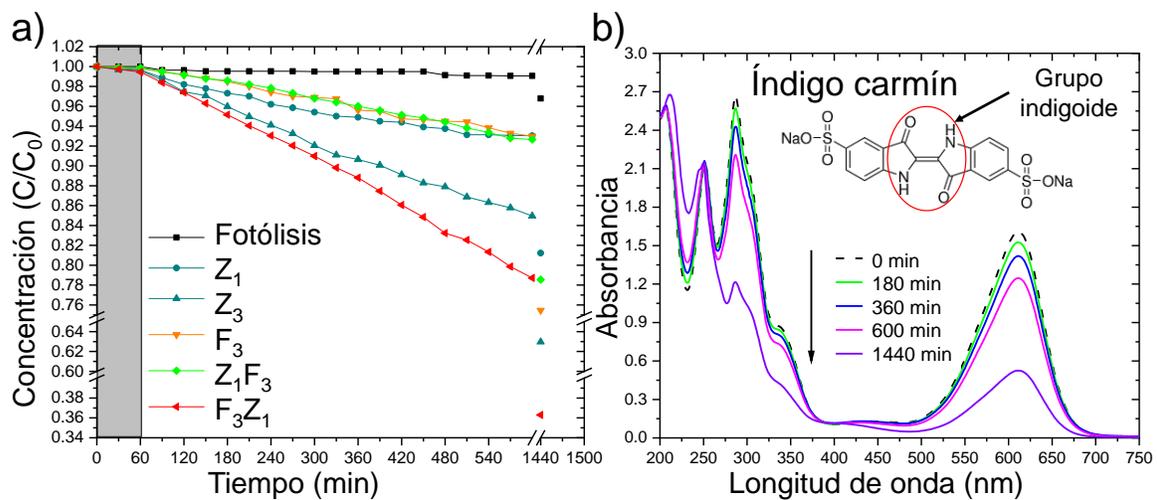


Figura 42. a) Resultados del rendimiento de degradación de la arquitectura F₃Z₁. b) Espectro de absorción del seguimiento de degradación en la muestra F₃Z₁.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

Las conclusiones generales a las que se llegó con este trabajo se listan a continuación.

- Se obtuvieron con éxito las arquitecturas planteadas del tipo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / ZnO / vidrio bajo la metodología establecida en este trabajo, alcanzando adherencia al sustrato, calidad sobresaliente y demostrando alta repetibilidad y reproducibilidad.
- A partir de la caracterización realizada, se determinó que el principal efecto de la capa sustrato sobre la hematita fue en su espesor y morfología, en particular en la proporción de porosidad fina (nanoworms) y porosidad gruesa (grietas), características de gran relevancia para la capacidad fotocatalítica del material.
- La presencia de una capa-sustrato no modificó la estructura cristalina de la película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, siendo esta última la fase predominante para todas las arquitecturas. El efecto principal fue en la intensidad relativa de los picos de difracción principales en la estructura de la hematita, promoviendo de forma temprana y en gran medida el crecimiento preferencial del plano (110), lo que fomenta los caminos adecuados de conducción de los e^-/h^+ fotogenerados.
- Todas las arquitecturas sintetizadas mantuvieron un borde de absorción en la región visible del espectro electromagnético, lo que significa que son unas buenas candidatas a ser utilizadas en aplicaciones reales de degradación de contaminantes directamente con luz solar. Con estas propiedades, además de la nanoestructura y aglomeración en diferentes proporciones de los nanoworms, y la estructura cristalina con crecimiento preferencial en el plano (110), se determinó que los recubrimientos elaborados cuentan con propiedades adecuadas para utilizarse como fotocatalizadores.

- De acuerdo con las pruebas de desempeño realizadas, todas las arquitecturas tienen la capacidad de degradar el contaminante de estudio (en este caso el índigo carmín), aunque la mayoría tuvieron su rendimiento por debajo del valor de referencia de degradación de la muestra blanco F_3 , existieron dos arquitecturas que lograron sobrepasar este rendimiento.
- El potencial de aplicación que representa la unión de semiconductores propuesta como material fotocatalizador es alta, principalmente tomando como base los espesores de cada película encontrados en este trabajo; a partir de la optimización de la prueba de desempeño se establece que, para incrementar la eficiencia fotocatalítica del material propuesto en este trabajo se debe considerar sobre todo la interacción de la solución contaminante con el fotocatalizador, la posición de las películas según la fuente de luz, y el tipo de arquitectura para cada contaminante de estudio y las condiciones de experimentación.
- Todos los objetivos específicos propuestos en esta tesis se han cumplido, a excepción de la medición de curvas I-V, lo cual representó una dificultad debida a la morfología, ya que al intentarlo se obtenía una medición semejante a circuito abierto, por lo cual se siguen investigando otras técnicas de medición para obtener propiedades eléctricas del material.
- No se generó evidencia suficiente para afirmar o negar la hipótesis, debido principalmente a la falta de medición de propiedades eléctricas.

A raíz de todo el trabajo realizado, se plantean las siguientes perspectivas a futuro para dar continuidad con la optimización de la propuesta de fotocatalizadores alternativos:

- Modificar el valor de la agitación en el reactor. Utilizar la arquitectura modelo, con la misma configuración de reactor. Actualmente, se trabaja con 700 rpm, pero se ha visto que, al colocar la tapa y el anillo al reactor, se compromete la agitación de la solución; utilizando una agitación de 1000 rpm se mejora mucho este aspecto, pero el agitador comienza a vibrar, lo que da pie a la

búsqueda de nuevos métodos de agitación. Esto sirve para mejorar la presencia de oxígeno disuelto en la solución.

- Agregar un inyector de aire. El inyector de aire (o de oxígeno), sirve para mejorar la cantidad de oxígeno disuelto en la solución, lo que apoyaría mucho a la agitación utilizada, en el sentido que, con esto, los fotoelectrones puedan interactuar con las moléculas de oxígeno, y se genere mayor número de radicales superóxidos o hidroxilos.
- Colocar más luz y/o reflectores en el reactor. Esto sería alrededor del reactor, siempre y cuando se utilicen lámparas de la misma intensidad que la que se maneja actualmente, se podría forrar todo el reactor por fuera, y se tendría mayor oportunidad de que la luz llegue a las películas sin inconvenientes. Sin embargo, el calor que se estaría generando sería muy alto, por lo tanto, se necesitaría mejorar el sistema de enfriamiento, tal vez se ocupe un chiller de mayores capacidades, para que logre mantener el agua de recirculación fría, y que tenga un controlador para ello.
- Modificar el tipo de luz utilizada. Esto con el fin de comprobar que las películas funcionan a longitudes de onda específicas, de preferencia conseguir las visibles solamente, según el E_g visto en las arquitecturas. Otra opción es conseguir un simulador solar, y realizar pruebas lo más apegadas a la realidad, continuando con la minimización de variables entre pruebas.
- Modificar el contaminante de estudio. Nuevamente se aborda este aspecto, sin embargo, esta vez va enfocado a la utilización de un contaminante que ocupe directamente de la reducción, es decir, un metal, ya que, según lo visto hasta ahora, se favorece de mayor manera la disponibilidad de electrones que de huecos, por lo cual el proceso de reducción se encuentra al por mayor con la arquitectura propuesta.
- Estudiar a fondo la arquitectura del tipo $ZnO/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{vidrio}$ ($F_{\#}Z_{\#}$), ya que presentó buena respuesta fotocatalítica, convendría realizar un estudio como el llevado en este trabajo considerando todos los parámetros que aquí reportamos y determinar su capacidad de una forma más certera.

- Utilizar mayores espesores de óxido de hierro. Con el fin de aprovechar la absorción óptica, se pueden estudiar películas con una capa más gruesa del material, siempre y cuando se sigan conservando las características de morfología nanoestructurada.
- Seguir estudiando el método de síntesis. Si bien es cierto que las películas obtenidas tienen una calidad sobresaliente, se observó que ciertos parámetros de rugosidad y ancho de grietas son más favorables en el rendimiento de las mismas, por lo cual el poder controlar estos parámetros se vislumbra como una tarea que puede resultar beneficiosa en aplicaciones de este tipo.
- Finalmente, y en algunos casos a la par de las recomendaciones anteriores, se pueden proponer nuevos diseños de reactor que sean más adecuados para recubrimientos, sobre todo si se van a modificar ciertas condiciones como la agitación o colocación de lámparas, ya que esto a su vez puede ser un factor determinante en los resultados obtenidos.

ANEXOS

A.1 Microscopía de Fuerza Atómica

El AFM es una técnica superficial que se basa en la interacción de una punta o “cantilever” con la superficie de la muestra. Esta técnica permite el análisis topográfico con resolución nanométrica o incluso atómica. Como principal ventaja, es que tiene la posibilidad de hacer medidas sin ningún tratamiento previo de la muestra y sin la necesidad de emplear vacío. De forma general, las partes del equipo se representan en la Figura 43: un foto-detector (4 cuadrantes), un cantilever, los posicionadores piezoeléctricos, el láser y la muestra.

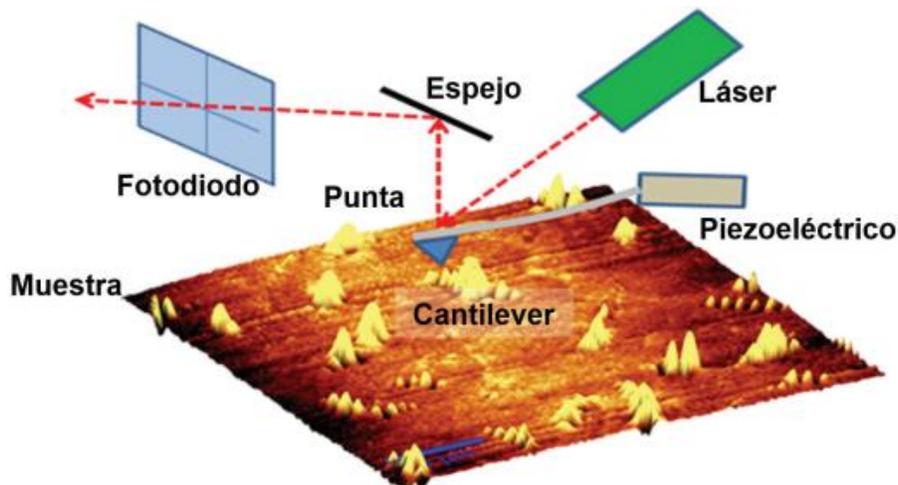


Figura 43. Funcionamiento de AFM. Obtenido de García y Cruz⁸⁹.

Su funcionamiento consiste en: el cantiléver sujeto a una viga en voladizo realiza un barrido sobre la superficie de la muestra, de forma que va tomando los datos para determinar las características topográficas y de fases. Estos datos son generados

a través de la interacción -entre ambas partes- del tipo fuerzas de Van Der Waals, electrostáticas y repulsiones electrónicas que ocurren a distancias nanométricas⁸⁹.

Existen diferentes modos de medición: Contacto, No Contacto e Intermitente. En nuestro caso utilizamos el modo intermitente o tapping, donde el cantilever oscila durante el análisis, obteniendo imágenes topográficas gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración.

Por otro lado, la medición del ancho de los nanogusanos y el ancho de las grietas se realizó con la ayuda del software WsXM 5.0, el procedimiento a seguir en ambos casos fue el mismo, utilizando las micrografías de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$: primeramente, se ajustó el contraste de la micrografía; luego se identificaron las zonas a medir; con la herramienta Profile del programa, se realiza un perfil transversal en la imagen (línea verde en Figura 44) y se ajusta la medición al ancho de los nanogusanos identificados. Este procedimiento se lleva a cabo en varios puntos a lo largo de la micrografía con el fin de obtener diversos datos con los que se pueda promediar un valor del ancho de los mismos.

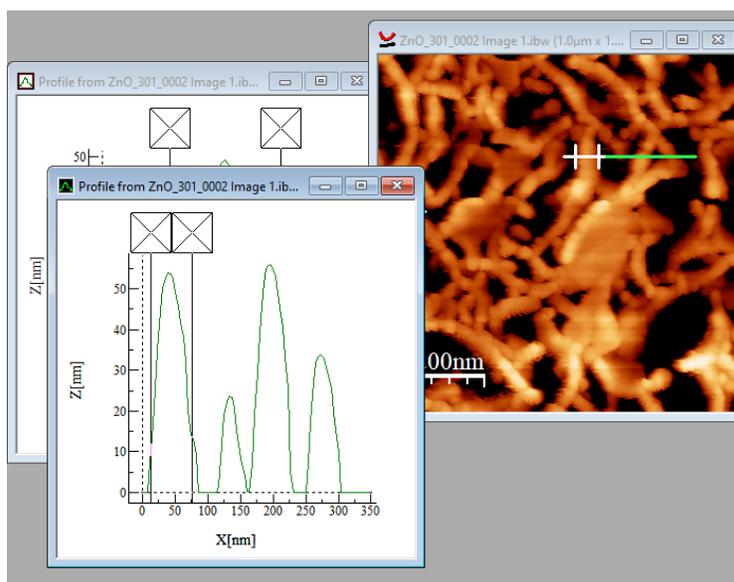


Figura 44. Medición del ancho de nanogusanos en micrografía AFM.

A.2 Difracción de Rayos X

En difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra, como consecuencia de esta interacción, los rayos X van a ser dispersados por los átomos de la muestra y crearán interferencias que pueden ser constructivas o destructivas dependiendo de la composición y arreglo de sus átomos. Si la interferencia es constructiva debe cumplir con ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

donde d es la distancia de separación entre los planos de Bragg, θ es el ángulo de inclinación, n es el orden de difracción y λ es la longitud de onda de los rayos X. Cada material tiene su respectivo patrón de difracción y con base en este se puede determinar su estructura cristalina.

El modelo de Bragg consiste en suponer que las ondas monocromáticas incidentes van a ser reflejadas especularmente por los planos paralelos sucesivos de los átomos del cristal, donde cada plano solo va a reflejar una pequeña parte de la radiación incidente. Los haces difractados solo podrán verse cuando las reflexiones de planos paralelos interfieran constructivamente (Figura 45). Con este modelo se puede predecir la ubicación de los máximos de difracción.

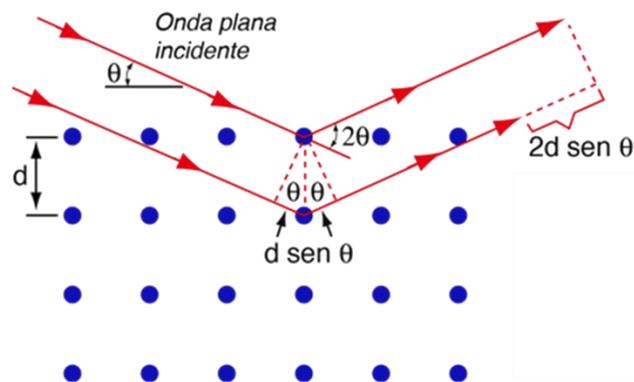


Figura 45. Mecanismo de la Ley de Bragg en la incidencia de rayos x. Obtenido de hiperphysics.phy

Los sistemas convencionales de DRX presentan una desventaja cuando se intenta caracterizar películas delgadas debido a que la profundidad de penetración de los rayos X sobre la muestra puede ser mayor que el espesor de la película. Para contrarrestar este detalle, se utiliza la geometría de ángulo rasante^{90,91} donde la fuente de rayos X no se mueve, es decir, que el ángulo omega permanece constante y el detector se mueve a diferentes valores de 2theta (Figura 46). Este método es conocido como difracción de rayos X de haz rasante (GIXRD, por sus siglas en inglés). El ángulo de incidencia (ω), al ser muy pequeño hace que se incremente la trayectoria de los rayos X en la superficie y que no penetre tanto en la muestra, lo que permite obtener información estructural de la película (ω_1) y no del sustrato (ω_2) (Figura 46).

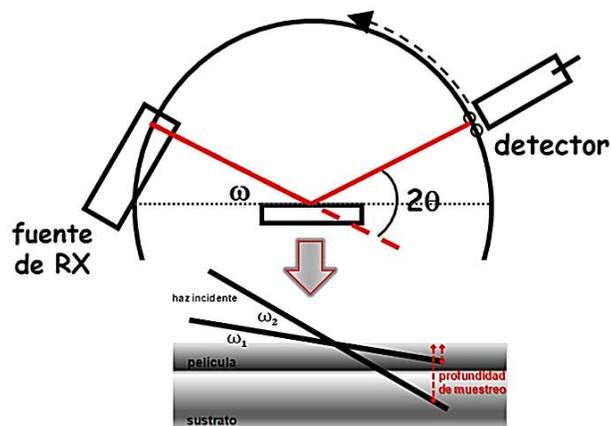


Figura 46. Mecanismo general de GIXRD. Obtenido de McCandless, B⁹¹.

Cuando se realizan este tipo de mediciones, es importante tener presente el perfil de profundidad (SD, por sus siglas en inglés) al realizar la medición a un ω determinado. El perfil de profundidad se puede obtener como sigue:

$$SD = \left(\frac{1}{\mu_1}\right) \sin \omega \quad \text{y} \quad \mu_1 = (\rho)(\mu_m)$$

donde μ_l es el coeficiente de absorción másico lineal, ω es el ángulo del haz incidente, μ_m es el coeficiente de absorción másico y ρ es la densidad del compuesto.

El coeficiente de absorción lineal depende de la fuente de radiación de rayos X y es un valor que se puede encontrar en tablas al igual que la densidad; entonces, la ecuación se aplica para diferentes valores del ángulo del haz incidente teniendo en cuenta la capacidad del equipo y, dependiendo de los resultados comparados con el espesor del material se selecciona el valor más adecuado para usarlo en las mediciones.

En la Tabla 13 se muestran los datos necesarios para realizar el cálculo para α -Fe₂O₃, donde se tomó en cuenta un $\mu_l = 1, 813.95 \text{ cm}^{-1}$ y, en la Tabla 14 se muestran diferentes ángulos de incidencia y sus respectivas profundidades de penetración, cabe destacar que en este trabajo se utilizó un ω de 0.8°, lo que corresponde a 76.97 nm de penetración.

Tabla 13. Datos necesarios para el cálculo de perfil de penetración en GIXRD para Fe₂O₃.

Elemento	Peso atómico	Densidad (g/cm ³)	Peso atómico en compuesto	% Peso	μ_m (cm ² /g)
Fe	55.85		111.7	69.94	324
O	16		48	30.06	12.7
Fe ₂ O ₃		7.87	159.7		230.49

Tabla 14. Resultados de los perfiles de penetración con diferentes ángulos de incidencia.

Angulo de incidencia	Profundidad de penetración (nm)
0.3	28.86
0.5	48.10
0.8	76.97

Por otro lado, el tamaño de cristal se determinó por medio de la ecuación de Scherrer:

$$D_c = \frac{0.9\lambda}{\beta_0 \cos\theta}$$

donde D_c es el tamaño de cristal, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada ($\text{CuK}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$), β_0 es el ancho de altura media del pico más intenso y θ es el ángulo de difracción del pico más intenso. Además, los parámetros de red se calcularon con la ecuación para estructuras hexagonales:

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_0^2} \right) + \frac{l^2}{c_0^2}$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar del plano (hkl), a_0 y c_0 son los parámetros de red. Además se tuvo que tomar en cuenta la relación de parámetros para ambos materiales⁹².

Relación de parámetros de red para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$:

$$\frac{c_0}{a_0} = 2.73$$

Relación de parámetros de red para ZnO:

$$\frac{c_0}{a_0} = 1.602$$

A.3 Espectroscopía UV-Vis

La Espectroscopía UV-Vis se fundamenta en la transmisión y/o absorción de la radiación electromagnética cuando ésta interacciona con la materia, es decir que molécula puede captar un fotón e incorporar su energía, y solamente fotones con un determinado nivel de energía interactúan con ella. Por otro lado, para medir la respuesta de la interacción de los fotones con la materia se usan los espectrómetros, los cuales tienen una estructura tal que le permite medir la energía que asimila una muestra (bajo condiciones específicas), donde la radiación electromagnética (fotones) atraviesa la muestra y se cuenta con un detector que registra la gráfica de frecuencias registradas contra la absorción, en el entorno de longitudes de onda entre 190 y 900 nm, que se amplía en los equipos UV-VIS-NIR hasta 3300 nm; a esa gráfica se le denomina *espectro*. El análisis de ese espectro nos da información sobre la estructura de la muestra.

Además, al incidir cierta radiación electromagnética sobre un material, suelen ocurrir ciertos fenómenos que tienen que ver con las propiedades de la radiación emitida y su contacto con el material, ellos se ilustran en la Figura 47⁹³.

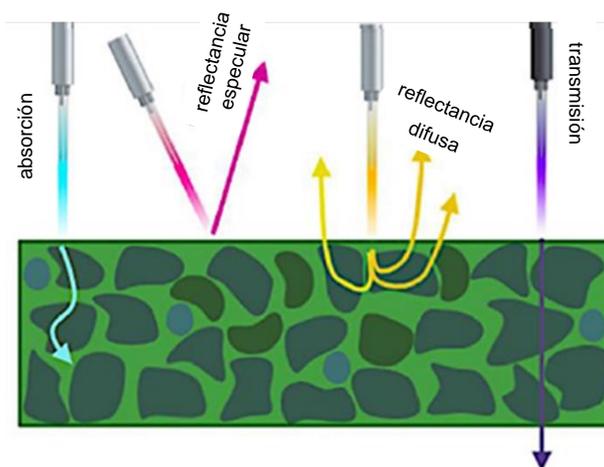


Figura 47. Interacciones de la luz con la materia. Obtenido Servin, H⁹³.

Cuando la radiación electromagnética pasa a través de un compuesto químico, este puede absorber una parte de la radiación. Cada frecuencia de dicha radiación tiene una energía propia $h\nu$. Si el compuesto contiene algún nivel energético que corresponda exactamente a una frecuencia determinada, este absorbe radiación pasando de un estado basal a un estado excitado.

Por otro lado, la reflectancia especular se da cuando la dirección de la radiación electromagnética obedece la Ley de Reflexión ($\theta_i = \theta_r$), es como si el haz incidente topara con un espejo.

La transmitancia, por otro lado, ocurre cuando la luz tiene una propagación a través de un objeto sin experimentar dispersión.

Un balance total de estos fenómenos sería la suma de la absorbancia, transmitancia, reflexión y dispersión de la luz que debe ser igual a 1, entonces todos estos pueden tener lugar en un material, por lo tanto, si se estudian dos o más de ellos, se pueden realizar conjeturas sobre su comportamiento óptico.

Para convertir la longitud de onda correspondiente a una energía determinada, se utiliza la siguiente ecuación, donde λ es la longitud de onda de absorción.

$$\text{Energía (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}$$

A.4 Estudios de la temperatura en el reactor

Al inicio de la puesta en marcha del reactor fotocatalítico instalado, se estudiaron los parámetros que son importantes mantener fijos en todas las pruebas, uno de los que más causó problemas fue la temperatura interior del reactor. Al estar utilizando una lámpara con una alta temperatura de color (6000 K), era de esperarse que la temperatura de la solución aumentara, sin embargo, cuando se realizó el primer monitoreo, la temperatura interior aumentaba hasta 50 °C, lo que provocaba evaporación de la solución y una pérdida de aproximadamente 20 mL, esta primera prueba fue sin utilizar ningún recurso para enfriar el agua exterior, el proceso de calentamiento de esta se muestra en la Figura 48a.

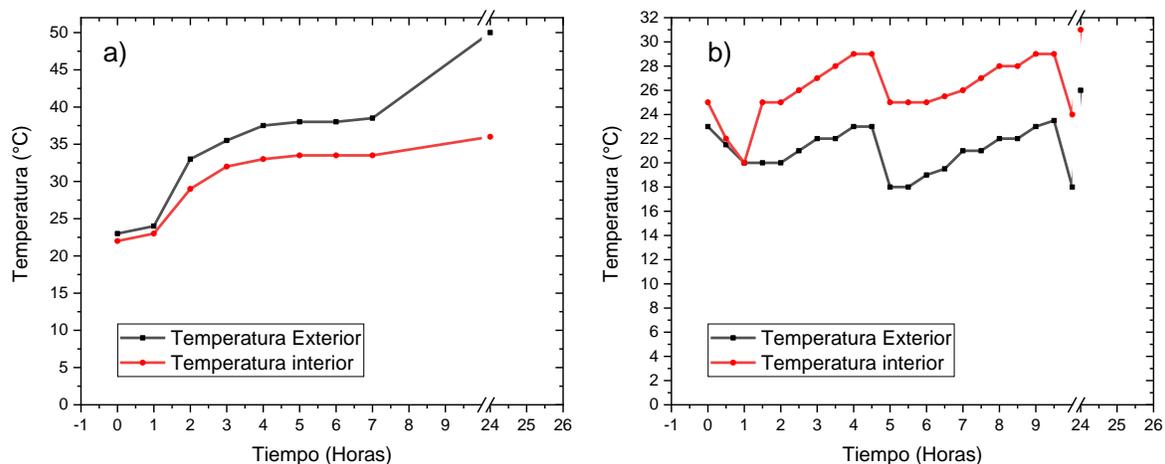


Figura 48. Monitoreo de la temperatura en el reactor. a) Sin utilizar recursos para enfriar agua exterior. b) Enfriando agua exterior con hielo.

Posteriormente, se intentó realizar un enfriamiento del agua exterior simplemente con hielo, que se sustituía cada 2 a 3 horas, sin embargo, como se muestra en la Figura 48b, los cambios en la temperatura seguían ocurriendo, ya que el hielo al principio bajaba mucho la temperatura, pero no era algo controlado.

Por último, se adquirió un equipo auxiliar para el enfriamiento del agua, un chiller o enfriador, que, aunque no tiene una gran capacidad de enfriamiento, ayuda a mantener la temperatura, y a la vez evita que los cambios durante el proceso sean bruscos (Figura 49). Por tanto, el uso del chiller durante las pruebas de desempeño es algo fundamental para asegurar la reproducibilidad de estas pruebas.

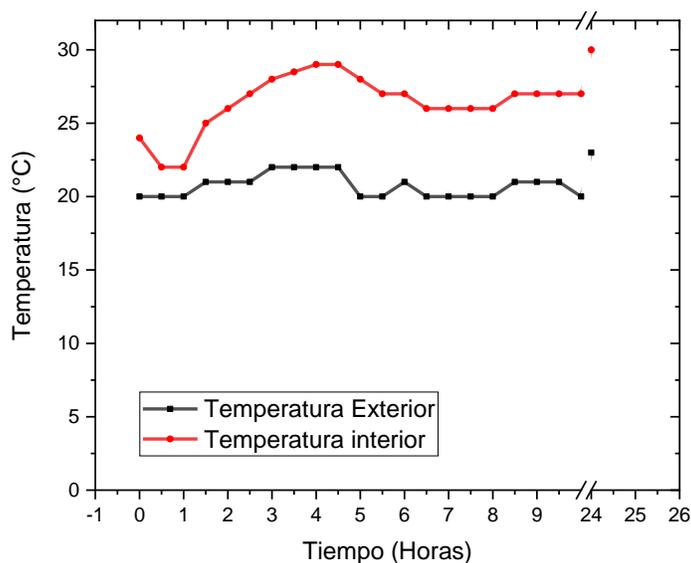


Figura 49. Monitoreo de la temperatura del reactor utilizando un chiller de enfriamiento para el agua.

A.5 Preparación del contaminante modelo y calibración en UV-Vis

El contaminante modelo en este trabajo está basado en el índigo carmín a una concentración de 30 mg/L y un volumen de 250 mL. Para realizar la preparación de esta solución bajo estas condiciones, fue necesario partir de una solución madre de

100 mg/L y diluir. Se consideró la pureza del colorante (85%) y para preparar 200 mL se pesó 0.0235 g del colorante usando agua destilada como solvente.

Una vez obtenida la solución madre, se tomaron 75 mL y se diluyeron con agua destilada en un matraz de 250 mL, de esta manera la concentración se ajusta a 30 ± 0.5 mg/L. Con un procedimiento similar se prepara el colorante Rodamina B considerando una pureza de 100%, una masa de 0.01 g para preparar 100 mL de solución madre, y posteriormente se toman de ella 12.5 mL para disolver hasta 250 mL de volumen final, lo que da como resultado una concentración de 5 mg/L, que fue utilizada en el experimento llevado a cabo.

Para la curva de calibración del índigo carmín en el espectrofotómetro se utilizaron concentraciones de 0, 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L, la curva obtenida y su respectivo ajuste lineal se muestra en la Figura 50a. Mientras que para la Rodamina B se utilizan concentraciones de 0, 1, 3, 5, 7 y 9 mg/L (Figura 50b).

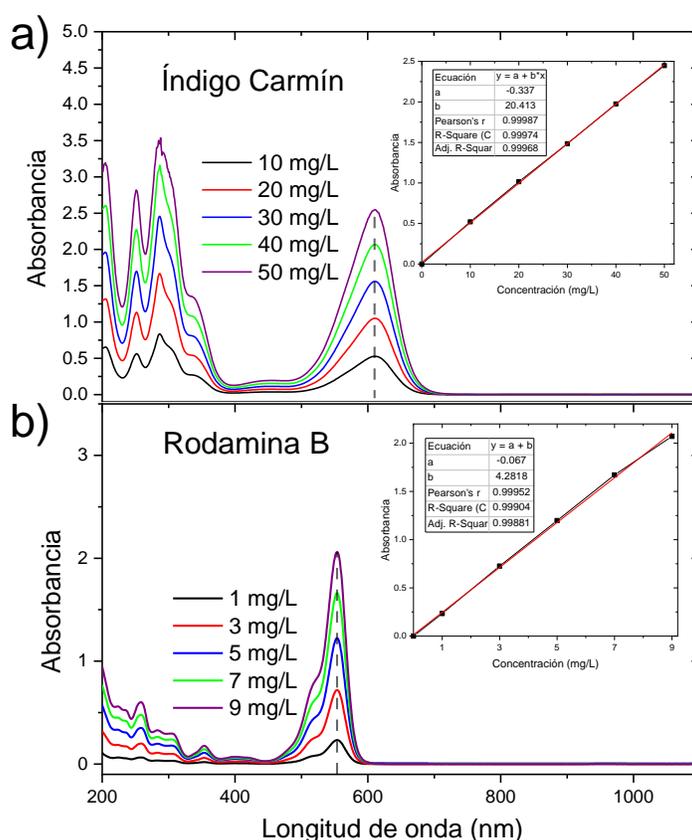


Figura 50. Curva de calibración en el espectrofotómetro UV-Vis a) Índigo Carmín. b) Rodamina B.

A.6 Estudio de la cinética de reacción

La velocidad de reacción es un paso importante para la obtención de la actividad fotocatalítica en los procesos estudiados en este trabajo, sobre todo para poder realizar las comparaciones pertinentes entre las películas. Es conocido que factores como la temperatura, concentración de los reactivos y presencia de catalizadores⁹⁴ son factores que alteran la velocidad de reacción; en este proyecto los dos primeros son fueron parámetros fijos y entonces, los detalles de reacción que se presentan se pueden relacionar directamente con el uso de los fotocatalizadores.

Para estudiar la cinética de reacción, primero se deben tomar en cuenta los modelos de interacción sólido-líquido. Debido a que el fotocatalizador debe tener numerosos sitios activos y que la adsorción de especies es importante, con base en que la misma molécula del colorante utilizado no tiene interacción consigo misma, se toma en cuenta el modelo Langmuir-Hinshelwood, donde dos moléculas (A y B) se adsorben en la superficie y se difunden e interactúan entre sí hasta que se forma un producto y se desorbe de la superficie⁹⁵, este proceso se puede observar en la Figura 51.

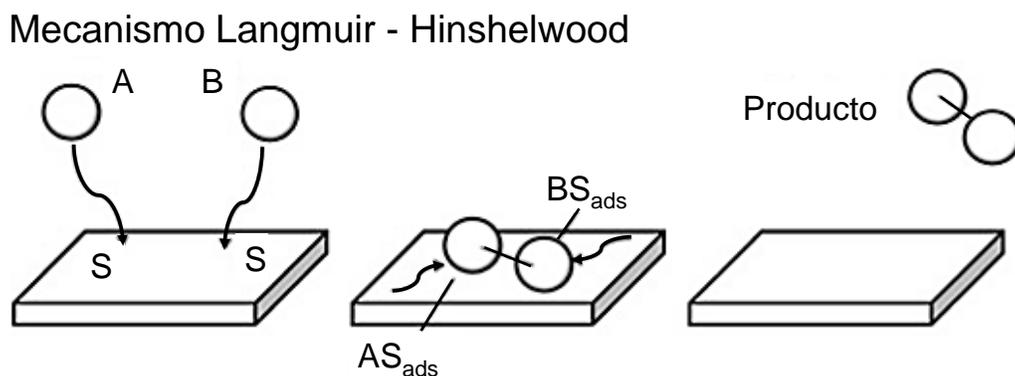


Figura 51. Mecanismo Langmuir-Hinshelwood. Obtenido de Zhou et al⁹⁵.

Los supuestos utilizados son que se tiene un equilibrio de adsorción, que la reacción ocurre entre especies adsorbidas en la superficie del catalizador cuya cobertura esté en equilibrio con la concentración de especies en el fluido, de manera que el proceso que determina la velocidad de reacción es el de adsorción en la superficie y, además, que la disminución de la cantidad de especies en un sistema fotocatalítico heterogéneo es la combinación de los procesos de adsorción y conversión. Así la ecuación general de reacción se ilustra como sigue:

$$r = -\frac{dC_1(t)}{d(t)} = k_r \theta_{ads}; \theta_{ads} = \frac{K_s C_1}{1 + K_s C_1}$$

Esto implica una disminución de la concentración del reactivo, donde k_r es la constante de velocidad, θ_{ads} es la fracción de moléculas adsorbidas en la superficie, K_s es la constante de adsorción y C_1 es la concentración de la solución.

Ahora bien, la siguiente suposición a realizar es que no existen intermediarios, ya que viven muy poco en la reacción fotocatalítica. Con ello la ecuación queda:

$$r = k_r \theta_{ads} = \frac{k_r K_s C_1}{1 + K_s C_1}$$

Después de esto, existen dos casos extremos a tomar en cuenta, el primero es que se tienen altas concentraciones de la solución, esto conlleva a que se tiene una cobertura prácticamente del 100% de la adsorción, es decir, una superficie totalmente cubierta (reacción de orden cero) y, el caso contrario, a bajas concentraciones, que la fracción de moléculas adsorbidas en la superficie sea mucho menor que 1 (reacción de primer orden), por lo general, en los procesos fotocatalíticos sucede lo segundo, ya que se toma en cuenta que los sitios activos no se ocupan en su totalidad. Con ello, se dice que la constante de adsorción tiende a cero y, por lo tanto, la ecuación queda como sigue:

$$r = k_r \theta_{ads} = k_r K_s C_1(t) = k_{app} C_1(t)$$

Aquí entra k_{app} , que es una constante aparente, producto de la constante de reacción y constante de adsorción. Además, al intentar ajustar los datos a este orden de reacción, se tomaría como pseudo-primer orden ya que se hacen

numerosos supuestos y aproximaciones. Entonces, para obtener la constante de velocidad aparente con este procedimiento, se ajustan los datos mediante la siguiente ecuación:

$$-\ln \frac{C_n}{C_1} = k_{app}(t)$$

Después de ello, se realiza una gráfica de tiempo vs C_n/C_1 , donde C_n es la concentración al determinado tiempo, una vez que se obtenga la gráfica, la pendiente de la recta tangente obtenida es la k_{app} y, con ello, se pueden realizar las comparaciones correspondientes a cada arquitectura. Cabe destacar que el R^2 obtenido con este ajuste debe ser lo más cercano a 1 para que sea aceptable, de lo contrario, se debe buscar ajustar a algún otro orden de reacción.

A.7 Diseño de experimentos para la selección de la arquitectura

Además de estas observaciones, se realizó un diseño de experimentos factorial 3^2 , donde se estudiaron como factores cada capa de las arquitecturas, con 3 niveles cada una, que corresponden a sus respectivos espesores; la respuesta utilizada fue el valor de k_{app} obtenido y se corrió con una confianza del 95%, esto con el fin de corroborar si alguna de las capas utilizadas tiene mayor o menor influencia en el resultado, lo que podría darnos un indicio de los resultados a esperar cuando se modifica el valor de una u otra capa y determinar los espesores que funcionan de mejor manera en la degradación fotocatalítica, a través del estudio de los efectos principales en cada factor. Se utilizaron las siguientes hipótesis estadísticas (hipótesis nula, H_0 e hipótesis alternativa, H_1):

H_0 : Efecto de la capa ZnO = 0

H_0 : Efecto de la capa α -Fe₂O₃ = 0

H_1 : Efecto de la capa ZnO \neq 0

H_1 : Efecto de la capa α -Fe₂O₃ \neq 0

El análisis de varianza se llevó a cabo con ayuda del software OriginPro 9.1, en la Tabla 15 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 15. Análisis de varianza para las fuentes de variabilidad en las arquitecturas puestas a prueba.

Fuente de variabilidad	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F ₀	Valor-p
Capa ZnO	2	1.04689x10 ⁻⁹	5.23444x10 ⁻¹⁰	1.43367	0.33927
Capa α-Fe ₂ O ₃	2	4.95547x10 ⁻⁹	2.47774x10 ⁻⁹	6.78629	0.05181
Modelo	4	6.00236x10 ⁻⁹	1.50059x10 ⁻⁹	4.10998	0.0999
Error	4	1.46044x10 ⁻⁹	3.65109x10 ⁻¹⁰	-	-
Total	8	7.4628x10 ⁻⁹	-	-	-

Con estos resultados, comparando el valor-p obtenido con el valor de significancia (0.050), se puede determinar si algunos de los efectos se encuentran activos^{96,97}, sin embargo, al ser todos los valores-p de las fuentes de variabilidad mayores a 0.05, y los valores de F₀ de ambos factores son menores al F_{crítico} (6.94, obtenido de tablas), se puede asegurar que ninguno de los efectos estudiados influyen en la variable de respuesta, es decir que se acepta la hipótesis nula, se concluye con una confianza del 95% que el factor de la capa ZnO y el factor de la capa α-Fe₂O₃ no influyen, o están inactivos, por lo que variar el espesor de cualquiera de las capas no debería afectar en la variable de respuesta, es decir en la constante de velocidad obtenida.

Por otra parte, se estudian los efectos principales de cada factor en las arquitecturas los cuales se muestra en la Figura 52, obteniéndose que, para la capa ZnO efectivamente el espesor más delgado es el que ha tenido una mejor respuesta en la prueba de desempeño, esto es, con solo 5 nm de la capa-sustrato se alcanzaron los cambios morfológicos necesarios para alcanzar el balance entre la porosidad fina y gruesa que ahora conocemos es fundamental para el desempeño de las arquitecturas estudiadas en este trabajo. En todos los casos, en las arquitecturas con Z₂ se muestra la menor eficiencia alcanzada, lo cual podría deberse sobre todo a los cambios que provoca este espesor a la morfología en las arquitecturas, si bien es cierto que suele incrementar el tamaño del ancho de las grietas esto trae consigo un mayor valor de la rugosidad respecto a las otras arquitecturas, lo que está relacionado con una deficiencia en la captación de fotones en la superficie del fotocatalizador, debido a que es mayor la dispersión de la luz con las características de rugosidad que se tienen. Además, Z₃ tiene una eficiencia intermedia en su funcionamiento con las arquitecturas, aunque se esperaba que fuera la de mejor

rendimiento, esto puede deberse a que el ensanchamiento de las grietas es más marcado con esta capa sustrato y, aunque la rugosidad se encuentra prácticamente a la par que Z_1 , este ensanchamiento podría conducir a una posible menor área de contacto de la solución y los fotones incidentes con la película, debido a la mayor aglomeración que se observa en estos casos como porosidad fina. En el caso del factor de la capa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se observa que conforme aumenta el espesor de la capa, también mejora el rendimiento en la prueba de desempeño, esto es exactamente lo mismo que pasa para las muestras blanco, por lo cual, esta capa tiene un comportamiento similar al unirse a las arquitecturas y es que básicamente se atribuye el rendimiento de la arquitectura a esta capa, por lo cual este es un comportamiento esperado y puede deberse a que se va teniendo más cantidad de material nanoestructurado capaz de realizar la función fotocatalítica, además de que se van mejorando las propiedades morfológicas y por el ensanchamiento de grietas, se tiene una mayor área de contacto. Las líneas de colores en la Figura 52 representan los efectos principales en la interacción de las dos capas y claramente se observa que corrobora lo mencionado para los factores individuales, donde las capas Z_1 y F_3 son las de mejor desempeño. Por lo tanto, esta arquitectura es la que se tomó como referencia para establecer las características adecuadas para un fotocatalizador con estos materiales y también como el material de partida para continuar su estudio intentando maximizar su eficiencia.

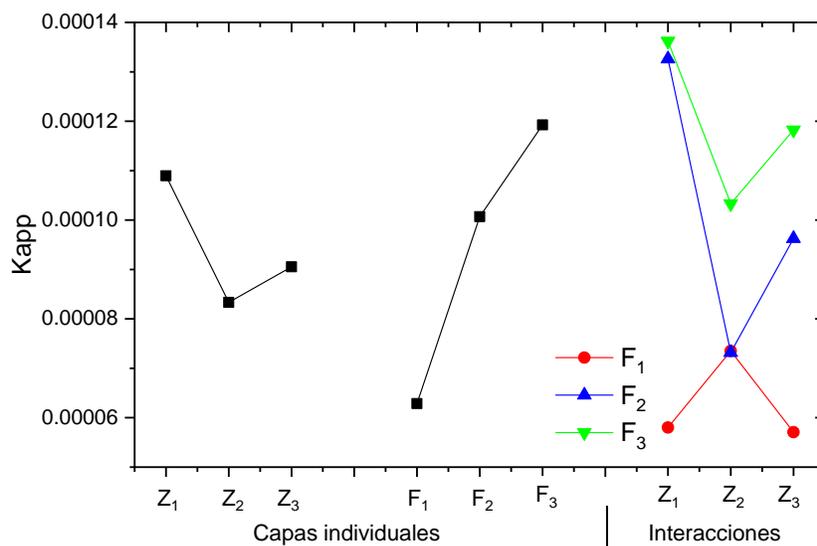


Figura 52. Gráfica de efectos principales para k_{app} . De cada capa, y su interacción

A.8 Trabajo generado

A.8.1 Productos académicos



¡A limpiar agua con óxidos!

Recubrimientos Avanzados y Química de Materiales al servicio del ambiente

Getting water clean with oxides!

Advanced Coatings and Materials Chemistry at service of the environment

Palabras clave

Fotocatalizador, Recubrimientos Avanzados, Semiconductores, Materiales Fotoactivos, Agua Contaminada

Keywords

Photocatalyst, Advanced Coatings, Semiconductors, Photoactive Materials, Polluted Water

Resumen

En este artículo se aborda una temática de interés global: la descontaminación del agua a través de la acción de fotocatalizadores. Actualmente, existen contaminantes persistentes en casi todos los recursos hídricos del mundo que no



Revista Digital Universitaria RDU <rdu.dictamen@gmail.com>
08/03/2022 12:02 p. m.



Para: ANA LUISA MARTINEZ GARCIA

Estimada Ana Luisa Martínez García:

Esperamos que se encuentre muy bien.

Le informamos que su artículo fue aprobado en la etapa de dictamen técnico. A continuación se mandará a la etapa de dictamen doble ciego, por pares.

Le comentamos que el equipo de la RDU es pequeño, además de que dependemos de la disponibilidad de los dictaminadores externos, por lo que el proceso editorial, en ocasiones, puede ser un poco tardado.

En cuanto tengamos alguna nueva información sobre el estado de su artículo nos comunicaremos con usted.

Saludos cordiales,

Equipo editorial

[Revista Digital Universitaria](#)

Subdirección de Investigación en Educación

[Coordinación de Universidad Abierta, Innovación Educativa y Educación a Distancia \(CUAIEED\)](#)

Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)

A.8.2 Actividades generales

- Estancia de Investigación en CIMAV-Mty.
- Colaboración en proyecto interno CIMAV-Mty: “Recubrimientos fotoactivos para combatir la contaminación ambiental y promover el uso eficiente de la energía”.
- Colaboración en artículo de investigación IER-UNAM: α -Fe₂O₃ como biosensor – En proceso.

REFERENCIAS

1. INCyTU. Tratamiento de aguas residuales. https://foroconsultivo.org.mx/INCyTU/documentos/Completa/INCYTU_19-028.pdf vol. 52 1–6 (2019).
2. Carrasco, F., Ángel, J. & Díaz, M. *Nuevos materiales y tecnologías para el tratamiento del agua*. (2010).
3. INEGI. CUENTAS ECONÓMICAS Y ECOLÓGICAS DE MÉXICO 2015. http://www.inegi.org.mx/saladeprensa/boletines/2016/especiales/especiales2016_11_10.pdf (2016).
4. CONAGUA. Calidad del agua en México. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua> (2019).
5. Jiménez Cisneros, B., Torregosa y Armentia, M. L. & Aboites Aguilar, L. *El agua en México: Cauces y Encauces*. (2010).
6. Rodríguez Fernández-Alba, A. *et al.* Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. *Citme* 6,8. 13, 30, 34 (2006) doi:M-30985-2006.
7. Zaruma, P. E., Proal, J. B., Salas, H. I. & Chaires, I. Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revisión. *Rev. la Fac. Ciencias Químicas* **19**, 38–47 (2018).
8. Cortazar-Martínez, A. *et al.* Biotechnology applied to the degradation of textile industry dyes. *Univ. y Cienc.* **28**, 187–199 (2012).
9. Zuleta Correa, A. Evaluación del proceso de degradación de un colorante sintético tipo azo mediante un sistema de fermentación en estado sólido. (2014).
10. Chiva Vicent, S., Berlanga Clavijo, J. G., Martínez Cuenca, R. & Climent Agustina, J. *Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua. Procesos de oxidación avanzada en el ciclo integral del agua* (2017). doi:10.6035/uji.facs.2017.1.
11. Roger, I., Shipman, M. A. & Symes, M. D. Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nat. Rev. Chem.* **1**, (2017).
12. Soleimani, M., Ghasemi, J. B. & Badiei, A. Black titania; novel researches in synthesis and applications. *Inorg. Chem. Commun.* **135**, 109092 (2022).
13. Hadnadjev-Kostic, M., Vulic, T., Dostanic, J. & Loncarevic, D. *Design and application of various visible light responsive metal oxide photocatalysts. Handbook of Smart Photocatalytic Materials* (INC, 2020). doi:10.1016/b978-0-12-819051-7.00003-8.
14. Di Paola, A., García-López, E., Marci, G. & Palmisano, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* **211–212**, 3–29 (2012).
15. Woodruff, D. *The Chemical Physics of Solid Surfaces Volume 11: Surface Dynamics*. (Elsevier, 2003).
16. Rodríguez, J., Candal, R. J., Estrada, W. & Blesa, M. A. El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. in *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua* 129–145 (2005).
17. Nieto, E., Durán, P., Moure, C. & Fernández, J. Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **33**, 245–258 (1994).
18. Mishra, M. & Chun, D. M. α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review. *Appl. Catal. A Gen.* **498**, 126–141 (2015).
19. Xu, P. *et al.* Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci. Total Environ.* **424**, 1–10 (2012).
20. AlSalka, Y. *et al.* Iron-based photocatalytic and photoelectrocatalytic nano-structures: Facts, perspectives, and expectations. *Appl. Catal. B Environ.* **244**, 1065–1095 (2019).
21. Di Mauro, A. *et al.* Synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite by low-temperature atomic layer deposition for possible photocatalysis applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **118**,

-
- 105214 (2020).
22. Danyliuk, N. V., Tatarchuk, T. R. & Shyichuk, A. V. Batch microreactor for photocatalytic reactions monitoring. *Phys. Chem. Solid State* **21**, 338–346 (2020).
 23. Rueda-Marquez, J. J., Levchuk, I., Fernández Ibañez, P. & Sillanpää, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J. Clean. Prod.* **258**, 120694 (2020).
 24. Atalay, S. & Ersöz, G. *Review on Catalysis in Advanced Oxidation Processes*. (2016). doi:10.1007/978-3-319-28950-2_4.
 25. Stefan, M. *Advanced oxidation processes for water treatment. Journal of Physical Chemistry Letters* vol. 1 (IWA Publishing, 2018).
 26. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**, 115–129 (1999).
 27. Zanella, R. Aplicación de los nanomateriales en catálisis. *Mundo Nano* **7**, 66–82 (2014).
 28. Najaf, Z. *et al.* Recent trends in development of hematite (α -Fe₂O₃) as an efficient photoanode for enhancement of photoelectrochemical hydrogen production by solar water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 23334–23357 (2021).
 29. Kyesmen, P. I., Nombona, N. & Diale, M. Modified annealing approach for preparing multi-layered hematite thin films for photoelectrochemical water splitting. *Mater. Res. Bull.* **131**, 110964 (2020).
 30. Cely, M. Estudio del efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades fisicoquímicas y fotocatalíticas de sistemas Pt-F-TiO₂. (Universidad pedagógica y tecnológica de Colombia, 2018).
 31. Oppenländer, T. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Chem Int 368 Enhancing the stepped solar still performance using internal reflectors Desalination 314* vols 25 SRC- (2003).
 32. Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Peral, J., Sánchez, B. & Cardona, A. I. Diseño de reactores para fotocatalisis: Evaluación comparativa de las distintas opciones. Parte 2. *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea* **24** (2015).
 33. Rubiano, H. *et al.* Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso. *Gestión y Ambient.* **8**, 105–121 (2005).
 34. Garcés, L. F., Mejía, E. A. & Santamaría, J. J. Photocatalysis as an alternative to treat waste water. *Rev. Lasallista* **1**, 83–92 (2004).
 35. Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S. & Khan, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **7**, (2019).
 36. Liu, Y. *et al.* Enhanced photocatalysis on TiO₂ nanotube arrays modified with molecularly imprinted TiO₂ thin film. *J. Hazard. Mater.* **182**, 912–918 (2010).
 37. Suryavanshi, R. D., Mohite, S. V., Bagade, A. A. & Rajpure, K. Y. Photoelectrocatalytic activity of spray deposited Fe₂O₃/ZnO photoelectrode for degradation of salicylic acid and methyl orange dye under solar radiation. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **248**, 114386 (2019).
 38. Pal, B. & Sharon, M. Preparation of iron oxide thin film by metal organic deposition from Fe(III)-acetylacetonate: A study of photocatalytic properties. *Thin Solid Films* **379**, 83–88 (2000).
 39. Rokhsat, E. & Akhavan, O. Improving the photocatalytic activity of graphene oxide/ZnO nanorod films by UV irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **371**, 590–595 (2016).
 40. Gadhi, T. A. *et al.* Evaluation of the photodiscoloration efficiency of β -Bi₂O₃ films deposited on different substrates by pneumatic spray pyrolysis. *Thin Solid Films* **638**, 119–126 (2017).
 41. Barrera-Mota, K. *et al.* Spray deposited β -Bi₂O₃ nanostructured films with visible photocatalytic activity for solar water treatment. *Photochem. Photobiol. Sci.* **14**, 1110–1119 (2015).
 42. Medina, J. C. *et al.* Photocatalytic discoloration of methyl orange dye by δ -Bi₂O₃ thin films. *Thin Solid Films* **612**, 72–81 (2016).
 43. Mahadik, M. A., Shinde, S. S., Rajpure, K. Y. & Bhosale, C. H. Photocatalytic oxidation of Rhodamine B with ferric oxide thin films under solar illumination. *Mater. Res. Bull.* **48**, 4058–4065 (2013).
 44. Loka, C. & Lee, K. S. Preparation and photocatalytic performance of silver nanocrystals

-
- loaded Cu₂O-WO₃ composite thin films for visible light-active photocatalysis. *Mater. Res. Bull.* **137**, 111192 (2021).
45. Madhavi, V., Kondaiah, P. & G., M. R. Influence of silver nanoparticles on titanium oxide and nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis. *Appl. Surf. Sci.* **436**, 708–719 (2018).
 46. Jyothi, N. S. & Ravichandran, K. Optimum pH for effective dye degradation: Mo, Mn, Co and Cu doped ZnO photocatalysts in thin film form. *Ceram. Int.* **46**, 23289–23292 (2020).
 47. Glasscock, J. A., Barnes, P. R. F., Plumb, I. C., Bendavid, A. & Martin, P. J. Structural, optical and electrical properties of undoped polycrystalline hematite thin films produced using filtered arc deposition. *Thin Solid Films* **516**, 1716–1724 (2008).
 48. Mazón-Montijo, D. A., Cabrera-German, D., Sánchez-Ovando, A. S., Ramírez-Esquivel, O. Y. & Montiel-González, Z. Role of morphology, composition, and structure on the optical response of nanostructured hematite thin films. *Opt. Mater. (Amst)*. **110**, (2020).
 49. Phuan, Y. W., Chong, M. N., Zhu, T., Yong, S. T. & Chan, E. S. Effects of annealing temperature on the physicochemical, optical and photoelectrochemical properties of nanostructured hematite thin films prepared via electrodeposition method. *Mater. Res. Bull.* **69**, 71–77 (2015).
 50. Phuan, Y. W. *et al.* Understanding the synergistic between optimum dopant loading and charge transfer kinetics in platinum-mediated nanostructured hematite thin films. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **66**, 249–257 (2016).
 51. Maabong, K. *et al.* Nanostructured hematite thin films for photoelectrochemical water splitting. *Phys. B Condens. Matter* **535**, 67–71 (2018).
 52. Phuan, Y. W., Chong, M. N., Zhu, T., Chan, E. S. & Ocon, J. D. Employing electrochemical reduced graphene oxide as a co-catalyst for synergistically improving the photoelectrochemical performance of nanostructured hematite thin films. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **71**, 510–517 (2017).
 53. Souza, F. L., Lopes, K. P., Nascente, P. A. P. & Leite, E. R. Nanostructured hematite thin films produced by spin-coating deposition solution: Application in water splitting. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 362–368 (2009).
 54. Kyesmen, P. I., Nombona, N. & Diale, M. Influence of coating techniques on the optical and structural properties of hematite thin films. *Surfaces and Interfaces* **17**, 100384 (2019).
 55. Mazón Montido, D. A. Películas Delgadas de Disulfuro de Hierro (FeS₂) y Oxidos de Hierro (α -FeO/S, Fe₂O₃) por Depósito Químico y Tratamiento Térmico. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2015).
 56. Hodes, G. *Chemical solution deposition of semiconductor films*. (Marcel Dekker, Inc., 2002).
 57. Pawar, S. M., Pawar, B. S., Kim, J. H., Joo, O. S. & Lokhande, C. D. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Curr. Appl. Phys.* **11**, 117–161 (2011).
 58. Mayén, S. A. Obtaining semiconductor metal sulfides by the chemical bath. *Ciencia@UAQ* **1**, 1–8 (2013).
 59. Sarkijarvi, S. Atomic Layer Deposition Growth of BaB₂O₄ Thin Films. *Thesis* (2014).
 60. Olga, D., Garrido, S. & Yuste, M. Y. Dopaje y nanoestructuración de láminas delgadas de ZnO mediante sputtering magnetron reactivo. 183 (2013).
 61. Gu, X., Edvinsson, T. & Zhu, J. 15 - ZnO nanomaterials: strategies for improvement of photocatalytic and photoelectrochemical activities. *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials* (Elsevier Inc., 2020). doi:10.1016/B978-0-12-819000-5.00015-1.
 62. Ali, A. M., Emanuelsson, E. A. C. & Patterson, D. A. Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* **97**, 168–181 (2010).
 63. Ramírez-Esquivel, O. Y., Mazón-Montijo, D. A., Cabrera-German, D., Martínez-Guerra, E. & Montiel-González, Z. Atomic layer deposition supercycle approach applied to the Al-doping of nearly saturated ZnO surfaces. *Ceram. Int.* **47**, 7126–7134 (2021).
 64. Cervantes, J., Rangel, R. & Alvarado, J. ¿En qué consiste la técnica de depósito atómico en capas? *Red de Energía Solar* <https://redsolar.org/wp-content/uploads/2017/11/ART18.pdf> (2017).

-
65. Johnson, R. W., Hultqvist, A. & Bent, S. F. A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications. *Mater. Today* **17**, 236–246 (2014).
 66. George, S. M. Atomic layer deposition: An overview. *Chem. Rev.* **110**, 111–131 (2010).
 67. Li, X., Yu, J. & Jaroniec, M. Hierarchical photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 2603–2636 (2016).
 68. Zhang, J. *et al.* Synthesis and gas sensing properties of α -Fe₂O₃@ZnO core-shell nanospindles. *Nanotechnology* **22**, (2011).
 69. Yang, J. H. *et al.* Facile synthesis of α -Fe₂O₃/ZnO core-shell nanowires for enhanced H₂S sensing. *Sensors Actuators, B Chem.* **307**, 127617 (2020).
 70. Lachheb, H. *et al.* Electron transfer in ZnO-Fe₂O₃ aqueous slurry systems and its effects on visible light photocatalytic activity. *Catal. Sci. Technol.* **7**, 4041–4047 (2017).
 71. Hernández-Ramírez, A., Medina-Ramírez, I., Bustos, E., Manríquez, J. & Peralta-Hernández, J. M. *Photocatalytic Semiconductors*. (2005).
 72. Damián, B. Z. A. Mejoramiento de las propiedades eléctricas de películas nanoestructuradas de α -Fe₂O₃ mediante una capa ultradelgada de ZnO. (Universidad Autónoma de Altamira, 2018).
 73. Gadhi, T. A. *et al.* Efficient α/β -Bi₂O₃ composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture. *Ceram. Int.* **42**, 13065–13073 (2016).
 74. Hernández-Gordillo, A. *et al.* Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi₂O₃, a case study. *Catal. Sci. Technol.* **9**, 1476–1496 (2019).
 75. Ammar, S., Abdelhedi, R., Flox, C., Arias, C. & Brillas, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environ. Chem. Lett.* **4**, 229–233 (2006).
 76. Saura, V. A. & Galindo, F. Utilización del colorante índigo en el laboratorio docente de Química Orgánica. *Educ. Química* **27**, 133–138 (2016).
 77. Hadjitaief, H. B., Bairq, Z. A. S., Shi, C. & Benzina, M. Evaluation of sono-assisted solar/Fenton process for indigo carmine degradation over magnetic ZnO-Fe₃O₄ supported Tunisian kaolinite clay. *Surfaces and Interfaces* **26**, 101395 (2021).
 78. Medina, J. C., Portillo-Vélez, N. S., Bizarro, M., Hernández-Gordillo, A. & Rodil, S. E. Synergistic effect of supported ZnO/Bi₂O₃ heterojunctions for photocatalysis under visible light. *Dye. Pigment.* **153**, 106–116 (2018).
 79. Bowen, W. R. & Hilal, N. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering*. (2009).
 80. Horcas, I. & *et al.* *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 01375. (2007).
 81. O. Morales, K. Janampa, O. Cerón, J. G. Cálculo de banda de energía prohibida de CdTe por el método de punto de inflexión. *XIX Simp. Energía Sol. y del medio Ambient.* 12–17 (2012).
 82. Carron, R. *et al.* Bandgap of thin film solar cell absorbers: A comparison of various determination methods. *Thin Solid Films* **669**, 482–486 (2019).
 83. Levenspiel, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. vol. 12 (Limusa Wiley, 2004).
 84. Wang, S. *et al.* Photodegradation of Dechlorane Plus in n-nonane under the irradiation of xenon lamp. *J. Hazard. Mater.* **260**, 16–23 (2013).
 85. Yuzawa, T., Watanabe, C., Nemoto, N. & Ohtani, H. Rapid evaluation of photo, thermal and oxidative degradation of high impact polystyrene by a xenon lamp-based online ultraviolet irradiation-pyrolysis-GC/MS system. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 671–676 (2013).
 86. Zhang, L. *et al.* Enhanced decolorization of orange II solutions by the Fe(II)-sulfite system under xenon lamp irradiation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 10089–10094 (2013).
 87. Nyarige, J. S., Krüger, T. P. J. & Diale, M. Structural and optical properties of hematite and L-arginine/hematite nanostructures prepared by thermal spray pyrolysis. *Surfaces and Interfaces* **18**, 100394 (2020).
 88. Davari, N., Farhadian, M., Nazar, A. R. S. & Homayoonfal, M. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. *J. Environ. Chem. Eng.* **5**, 5707–5720 (2017).
 89. García, A. & Kikut Cruz, K. Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos. *Infraestruct. Vial* **22**, 20–27 (2020).
 90. Martin, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Noyes, Park Ridge, NJ (2005).

-
91. McCandless, B. E. Glancing incidence x-ray diffraction of polycrystalline thin films. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **865**, 75–86 (2005).
 92. Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction Addison-Wesley Metallurgy Series. *J. Chem. Inf. Model.* **53**, 1689–1699 (1956).
 93. Servín, H. Caracterización óptica y térmica de recubrimientos absorbentes a base de hollín para estufas solares. (Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2018).
 94. Brown, T. L., LeMay, H. E., Bursten, B. E. & Brunauer, L. S. *Chemistry: The Central Science*. vol. 8 (Pearson, 2015).
 95. Zhou, N., Liang, R. & Hu, A. *Nanotechnology for Water Treatment and Purification*. vol. 22 (2014).
 96. Montgomery, D. *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley (2004).
 97. Gutiérrez Pulido, H. & De la Vara Salazar, R. *Análisis y diseño de experimentos*. (McGraw-Hill, 2008).