

Aplicación de ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ para la degradación de naranja de metilo bajo la exposición de luz UV y visible

Mayra Yazmin González Vázquez, José Alfonso Pinedo Escobar,
Ismailia Leilani Escalante García, Benito Serrano Rosales,
Cristina Jared Carrillo Martínez.

Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas,
Carr. Zacatecas-Guadalajara Km. 6, Ejido "La Escondida", C.P. 98160, Zacatecas, Zac.

32135503@uaz.edu.mx

Resumen: Se sintetizó con éxito un nuevo fotocatalizador de ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ para operar bajo luz UV y visible en la degradación de naranja de metilo en agua. Los fotocatalizadores optimizados se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (UV-Vis DRS). La actividad fotocatalítica bajo luz visible de la heterounión de ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ para la degradación de naranja de metilo es mucho mayor que la del TiO₂ comercial, lo que podría atribuirse a una disminución de la energía de banda prohibida y una buena separación de los pares electrón-hueco fotogenerados, lo cual disminuye la recombinación y mejora la producción de radicales hidroxilo.

Palabras clave: Oxido de zinc, dióxido de titanio, nitruro de carbono grafitico, naranja de metilo.

Abstract: A novel photocatalyst ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ was synthesized successfully to operate under UV and visible light for application in methyl orange degradation in water. The optimized photocatalysts were characterized by X-ray diffraction, and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). The photocatalytic activity of the ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction under visible light for methyl orange degradation is higher than commercial TiO₂, which can be attributed to a decrease in the bandgap energy and a good separation of the photogenerated electron-hole pairs, which reduces the recombination and improves the production of hydroxyl radicals.

Keywords: Zinc oxide, titanium dioxide, graphitic carbon nitride, methyl orange.

1. Introducción

Actualmente, uno de los desafíos más grandes a nivel mundial es garantizar la calidad de los recursos hídricos. Uno de los principales problemas de contaminación del agua son las grandes cantidades de sustancias biológicamente activas que se sintetizan para uso doméstico, en la agricultura, la industria, la medicina, etc., puesto que son potencialmente peligrosas para los componentes vivos de los ecosistemas y en general, para el medio ambiente, debido a su persistencia y estabilidad química.

Las aguas contaminadas por la actividad humana pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento, sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por la ley o por el uso ulterior del efluente tratado.

La industria textil es una de las más importantes de nuestro país y también una de las industrias con mayor consumo de agua y generación de aguas residuales con contaminantes de diferente naturaleza; entre los que destacan los colorantes. Estos compuestos se diseñan para ser altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, por lo que son difíciles de eliminar.

Dentro de las iniciativas que se han analizado, se encuentra la remoción o la degradación de compuestos orgánicos tóxicos y recalcitrantes contenidos en el agua [1]. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que produce un cambio en la estructura

de la materia y genera productos finales menos tóxicos que el contaminante inicial. Además, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [2].

La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción de radiación ultravioleta o visible por un sólido semiconductor de banda ancha. La fotocatalisis con energía solar ha sido reconocida como un método amigable con el medio ambiente para degradar contaminantes y para tratar las aguas residuales. La activación con luz visible ha atraído mucho la atención debido al hecho de que el espectro de luz solar incluye solo un 5% de la luz UV y la iluminación artificial de la habitación también emite principalmente luz visible. Sin embargo, los materiales que han demostrado poseer mejores resultados son activados bajo luz UV principalmente, y son pocos los sistemas que exhiben una mayor actividad bajo luz visible que bajo luz UV,[3] lo que delimita el aprovechamiento de luz solar sobre la tierra y le resta valor medioambiental. Además, un método de síntesis sencillo también debe ser esencial para la comercialización de dichos fotocatalizadores.

Para aumentar la eficiencia del proceso fotocatalítico, se han probado varias estrategias, una de las más interesantes es modificar el semiconductor, ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su

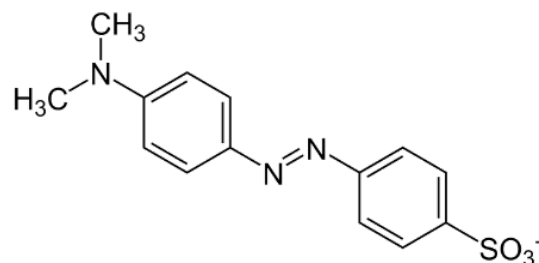


Fig. 1. Estructura del naranja de metilo.

recombinación. La separación efectiva de las cargas fotogeneradas puede conseguirse, por ejemplo, por medio de la deposición de metales en la superficie del semiconductor [4-5]. Debido a que el TiO_2 es uno de los semiconductores más utilizados en el área de fotocatalisis, debido a sus múltiples ventajas, se ha tratado de desarrollar la segunda generación de fotocatalizadores de TiO_2 para expandir su absorción de luz en la región espectral visible. Se emplearon polímeros y complejos metal-orgánicos para modificarlo y también se demostró que la sensibilización con colorante es un método eficaz [6]. Estudios han demostrado que el dopaje de las partículas de TiO_2 con nitrógeno, azufre, fósforo y TiH_2 , permite que el catalizador absorba dentro del espectro visible, sin embargo, son pocas las investigaciones que enfatizan en su actividad fotocatalítica y algunos otros lo hacen sobre el efecto de la molienda como parte del método de síntesis [7-9]. La molienda de TiO_2 ha manifestado un aumento en la actividad fotocatalítica de hasta 136 veces que la del TiO_2 antes del molido y 62 veces mayor que la del catalizador P25 disponible comercialmente mediante irradiación UV [3].

Existen reportes de que los catalizadores de óxidos mixtos WO_3/TiO_2 , $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2$ y $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ forman heterouniones capaces de absorber radiación del espectro de la región visible.[10-13] La creación de heterouniones es uno de los métodos efectivos para mejorar la separación de portadores de carga fotogenerados, aumentar la vida útil de los portadores de carga y mejorar la referencia de carga interfacial y atacar los contaminantes adsorbidos.[14-15] Algunas investigaciones ya han centrado su atención en aplicar varios métodos para fabricar ZnO con TiO_2 [16-17].

Otra propuesta proyectada es impulsar el desarrollo de nuevos fotocatalizadores apoyándonos en evidencias que muestran que el dopaje con átomos de N_2 , C o B es posible elevar el nivel de la banda de valencia [18-19]. El grafeno también es una de las direcciones prometedoras para construir fotocatalizadores compuestos de grafeno/semiconductores heterogéneos [20].

2. Marco teórico

En la práctica, la aplicación de métodos para el tratamiento de aguas deben de tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [21]. Entre los contaminantes con mayor impacto negativo, se encuentran los colorantes sintéticos. Estos compuestos orgánicos en distintas concentraciones y combinaciones, se convierten en tóxicos y peligrosos tanto para su descarga al medio ambiente como para su almacenamiento.

2.1 Colorantes

Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos cromóforos más comunes son los azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), metilo ($-\text{CH}_3$), nitro y grupos quinoides. Además de clasificarse por un grupo cromóforo, los colorantes también se clasifican de acuerdo a su aplicación: directos, reactivos, dispersos, entre otros.

Las estructuras químicas de las moléculas de colorantes resisten la exposición solar o el ataque químico, por lo que en la mayoría de los casos, resultan también resistentes a la degradación microbiana. Se ha demostrado que ciertos colorantes azo pueden ser carcinogénicos y mutagénicos, además de que sus productos de degradación pueden resultar más tóxicos. Las aminas aromáticas que se generan de la ruptura del enlace azo son comúnmente conocidas por su potencial carcinógeno [22-24].

El naranja de metilo (NM) es un ejemplo de colorante riesgoso en medio acuoso que, en la actualidad se emplea en preparaciones farmacéuticas y como colorante de teñido al 5%. Es un compuesto químico azoderivado con características de ácido débil, el cual cambia de color rojo a naranja-amarillo entre pH 3.1 y 4.4 [25].

2.2 Procesos de oxidación avanzada (PAO's)

Estas tecnologías están basadas en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios químicos profundos en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies poderosas transitorias, principalmente el radical hidroxilo (OH^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar), u otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica [26].

Estas tecnologías se clasifican en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos y su aplicación no está restringida a tratar contaminantes del agua, sino también en aire y suelo. Permite incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus.

La aplicación de las PAO's para el tratamiento de contaminación de materia orgánica puede ser tanto la reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) o del carbono orgánico total (TOC), como el tratamiento, reducción y/o eliminación de compuestos tóxicos, inhibitorios, peligrosos o refractarios. Otros objetivos de su aplicación pueden ser el incremento de la biodegradabilidad de un efluente, o la eliminación de compuestos orgánicos específicos.

2.3 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es uno de los procesos de oxidación avanzada que a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. Por otra parte, la posibilidad de utilizar luz solar como fuente de energía, la convierte en una técnica prometedora y valiosa para aplicaciones ambientales y energéticas.

2.4 Fundamento de la fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea se basa en la transferencia de cargas a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa. Un semiconductor es un material que se caracteriza por dos bandas de energía separadas, la banda ocupada por electrones es llamada banda de valencia (BV) y la banda vacía de electrones es llamada banda de conducción (BC). El espacio energético entre estas dos bandas se conoce normalmente como energía de banda prohibida o bandgap (E_g). En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos [27]. El proceso general de fotocatalisis heterogénea se describe en la Figura 2.

La reacción se inicia cuando el fotocatalizador es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor a la separación energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, generando en el seno del semiconductor pares electrón-hueco (e^- y h^+), los cuales se disocian en foto-huecos en la banda de valencia que pueden oxidar a una especie donadora (D) y foto-electrones libres en la banda de conducción que pueden reducir a una especie aceptora (A). La Ec. (1), Ec. (2) y Ec. (3) describen esta primera etapa del proceso [28].

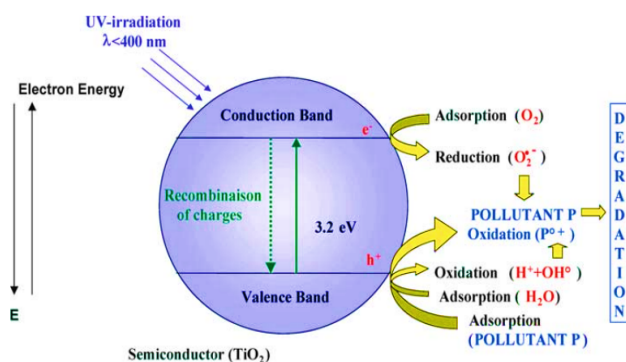
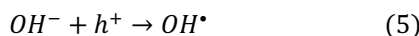
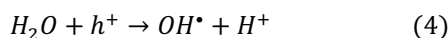
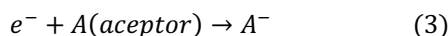
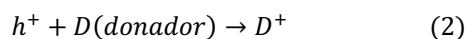
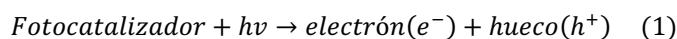


Fig. 2. Esquema simplificado de un proceso fotocatalítico de una partícula esférica de Titania.[28]

Al mismo tiempo tiene lugar la adsorción de reactivos, de tal manera que un electrón es transferido hacia una molécula aceptora produciendo una reducción y un hueco hacia una molécula donadora. Los huecos son atrapados en la superficie del material generando radicales OH^\bullet , descritos en la Ec. (4), Ec. (5) y Ec. (6). Los pares electrón-hueco que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie, se recombinan y la energía se disipa.

3. Materiales y métodos

Existen diferentes métodos dentro de las aplicaciones en fotocatalisis para la preparación de semiconductores. En esta parte se explica la realización de la investigación, los materiales y herramientas utilizadas, y los procedimientos realizados para llegar a los objetivos planteados.

3.1 Síntesis de materiales

3.1.1 Síntesis de ZnO: Se sintetizó ZnO a partir de solución de Nital.[29] La síntesis se llevó a cabo en un aparato de reflujo típico. Se empleo un baño de aceite con el fin de alcanzar la temperatura máxima de 180 °C descrito en el método.

3.1.2 Síntesis de g-C₃N₄: El g-C₃N₄ fue sintetizado mediante la policondensación de melamina,[30] el cual es un compuesto orgánico con alto contenido de nitrógeno. Se colocaron 4 g de melamina (Aldrich, 99%) en un crisol y se cubrió perfectamente para contener los vapores producidos durante el proceso. Se calcinó a 550 °C por 2 h en una mufla Vulcan 3-130, empleando una velocidad de calentamiento de 2.3 °C/min.

3.1.1 Síntesis de las heterouniones: Para la síntesis de la heterounión de ZnO/TiO₂ se utilizó el método sol-gel modificado. Se mezclaron 50 mL de etanol, 5 mL de ácido acético y 5 mL de isopropóxido de titanio. La mezcla se calentó a 50 °C y se hidrolizó con 3 mL de agua desionizada. Posteriormente se dejó reaccionar por 1 hora en un baño ultrasónico (mezcla 1). Paralelamente, se dispersó 1 g de TiO₂ comercial P25, 0.2222 g de ZnO en 50 mL de etanol durante 40 minutos en un baño ultrasónico (mezcla 2).

Después de una hora de reacción de la mezcla 1, se agregó la mezcla 2. La nueva mezcla se mantuvo a una temperatura de 50°C por 2 horas con agitación constante, para después incrementar la temperatura a 90 °C y dejar secar durante 12 horas. Finalmente, los sólidos obtenidos se molieron y calcinaron a 400°C por dos horas a una velocidad de 2.3°/min.

Para incorporar el g-C₃N₄ al fotocatalizador de ZnO/TiO₂ se utilizó molienda mecánica de alto impacto. En un molino de bolas (Fritsch Pulverisette 23), se colocó 1 g de la heterounión y 0.1111 g de g-C₃N₄. El tiempo de molienda de los materiales fue de 40 minutos.

3.2 Experimentos de degradación fotocatalítica

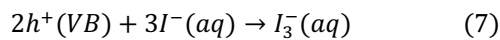
Las pruebas de degradación fotocatalítica se realizaron bajo la exposición a luz UV y visible, las cuales fueron analizadas a partir de espectroscopia UV-vis. Para los análisis se utilizó 0.1 g de cada

fotocatalizador en la degradación de 100 mL de naranja de metilo con una concentración inicial de 20 ppm para el reactor de luz UV y 3 ppm para el reactor de luz visible. Los análisis con luz UV se realizaron utilizando 2 lámparas de 35 W ($\lambda_{\max}=365$ nm) y para luz visible 2 lámparas de xenón de 35 W.

Las pruebas de fotodegradación se realizaron durante 5 horas, con un pH inicial de 5, manteniendo la temperatura constante y tomando alícuotas cada 60 minutos.

3.3 Detección de huecos

Para este análisis se dispersaron 0.1 g del semiconductor en 100 mL de una solución acuosa 0.01M de yoduro de potasio (KI). La formación de huecos en la banda de valencia de los semiconductores se estudió a partir de la reacción química del ion yoduro (I^-), conocido como atrapador de huecos.



La Ec. (7) indica la expresión química para la formación del atrapador de huecos. El ion I_3^- formado se identificó mediante espectroscopia UV-vis en un rango de 200-800 nm.

3.4 Caracterización

3.4.1 Difracción de rayos X (XRD): La difracción de rayos X se realizó utilizando un difractómetro avanzado Bruker D8, que utiliza una fuente de radiación $CuK\alpha$ con una $\lambda=1.5406$ Å.

3.4.2 Espectroscopia de ultravioleta-visible con Reflectancia Difusa (UV-vis RD): Esta técnica se utilizó para la determinación de la energía de banda prohibida de los materiales sintetizados, aplicando el método de Kubelka-Munk (K-M). Para ello, la función de K-M se determinó mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR, marca Varian, modelo Cary 5000.

4. Resultados y Discusión

4.1 Actividad fotocatalítica bajo luz UV y visible

La evaluación de la degradación fotocatalítica de los materiales sintetizados se encuentran representados en la Figura 3 bajo luz UV y en la Figura 4 bajo la exposición de luz visible.

Se observó que los fotocatalizadores de junta heterogénea mejoran su actividad conforme se acoplan semiconductores, en comparación con los óxidos individuales. A pesar de lo anterior, el TiO_2 P25 siguió presentando una mayor velocidad de degradación seguido de las heterouniones sintetizadas, con las cuales casi se logra la degradación completa después de 300 min.

El comportamiento del TiO_2 P25 nos permite pensar en las distintas características que intervienen en la efectividad de degradación de este semiconductor, entre las que destacan, las fases cristalinas del material, su estructura, su gran área superficial y su energía de banda prohibida (E_g).

Cuando la degradación fotocatalítica se llevó a cabo bajo luz visible se observó otra tendencia, lo cual muestra que el fotocata-

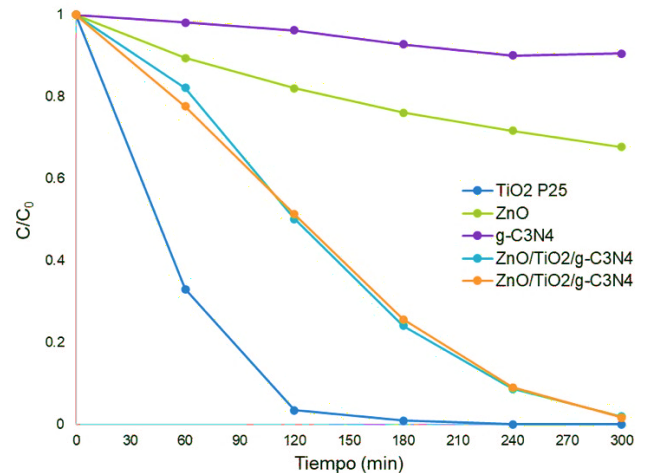


Fig. 3. Comparación de la actividad fotocatalítica de los distintos fotocatalizadores bajo luz UV ($C_0=20$ ppm, $V=100$ mL, 0.1 g de fotocatalizador, 2 lámparas de luz UV 35 W 100-100). Muestras analizadas por espectroscopia UV-vis.

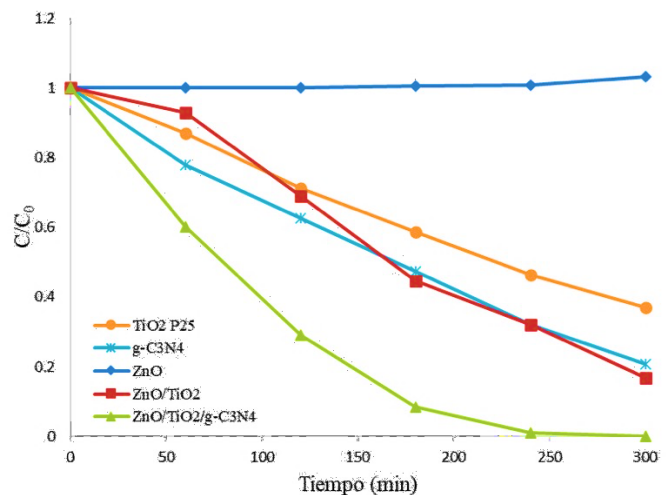


Fig. 4. Comparación de la actividad fotocatalítica de los distintos fotocatalizadores bajo luz visible ($C_0=20$ ppm, $V=100$ mL, 0.1 g de fotocatalizador, 2 lámparas de luz visible 35 W). Muestras analizadas por espectroscopia UV-vis.

lizador de $ZnO/TiO_2/g-C_3N_4$ presentó una mayor actividad fotocatalítica en comparación con los otros semiconductores analizados, incluyendo al TiO_2 P25. Estas pruebas de degradación con luz visible sugieren que hay una sinergia entre las fases que conforman este catalizador debido a una transferencia de cargas entre las fases del dióxido de titanio, óxido de zinc y nitruro de carbono grafitico, por lo tanto, se disminuye la velocidad de recombinación de cargas y aumenta la producción de radicales hidroxilo en la superficie del material. Los resultados obtenidos en la degradación bajo luz visible también indican que la actividad mejora conforme se forman las heterouniones.

4.2 Formación de huecos en la superficie de los fotocatalizadores

La evidencia de la formación de huecos en la banda de valencia, se encuentra representado en la Figura 5. La presencia de estos huecos se identificó a partir de dos picos característicos del ion triyoduro (I_3^-), presentes a 290 nm y 350 nm en el espectro de absorción. La intensidad de los picos está asociada a la densidad de los huecos disponibles que son capaces de oxidar de forma directa las moléculas de naranja de metilo o de reaccionar con las moléculas de agua y los iones OH^- para la formación de radicales hidroxilo.[31] Los radicales hidroxilo generados son capaces de reaccionar con las moléculas de naranja de metilo para producir intermediarios y finalmente CO_2 y H_2O .

Al analizar el gráfico de la Figura 5, se puede observar que después de dos horas el material que presentó mayor producción de huecos fueron las heterouniones ZnO/TiO_2 y $ZnO/TiO_2/g-C_3N_4$ seguido del TiO_2 P25. Por otro lado, el $g-C_3N_4$ mostró picos de baja intensidad, lo que sugiere que se debe a una alta recombinación de los pares electrón-hueco, debido a que tiene un valor de energía de banda prohibida menor que el resto de los materiales, según estudios teóricos. Este resultado puede estar relacionado también con su baja fotodegradación bajo luz UV. En el caso del ZnO no fue posible observar los picos de ion triyoduro (I_3^-).

4.3 Resultados de espectroscopia de ultravioleta-visible con reflectancia difusa (UV-vis RD)

La Figura 6 nos presenta la gráfica de Kubelka-Munk, la cual nos permitió el cálculo de la energía de banda prohibida para los fotocatalizadores de la investigación. De acuerdo a los resultados obtenidos, se tiene que el $g-C_3N_4$ fue el que presentó el menor valor de energía de banda prohibida con 2.55 eV, lo que indica que una fuente que emita luz visible con una longitud de onda menor o igual a 486 nm bastaría para activarlo y poder promover el proceso fotocatalítico. A pesar de que este material cuenta con una menor brecha energética, los resultados de fotodegradación UV no fueron los mejores, probablemente debido a una alta recombinación.

La heterounión de $ZnO/TiO_2/g-C_3N_4$ exhibió una gran mejora, con un ancho de banda prohibida de 2.72 eV, el cual también tendría la posibilidad de aprovechar cierto rango del espectro visible al poderse activar con luz que posea una longitud de onda igual a o menor a 455 nm. Este material a diferencia del nitruro de carbono grafitico, mostró resultados favorables en los experimentos de degradación de naranja de metilo, tanto bajo la exposición con luz UV que con luz visible.

Los resultados obtenidos sugieren que la formación de uniones heterogéneas permite la disminución de la energía de banda prohibida, ya que al evaluar inicialmente TiO_2 y ZnO se obtuvo un E_g de 3.04 y 3.05 eV, respectivamente. Al lograr incluirlos en un solo material, correspondiente a la primera unión heterogénea de ZnO/TiO_2 , la brecha energética se vio disminuida hasta 2.84 eV. Finalmente, al unir el $g-C_3N_4$ a la junta anterior, para obtener $ZnO/TiO_2/g-C_3N_4$ se logró reducir aún más esta energía hasta 2.72 eV.

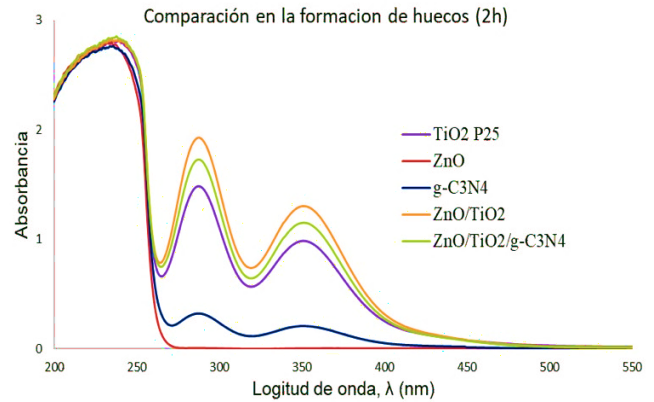


Fig. 5. Comparación de espectros UV-vis de solución 0.01M de KI en presencia de distintos fotocatalizadores, después de 2 horas de iluminación con luz UV.

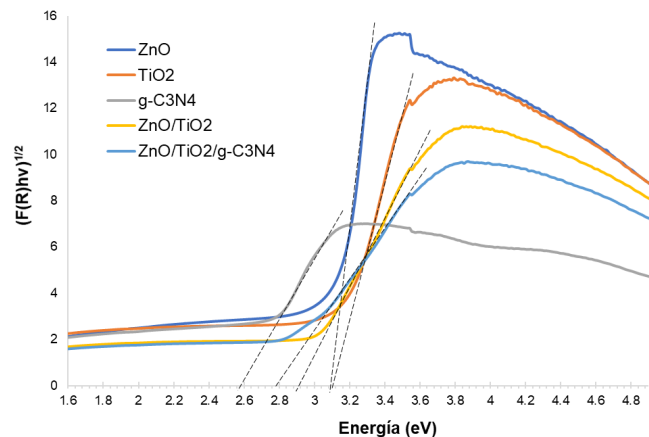


Fig. 6. Gráfico de Kubelka-Munk para el cálculo de la energía de banda prohibida de los distintos fotocatalizadores.

4.4 Análisis de difracción de rayos X

En la Figura 7 se muestran los resultados difracción de rayos X del ZnO donde de acuerdo con la carta cristalográfica no. 36-1451 del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)[32-33] se pueden identificar que únicamente esta presente una fase correspondiente a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Los picos de difracción característicos que permitieron identificarla se presentaron a 31.77, 34.11, 36.15, 47.46, 56.73, 62.9 y 67.53° en la escala 2θ , correspondiente a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103) y (112), respectivamente.[34]

La Figura 8 muestra los patrones de difracción de rayos X del $g-C_3N_4$ mostrándose dos picos representativos a 13.1° y 27.5° en la escala de 2θ correspondientes a los planos de difracción (100) y (002), respectivamente. De acuerdo a investigaciones previas, la presencia del plano de difracción (100) esta asociada al arreglo periódico de las unidades condensadas de heptazina (tris-triazina), mientras que el plano de difracción (002) esta relacionado al apilamiento del sistema aromático conjugado del que se encuentra compuesto el $g-C_3N_4$. [35] De igual forma para

este material que se sometió a 550 °C se han reportado picos débiles a 44.5° y 57.5°, los cuales representan el plano (201) y (004) en la red cristalina y pueden identificarse débilmente en nuestro material.[36,34]

Finalmente, al analizar los patrones de difracción de rayos X para la doble junta heterogénea ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ mostrados en la Figura 9, es posible identificar dos fases predominantes; la anatasa y el rutilo correspondientes al TiO₂ P25.

Con el difractograma mostrado en la Figura 9 es difícil identificar las fases de ZnO y g-C₃N₄ puesto que su composición es mucho menor al TiO₂ y varias señales se sobreponen con las fases dominantes. Sin embargo, al enfocarnos en las señales mas intensas ubicadas en 37.5° y 27.5° en la escala de 2θ, correspondientes a la fase tipo wurtzita y el apilamiento en capas característicos del g-C₃N₄ respectivamente, se plantea la presencia de estos semiconductores en pequeña proporción.

El presente trabajo de investigación manifiesta la importancia que juegan, tanto los fotocatalizadores, como el tipo de radiación utilizada durante los experimentos de degradación de la molécula de naranja de metilo y sus intermediarios. El TiO₂ es un material muy utilizado en el ámbito de fotocatalisis, sin embargo, su baja afectividad bajo la exposición de luz visible es un problema es la búsqueda de tecnologías amigables con el medio ambiente. La formación de juntas heterogéneas permite la disminución de la energía de banda prohibida, permitiendo la activación dentro del espectro visible y aumentando la producción de huecos y radicales OH^{*}, debido a una disminución de recombinación de los pares electrón-hueco. Asimismo, fue posible observar que la estructura de los materiales juega un papel muy importante en la eficiencia de fotodegradación.

La junta heterogénea de ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ no solo presentó un aumento importante en la degradación de naranja de metilo bajo la exposición de luz visible, en comparación con el TiO₂ P25, sino que también exhibe algunas otras ventajas. Los semiconductores utilizados para la formación de las heterouniones tienen características de fotoestabilidad, naturaleza no tóxica, características ecológicas y alta estabilidad térmica y química que le otorga un plus para la mejora ambiental y conservación de energía. Otra ventaja es que se podría presentar una reducción en los costos en el proceso de fotocatalisis, debido a la utilización de materiales más económicos y condiciones experimentales no tan complejas, en comparación con otros métodos más exigentes en términos de reactivos y equipos.

5. Conclusiones

Las heterouniones son capaces de reducir la energía de banda prohibida de los materiales utilizados en el proceso de fotocatalisis y de esta manera incrementar las posibilidades en el aprovechamiento de la luz solar como fuente principal de energía.

La presente investigación permite ampliar el conocimiento sobre las estrategias para reducir la energía de banda prohibida de los semiconductores utilizados en fotocatalisis. En consecuencia, se sugiere la necesidad de enriquecer la investigación en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de materiales.

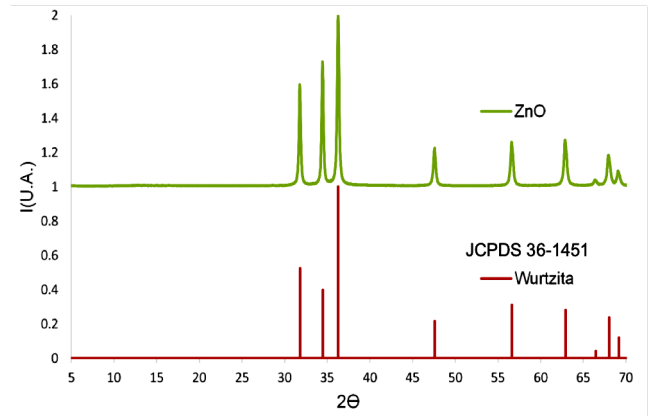


Fig. 7. Diagrama de difracción de rayos X en polvo del fotocatalizador de ZnO sintetizado.

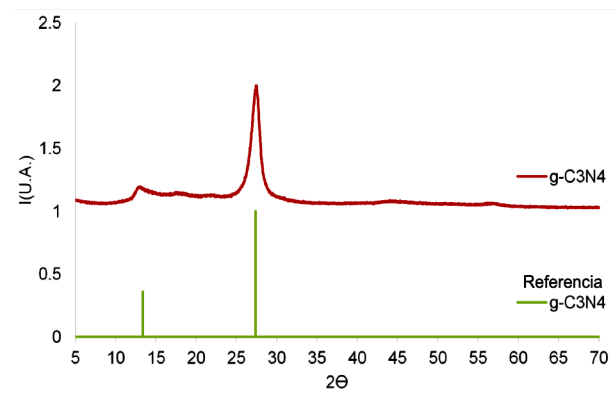


Fig. 8. Diagrama de difracción de rayos X en polvo del fotocatalizador de g-C₃N₄ sintetizado.

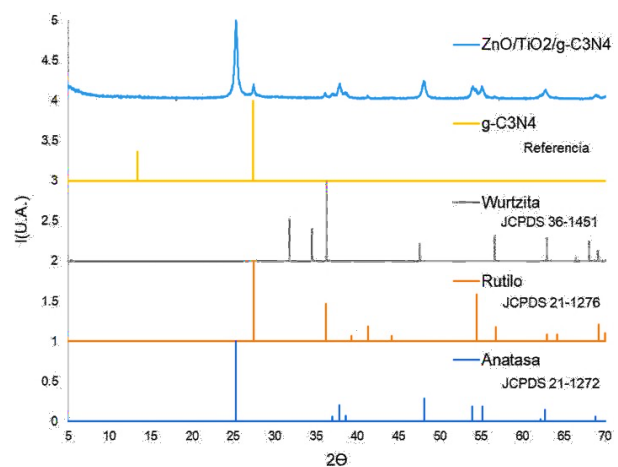


Fig. 9. Diagrama de difracción de rayos X en polvo de la heterounión de ZnO/TiO₂/g-C₃N₄ sintetizado.

Los resultados de este estudio apoyan la aplicación de heterouniones como una opción de mejoramiento en la eficiencia

fotocatalítica para aplicaciones en la degradación de colorantes o incluso de otros compuestos orgánicos que contaminan el agua y afectan el ecosistema de forma directa o indirecta.

Gracias a la implementación del proyecto se concluye la propuesta de combinar distintos semiconductores y mejorar sus propiedades físicas y químicas. Se enfatizó en la reducción de costos con la aplicación de métodos de síntesis más sencillos, sin equipos o tratamientos complejos.

Está claro que es necesario seguir estudiando el comportamiento de los materiales a distintas condiciones y comprar nuevas variables de análisis que interviene en los procesos fotocatalíticos como el área superficial, la producción de radicales hidroxilo, las condiciones experimentales, etc., sin embargo, el estudio aporta un avance para ampliar el área de conocimiento.

6. Agradecimientos

El presente trabajo de investigación pudo realizarse gracias al proyecto UAZ-EXB-395 de PRODEP y a la infraestructura y equipo del Laboratorio de Síntesis de Nanomateriales de la Universidad Autónoma de Zacatecas en colaboración con la Universidad Autónoma Metropolitana.

Referencias

- [1] Del Ángel Sánchez M. T., García-Alamilla P., Lagunes-Gálvez L. M., *et al*, *Aplicación de metodología de superficie de respuesta para la degradación de naranja de metilo con TiO₂ sol-gel sulfatado*, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Vol. 31, No. 1, 2015, pp. 99–106.
- [2] Doménech X., Jardim W. F., y Litter M. I., Capítulo 1 "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes", en *Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, Argentina, 2001, pp. 3–26.
- [3] Saitow K., Wang Y., and Takahashi S., *Mechano-synthesized orange TiO₂ shows significant photocatalysis under visible light*, Scientific Reports, Vol. 8, No. 1, 2018, pp. 2–11.
- [4] Meichtry J. M., Colbeau-Justin C., Custo G., *et al*, *TiO₂-photocatalytic transformation of Cr(VI) in the presence of EDTA: Comparison of different commercial photocatalysts and studies by Time Resolved Microwave Conductivity*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 144, No. 1, 2014, pp. 189–195.
- [5] Semlali S., Pigot T., Flahaut D., *et al*, *Mesoporous Pt-TiO₂ thin films: Photocatalytic efficiency under UV and visible light*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 150, 2014, pp. 656–662.
- [6] Bai X., Yang L., Hagfeldt A., *et al*, *D35-TiO₂ nano-crystalline film as a high performance visible-light photocatalyst towards the degradation of bis-phenol A*, Chemical Engineering Journal, Vol. 355, 2019, pp. 999–1010.
- [7] Grabstanowicz L. R., Gao S., Li T., *et al*, *Facile oxidative conversion of TiH₂ to high-concentration Ti³⁺-self-doped rutile TiO₂ with visible-light photoactivity*, Inorganic Chemistry, Vol. 52, No. 7, 2013, pp. 3884–3890.
- [8] Asahi R., Morikawa T., Irie H., *et al*, *Nitrogen-doped titanium dioxide as visible-light-sensitive photocatalyst: Designs, developments, and prospects*, Chemical Reviews, Vol. 114, No. 19, 2014, pp. 9824–9852.
- [9] Periyat P., Pillai S. C., McCormack D.E., *et al*, *Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of Sulfur-Doped Anatase TiO₂*, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 112, No. 20, 2008, pp. 7644–7652.
- [10] Benner J., "Ozone reactivity in wastewater treatment plant effluent and reverse osmosis concentrate Ozonation of beta blockers: kinetic studies, identification of oxidation products and pathways". Doctoral Thesis, Universität Koblenz-Landau, 2009.
- [11] Abramović B., Kler S., Šojić D., *et al*, *Photocatalytic degradation of metoprolol tartrate in suspensions of two TiO₂-based photocatalysts with different surface area. Identification of intermediates and proposal of degradation pathways*, Journal of Hazardous materials, Vol. 198, 2011, pp. 123–132.
- [12] Tahir M. B., Sagir M., and Shahzad K., *Removal of acetylsalicylate and methyl-theobromine from aqueous environment using nano-photocatalyst WO₃-TiO₂@g-C₃N₄ composite*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 363, 2019, pp. 205–213.
- [13] Deng F., Zhang Q., Luo X., *et al*, *Visible-light-responsive graphene-functionalized Bi-bridge Z-scheme black BiOCl/Bi₂O₃ heterojunction with oxygen vacancy and multiple charge transfer channels for efficient photocatalytic degradation of 2-nitrophenol and industrial wastewater treatment*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 238, 2018, pp. 61–69.
- [14] Kong J., Lai X., Rui Z., *et al*, *Multichannel charge separation promoted ZnO/P25 heterojunctions for the photocatalytic oxidation of toluene*, Chinese Journal of Catalysis, Vol. 37, No. 6, 2016, pp. 869–877.
- [15] Zhang L. and Jaroniec M., *Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications*, Applied Surface Science, Vol. 430, 2018, pp. 2–17.
- [16] Liao M. H., Hsu C. H., and Chen D. H., *Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, No. 7, 2006, pp. 2020–2026.
- [17] Pozan G. S. and Kambur A., *Significant enhancement of photocatalytic activity over bifunctional ZnO-TiO₂ catalysts for 4-chlorophenol degradation*, Chemosphere, Vol. 105, 2014, pp. 152–159.
- [18] Zhao W., Ma W., Chen C., *et al*, *Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O₃/TiO_{2-x}B_x under Visible Irradiation*, Journal of the American Chemical Society, Vol. 126, No. 15, 2004, pp. 4782–4783.
- [19] Akpan U. G. and Hameed B. H., *The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts*, Applied Catalysis A: General, Vol. 375, No. 1, 2010, pp. 1–11, 2010.
- [20] Putri L. K., Ong W. J., Chang W. S., *et al*, *Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review*, Applied Surface Science, Vol. 358, 2015, pp. 2–14.
- [21] Brandmayr C., Kerber H., Winker M., *et al*, *Impact assessment of emission management strategies of the pharmaceuticals Metformin and Metoprolol to the aquatic environment using Bayesian networks*, Science of The Total Environment, Vol. 532, 2015, pp. 605–616.
- [22] Fu Y. and Viraraghavan T., *Fungal decolorization of dye wastewaters: A review*, Bioresource technology, Vol. 79, No. 3, 2001, pp. 251–262.
- [23] García J. C., Castellanos M. P., Uscátegui Á., *et al*, *Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas*, Universitas Scientiarum, Vol. 17, No. 3, 2012, pp. 303–314.
- [24] Grekova-Vasileva M. and Topalova Y., *Biological algorithms for textile wastewater management*, Biotechnology and Biotechnological Equipment, Vol. 23, 2009, pp. 442–447.
- [25] Ni Z. M., Xia S. J., Wang L. G., *et al*, *Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution:*

- Adsorption property and kinetic studies*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 316, No. 2, 2007, pp. 284–291.
- [26] Arroyave Rojas J., Garcés Giraldo L., y Arango Ruiz A., *Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada*, Revista Lasallista de Investigación, Vol. 6, No. 2, 2009, pp. 46–53.
- [27] Giraldo G. y Mesa G.A.P., *Cinética de degradación y mineralización del colorante Naranja Reactivo 84 en aguas*, Revista Lasallista de Investigación, Vol. 2, No. 2, 2005, pp. 21–25.
- [28] Herrmann J., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications*, Vol. 34, No. 1-4, 2005, pp. 49-65.
- [29] Gomez-Solís C., Ballesteros J.C., Torres-Martínez L.M., *et al*, *Rapid synthesis of ZnO nano-corn-cobs from Nitral solution and its application in the photodegradation of methyl orange*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 298, 2015, pp. 49–54.
- [30] Hernández-Uresti D. B., Vázquez A., Sanchez-Martinez D., *et al*, *Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 324, 2016, pp. 47–52.
- [31] Rodríguez L., Escobar J., López J., *et al*, *Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of WO₃, TiO₂ and WO₃/TiO₂ supported on zeolite faujasite*, International Journal of Chemistry Reactor Engineering, 2020.
- [32] Huang K., Li Y.H., Lin S., *et al*, *A facile route to reduced graphene oxide-zinc oxide nanorod composites with enhanced photocatalytic activity*, Powder Technology, Vol. 257, 2014, pp. 113–119..
- [33] Zheng X., Li D., Li X., *et al*, *Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 168, 2015, pp. 408–415.
- [34] Vattikuti S. V. P., Reddy P. A. K., Shim J., *et al*, *Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of SnO₂-ZnO Quantum Dots Anchored on g-C₃N₄ Nanosheets for Photocatalytic Pollutant Degradation and H₂ Production*, ACS Omega, Vol. 3, No. 7, 2018, pp. 7587–7602.
- [35] Thomas A., Fischer A., Goettmann F., *et al*, *Graphitic carbon nitride materials: Variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts*, Journal of Materials Chemistry, Vol. 18, No. 41, 2008, pp. 4893–4908.
- [36] Dong G., Zhang Y., Pan Q., *et al*, *A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 20, No. 1, 2014, pp. 33–50.