



UNIDAD IZTAPALAPA  
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
POSGRADO EN CIENCIAS (QUÍMICA)  
TESIS

**“DISEÑO DE FOTOCATALIZADORES COMPUESTOS HIDROCINCITA-  
ÓXIDO DE ZIRCONIO Y SU EVALUACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE  
HIDRÓGENO”**

PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA:

**CLARA TZOMPANTZI FLORES**

MATRÍCULA: 2161801218

ctzompantzif@ipn.mx / clara.tzf@gmail.com

ORCID: 0000-0003-2497-0821

ASESORES

DR. JOSÉ RICARDO GÓMEZ ROMERO (†)

DR. JUAN MARCOS ESPARZA SCHULZ

JURADO

PRESIDENTE: DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

SECRETARIO: DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE

VOCAL: DR. JOSÉ LUIS ORTIZ QUIÑONEZ

VOCAL: DRA. MAYRA ANGÉLICA ÁLVAREZ LEMUS

VOCAL: DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

**IZTAPALAPA, CIUDAD DE MÉXICO A 11 DE NOVIEMBRE 2024**

---

## AGRADECIMIENTOS

---

### **A LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

Por ser el lugar que me ha cobijado durante mis estudios de licenciatura, maestría y doctorado.

---

### **AL CONAHCyT**

Por el apoyo otorgado durante mis estudios de maestría y doctorado.

---

### **AL Dr. RICARDO GÓMEZ ROMERO (†)**

Por ser mi asesor y por permitirme formar parte del importante equipo de trabajo que conforma el departamento de eco-catálisis.

---

### **AL Dr. J. MARCOS ESPARZA SCHULZ**

Por el apoyo que me brindó y el tiempo que me dedicó cuando por asares de la vida el Dr. Ricardo dejó este mundo terrenal. Gracias porque no solo enriqueció mi trabajo, también me animó a seguir adelante y no rendirme.

---

### **AL Dr. FRANCISCO JAVIER TZOMPANTZI MORALES**

Por todo el apoyo, por las constantes charlas en las que siempre me impulsaste a no desistir. Gracias, padre, por tu consejo académico y por tu amor incondicional.

---

### **AL COMITÉ DE SEGUIMIENTO Y SINODALES**

Dr. Rosendo López; Dr. Manuel Sánchez; Dra. Gloria del Ángel; Dr. Maximiliano Asomoza (†); Dr. Agileo Hernández; Dr. Carlos Omar Castillo; Dra. Diana Clemencia Guerrero; Dra. Mayra Angélica Álvarez y al Dr. José Luis Ortiz.

Por los cuestionamientos hechos, correcciones propuestas y consejos, sin ustedes este proyecto no sería lo que ahora es.

---

¡Gracias!

---

## DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo de tesis a toda mujer que lea esto. Especialmente a mis compañeras que como yo han decidido tomar un lugar en este campo del desarrollo de la ciencia y la tecnología que es bien sabido aún es liderado en su mayoría por hombres. Sin echar abajo el esfuerzo que mis compañeros hombres realizan, quiero reconocer a las mujeres que durante la búsqueda de nuestra superación profesional nos convertimos en todólogas, me gustaría dedicarles unas palabras de aliento, exhortarlas a no rendirse, a demostrar que nosotras también podemos hacer cosas extraordinarias.

Si bien, no todas tenemos hijos, me gustaría enfocarme en aquellas que sí los tenemos. Una vez más sin hacer menos a las que han decidido no tenerlos ya que de antemano sé que el éxito es algo relativo y que cada una define su propio éxito.

Permíteme llamarte mamá profesionalista, sé lo cansado, abrumador y estresante que es levantarte temprano para preparar el desayuno o almuerzo que llevarán tus hijos y tal vez tú, a la escuela y al trabajo, dejarlos en la escuela, maternal o con personas de confianza, muchas veces implicando tiempo completo para permitirnos más tiempo en los laboratorios o centros de investigación; sintiendo como se nos apachurra el corazón por no poder pasar más tiempo con nuestros hijos, muchas veces llenándonos de culpa por buscar esa superación personal y tener que sacrificar tiempo a lado de nuestros retoños. Sé lo frustrante que resulta ser que tu experimento no salga y que en tu cabeza no solo exista esa interrogante sino muchas más como el ¡ya es tarde! ¡debo pasar por mi hijo! ¿Qué comeremos? ¡debo llegar a bañar a los niños y preparar los uniformes para el día siguiente! ¿tengo alimentos para poner el almuerzo del día siguiente? ¡La casa ya luce sucia! ¡Se han acumulado platos para lavar! ¡Cuando termine todos esos pendientes y los niños duerman, avanzaré un rato más en mi investigación!

Si bien podrás encontrarte a quien te diga que ha sido decisión tuya estar en este embrollo, déjame decirte que no estás sola. Muchas mujeres pasamos por lo que tus pasas. Permite que te dé un consejo, busca en quien apoyarte, alguien que te entienda, que te escuche y te de aliento para no desistir. Algunas veces podrás encontrar este apoyo en algún familiar, en amigos, buscando a alguien que te apoye con el trabajo en casa, incluso yendo a terapia. Respeta tus tiempos, si bien es cierto que en este mundo todos te van a exigir y en más de una ocasión te encontrarás con personas poco empáticas, te aconsejo que evalúes tu situación nadie conoce mejor tu historia y nada mejorará en tu entorno sino tienes estabilidad emocional. Con esto no quiero decir que debes ignorar o darle poca importancia a lo que te señalen, es importante escuchar a nuestros asesores y seguir avanzando, lento, pero sin detenernos.

A lo largo de mis estudios de posgrado más de una vez pensé en renunciar y dedicarme únicamente al cuidado de mi hijo y después de muchas pero muchas lágrimas y desvelos he comprendido que lo que pasamos es un problema social. No es culpa como tal de nuestros hermanos, padres, esposos, compañeros o jefes. La situación es hasta cultural y nosotras estamos rompiendo con ello, es lógico que haya daños colaterales. Venimos de una cultura en la que el hombre es el proveedor y la mujer es quien se encarga del trabajo en el hogar.

El hombre por tanto tiene más oportunidades de crecimiento porque no tiene la misma carga mental, su carga principal es el trabajo, esto le da un mejor enfoque, le permite finalizar sus tareas con prontitud y siendo estas de calidad.

Mi escrito no busca ser un grito de odio hacía los hombres, sino un apoyo hacía mis compañeras, debemos buscar fluir con la situación, y mejorar nuestras oportunidades. Abramos paso a nuestras hijas, resolvamos inteligentemente. ¿Cómo? Viendo por nosotras mismas, por nuestra salud física y mental; educando hijos e hijas que se asuman a sí mismos como proveedores y parte de un hogar en el que existen tareas que deben realizarse en conjunto.

Me gustaría recordarles a mis compañeras que la vida es bella con todo y sus altibajos, que toda persona que llega a nuestra vida viene a enseñarnos algo; cuando la misión se cumple, se retira, tan efímera como estrella fugaz; es por eso que debemos disfrutar de la compañía de esas personas, dando lo mejor de nosotros y sin miedo a amar y a mostrarnos tal cual somos. Atesoro a todas aquellas personas que se han convertido en mis maestros de vida, a todas esas estrellas fugaces quiero decirles que no cambiaría nada, gracias por llegar a mi vida porque me han construido, me han hecho una mejor persona, la mujer que soy en el presente.

Gracias a la vida por la simple dicha de estar viva, a mis hijos Luis Ángel y Carlos Emilio por ser quiénes me impulsan cuando siento que todo está perdido. A mi papito, a mi hermano y a mi hermana, los amo por siempre. En esta vida terrenal y aun trascendiendo en otros planos.

Con mucho cariño

Clara Tzompantzi Flores

---

## ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS .....	2
DEDICATORIA .....	3
ÍNDICE GENERAL.....	5
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS .....	10
NOMENCLATURA .....	11
RESUMEN.....	12
JUSTIFICACIÓN .....	17
INTRODUCCIÓN .....	20
HIPÓTESIS.....	23
OBJETIVO GENERAL .....	23
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
CAPÍTULO 1 .....	24
1.1 ANTECEDENTES.....	24
1.1.1 Energía, medio ambiente y salud .....	24
1.1.2 Extracción de fuentes fósiles.....	26
1.1.3 Precio del petróleo.....	28
1.1.4 Alternativas para un suministro energético sustentable .....	29
1.2 MARCO TEÓRICO.....	31
1.2.1 Fotocatálisis.....	31
1.2.1.1 Breve historia y campo de aplicación.....	31
1.2.1.2 Semiconductores .....	32
1.2.1.3 Mecanismo General.....	33
1.2.1.4 Factores que modifican el rendimiento fotocatalítico .....	34
1.2.2 Estrategias que mejoran la actividad fotocatalítica .....	36
1.2.2.1 Diseño de Materiales .....	36
1.2.2.2 Sensibilización del fotocatalizador.....	40
1.2.2.3 Uso de moléculas de sacrificio.....	41
1.3 ESTADO DEL ARTE.....	41
1.3.1 Hidrógeno como combustible sostenible .....	41
1.3.2 Métodos para la producción de hidrógeno .....	43

---

1.3.3 Fotocatálisis para la producción de hidrógeno .....	45
1.3.3.1 Fotocatalizadores en la producción de hidrógeno .....	46
1.3.3.2 Sostenibilidad de la hidrocincita .....	47
1.3.3.3 Sostenibilidad del óxido de zirconio .....	48
CAPÍTULO 2 .....	49
2.1 Metodología .....	49
2.1.1 Síntesis de los materiales.....	49
2.1.2 Caracterización de los materiales.....	50
2.1.3 Evaluación fotocatalítica de los materiales .....	51
2.1.3.1 Especificaciones del equipo experimental .....	51
2.1.3.2 Variables estudiadas.....	52
CAPÍTULO 3 .....	54
3.1 Resultados .....	54
3.1.1 Difracción de rayos x (DRX) .....	54
3.1.2 Análisis termogravimétrico (TG).....	57
3.1.3 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) .....	59
3.1.4 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) .....	64
3.1.5 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	64
3.1.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia .....	70
3.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) .....	71
3.1.8 Microscopias electrónicas de transmisión y barrido (TEM) y (SEM) .....	73
3.1.9 Evaluación fotocatalítica de los materiales .....	80
3.1.9.1 Etapa 1: Evaluación del contenido de zirconio .....	80
3.1.9.2 Etapa 2: Evaluación de la carga de fotocatalizador.....	82
3.1.9.3 Etapa 3: Evaluación del contenido de metanol .....	84
3.1.9.4 Etapa 4: Evaluación del tiempo de burbujeo con nitrógeno.....	86
3.1.10 Mecanismo de reacción.....	88
3.1.10.1 Análisis de Rietveld .....	88
3.1.10.2 Generación y transporte de los portadores de carga.....	90
3.1.10.3 Disociación fotocatalítica del agua.....	92
3.1.10.4 Fotocatálisis en presencia de metanol .....	94
CAPÍTULO 4 .....	98
4.1 Conclusiones.....	98

---

---

4.2	Perspectivas .....	100
4.2.1	Pruebas de actinometría .....	100
4.2.2	Modificación del material y sensibilización.....	101
4.2.3	Escalamiento .....	101
	REFERENCIAS.....	102
	ANEXO A .....	110
	ANEXO B .....	111
	Difracción de Rayos X (XRD).....	111
	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) .....	112
	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	113

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	a) Consumo energético global y principales fuentes de energía del año 2021, b) Emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) reportadas en el año 2019.....	24
<b>Figura 2.</b>	Diagrama que ilustra la captura de energía por la presencia de GEI en la atmósfera.....	25
<b>Figura 3.</b>	Afectaciones geográficas que provocaría el calentamiento global de no revertirse [1]....	25
<b>Figura 4.</b>	Padecimientos en la salud originados por la emisión de GEI.....	26
<b>Figura 5.</b>	Cambio en la profundidad de pozos petroleros a través del tiempo [35].....	27
<b>Figura 6.</b>	Producción mundial y precios del petróleo en el año 2012 [38].....	27
<b>Figura 7.</b>	Eventos políticos y económicos que han modificado el precio del petróleo. Precios establecidos tomando el valor del dólar del año 2010 [39].....	28
<b>Figura 8.</b>	Costo de producción promedio del petróleo crudo y precio de venta de la mezcla mexicana; gráfico elaborado con información del reporte anual de PEMEX a la SEC [2]. .....	29
<b>Figura 9.</b>	Alternativas para la producción de energía.....	29
<b>Figura 10.</b>	Campos de aplicación de la fotocatalisis.....	32
<b>Figura 11.</b>	Clasificación de los materiales según la Teoría de bandas de sólidos.....	33
<b>Figura 12.</b>	Mecanismo general de los procesos de fotocatalisis.....	34
<b>Figura 13.</b>	Diagrama de las diferentes metodologías que se usan en el diseño de fotocatalizadores y sus principales campos de aplicación.....	37

<b>Figura 14.</b> Clasificación de heterouniones, posición característica de sus bandas y dirección de en la que se transfieren huecos y electrones.....	38
<b>Figura 15.</b> Representación del posicionamiento de bandas en una homounión.....	38
<b>Figure 16.</b> Potenciales redox de algunos fotocatalizadores. Esquema modificado desde el trabajo de Li y Xie [66].....	40
<b>Figura 17.</b> Comparación del volumen de almacenaje requerido.....	42
<b>Figura 18.</b> Clasificación y métodos de producción del hidrógeno.....	43
<b>Figura 19.</b> Diagrama de Pourbaix para el agua.....	45
<b>Figura 20:</b> Estructura cristalina de la hidrocincita.....	48
<b>Figura 21.</b> Síntesis de los materiales.....	49
<b>Figura 22.</b> Sistema cerrado para la evaluación fotocatalítica de los materiales.....	51
<b>Figura 23.</b> Difractogramas de rayos x. a) Soporte HZC y muestras compuestas ZnZr-X%; b) muestra pura ZrO <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 24.</b> Ampliación de los difractogramas en el pico (200).....	56
<b>Figura 25.</b> a) Curvas del análisis termogravimétrico (TG) para las muestras sintetizadas y b) etapas reportadas por Sinhamahapatra y Giri [103].....	57
<b>Figura 26.</b> Etapas de descomposición de la hidrocincita hacia ZnO.....	57
<b>Figura 27.</b> Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	60
<b>Figura 28.</b> a) Deconvolución de los espectros FTIR en modo absorbancia en el intervalo 3900-2600 cm <sup>-1</sup> . b) Porcentaje de los diferentes grupos hidroxilos, valores determinados desde el cálculo del área bajo la curva.....	60
<b>Figura 29.</b> a) Deconvolución de los espectros FTIR en modo absorbancia en el intervalo 1200-600 cm <sup>-1</sup> . b) Porcentaje de las especies Zn-O y Zn-OH, valores determinados desde el cálculo del área bajo la curva.....	61
<b>Figura 30.</b> a) Deconvolución de los espectros FTIR en modo absorbancia en el intervalo 1700-1200 cm <sup>-1</sup> . b) Porcentaje de los diferentes modos vibracionales del ion carbonato, valores determinados desde el cálculo del área bajo la curva.....	62
<b>Figura 31.</b> a) Cristalización de láminas de hidrocincita en dirección al eje x, b) modos normales de vibración del grupo CO <sub>3</sub> y c) Cristalización de las láminas de hidrocincita en dirección al eje y....	63
<b>Figura 32.</b> Relación de los modos vibracionales con el ordenamiento de átomos en el material. ...	63
<b>Figura 33.</b> Espectros DRS UV-Vis y gráfico de Tauc.....	64
<b>Figura 34.</b> Distribución BJH de tamaño de poro.....	66
<b>Figura 35.</b> a) Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las muestras sintetizadas; b) Clasificación IUPAC para la fisorción de gases [119]; c) Ciclos de histéresis de las muestras sintetizadas; d) Clasificación IUPAC de los ciclos de histéresis y geometría característica del poro [3,119].....	67
<b>Figura 36.</b> Arreglo atómico y propiedades texturales de los materiales.....	69

---

<b>Figura 37.</b> Clasificación de materiales en función del ordenamiento atómico [127].....	69
<b>Figura 38.</b> Espectroscopía de fotoluminiscencia.....	70
<b>Figura 39.</b> Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	71
<b>Figura 40.</b> Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra HZC y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de la muestra ZnZr-3.0%.....	73
<b>Figura 41.</b> Comparación de las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) de las muestras HZC y ZnZr-3.0%.....	74
<b>Figura 42.</b> Boceto que ilustra el tamaño de las partículas de los materiales HZC y ZnZr-3.0%. Las manchas grises simulan los defectos estructurales.....	75
<b>Figura 43.</b> Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra HZC y sus planos de difracción característicos.....	76
<b>Figura 44.</b> Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra ZnZr-3.0% y planos de difracción característicos del soporte HZC. ....	77
<b>Figura 45.</b> Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra ZnZr-3.0% y planos de difracción característicos de ZrO <sub>2</sub> monoclinico. ....	78
<b>Figura 46.</b> Evaluación de los materiales ZnZr-X% en la producción de H <sub>2</sub> . ....	80
<b>Figura 47.</b> Evaluación del material ZnZr-3.0% usando diferentes cargas de fotocatalizador.....	82
<b>Figura 48.</b> Evaluación del material ZnZr-3.0% en soluciones con diferentes porcentajes de metanol. ....	84
<b>Figura 49.</b> Evaluación del material ZnZr-3.0% en soluciones burbujeadas con nitrógeno.....	86
<b>Figura 50.</b> Análisis Rietveld de la muestra ZnZr-3.0%.....	88
<b>Figura 51.</b> Margen de error de los resultados obtenidos a través del análisis Rietveld.....	89
<b>Figura 52.</b> Diagrama de energía de bandas del compuesto ZnZr-3.0% .....	91
<b>Figura 53.</b> Reacción de oxidación del agua sobre la superficie del material ZnZr-3.0%.....	92
<b>Figura 54.</b> Reacción de reducción del agua sobre la superficie del material ZnZr-3.0%.....	93
<b>Figura 55.</b> Principales reacciones de oxidación entre la solución metanol-agua y el material ZnZr-3.0% .....	95

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Primeras investigaciones reportadas sobre fotocatalisis.....	31
<b>Tabla 2.</b> Ventajas y desventajas de algunos métodos de síntesis .....	35
<b>Tabla 3.</b> Técnicas que se usan en el dopaje de materiales.....	39
<b>Tabla 4.</b> Cuadro comparativo de las propiedades fisicoquímicas de algunos combustibles .....	42
<b>Tabla 5.</b> Materiales activos bajo irradiación ultravioleta .....	46
<b>Tabla 6.</b> Trabajos que reportan a la hidrocincita como un material fotoactivo .....	47
<b>Tabla 7.</b> Diseño experimental para el estudio de los materiales sintetizados.....	53
<b>Tabla 8.</b> Parámetros de red de las muestras cristalinas .....	55
<b>Tabla 9.</b> Determinación de la masa y fracción mol de las especies que conforman las muestras ZnZr-X%.....	58
<b>Tabla 10.</b> Propiedades texturales, ópticas y cristalinas de las muestras sintetizadas. ....	66
<b>Tabla 11.</b> Producción de hidrógeno expresada en función de x veces la velocidad de producción del material HZC (@50 mg y 50:50 vol%).....	87

## NOMENCLATURA

Acrónimo/ Abreviatura	Refiere a:
BC	Banda de conducción
BEP	Barril equivalente de petróleo ( $5.8 \times 10^6$ BTU)
BiVO <sub>4</sub>	Vanadato de bismuto
BV	Banda de valencia
°C	Grados Celsius
CdS	Sulfuro de cadmio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
COD	Chrystallographic Open Database / número de identificación cristalográfico
COPs	Contaminantes Orgánicos Persistentes
Cu <sub>2</sub> O	Óxido de cobre
DRS	Reflectancia Difusa de UV-Vis
DRX	Difracción de Rayos X
ε	Micro-estrés
e <sup>-</sup>	Electrones fotogenerados
E <sub>g</sub>	Energía de banda prohibida (eV)
ESCA (XPS)	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
GEI	Gases de efecto invernadero
IR	Infrarrojo(a)
h <sup>+</sup>	Huecos fotogenerados
H <sub>2</sub>	Gas de hidrógeno
HZC	Hidrocincita, (Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ), muestra con nulo contenido de zirconio
kg	Kilogramo
kg/m <sup>3</sup>	Kilogramo por metro cúbico
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
MEB (SEM)	Microscopia Electrónica de Barrido
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
MJ/kg	Mega Joules por kilogramo
•O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Radical superóxido
OH <sup>-</sup>	Radical hidroxilo
OMS	Organización Mundial de la salud
O <sub>v</sub>	Vacancias de oxígeno o defectos estructurales
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PL	Fotoluminiscencia
RHE	Electrodo de hidrógeno reversible
SEC	Securities and Exchange Commission
Sufijos (s), (l), (g)	Compuestos en estado sólido, líquido o gaseoso.
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio
UV	Ultravioleta
WO <sub>3</sub>	Óxido de tungsteno (VI)
Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	Hidrocincita
ZnO	Óxido de zinc
Zn(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de zinc
ZnS	Sulfuro de zinc
Zr:HZC-1.0%	Muestra con iones de zirconio en un porcentaje igual al 1 mol%
Zr:HZC-3.0%	Muestra con iones de zirconio en un porcentaje igual al 3 mol%
Zr:HZC-5.0%	Muestra con iones de zirconio en un porcentaje igual al 5 mol%
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de Zirconio

---

## RESUMEN

### GENERALIDADES

La contaminación del agua, suelo y aire son un tema de prioridad a nivel mundial. Las actividades cotidianas del ser humano, así como las de los sectores industrial, agrícola, ganadero, de transporte y de desarrollo tecnológico derivan en la emisión de contaminantes. El constante crecimiento poblacional y la demanda requerida para satisfacer nuestras necesidades básicas han originado que los sectores de manufactura y de servicios incrementen sus actividades y con ello la contaminación del planeta.

Una alternativa para mitigar el problema de contaminación es el uso de recursos renovables para la remediación del medio ambiente o bien para la producción de energías limpias. La transición hacia renovables no es una tarea sencilla y supone muchos retos, uno de ellos es el poco o nulo control que se tiene sobre las condiciones climáticas lo cual necesariamente afectaría los procesos de remediación o de producción de energía.

Los procesos fotocatalíticos son una buena opción para disminuir los niveles de contaminación en el planeta. En estos procesos se emplean catalizadores que se activan con luz, algunos fotocatalizadores son capaces incluso de llevar a cabo reacciones de oxidación o reducción bajo luz solar. La principal ventaja en la fotocatalisis es que los materiales pueden modificarse durante la síntesis, haciéndolos funcionar a determinadas longitudes de onda. De esta manera, se facilita la implementación de lámparas lo cual resulta en un mayor control de las condiciones experimentales.

El campo de aplicación de la fotocatalisis es amplio, se ha estudiado en la remediación de aguas residuales, así como para la eliminación de contaminantes en suelo y aire; se ha usado también para la generación de biocombustibles, captura de CO<sub>2</sub> y obtención de H<sub>2</sub>.

En el presente trabajo se busca sintetizar fotocatalizadores de hidrocincita modificados con Zr<sup>4+</sup> y evaluarlos en la producción de H<sub>2</sub>. El objetivo es diseñar materiales que produzcan H<sub>2</sub> bajo irradiación UV y que empleen agua como generador del gas. De esta manera se hace uso de un recurso renovable para la generación de H<sub>2</sub>, lo cual contribuye a disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> que se emite en el proceso de reformado químico, además de eliminar por completo la cantidad de CO<sub>2</sub> producido por la combustión de fuentes fósiles ya que ésta solo produce vapor de agua.

### METODOLOGÍA

*SÍNTESIS:* En este proyecto se sintetizaron fotocatalizadores de hidrocincita (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) que fueron modificados con distintos porcentajes de zirconio (Zr<sup>4+</sup>). Los materiales se sintetizaron en un solo paso a través del método de coprecipitación química y usando urea como agente precipitante, (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 98%). Las sales precursoras empleadas fueron: nitrato de zinc hexahidratado, (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%) y cloruro de zirconio IV (ZrCl<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99%). Durante la síntesis la cantidad de hidrocincita se mantuvo fija y la de zirconio se modificó de acuerdo con los siguientes porcentajes: 1, 3 y 5 mol%.

Los materiales compuestos hidrocincita-zirconio fueron etiquetados como: ZnZr-X%, dónde X corresponde al porcentaje de  $Zr^{4+}$  añadido. Adicionalmente, se sintetizó la muestra HZC con nulo contenido de zirconio y la muestra pura de zirconio, etiquetada como  $ZrO_2$ .

*CARACTERIZACIÓN:* Previo a la caracterización y evaluación de las muestras éstas se secaron en una mufla a 80 °C por 24 h, ningún tratamiento térmico adicional fue empleado. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, DRX; Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier, FTIR; Análisis Termogravimétrico, TG; Reflectancia Difusa de UV-Vis, DRS; Fisisorción de  $N_2$ ; Espectroscopia de Fotoluminiscencia; Microscopia Electrónica de Barrido, SEM; Microscopia Electrónica de Transmisión, TEM y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, XPS.

*EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA:* Las pruebas fotocatalíticas y la cantidad producida de  $H_2$  ( $\mu\text{mol/h}$ ) se determinaron simultáneamente. El sistema fotocatalítico es constituido por un cromatógrafo de gases Shimadzu G-08 equipado con una columna Shin-Carbon de tamiz molecular de carbono y área superficial de  $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD) y usa nitrógeno como gas portador. El cromatógrafo se encuentra conectado a un reactor que sella herméticamente. El reactor es uno de tipo Batch (250 mL) al cuál se adaptó una lámpara UV Pen Ray ( $\lambda=254 \text{ nm}$ ) que fue inmersa en el centro del reactor con ayuda de una cubierta de cuarzo. Dentro del reactor se aseguró que las muestras (en polvo) se mantuvieran en suspensión en una solución de agua-metanol a través un agitador magnético. En esta etapa de evaluación se realizaron estudios complementarios en los que se modificó la masa de fotocatalizador cargada al reactor, el volumen de metanol añadido y el tiempo previo de burbujeo de  $N_2$  a la solución metanol-agua.

## RESULTADOS

### *CARACTERIZACIÓN:*

*DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX):* Los difractogramas de rayos X mostraron picos de gran intensidad en los planos de difracción correspondientes a la hidrocincita lo que comprueba la obtención del material deseado en su fase cristalina. No obstante, para las muestras compuestas ZnZr-X% la presencia de zirconio no pudo ser comprobada por DRX, posiblemente por la alta cristalinidad de hidrocincita. Se observó además una disminución en el tamaño de cristal cuando  $Zr^{4+}$  es añadido.

*REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-VIS (DRS):* La energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se determinó por DRS. Para la muestra HZC se observó un borde de absorción a 247 nm, (5.0 eV), mientras que para la muestra  $ZrO_2$  el borde se observó a 374 nm, (3.2 eV), valor obtenido principalmente en muestras con altas deficiencias de oxígeno. Las muestras ZnZr-1% y ZnZr-3.0% con bajo contenido de  $Zr^{4+}$  mostraron dos bordes de absorción, característicos de hidrocincita y de  $ZrO_2$ . Sin embargo, la muestra ZnZr-5.0% solo mostró el borde de absorción en 247 nm. Los resultados obtenidos sugieren que las muestras con menor contenido de  $Zr^{4+}$  brindan las condiciones necesarias para que la cristalización de  $ZrO_2$  suceda, mientras que para contenidos de zirconio mayor al 3% se obtiene  $ZrO_2$  amorfo.

*ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER, (FTIR):* Los estudios demostraron principalmente la presencia del grupo  $(CO_3)^{2-}$  y O-H. La deconvolución de los espectros

nos permitieron determinar que las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% presentan un mayor ordenamiento de sus átomos en comparación a las muestras HZC y ZnZr-5.0%.

*FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>*: Las propiedades texturales fueron determinadas por fisisorción de nitrógeno, encontrándose que los materiales sintetizados son de tipo mesoporos o porque mostraron la formación de ciclos de histéresis. No obstante, el cálculo de distribución de poro por el método de Barret-Joyner y Halenda (BJH) demostró que los materiales contienen, micro, meso e incluso macroporos.

*MICROSCOPIAS*: En las microscopías SEM se observó que los materiales se encuentran constituidos por partículas esféricas no homogéneas formadas a su vez de láminas. La presencia de zirconio en hidrocincita modificó de manera importante la morfología del fotocatalizador, obteniéndose partículas de mayor tamaño. Por otro lado, las microscopías TEM demostraron que los fotocatalizadores sintetizados son de tipo “compuesto”. Esto quiere decir que, ambas estructuras cristalinas, HZC y ZrO<sub>2</sub> están presentes en el fotocatalizador, estos se encuentran formando heterouniones, por lo que en TEM se observa la formación de interfaces. La presencia de ambos materiales se corroboró identificando sus distancias interplanares características.

*ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)*: Se realizó un estudio de XPS para identificar los elementos que constituyen cada muestra. La deconvolución de Gauss para O 1S demostró que la adición de zirconio promueve la formación de defectos estructurales, lo cual resulta en deficiencias electrónicas y la polarización del material. Estas deficiencias podrían fungir como sitios de adsorción de moléculas que darán paso a la formación de especies oxidantes y/o reductoras como lo son •O<sup>2-</sup> y •OH<sup>-</sup>. Las deficiencias electrónicas favorecen además la polarización del material, lo cual podría mejorar la transferencia de los electrones fotogenerados.

*EVALUACIÓN DE FOTOCATALÍTICA*: Para la evaluación de los materiales se realizaron pruebas preliminares con una masa de fotocatalizador de 50 mg y 200 mL de una solución agua-metanol, el porcentaje volumétrico de metanol en agua fue de 50%. La muestra con mayor actividad fotocatalítica fue ZnZr-3.0%, con una velocidad de producción de H<sub>2</sub> igual a 610 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

Posterior a las pruebas preliminares, se realizó un estudio de carga con el sólido ZnZr-3.0%. En éste, la masa empleada para el proceso de fotocatalisis se modificó en repetidas ocasiones en un intervalo de 10 a 75 mg. La cantidad producida de hidrógeno fue mayor cuando se emplearon 15 mg de la muestra ZnZr-3.0%, obteniéndose una velocidad de producción de hidrógeno igual a 1908 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

---

## ABSTRACT

### GENERAL INFORMATION

Water, soil, and air pollution is a global concern. People's daily activities, industrial, agricultural, livestock, and transportation sectors as well as the actions for technological development, force us to live on a planet with high concentrations of contaminants. Population growth and the demand to meet basic needs have caused the secondary and tertiary sectors to increase their activities resulting in higher emission of pollutants.

The use of renewable natural resources can be an alternative to decrease the concentration of contaminants besides, they can produce clean energies. But the switch to renewable energy is not an easy task instead immense challenges will have. For example, the weather cannot be controlled therefore different results will be observed for water remediation or energy production. It means that the same reaction conditions will not be the same every time.

The photocatalytic processes are a good option to decrease the concentration of contaminants on the planet. These processes employ catalysts that are activated by light irradiation, few photocatalysts are even capable of conducting oxidation and reduction reactions under sunlight. An important advantage in photocatalysis is the materials can be modified to make working in determined wavelength. In this way, the use of lamps is preferred because the experimental conditions are controlled, and the repeatability of the processes is achieved.

Photocatalysis has a wide field of applications. It has been implemented in wastewater remediation, elimination of contaminants in soil and air, biofuel obtainment, CO<sub>2</sub> capture, and H<sub>2</sub> production.

In the current research work, photocatalysts of hydrozincite modified with Zr<sup>4+</sup> were synthesized for then to be assessed in H<sub>2</sub> production. The aim is to design materials capable to produce H<sub>2</sub> under UV light radiation, besides to generate the gas using a certain volumetric relation of water. Since a renewable natural resource are used to produce H<sub>2</sub>, the CO<sub>2</sub> emissions during the H<sub>2</sub> production would decrease in comparison to the reforming process and the CO<sub>2</sub> emissions by the gas combustion would be eliminated because only water is produced in the H<sub>2</sub> combustion.

### METHODOLOGY

*SYNTHESIS:* Hydrozincite based photocatalysts (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) were modified with Zr<sup>4+</sup>. The samples were synthesized by coprecipitation chemical method in one pot and using urea as precipitating agent, (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, 98%). The precursors were: zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 98%) and zirconium chloride IV (ZrCl<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99%). For the synthesis, the hydrozincite amount was fix and zirconium content was varied according to the next percentages: 1, 3, 5, and 8 mol%. The composite materials hydrozincite-zirconium were labeled as ZZ-X%, where X is the percentage of ions Zr<sup>4+</sup> added. Additionally, the sample HZC with null content of zirconium and the bare sample of zirconium (labeled as ZrO<sub>2</sub>) were synthesized.

**CHARACTERIZATION:** Before the characterization and evaluation of the samples, they were dried in a muffle at 80 °C for 24 h, no additional heat treatment was used. The synthesized materials were characterized by X-ray Diffraction, XRD; Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR; Thermogravimetric Analysis, TG; UV-Vis Diffuse Reflectance, DRS; N<sub>2</sub> physisorption; Photoluminescence Spectroscopy; Scanning Electron Microscopy, SEM; Transmission Electron Microscopy, TEM and X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS.

**PHOTOCATALYTIC ASSESSMENT:** Photocatalytic tests and the amount of H<sub>2</sub> produced (μmol/h) were determined simultaneously. The photocatalytic system consists of a Shimadzu G-08 gas chromatograph equipped with a Shin-Carbon column with a carbon molecular sieve and a surface area of ~1500 m<sup>2</sup>/g, it has a thermal conductivity detector (TCD) and uses nitrogen as carrier gas. The chromatograph is connected to a hermetically sealed reactor. The reactor is a Batch type (250 mL) to which a UV Pen Ray lamp (λ=254 nm) was fitted, which was immersed in the center of the reactor with the help of a quartz cover. Inside the reactor, it was ensured that the samples (powder) were kept in suspension in a water-methanol solution through a magnetic stirrer. In this evaluation stage, complementary studies were carried out in which the mass of photocatalyst loaded into the reactor, the volume of methanol added and the previous bubbling time of N<sub>2</sub> to the methanol-water solution were modified.

## RESULTS

### CHARACTERIZATION

**X-RAY DIFFRACTION (XRD):** The X-ray diffraction patterns showed high-intensity peaks in diffraction planes corresponding to hydrozincite demonstrating the obtained material had a good crystallinity. A relatively low percentage of zirconium originated in the XRD patterns that the composite materials ZnZr-X% did not show zirconium presence. Besides, smaller crystal sizes were observed for samples with Zr<sup>4+</sup>.

**DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY (DRS):** The bandgap energy (E<sub>g</sub>) was determined by DRS. For the HZC sample, an absorption edge was observed at 247 nm, (5.0 eV), while for the ZrO<sub>2</sub> sample, the edge was observed at 374 nm, (3.2 eV), a value obtained mainly in samples with high oxygen deficiencies. The ZnZr-1% and ZnZr-3.0% samples with low Zr<sup>4+</sup> content showed two absorption edges, characteristic of hydrozincite and ZrO<sub>2</sub>. However, the ZnZr-5.0% sample only showed the absorption edge at 247 nm. The results obtained suggest that samples with a lower Zr<sup>4+</sup> content provide the necessary conditions for the crystallization of ZrO<sub>2</sub> to occur, while for zirconium contents greater than 3%, amorphous ZrO<sub>2</sub> is obtained.

**FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR):** The studies mainly demonstrated the presence of the (CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> and O-H group. The deconvolution of the spectra allowed us to determine that the ZnZr-1.0% and ZnZr-3.0% samples present a greater ordering of their atoms compared to the HZC and ZnZr-5.0% samples.

---

*N<sub>2</sub> PHYSISORPTION*: The textural properties were determined by nitrogen physisorption, finding that the synthesized materials are mesoporous because they showed the formation of hysteresis cycles.

However, the calculation of pore distribution by the Barret-Joyner and Halenda (BJH) method showed that the materials contain micro, meso, and even macropores.

*MICROSCOPIES*: In the SEM microscopies it was observed that the materials are made up of non-homogeneous spherical particles formed in turn of sheets. The presence of zirconium in hydrozincite significantly modified the morphology of the photocatalyst, obtaining larger particles. On the other hand, TEM microscopy demonstrated that the synthesized photocatalysts are of the “composite” type. This means that both crystalline structures, HZC and ZrO<sub>2</sub>, are present in the photocatalyst; they form heterojunctions, which is why the formation of interfaces is observed in TEM. The presence of both materials was confirmed by identifying their characteristic interplanar distances.

*X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY, (XPS)*: An XPS study was carried out to identify the elements that constitute each sample. Gaussian deconvolution for O 1S demonstrated that the addition of zirconium promotes the formation of structural defects, resulting in electronic deficiencies and material polarization. These deficiencies could serve as adsorption sites for molecules that will give way to the formation of oxidizing and/or reducing species such as •O<sup>2-</sup> and •OH-. Electronic deficiencies also favor the polarization of the material, which could improve the transfer of photogenerated electrons.

*PHOTOCATALYTIC EVALUATION*: For the evaluation of the materials, preliminary tests were carried out with a photocatalyst mass of 50 mg and 200 mL of a water-methanol solution, the volumetric percentage of methanol in water was 50%. The sample with the highest photocatalytic activity was ZnZr-3.0%, with an H<sub>2</sub> production rate equal to 610 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

After the preliminary tests, a loading study was carried out with the solid ZnZr-3.0%. In this, the mass used for the photocatalysis process was modified repeatedly in a range of 10 to 75 mg. The amount of hydrogen produced was greater when 15 mg of the ZnZr-3.0% sample was used, obtaining a hydrogen production rate equal to 1908 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

## JUSTIFICACIÓN

### *CONTAMINACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE Y EFECTOS SOBRE LA SALUD*

Uno de los principales problemas a nivel mundial es la contaminación del medio ambiente. La calidad del agua, el aire y las condiciones del suelo son afectadas directamente por acción del ser humano. La explotación de los recursos naturales es un fenómeno histórico que va ligado a la evolución del hombre y al desarrollo tecnológico. Cada evento trascendental en la historia ha dañado de alguna manera al medio ambiente, desde la tala de árboles para siembra de granos hasta los actuales procesos de manufactura.

---

La Tierra tiene la capacidad de auto regenerarse; sin embargo, la emisión de contaminantes es tan alta que ha rebasado la velocidad de eliminación natural. Los contaminantes no pueden ser eliminados en un tiempo corto, por lo que comienzan a acumularse en ecosistemas acuáticos, terrestres y aéreos. Esto es peligroso para los seres vivos ya que genera incluso la bioacumulación de compuestos.

Ríos y mares son contaminados diariamente con productos químicos resultado de la manufactura y uso diario de productos de limpieza, higiene, fármacos, pinturas, alimentos, automotriz, refinería, plásticos, etc.; el aire es contaminado principalmente por las emisiones de la industria manufacturera y de los gases emitidos durante la combustión de fuentes fósiles; el suelo es erosionado por la tala de árboles y uso excesivo, actividades como la ganadería, agricultura y construcción contaminan el suelo y subsuelo a través del uso de pesticidas, herbicidas, y en general desechos de materia orgánica e inorgánica.

La contaminación del medio ambiente no implica solo el agotamiento de los recursos naturales, no se trata únicamente de la escasez de agua potable, o de la tala de árboles y disminución de espacios verdes, ni del cambio climático, es un problema que va más allá. Es un problema de concientización y de educación que denota falta de información. Realmente hay poco interés en los problemas de contaminación del agua, aire y suelo, la sociedad no muestra interés en la implementación de programas para el cuidado del medio ambiente porque no se tiene conocimiento de las consecuencias.

Según datos de la Universidad de Oxford, en 2019 se realizó un estudio de las principales causas de muerte en ese año. El mayor número de muertes fue reportado en personas con presión arterial alta (10.85 millones), el segundo lugar lo ocupan las muertes causadas por fumar (7.69 millones) y el tercer lugar corresponde a personas que padecieron alguna enfermedad derivada de la contaminación de aire (6.5 millones), este es un dato que no debe pasar desapercibido ya que incluso es mayor al número de muertes reportadas por obesidad (5.02 millones de decesos) [3].

La contaminación del agua se clasifica en física, química, biológica y radioactiva, de acuerdo con el tipo las enfermedades que puede originar son: gastroenteritis, tifoidea, infección por *Escherichia coli*, amebiosis, cólera, hepatitis A y en casos severos se han reportado cambios fisiológicos que desarrollan cáncer [4, 5]. La Organización Mundial de la Salud en el año 2016 reportó que las muertes relacionadas con la contaminación el medio ambiente alcanzó un 24% a nivel mundial [6].

Por lo tanto, la principal consecuencia y en la que debe recaer la atención es en el daño que genera a nuestra salud.

Las estadísticas que refieren a la contaminación del medio ambiente actualmente muestran una pequeña variación en la tendencia de los últimos años, esto se debe a la pandemia originada en el año de 2019 por el virus SARS-COV2. La suspensión de actividades para lograr el aislamiento del mayor número de personas originó que disminuyeran las emisiones de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, la disminución de personas contagiadas y el restablecimiento de la actividad económica ha generado que las emisiones de CO<sub>2</sub> vuelvan a incrementar [7].

---

Los cambios positivos observados tras la pandemia por COVID-19 fueron la reducción de ruido ambiental, disminución del desperdicio alimenticio que se genera en casa, menor concentración de gases de efecto invernadero, disminución en la trata de vida salvaje y deforestación de bosque, así como una mejora en la calidad de agua. Como ya se ha mencionado, este cambio es temporal y es resultado de la pandemia. La crisis sanitaria también ha generado un impacto negativo como una peor calidad del aire dentro de casa, incremento de efluentes provenientes del sector médico, reducción del reciclaje con preferencia a la incineración y al relleno de vertederos, incremento de rutinas de desinfección con sustancias químicas peligrosas y mayor riesgo ecológico en ecosistemas naturales debido al uso de desinfectantes [8].

#### *SANEAMIENTO DEL MEDIO AMBIENTE*

El cuidado del medio ambiente se ha convertido en un punto importante de debate, alrededor del mundo varias propuestas se han planteado para lograr reducir el índice de contaminación. Un ejemplo es el Convenio de Estocolmo firmado en el año 2001, el acuerdo involucra a diferentes naciones y su objetivo es proteger la salud de los seres humanos y del medio ambiente. Los cinco objetivos esenciales del acuerdo son: (i) Eliminar o reducir la producción, utilización, importación, exportación y emisión al medio ambiente de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs), (ii) promover la transición hacia alternativas seguras, (iii) monitorear nuevos contaminantes que puedan agregarse a la lista de peligrosos, (iv) remediación de ambientes y espacios que contengan COPs y (v) trabajar juntos para un futuro libre de COPs [9].

El protocolo de Kyoto, por otro lado, fue creado para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), se adoptó en 1997 pero entró en vigor hasta 2005. El protocolo busca que las naciones participantes establezcan leyes y políticas para lograr reducir las emisiones de GEI además de incentivar a las empresas a priorizar el cuidado del medio ambiente antes de tomar decisiones de inversión [10]. Ambos proyectos buscan disminuir la concentración de contaminantes en el medio ambiente mediante el desarrollo sostenible de las naciones involucradas.

#### *ALTERNATIVAS PARA LA REMEDIACIÓN DEL MEDIO AMBIENTE*

El tratamiento de agua residual suele ser un procedimiento de varias etapas. En la etapa primaria se busca extraer sólidos de gran tamaño suspendidos sobre el agua, para después en una segunda etapa hacer uso de microorganismos que logran remover el 50-95% de los contaminantes orgánicos.

Las desventajas que presenta el uso de microorganismos son: inefectividad para la eliminación de COPs y periodos muy largos para la eliminación de los contaminantes. Por lo tanto, la tercera etapa tiene por objetivo eliminar los COPS, algunas técnicas empleadas son: ósmosis inversa, microfiltración, ultrafiltración, resinas de intercambio iónico y oxidación avanzada. Los contaminantes presentes en el suelo pueden eliminarse mediante microorganismos, reacciones de oxidación química y lavados. Finalmente, entre las técnicas empleadas para purificar el aire se encuentran: absorción, adsorción, condensación, oxidaciones catalíticas, tratamientos térmicos, biofiltros y oxidaciones avanzadas.

#### *MEDIDAS DE PREVENCIÓN*

Es imperativo enfocarse en la remediación de lo que ya está contaminado sin dejar por fuera la importancia de salvaguardar los recursos naturales. Entre las medidas que pueden implementarse para el cuidado del agua se tienen: no desperdiciar el líquido, evitar verter aceites y sustancias contaminantes a caños o mantos acuíferos, reutilizar el agua de uso doméstico para el riego de plantas o lavado de patios, entre otros. La contaminación del suelo puede mitigarse a través de acciones como: evitar verter materia orgánica e inorgánica que sea difícil de degradar y promover la recuperación de espacios verdes.

La reducción de contaminación en el aire es un proceso de mayor complejidad ya que las emisiones se originan principalmente por la quema de combustibles fósiles. La función de los combustibles en nuestro día a día es generar energía para múltiples propósitos, tales como: cocción de alimentos, calefacción, transporte, procesos de manufactura, entre otros. Entre las alternativas se ha planteado hacer un menor uso del automóvil, transportarnos en bicicletas o en vehículos que no usen fuentes fósiles, seguramente esto contribuiría a reducir las emisiones, sin embargo, quien más contribuye a la contaminación del aire es la industria manufacturera y es en dónde deben realizarse cambios sustanciales para mejorar la calidad del aire. La energía requerida en este sector debe obtenerse a partir de fuentes naturales y renovables como el aire y el agua. Lograr la transición desde fuentes fósiles hacia energías limpias es un gran reto y tomará algunos años perfeccionar su uso.

Independiente a las medidas que pueden adoptar los ciudadanos es necesario establecer y vigilar el cumplimiento de leyes que regulen los desechos y efluentes de las industrias agrícola, ganadera, de minería, manufacturera, etc.

## INTRODUCCIÓN

### *FOTOCATÁLISIS COMO ALTERNATIVA ECOLÓGICA*

La fotocatalisis es un proceso en el que ocurren reacciones de oxidación y reducción mediante el uso de un fotocatalizador que es irradiado con luz. La energía de los fotones es capaz de lograr la formación de especies altamente reactivas que se encargan de eliminar en un corto tiempo contaminantes difíciles de degradar. La fotocatalisis es considerada una “tecnología verde”, ya que se enfoca en la remediación del medio ambiente, entre sus aplicaciones destacan: reducción de CO<sub>2</sub>, degradación de contaminantes, remoción de iones tóxicos y metales pesados, disociación de agua para la generación de H<sub>2</sub>, oxidación de contaminantes simultánea a la producción de H<sub>2</sub>, uso antibacterial, etc. [11].

El presente trabajo ofrece una alternativa para el suministro de energía y mitigación de CO<sub>2</sub> a través de la producción fotocatalítica de H<sub>2</sub>. El hidrógeno tiene varias características que lo hacen una fuente de energía sustentable: tiene un alto valor calorífico de 119.91 MJ/kg; posee la más alta cantidad de energía por unidad de masa de todos los combustibles, lo que quiere decir que 1 g de H<sub>2</sub> provee la misma cantidad de energía que 2.8 g de gasolina; otra ventaja es que el 93% de las moléculas existentes poseen “H” por lo que su obtención puede suceder a partir de diversos componentes tales como los hidrocarburos e incluso agua; los rendimientos energéticos que ofrecen los combustibles convencionales pueden mejorarse a través de mezclas con H<sub>2</sub>; el H<sub>2</sub> es considerado el combustible del futuro por sus cualidades “eco-friendly”. En otras palabras, no solo es capaz de producir una gran

cantidad de energía, lo hace sin emitir gases de efecto invernadero, el único producto es vapor de agua. Además, es posible generar electricidad a partir del uso de celdas de  $H_2$  [12], estos dos últimos aspectos no se logran con los combustibles que actualmente usamos.

Los primeros en obtener  $H_2$  vía fotocátalisis por disociación de agua fueron Fujishima y Honda [13], ellos emplearon como fotocatalizador al  $TiO_2$ . Éste es el fotocatalizador más estudiado, tiene un gran potencial redox, es muy abundante, químicamente estable, tiene un bajo costo y ligera toxicidad. Sin embargo, tiene una energía de banda prohibida,  $E_g$ , igual a 3.2 eV [14], lo que lo clasifica como un semiconductor de banda amplia que solo se activa bajo luz ultravioleta, UV. A partir de este punto los investigadores han analizado diversas variables experimentales con el fin de mejorar la producción de hidrógeno, entre ellas destacan: el diseño del fotocatalizador, variación de la geometría y material de construcción del reactor y modificación de condiciones experimentales.

Otros óxidos estudiados son  $WO_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $BiVO_4$  y  $Fe_2O_3$ , todos ellos producen  $H_2$ , pero la cantidad es limitada por la gran velocidad de recombinación de las especies redox y un deficiente transporte de las cargas fotogeneradas. Sulfuros y nitruros de cationes metálicos con configuraciones electrónicas  $d^0$  y  $d^{10}$  como lo son CdS y ZnS han demostrado ser buenos candidatos para la producción de  $H_2$ , no obstante, CdS no es estable debido a la oxidación de  $S^{2-}$ , mientras que ZnS es activo solo en luz UV. Materiales como g- $C_3N_4$ , grafeno, óxido de grafeno, nanotubos de carbono y puntos cuánticos de carbono son abundantes en la Tierra por lo que son una opción que podría representar una reducción de los costos durante la producción a gran escala, por ello también han sido estudiados para la producción de  $H_2$ . Las deficiencias que presentan los materiales a base de carbono son áreas superficiales pequeñas, baja conductividad y gran velocidad de recombinación [15].

El ZnO es uno de los materiales más estudiados, es un semiconductor “tipo n”, tiene un costo bajo, su precursor es abundante en la naturaleza y su síntesis en masa es fácil, posee nula toxicidad, exhibe una estructura cristalina anisotrópica, presenta amplia banda de energía prohibida, alta estabilidad térmica y naturaleza anfótera [16]. Por sus propiedades físico químicas el ZnO es capaz de generar  $H_2$  cuando se acopla a materiales como  $TiO_2$  y ZnS/Ni, alcanzando una velocidad de producción de  $1.6 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  [17] y  $5.860 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  [18], respectivamente.

El ZnO no se encuentra en estado puro en la naturaleza, suele hallarse en minas en su forma hidratada como hidróxido de zinc,  $Zn(OH)_2$ , o como carbonato zinc anhidro en las formas, carbonato de zinc,  $ZnCO_3$  e hidrocincita,  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . La manera en la que pudiera obtenerse ZnO a partir de fuentes naturales sería realizando un tratamiento térmico para eliminar agua y carbonatos. En la fotocátalisis los materiales de ZnO también se obtienen a partir de materiales como  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  [19, 20].

Proponer el estudio del material precursor, en específico hidrocincita, resulta interesante ya que, de presentar actividad fotocatalítica, podría emplearse directamente en la síntesis de fotocatalizadores. La hidrocincita es un material que recién ha logrado el interés de algunos investigadores por lo que la información acerca de sus propiedades es aún muy limitada. Hasta el momento se han descrito algunas propiedades estructurales [21, 22], ópticas, electrónicas [23] y fotoquímicas [24]. En cuanto a su actividad fotocatalítica en el año 2019 se demostró que la hidrocincita degrada moléculas fenólicas [25].

Otras ventajas de trabajar con hidrocincita es que ésta es abundante en la naturaleza, se adquiere a un costo bajo, es un semiconductor tipo “n”, no es tóxico, exhibe estructura cristalina monoclinica, tiene una banda de energía amplia, lo que reduce la recombinación de las especies fotogeneradas. La principal desventaja es la descomposición del material en medios ácidos y básicos.

En las etapas de diseño y síntesis, un material base que presenta ligera o nula actividad fotocatalítica puede ser modificado añadiendo uno o más materiales. El efecto de un segundo y/o tercer material se verá reflejado en las propiedades del material resultante, pudiendo mejorar su actividad fotocatalítica, incluso haciendo que éste sea químicamente estable en condiciones en las que el material base no lo es. Algunos métodos empleados para la modificación de fotocatalizadores son: dopaje, decoración, formación de heterouniones y homouniones, entre otros.

Por lo tanto, la estabilidad de la hidrocincita puede verse mejorada al combinarse con semiconductores que sean químicamente estables como lo es  $ZrO_2$ , un material que se conserva por arriba de los  $2000\text{ }^\circ\text{C}$  [26] y en valores de  $\text{pH} > 1.5$  [27]. El  $ZrO_2$  es un semiconductor “tipo p” con energía de banda prohibida de  $5.0\text{ eV}$  lo cual ayuda a retrasar la recombinación de cargas, además presenta alta concentración de vacancias de oxígeno sobre su superficie [28], éstas son zonas puntuales que actúan como sitios de adsorción de las moléculas que serán oxidadas o reducidas. En cuanto a la producción de  $H_2$ , algunos trabajos del año 2020 reportaron el uso de fotocatalizadores soportados en  $ZrO_2$  tales como:  $ZnO/ZrO_2-TiO_2$  y  $SnS_2-ZnS/ZrO_2$ , los cuales alcanzaron una producción de  $2573\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$  y  $928\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$ , respectivamente.

Este trabajo surge como respuesta a la problemática de contaminación en aire y como apoyo al suministro energético. Lo que se busca es ofrecer una alternativa para la producción de energía y disminuir las emisiones de  $CO_2$  al medio ambiente. Ante tal panorama, se propone la producción de hidrógeno  $H_2$  vía fotocatalisis.

El verdadero desafío es diseñar un fotocatalizador novedoso, económico, de baja o nula toxicidad, químicamente estable, que posea las propiedades ópticas y estructurales adecuadas para retardar la recombinación de los portadores de carga y así asegurar una buena actividad fotocatalítica. Por lo que por primera vez se plantea el uso de hidrocincita como un soporte fotocatalítico para la producción de  $H_2$ . La idea es mejorar la estabilidad química de la hidrocincita, así como la producción de  $H_2$  a través de la síntesis de materiales compuestos -hidrocincita:  $Zr^{4+}$ -.

En este trabajo los materiales compuestos fueron obtenidos en un solo paso mediante el método coprecipitación química y usando urea como agente precipitante.

Al ser hidrocincita el soporte fotocatalítico la cantidad añadida se mantuvo fija y siempre fue mayor a la cantidad de  $Zr^{4+}$ . La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada bajo luz UV en una solución de metanol-agua manteniendo una relación volumétrica 1:1. Adicionalmente se realizaron estudios de carga de masa de catalizador y porcentaje de metanol añadido. Las propiedades estructurales, ópticas y texturales fueron estudiadas mediante diversas técnicas de caracterización y discutidas a detalle, a partir de los resultados de caracterización y fotocatalisis fue propuesto el posible mecanismo de reacción, finalmente se concluye que la hidrocincita presenta ligera actividad fotocatalítica por sí sola, y mejora cuando se añade  $Zr^{4+}$ . Los estudios de carga de masa demostraron que el material sintetizado es activo aun cuando se usan masas muy pequeñas ( $15\text{ mg}$ ).

---

## HIPÓTESIS

La adición de zirconio a hidrocincita a través del método de coprecipitación favorece la estabilidad química del nuevo material, promueve la presencia de heterouniones, mejora la separación de cargas e induce la producción de  $H_2$  a través de las reacciones simultáneas de oxidación del metanol y reducción del agua.

## OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar materiales capaces de producir hidrógeno bajo luz ultravioleta usando hidrocincita como soporte fotocatalítico y modificándolo mediante la adición de zirconio, para así discernir si los materiales son viables para la generación del combustible.

## *OBJETIVOS ESPECÍFICOS*

- Sintetizar fotocatalizadores con diferente contenido de zirconio para estudiar el efecto de este mismo sobre la actividad fotocatalítica.
- Caracterizar las muestras sintetizadas a fin de describir los cambios estructurales, ópticos, texturales y morfológicos, y correlacionarlos con la actividad fotocatalítica de los materiales.
- Realizar la evaluación fotocatalítica de las muestras con la intención de hallar aquella que logre una mayor producción de hidrógeno.
- Variar la cantidad de masa añadida del mejor fotocatalizador al reactor con el objeto de mejorar la velocidad de producción de hidrógeno.
- Modificar el porcentaje volumétrico de la molécula de sacrificio (metanol) con el propósito de estudiar el comportamiento del mejor fotocatalizador y así encontrar las condiciones ideales de experimentación para el sistema particular.
- Discutir a profundidad y relacionar las técnicas de caracterización con los resultados fotocatalíticos de tal forma que pueda ser propuesto un mecanismo de reacción.

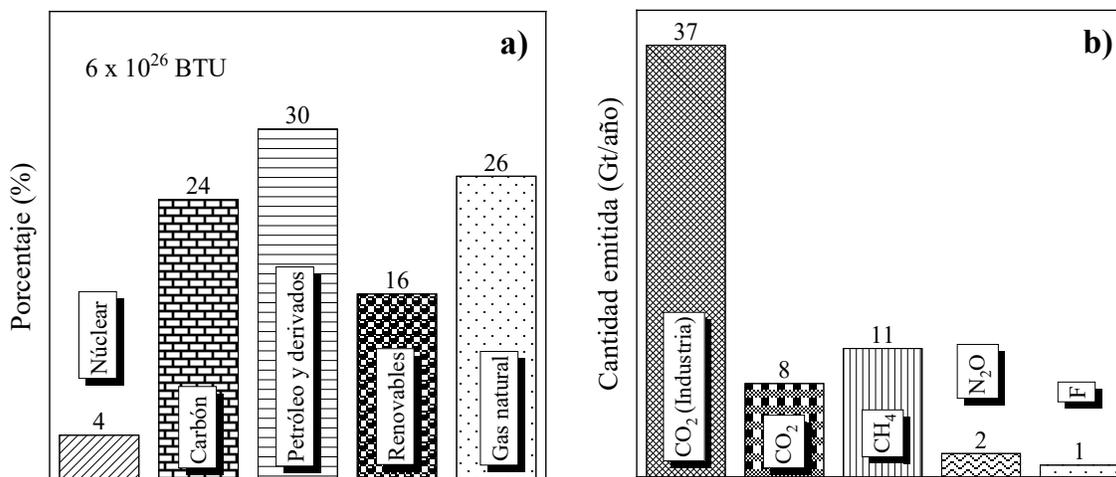
# CAPÍTULO 1

## 1.1 ANTECEDENTES

### 1.1.1 ENERGÍA, MEDIO AMBIENTE Y SALUD

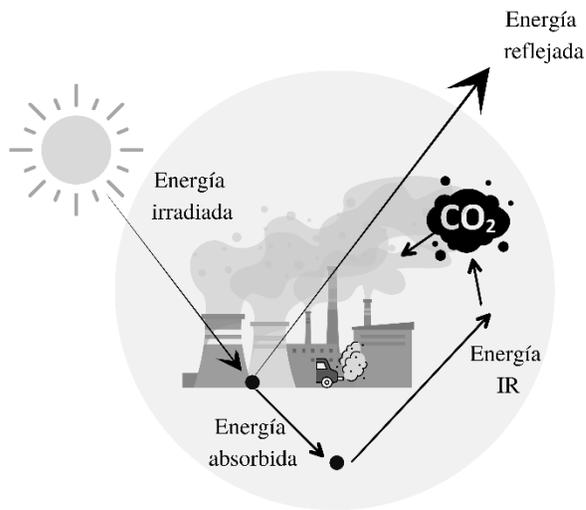
De acuerdo con el reporte “International Energy Outlook 2021” emitido por la Administración de Información Energética de los Estados Unidos (U.S. EIA), se pronostica que para el año 2050 el consumo de energía incremente en un 50% respecto al año 2020 [29]; este incremento en la demanda energética es consecuencia de dos factores, el crecimiento demográfico y el desarrollo económico y tecnológico en el mundo. Las principales fuentes que abastecerán la demanda energética continuarán siendo las fuentes fósiles como, carbón, gas natural, petróleo y derivados del petróleo. La situación actual en el mundo se ilustra en la [Figura 1a](#)), el consumo total de energía en 2021 fue de  $6 \times 10^{26}$  BTU ( $\sim 1.76 \times 10^{23}$  kW), de los cuales el 84% fue producido a partir de fuentes no renovables y únicamente el 16% se obtuvo a partir de recursos renovables [30].

Uno de los problemas del uso de fuentes fósiles para la producción de energía es la gran cantidad de gases de efecto invernadero (GEI) que producen, entre ellos: el dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , metano,  $\text{CH}_4$ , óxido de nitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}$  y gases fluorados, F. La [Figura 1b](#)) muestra la cantidad de GEI que se emitieron a la atmósfera en el año 2019. En total, fueron emitidas 59 gigatoneladas (Gt), de las cuales 37 Gt corresponden a  $\text{CO}_2$  proveniente del sector industrial y 8 Gt son resultados de actividades que implican el cambio de uso de suelo, específicamente agricultura y ganadería. Esto quiere decir que del total de GEI emitidos en 2019, el 76% fue de  $\text{CO}_2$  [31].



**Figura 1.** a) Consumo energético global y principales fuentes de energía del año 2021, b) Emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) reportadas en el año 2019.

Los seres vivos, así como muchos procesos naturales y biológicos que ocurren en el planeta Tierra requieren de energía para subsistir. El sol es nuestra principal fuente de energía, desde el espacio éste emite rayos que llegan al planeta Tierra en forma de luz. Como puede observarse en la [Figura 2](#), una parte de la energía que llega es absorbida y otra es reflejada.

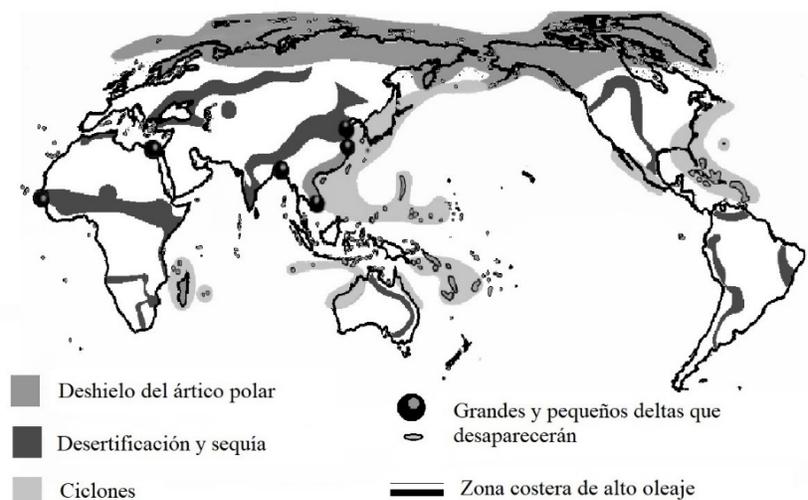


**Figura 2.** Diagrama que ilustra la captura de energía por la presencia de GEI en la atmósfera.

La energía que se absorbe sobre la superficie del planeta genera calor, calor que se emite desde la superficie terrestre en forma de radiación infrarroja. En teoría, el balance de energía en la Tierra debería estar en equilibrio, la energía que entra al planeta debe ser igual a la energía que sale. Sin embargo, esto no ocurre así. La radiación infrarroja es capturada por los GEI presentes en la atmósfera para después ser redirigida al interior del planeta, esto ocasiona que la energía de salida sea menor que la energía de entrada. Es decir que, hay acumulación de energía en el planeta; lo que genera que la temperatura incremente.

Si en los próximos años la cantidad de GEI emitidos a la atmósfera no disminuye se experimentarán cambios importantes en el clima. Estos cambios incrementan la probabilidad de ocurrencia de desastres naturales; tales como, severas lluvias, tormentas, ciclones, derretimiento de los polos y cambios en el nivel del mar y [32].

La [Figura 3](#) muestra los daños que afectarían al planeta si el calentamiento global no revierte, entre las consecuencias más preocupantes, la desaparición de islas y penínsulas, las cuales quedarán cubiertas completamente por agua. Además del daño a ecosistemas, el cambio climático afecta la salud de los seres vivos que habitamos el planeta. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud (OMS) cada año mueren 12.6 millones de personas a causa de enfermedades derivadas del cambio climático [33].



**Figura 3.** Afectaciones geográficas que provocaría el calentamiento global de no revertirse [1].

Factor generado por el cambio climático	Impacto a la salud
 <p>Calor extremo</p>	<p>Dolor de cabeza, sed, mareos, náuseas, vómito, taquicardias, dificultad para respirar.</p>
 <p>Mala calidad del aire</p>	<p>Problemas cardiovasculares y respiratorios</p>
 <p>Cambios en el nivel del mar</p>	<p>Estrés y problemas gastrointestinales</p>
 <p>Infecciones transmitidas por vectores</p>	<p>Chikungunya, dengue, Lyme, tífus, Zika</p>
 <p>Patógenos en el agua</p>	<p>Problemas intestinales, diarrea, gastroenteritis.</p>
 <p>Salud mental afectada</p>	<p>Ansiedad y trauma postraumático</p>

La [Figura 4](#) relaciona la aparición de problemas en la salud con la contaminación generada por los GEI. Estos gases además de producir calor excesivo pueden ocasionarnos golpes de calor, dañan nuestro sistema respiratorio por la inhalación de contaminantes, crean las condiciones adecuadas para que ocurran más incendios forestales lo que a su vez deriva en mayor contaminación del aire, originan cambios en el nivel del mar lo que favorece la formación de huracanes y tormentas, los desastres naturales también se traducen en contaminación que genera problemas gastrointestinales, así como problemas mentales como lo es una excesiva preocupación por el porvenir.

**Figura 4.** Padecimientos en la salud originados por la emisión de GEI.

El estancamiento de agua en zonas de huracanes y tormentas, en conjunto con el

aumento en la temperatura propicia la propagación de enfermedades transmitidas por insectos como el mosquito, el piojo o la garrapata. El calentamiento global también favorece el crecimiento de agentes patógenos en el agua, los cuales pueden llegar a nosotros través del riego de frutas y verduras, o bien en productos de origen animal como los mariscos [34].

### 1.1.2 EXTRACCIÓN DE FUENTES FÓSILES

Resumiendo, las fuentes fósiles son la principal fuente de energía del mundo y las responsables primarias de la contaminación del aire, del calentamiento global y de múltiples enfermedades que afectan a seres vivos. Aunado a todo, su extracción no es fácil; esta es una tarea que se complica y se vuelve más costosa con el paso del tiempo. Es importante reconocer que en los últimos años se ha logrado que un gran número de ciudadanos, organizaciones y líderes alrededor del mundo sean conscientes del problema derivado del uso de fuentes fósiles, pero más importante es el compromiso que cada uno ha adquirido para minimizar los efectos adversos. Si bien el problema y el compromiso por mejorar la situación son ampliamente aceptados y comprendidos, no sucede lo mismo cuando se habla del aumento en el costo de energía.

La mayoría de los ciudadanos acepta el incremento, pero no comprenden el trasfondo. El problema radica en la dificultad de extracción, los depósitos naturales de fácil acceso se están agotando. Por ello es más difícil cubrir con las cantidades requeridas para abastecer la demanda del mundo.

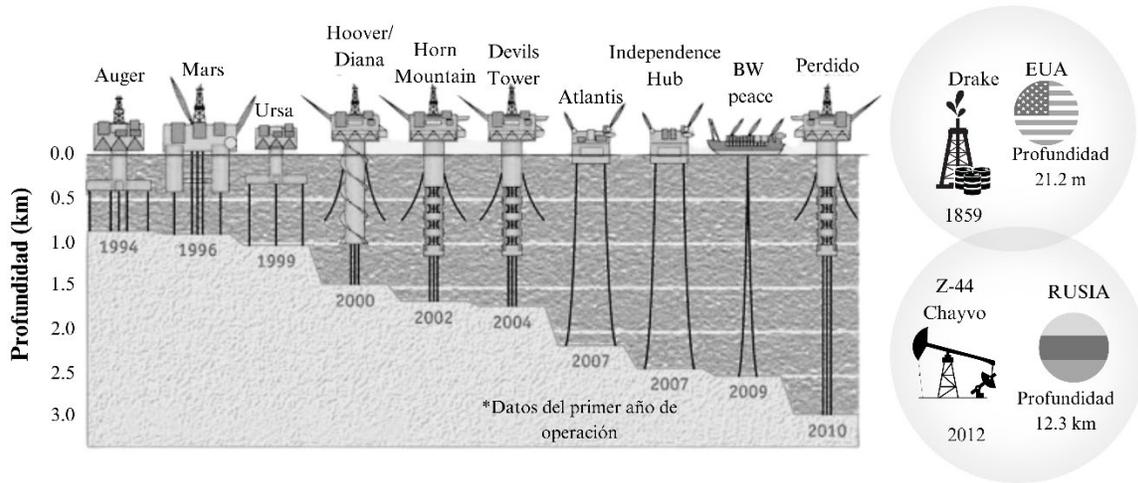


Figura 5. Cambio en la profundidad de pozos petroleros a través del tiempo [35].

El agotamiento de depósitos de fácil acceso ha impulsado el desarrollo de nueva tecnología y nuevos procedimientos para la extracción de fuentes fósiles desde depósitos más profundos y de difícil acceso. Estas nuevas técnicas son costosas porque implica invertir en exploración, en la excavación de pozos más profundos y en la infraestructura necesaria para la extracción. La Figura 5 ilustra como se ha modificado la profundidad de los pozos entre los años 1994-2010. Como dato interesante, el primer pozo en Estados Unidos fue nombrado “Drake” se excavó en el año 1859 y tenía tan solo 21.2 metros de profundidad lo que lo hace el más pequeño de la historia [36]. Actualmente, el pozo más profundo es el “Z-44 Chayvo” ubicado en Rusia con 12.3 km de profundidad [37].

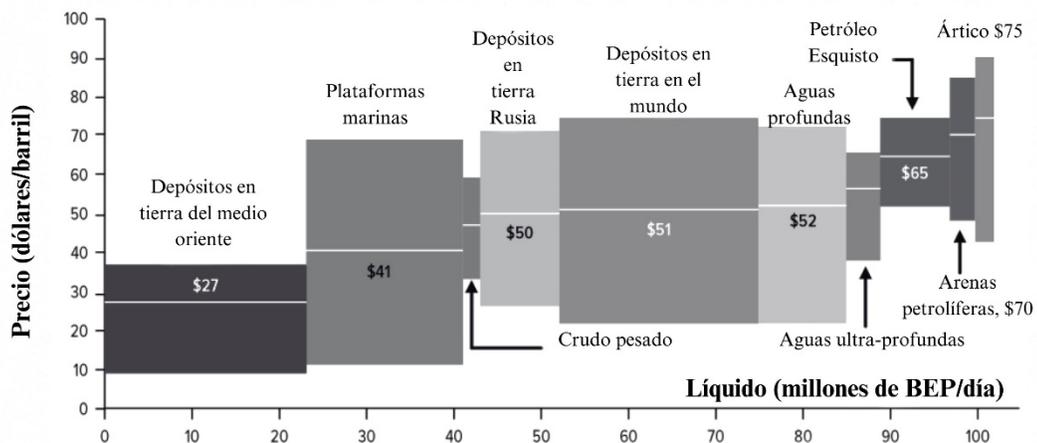
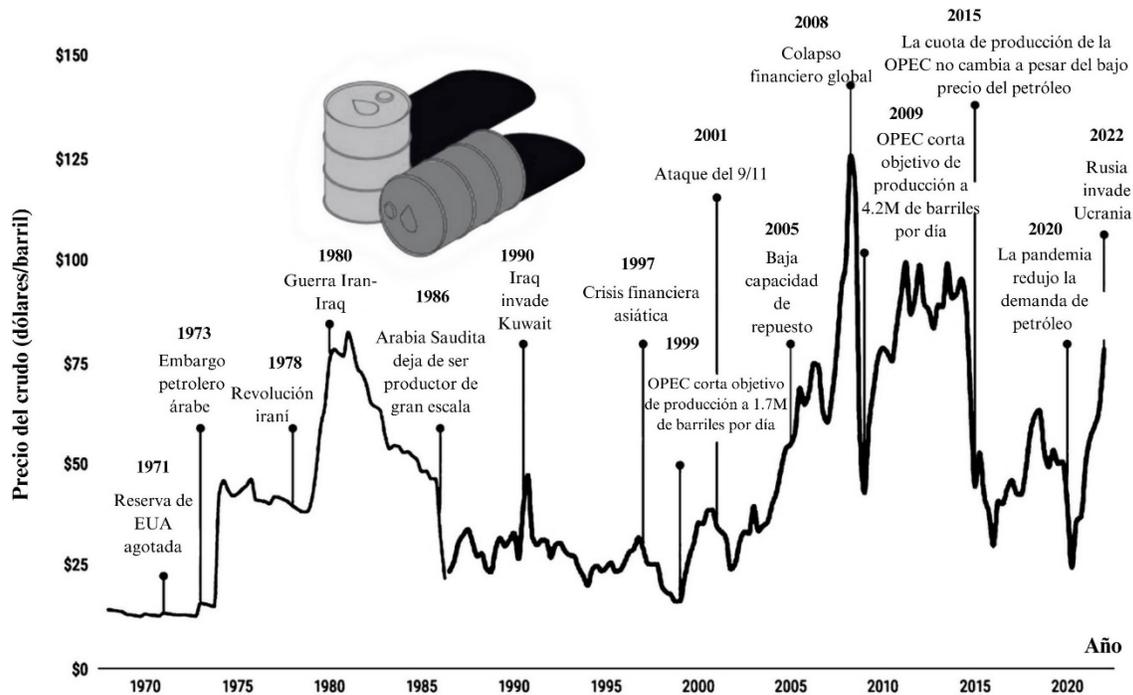


Figura 6. Producción mundial y precios del petróleo en el año 2012 [38].

### 1.1.3 PRECIO DEL PETRÓLEO

El precio del petróleo no solo se establece tomando en cuenta el método de extracción, otros factores que intervienen en el costo final son la oferta y la demanda, el riesgo del mercado, posibles conflictos geopolíticos, los medios de transporte empleados, así como los impuestos establecidos por los diferentes países productores. La [Figura 6](#) muestra el costo de petróleo en función del sitio de extracción. Entre más profundos sean los pozos y más complicado sea el acceso, mayor será el precio de producción de un barril; por lo que un barril de petróleo que provenía del ártico en el año 2020 tenía un costo de \$75 dólares, mientras que un barril proveniente del medio oriente costaba tan solo \$27 dólares.

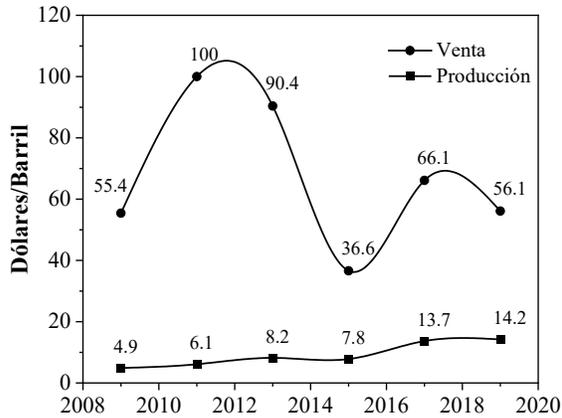


**Figura 7.** Eventos políticos y económicos que han modificado el precio del petróleo. Precios establecidos tomando el valor del dólar del año 2010 [39].

Por otro lado, la [Figura 7](#) muestra la influencia de eventos políticos y económicos sobre el costo final del petróleo. Como se observa, el precio del petróleo a través de los años ha fluctuado ampliamente; tras observar las dos figuras es posible que al lector no le quede claro que el agotamiento de los depósitos superficiales o de “fácil acceso” es realmente un factor que influye en el costo.

En la [Figura 8](#) se muestra mejor este fenómeno; sin importar el costo final derivado de múltiples factores, el capital necesario para producir un barril de petróleo en México aumenta al transcurrir los años, y es una consecuencia del agotamiento de depósitos de fácil y mediano alcance. De seguir incrementando la demanda un mayor número de depósitos llegarán al límite de producción .

### 1.1.4 ALTERNATIVAS PARA UN SUMINISTRO ENERGÉTICO SUSTENTABLE



**Figura 8.** Costo de producción promedio del petróleo crudo y precio de venta de la mezcla mexicana; gráfico elaborado con información del reporte anual de PEMEX a la SEC [2].

El desarrollo sustentable es aquel que busca beneficiar a la generación actual haciendo uso apropiado de los recursos naturales y del medio ambiente; tratando de cuidarlos, protegerlos y preservarlos para el bien del futuro inmediato.

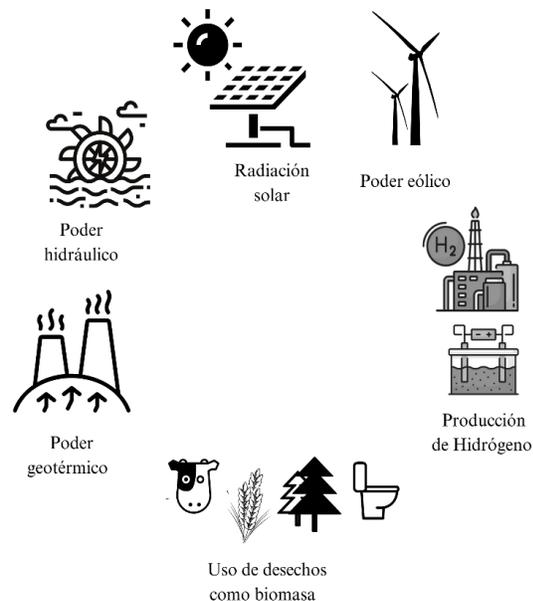
El petróleo por lo tanto es un recurso natural que debe emplearse adecuadamente para lograr preservarlo y así otras generaciones puedan ser beneficiadas con su uso. Si el uso es apropiado se estará cuidando y protegiendo la salud del medio ambiente y de los seres vivos que habitamos el planeta Tierra.

El tema de estudio propuesto en este trabajo tiene dos vertientes que son inherentes; por un lado, debe atenderse una creciente demanda energética y, por el otro, deben disminuir los contaminantes causantes del efecto invernadero, los cuales son resultado del uso de la energía.

La [Figura 9](#) ilustra algunas alternativas enfocadas a producir energía y disminuir el consumo de fuentes fósiles; como se observa, estas proponen el uso de recursos naturales renovables. Los recursos que comúnmente se usan para producir energía eléctrica son, agua, aire, radiación solar y calor proveniente del manto interno terrestre (poder geotérmico).

No todas las alternativas tienen por objetivo la generación de electricidad; como es el caso de la biomasa, en este proceso se utilizan desechos orgánicos para elaborar biocombustibles que sustituyen el uso parcial o total de gasolinas.

Actualmente, los métodos que han tomado mayor popularidad son aquellos que ofrecen resultados a corto y mediano plazo, dentro de los cuales destacan los procesos catalíticos, fotocatalíticos y electroquímicos para la producción de hidrógeno. Sin duda alguna los beneficios que hasta ahora brindan son el resultado de largos años de investigación.



**Figura 9.** Alternativas para la

En una etapa primaria con resultados a corto plazo, los procesos catalíticos, fotocatalíticos y electroquímicos proponen modificar los métodos convencionales para la producción de energía, específicamente aquellos que emplean recursos no renovables. Entre las modificaciones, se plantea la adición de catalizadores o fotocatalizadores, así como el uso de mezclas en las que pueden combinarse recursos renovables y no renovables. El objetivo es mejorar el rendimiento y acelerar el proceso de producción de combustibles, así como disminuir las emisiones contaminantes. En una segunda etapa planteada a mediano plazo, se propone el diseño de catalizadores y fotocatalizadores capaces de generar combustible o energía solo mediante el aprovechamiento del agua, el sol y el viento.

Hoy en día, uno de los mayores retos durante la producción de energía solar, hidráulica y eólica es el desarrollo de modelos certeros para la predicción del clima. La variación del clima puede imposibilitar la generación de energía; por dar algunos ejemplos, en un día lluvioso los calentadores y paneles solares no son efectivos, un porcentaje bajo en la precipitación anual podría disminuir la capacidad de operación de una hidroeléctrica; desastres naturales como lluvias torrenciales, crecidas en el mar o huracanes afectan la infraestructura de hidroeléctricas; los parques eólicos también presentan parones, cuando el viento no sopla o cuando el viento excede la capacidad permitida. Las ya mencionadas son las principales razones por las que solo el 16% de la energía mundial se produce por estas vías ([Figura 1](#)).

En cuanto a los procesos biológicos para la generación de energía, sin duda es una alternativa viable que podría emplearse a menor escala. La principal desventaja es la complejidad que tiene para lograr la supervivencia de organismos específicos para la producción del combustible, además de ser procesos con bajas velocidades de reacción lo que se traduce en largos tiempos de espera para lograr una cantidad considerable de combustible.

La información reunida en este capítulo rebela el reto al que se enfrenta el mundo. Los líderes mundiales deben garantizar el suministro energético necesario para abastecer a la población y a los procesos industriales que rigen la economía del mundo; prepararse económica y tecnológicamente para hacer frente al agotamiento de pozos petrolíferos de fácil y mediano acceso; invertir en la investigación de procesos que permitan el desarrollo de alternativas sustentables para la producción de combustibles; así como velar por el bienestar del ecosistema y la salud de seres vivos

Este trabajo de investigación se enfocó en el proceso de fotocátalisis para la generación de hidrógeno, un combustible que es considerado sustentable.

## 1.2 MARCO TEÓRICO

### 1.2.1 FOTOCATÁLISIS

Es un proceso químico en el cual un catalizador se activa cuando es irradiado con luz, logrando acelerar la oxidación y/o reducción de moléculas que están en contacto con la superficie del material. De acuerdo con las condiciones de reacción establecidas, la fotocatalisis puede ser homogénea o heterogénea. Es homogénea cuando el medio de reacción y el fotocatalizador coexisten en la misma fase, si esto no ocurre y hay más de una fase entonces es heterogénea [40].

#### 1.2.1.1 BREVE HISTORIA Y CAMPO DE APLICACIÓN

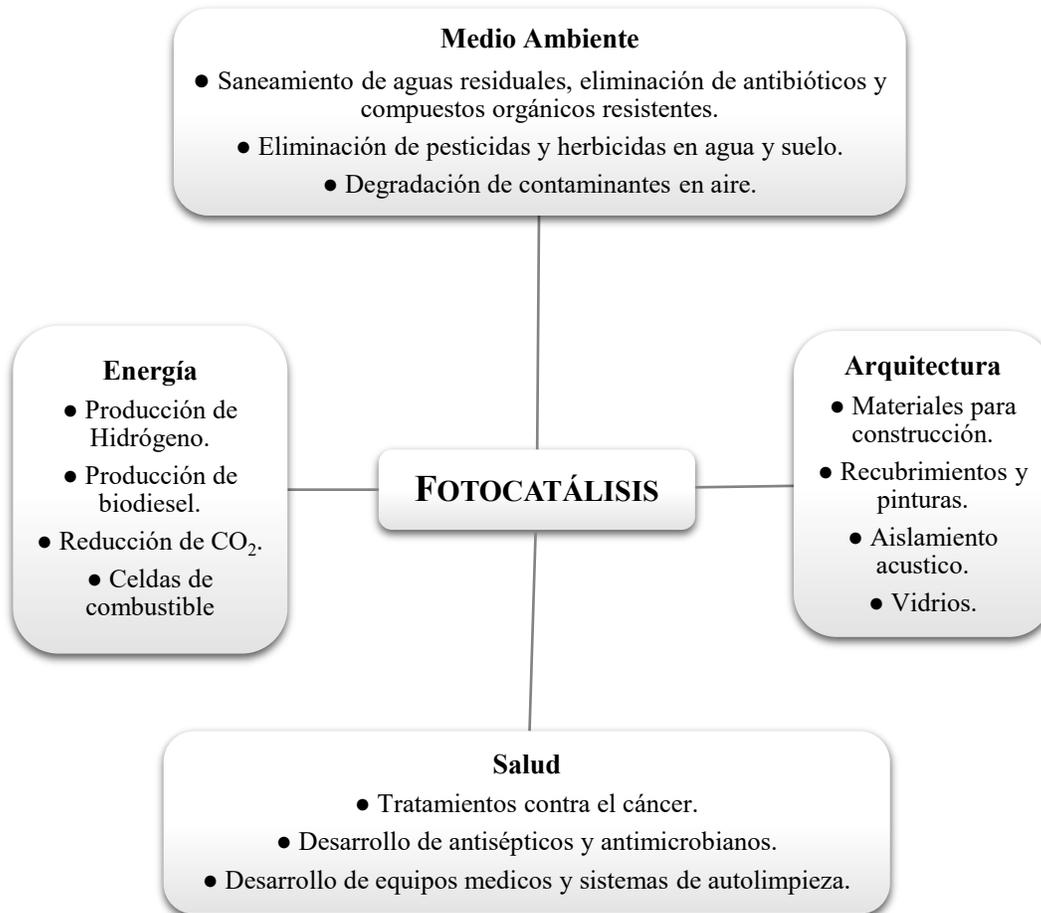
Los primeros estudios sobre fotocatalisis fueron reportados alrededor del año 1911, el descubrimiento y desarrollo de esta técnica no se atribuye a un solo autor sino a varios investigadores alrededor del mundo. En la [Tabla 1](#) se presenta un breve resumen de los trabajos hechos durante los primeros años de la fotocatalisis.

**Tabla 1.** Primeras investigaciones reportadas sobre fotocatalisis

Año	Autor(es)	Descripción del trabajo de investigación
1911	Eibner A.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Blanqueamiento de azul de Prusia a través de la iluminación de ZnO [41].</li> </ul>
1911	Bruner L. y Kozak J.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Degradación de ácido oxálico bajo la iluminación de sales de uranilo (UO<sub>2</sub><sup>+</sup>) [42].</li> </ul>
1921	Baly E.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Producción de formaldehído bajo luz visible usando sales de uranio e hidróxidos férricos como catalizadores [43].</li> </ul>
1924	Baur E.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reducción de Ag<sup>+</sup> a Ag<sup>0</sup> a través de la irradiación de una suspensión ZnO [44].</li> </ul>
1938	Goodeve C. y Kitchener J.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reportaron que el TiO<sub>2</sub> es capaz de degradar colorantes cuando es irradiado por luz UV y se encuentra en un medio abundante en oxígeno [45].</li> </ul>
1964	Filimonov	<ul style="list-style-type: none"> <li>Propuso usar ZnO y TiO<sub>2</sub> para la foto-oxidación de isopropanol [46].</li> </ul>
1964	Kato S. y Mashio F.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Estudiaron la foto-oxidación heterogénea de solventes orgánicos en presencia de ZnO [47].</li> </ul>
1964	Doerffler W. y Hauffe K.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Analizaron la foto-oxidación de monóxido de carbono sobre ZnO [48].</li> </ul>
1972	Fujishima A. y Honda K.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reportaron la obtención de hidrógeno a partir de la fotólisis electroquímica del agua, emplearon electrodos de rutilo y platino expuestos a luz UV [13].</li> </ul>

Como se observa en la [Tabla 1](#), la fotocatalisis se ha implementado en varias reacciones que tienen distintos propósitos desde la eliminación de pigmentos hasta la producción de combustibles. Cada trabajo surge como respuesta a un problema particular. Por ejemplificar uno, durante los 1970's se experimentó un importante desabasto de petróleo y un alza excesiva en los precios debido al embargo de la Organization Arab Petroleum Exporting Countries (OAPEC) [49], una propuesta para superar la crisis fue usar hidrógeno como fuente de energía, idea que surge de las investigaciones realizadas por Fujishima A. y Honda K en 1972 [13].

Desde 1911 la fotocatalisis ha expandido notablemente su campo de aplicación, no se enfoca solo en el saneamiento del medio ambiente y la producción de combustible. Actualmente, pueden hallarse aplicaciones de ésta incluso en áreas de la salud y construcción. En la [Figura 10](#) se presentan otros usos de la fotocatalisis.

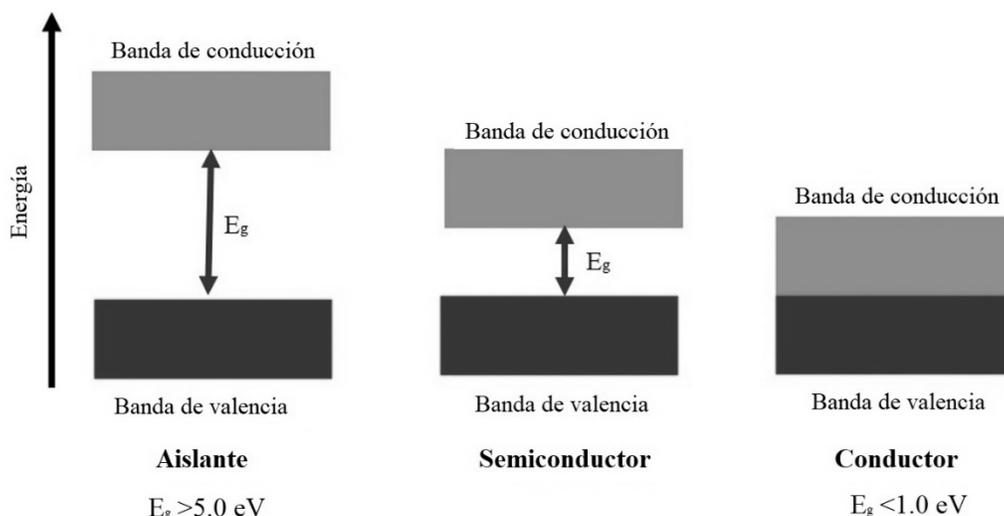


*Figura 10. Campos de aplicación de la fotocatalisis.*

### 1.2.1.2 SEMICONDUCTORES

La elección del material es un paso importante y determina si el proceso de fotocatalisis ocurrirá o no. De acuerdo con la teoría de bandas de sólidos, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y aislantes. El criterio que se toma en cuenta para la clasificación es el valor energético de separación entre dos bandas electrónicas formadas por la superposición de un gran número de orbitales atómicos [50]. A esta separación entre bandas se le conoce como energía de banda prohibida ( $E_g$ ), mientras que la banda con menor energía es nombrada banda de valencia (BV) y la de mayor energía es la banda de conducción (BC).

Como puede observarse en la [Figura 11](#), los materiales de tipo conductor exhiben bandas contiguas, incluso llegan a traslaparse por lo que los electrones de valencia localizados en BV pueden transferirse sin dificultad hacia BC. Para el caso de semiconductores y aislantes se observa una separación entre las bandas, siendo relativamente pequeña para los semiconductores y de mayor valor para los aislantes.



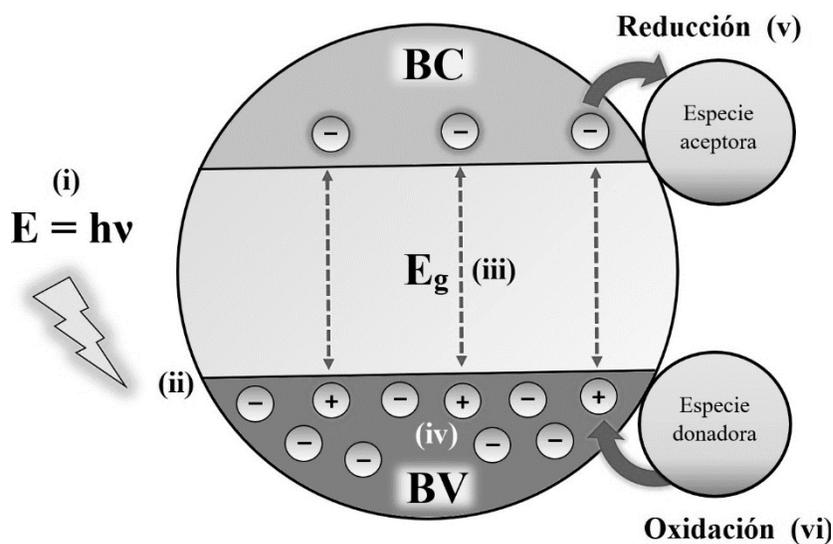
**Figura 11.** Clasificación de los materiales según la Teoría de bandas de sólidos

En fotocatalisis se trabaja con materiales de tipo semiconductor puesto que, a pesar de la separación entre sus bandas, esto no impide la transferencia de los electrones de valencia hacia BC y por el contrario retarda la recombinación, proceso en el que los electrones foto-inducidos en BC vuelven a BV.

En el caso de los conductores la recombinación es inmediata, lo cual impide que las especies foto-inducidas lleven a cabo las reacciones de oxidación y reducción. Por otro lado, los aislantes presentan una energía de banda prohibida muy amplia, dificultando la transferencia de electrones desde BV hacia BC.

### 1.2.1.3 MECANISMO GENERAL

En la [Figura 12](#), se muestra el mecanismo general de los procesos fotocatalíticos. En la etapa inicial un semiconductor es irradiado con luz (i), los fotones inciden sobre el material con una energía  $h\nu$  que es absorbida por electrones de átomos que se encuentran formando el material, esta absorción de energía provoca que algunos electrones sean expulsados desde su átomo (ii), si la energía con la que son expulsados los electrones es mayor que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) se origina la promoción de los electrones fotogenerados ( $e^-$ ) desde VB hacia niveles energéticos de BC (iii), cuando un electrón logra ser expulsado y promovido hacia BC deja en BV un hueco ( $h^+$ ), que no es más que la ausencia de un electrón (iv). Por el contrario, si la energía con la que se irradian los fotones es menor a la energía de banda prohibida ( $E < E_g$ ), la promoción no tiene lugar puesto que la energía absorbida no es suficiente para que el electrón se transfiera al próximo nivel energético en BC, lo que ocasiona que éste vuelva a su estado basal.



**Figura 12.** Mecanismo general de los procesos de fotocatalisis

Si las especies fotogeneradas en el fotocatalizador ( $e^-/h^+$ ) no experimentan una rápida recombinación entonces habrá una alta probabilidad de que éstas reaccionen con las especies adsorbidas en la superficie del material. Las moléculas adsorbidas provienen del medio de reacción, algunas de ellas tienen la capacidad de aceptar electrones fotogenerados (reacción de reducción) (v) y otras por el contrario donan electrones a los sitios en los que hay ausencias, es decir en los “huecos” (reacción de oxidación) (vi).

#### 1.2.1.4 FACTORES QUE MODIFICAN EL RENDIMIENTO FOTOCATALÍTICO

Si bien es cierto que la eficiencia fotocatalítica depende directamente de que tan buena es la transferencia de cargas y de la disponibilidad de  $h^+$  y  $e^-$  en la superficie del material, existen otros factores que modifican el rendimiento. A continuación, se enlistan algunos.

*Método de síntesis:* La elección depende del tipo de material que desee obtenerse, cada método favorece ciertas características en el material, por lo cual, aunque se usen los mismos precursores si el material es sintetizado por dos métodos diferentes la actividad de cada uno de ellos no será la misma. Por eso, es importante describir a detalle el procedimiento de síntesis para asegurar la reproducibilidad. La [Tabla 2](#) resume el trabajo de Modan y Shiopu sobre las ventajas y desventajas de varios métodos de síntesis [51].

*Reactor:* El diseño no debe descartarse, se ha demostrado que la geometría y el tipo de material destinado a su manufactura pueden modificar la dispersión de fotones a través de la solución. Entre los materiales más usados para la fabricación de reactores se encuentran: vidrio, espejos de plata, aluminio y teflón [52].

**Tabla 2. Ventajas y desventajas de algunos métodos de síntesis**

Método	Ventajas	Desventajas
Sol-Gel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Puede obtenerse una capa delgada que asegura una excelente adhesión entre el sustrato y la capa superior del material.</li> <li>• Permite la obtención de un recubrimiento que provee de protección en contra de la corrosión.</li> <li>• Pueden sintetizarse materiales a bajas temperaturas, entre 200-600 °C.</li> <li>• Método simple, económico y eficiente para producir cubiertas de alta calidad.</li> <li>• Por su naturaleza pueden obtenerse materiales de alta pureza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durante el proceso de síntesis el material puede sufrir contracción.</li> <li>• Alta concentración de grupos hidroxilo y carbonatos como residuos.</li> <li>• El tiempo necesario para la síntesis del material es muy largo.</li> <li>• Se obtienen volúmenes de poro muy pequeños</li> <li>• Se hace uso de soluciones orgánicas que pueden ser tóxicas.</li> </ul>
Microemulsión	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Son fáciles de preparar y no requiere contribución de energía durante la síntesis.</li> <li>• La reacción de microemulsión es reversible.</li> <li>• Es termodinámicamente estable</li> <li>• Baja viscosidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gran cantidad de surfactantes</li> <li>• La temperatura puede modificar la reacción de microemulsión, lo mismo ocurre con el pH.</li> <li>• Muestra baja solubilidad de sustancias con altos puntos de fusión.</li> </ul>
Hidrotermal y Solvotermal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pueden sintetizarse sustancias que son inestables cerca del punto de fusión.</li> <li>• Se obtienen materiales altamente cristalinos y de alta calidad.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alto costo en el equipo de síntesis.</li> <li>• Requieren altas temperaturas</li> </ul>
Sono-químico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mejora la velocidad de reacción</li> <li>• No son necesarios aditivos</li> <li>• Reducido número de pasos de reacción</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energía insuficiente</li> <li>• Bajo rendimiento</li> </ul>
Coprecipitación	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No hay desperdicio sólido</li> <li>• No hay adición diaria de químicos</li> <li>• No hay problema de asentamiento</li> <li>• Es una técnica efectiva y comprobada</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• El líquido resultante del filtrado es tóxico.</li> <li>• Se debe enjuagar repetidamente</li> </ul>

*Masa del fotocatalizador:* Es importante realizar un estudio que nos permita encontrar la cantidad de masa del fotocatalizador que debe añadirse al reactor para tener un mejor rendimiento. Generalmente, masas muy pequeñas presentan velocidades de reacción pequeñas, se favorece la formación de intermediarios y no hay un aprovechamiento adecuado de la luz ya que la mayor parte de ésta escapa a través de las paredes del reactor [53].

Conforme incrementa la masa del fotocatalizador incrementa la velocidad de reacción, hasta llegar a un máximo en el cuál la velocidad comienza a disminuir nuevamente. Este fenómeno es conocido como efecto pantalla, la solución se vuelve muy turbia y existe aglomeración de partículas lo cual no permite una correcta absorción de la luz [54].

*Energía/Longitud de onda ( $\lambda$ ):* Es la encargada de originar la foto-activación del semiconductor, como ya se mencionó, los principios teóricos de fotocatalisis señalan que la energía de irradiación debe ser mayor o igual que la energía de banda prohibida.

*Temperatura:* Se ha demostrado que elevar la temperatura durante la reacción fotocatalítica resulta en un incremento de la actividad, este hecho se adjudica a un cambio en la solubilidad de la molécula presente en agua [55]. Los experimentos en los que se varía la temperatura de reacción deben realizarse cuidadosamente ya que podría cambiar la naturaleza del medio y no se evaluaría directamente la eficiencia del catalizador.

*Efecto del pH:* El pH de soluciones acuosas juega un papel importante en la eficiencia fotocatalítica del semiconductor. El pH modifica la adsorción y disociación de las moléculas orgánicas, así como el potencial de oxidación de la banda de valencia y la carga en la superficie del catalizador. Algunos trabajos han reportado que en medios ligeramente alcalinos (pH~9) se mejora la eficiencia fotocatalítica, mientras que en medios ácidos la actividad de los fotocatalizadores decrece notablemente [56].

### 1.2.2 ESTRATEGIAS QUE MEJORAN LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Estudiar y establecer los parámetros adecuados para cada uno de los factores enlistados en la sección anterior puede mejorar en cierta medida la actividad fotocatalítica. Sin embargo, esto no ocurre de manera drástica, difícilmente se logrará duplicar la constante de velocidad de reacción bajo condiciones estándar, pH=7 y T=25°C. A continuación, se abordan tres técnicas diferentes que permiten alcanzar constantes de velocidad mucho más grandes.

#### 1.2.2.1 DISEÑO DE MATERIALES

La técnica permite la modificación controlada de propiedades como lo son: capacidad de absorción, transferencia y separación de cargas, así como algunas características de la superficie fotocatalítica; hecho que se ve reflejado en las constantes de velocidad, las cuales suelen estar por arriba de otras técnicas como lo es la sensibilización del fotocatalizador y el uso de moléculas de sacrificio.

La razón por la que esta técnica ofrece mejores resultados se debe a que las modificaciones se realizan directamente en el fotocatalizador y no en el medio de reacción. El diagrama de la [Figura 13](#) muestra las principales metodologías aplicadas en el diseño de fotocatalizadores, así como sus posibles campos de aplicación.

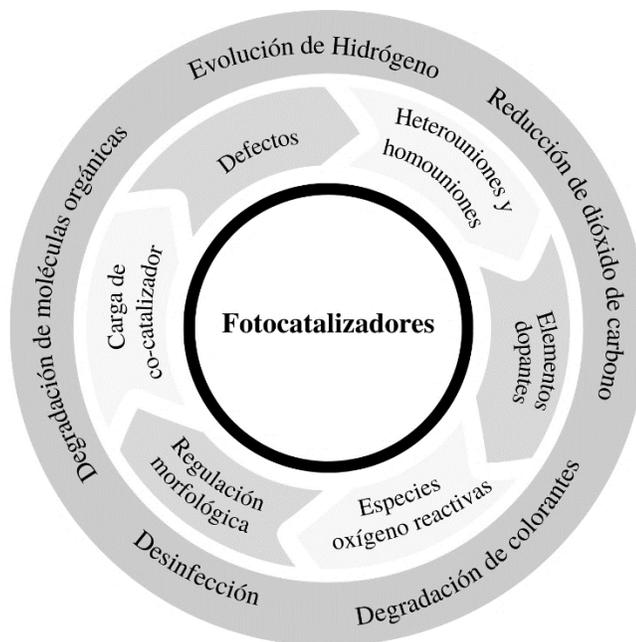
La [Figura 13](#) debe interpretarse de la siguiente manera, el rendimiento de un fotocatalizador puede verse mejorado a través de una síntesis controlada en la que se favorezca la presencia de:

#### *Defectos*

Los defectos son sitios donde se interrumpe la perfecta disposición periódica de átomos o moléculas en materiales cristalinos, esto puede ocurrir cuando se encuentra una vacancia o bien cuando se acoplan átomos dopantes. En particular, las vacancias durante años fueron consideradas centros de recombinación del par  $h^+/e^-$ . No obstante, en años recientes se ha reconocido que son capaces de modificar la estructura de las bandas energéticas provocando una mayor absorción de luz e incluso actuando como sitios activos [57].

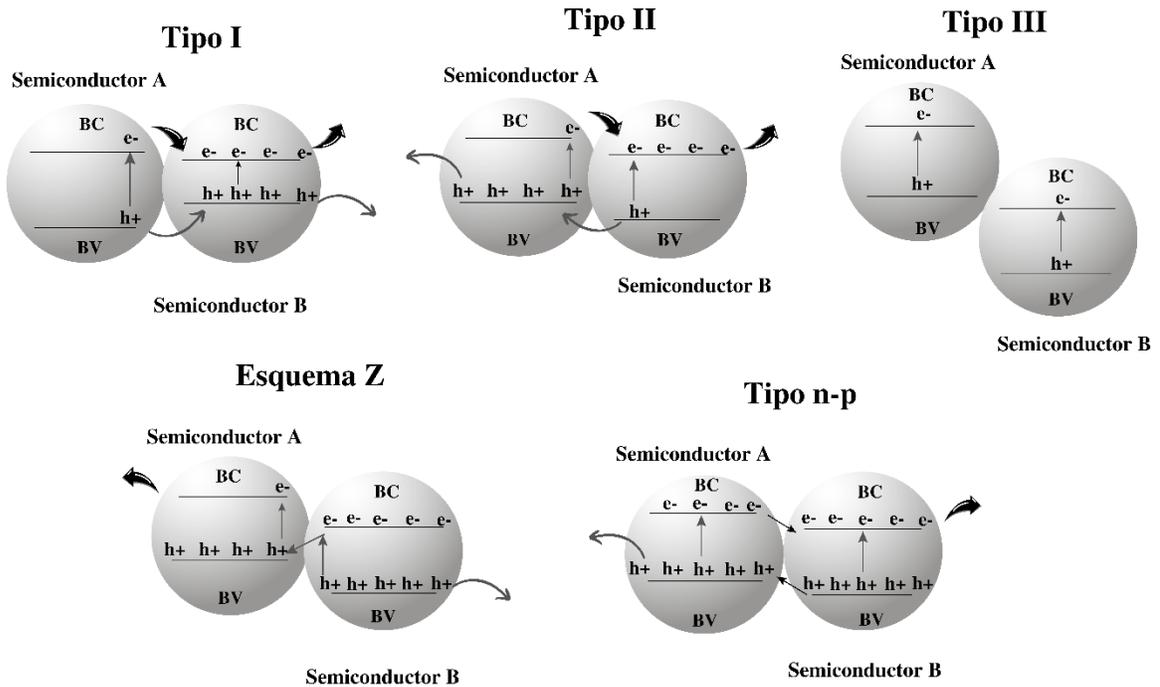
## Heterouniones

Una heterounión se forma cuando dos semiconductores (A y B) interactúan íntimamente creando una interfase. Esta interfase se localiza en los límites de frontera, es decir, dónde termina un elemento e inicia otro, justo entre A y B; es una pequeña zona en donde ambos semiconductores se combinan para formar un compuesto nuevo con propiedades y características completamente distintas a las de sus componentes originales.



**Figura 13.** Diagrama de las diferentes metodologías que se usan en el diseño de fotocatalizadores y sus principales campos de aplicación.

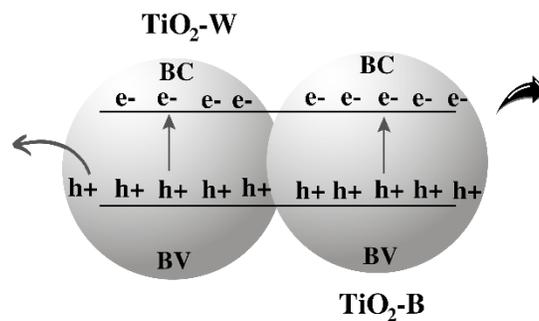
Las heterouniones convencionalmente suelen clasificarse de acuerdo con el posicionamiento de sus bandas como: tipo I, tipo II o tipo III. Sin embargo, como se muestra en la [Figura 14](#), existen otras clasificaciones que toman en cuenta la manera en la que se transfieren huecos y electrones (esquema Z), la naturaleza del material (semiconductor-grafeno) o bien el tipo de impurezas presentes en los semiconductores las cuales pueden serceptoras de electrones para “semiconductores tipo p” o donadoras de electrones para “semiconductores tipo n”), de esta última clasificación surgen tres tipos de heterouniones tipo n-p, n-n o p-p [58].



**Figura 14.** Clasificación de heterouniones, posición característica de sus bandas y dirección de en la que se transfieren huecos y electrones.

### Homouniones

De manera similar a las heterouniones, las homouniones se forman cuando dos semiconductores de composición idéntica interactúan para formar una interfase. La principal característica de las homouniones es el alineamiento perfecto entre las bandas de ambos materiales. Entre las ventajas de las homouniones destaca la formación de un campo eléctrico, el cual tiene como principal rol inhibir la recombinación de cargas. Otra de las ventajas es que se logra minimizar la distorsión de la red cristalina, gracias a las semejanzas de composición entre los semiconductores se obtiene un enlace continuo y con ello materiales altamente cristalinos [59].



**Figura 15.** Representación del posicionamiento de bandas en una homounión.

### *Elementos dopantes y aditivos*

El dopaje de materiales es una técnica en la que se crean deliberadamente defectos en la red cristalina de un semiconductor base, este tipo de defectos logran originarse cuando un átomo ajeno al material base logra introducirse en la red cristalina, la mayoría de las veces esto ocurre gracias a un intercambio iónico. Los elementos dopantes pueden modificar la posición de las bandas, lo que resulta en una mejor absorción de luz; así mismo, pueden actuar como trampas de electrones o huecos retardando la recombinación de cargas [60]. La [Tabla 3](#) reúne las técnicas que más se usan en el dopaje de materiales [61].

**Tabla 3.** *Técnicas que se usan en el dopaje de materiales*

<b>Técnica</b>	<b>Descripción</b>
Auto-dopaje (self-doping)	Se adicionan especies similares a las que se encuentran en el semiconductor base, variando únicamente el estado de oxidación de la especie a agregar. Por ejemplo, $Ti^{3+}/TiO_2$
Metales y no metales	Se agregan cationes metálicos, aniones no-metálicos o moléculas no metálicas.
Co-dopaje	Más de una especie es adicionada al semiconductor base
Aditivos	Cuando se adiciona un elemento ajeno en una concentración mayor a 100 ppm, ya no se reconoce como un agente dopante sino como un aditivo. Aditivos comunes en el diseño de materiales son: surfactantes, materiales carbonosos como el grafeno, arcillas minerales, zeolitas, sílices, entre otros.

### *Especies oxígeno reactivas*

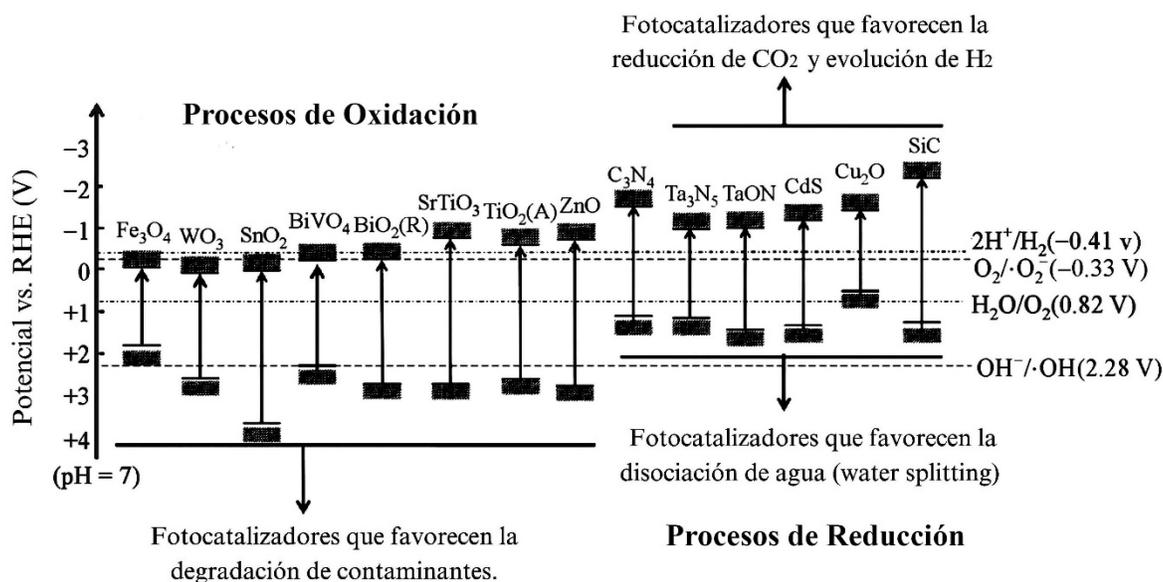
Son los primeros intermediarios que se generan sobre la superficie del fotocatalizador tras la irradiación de luz y son el producto de reacciones de oxidación, reducción, o bien, de la interacción directa de un electrón fotogenerado con las moléculas adsorbidas en la superficie del material. En fotocatálisis se ha comprobado que la actividad de los materiales, principalmente en procesos de degradación de colorantes y eliminación de moléculas orgánicas, es alta cuando el medio de reacción es rico en oxígeno. Por ello, en esta técnica se busca favorecer la presencia de especies como: radical superóxido ( $\bullet O_2^-$ ), peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), oxígeno molecular ( $O_2$ ), radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y radical hidroperoxilo ( $\bullet OOH$ ) [62].

### *Regulación morfológica*

En esta técnica se promueve un cambio en la morfología del material lo cual permite controlar el número de fotones que inciden sobre el fotocatalizador. Este fenómeno puede mejorar la absorción de luz y es originado por un cambio en el área superficial efectiva (área que sí es irradiada por fotones) y en la posición de bandas [63]. De acuerdo con la IUPAC la morfología de un material puede ser definida por su forma, apariencia, textura o dominio de fases [64]. Una de las clasificaciones de morfología de materiales más aceptada es la de Pokropivny y Skorokhod que se base en el tipo de confinamiento del electrón, pudiendo ser. Los tipos pueden ser 0D, 1D o 2D. Para materiales 0D, el electrón está confinado en tres dimensiones, mientras que para 1D y 2D está confinado en dos y una dimensión, respectivamente. Los materiales 0D son nanopartículas esféricas o puntos cuánticos, los materiales 1D son hilos, barras o tubos, mientras que los materiales 2D son láminas [65].

### Co-catalizador

Esta estrategia busca mejorar la eficiencia fotocatalítica durante la etapa de prueba y consiste en introducir al reactor dos fotocatalizadores, uno que favorezca la oxidación y otro que contribuya a la reducción, de esta manera se logra separar los portadores de carga ( $h^+/e^-$ ) y se minimiza la recombinación. En la [Figura 16](#) se muestran fotocatalizadores comúnmente empleados en procesos de oxidación y reducción.



**Figure 16.** Potenciales redox de algunos fotocatalizadores. Esquema modificado desde el trabajo de Li y Xie [66].

#### 1.2.2.2 SENSIBILIZACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR

El método de sensibilización se usa principalmente en materiales en los que se desea tener una respuesta fotocatalítica bajo la irradiación de luz visible. El objetivo es lograr una mejor absorción de luz sobre los materiales a longitudes de onda entre los 400 y 700 nm. Existen dos vías principales para conseguir que los materiales sean activos, (i) la adición de colorantes y (ii) la adición de metales nobles. Mientras que en la primera se minimiza la reflexión de fotones, en los metales nobles el efecto de resonancia de los plasmones en la superficie permite que el semiconductor absorba luz visible [15]. Para la primera estrategia de sensibilización varios colorantes orgánicos han sido evaluados tales como: eritrosina, eosina, rodamina, rosa de Bengala, violeta de Lauth (tionina), azul de metileno, azul Nilo, entre otros. La principal desventaja de adicionarlos al medio de reacción como si fuesen un co-catalizador es que son oxidados por el semiconductor. Por ello, es preferible adicionar los colorantes durante la síntesis del material, de esta manera las moléculas sensibilizadoras quedan atrapadas entre los poros del material lo que protege al color de una posible autodegradación y con ello la consecutiva desactivación del semiconductor (en luz visible). En cuanto al uso de metales nobles destaca la adición de: Au, Ag, Pt y Pd, así como sus aleaciones [67].

---

### 1.2.2.3 USO DE MOLÉCULAS DE SACRIFICIO

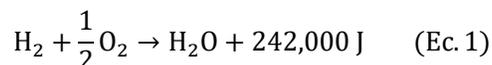
Los agentes de sacrificio son moléculas que se agregan al medio de reacción. La estrategia consiste en añadir moléculas que sean capaces de donar electrones (capturadoras de  $h^+$ ) o aceptar electrones (capturadoras de  $e^-$ ). La meta es capturar solo una de las especies,  $h^+$  o  $e^-$ , esto depende de la reacción que queramos favorecer. La técnica se usa principalmente en la producción de  $H_2$ , en el proceso se busca beneficiar la reacción de reducción (participan  $e^-$ , ver [Figura 12](#)) por lo que se añaden moléculas que capturen a los  $h^+$  fotogenerados. Los agentes de sacrificio que se consideran donadores de electrones son compuestos orgánicos, tales como: ácidos carboxílicos, alcoholes o aminas. No obstante, existen algunos agentes de sacrificio inorgánicos como el ion sulfuro,  $S^{2-}$  y el ion sulfito,  $SO_3^{2-}$ , los cuales se incorporan mediante la disolución de los compuestos  $Na_2S$  y  $Na_2SO_3$ , respectivamente [68]. Entre los donadores de electrones más efectivos se encuentran las mezclas alcohol-agua, en particular, metanol>etanol>etilenglicol>glicerol [69].

## 1.3 ESTADO DEL ARTE

### 1.3.1 HIDRÓGENO COMO COMBUSTIBLE SOSTENIBLE

El hidrógeno es el elemento más simple, constituido únicamente por un protón y un electrón. Es el elemento más abundante en el universo y a pesar de su simplicidad y abundancia no se encuentra de manera natural en el planeta Tierra. Regularmente, se encuentra en combinación con otros elementos, como es el caso del agua y diversos compuestos orgánicos [70]. La Tabla del [Anexo A](#) reúne otras propiedades físicas y químicas del hidrógeno que pueden ser de utilidad para el lector.

El presente trabajo se enfoca en la producción de hidrógeno como una alternativa sostenible y que preserva el medio ambiente. Desde los estudios realizados por Fujishima y Honda en 1972 se han abierto diversas líneas de estudio que buscan hacer del hidrógeno el combustible del futuro. Entre los argumentos que refieren al hidrógeno como un combustible prometedor destaca el gran poder calorífico que desprende su combustión (120 MJ/kg) y la nula afectación al medio ambiente. De acuerdo con la ecuación 1, la combustión de hidrógeno en presencia de oxígeno tiene como productos únicos agua y energía; por esto se considera un combustible sostenible, libre de emisiones que afecten al planeta y a los seres vivos.



En la [Tabla 4](#) se comparan las propiedades fisicoquímicas de varios combustibles. Como se observa, el hidrógeno es quien proporciona mayor energía durante el proceso de combustión (120 MJ/kg); triplicando prácticamente la energía obtenida a través de la combustión de gasolina, gas natural y diésel; y casi sextuplicando el valor alcanzado por la quema de carbón, bioetanol y biodiesel. Asimismo, otra de las ventajas del hidrógeno en estado gaseoso es la seguridad que ofrece; al tener una densidad menor a la del aire la probabilidad de acumulación es muy baja. En una supuesta situación donde existiera fuga del combustible, el hidrógeno se disiparía rápidamente sobre el aire impidiendo así la probabilidad de autoignición.

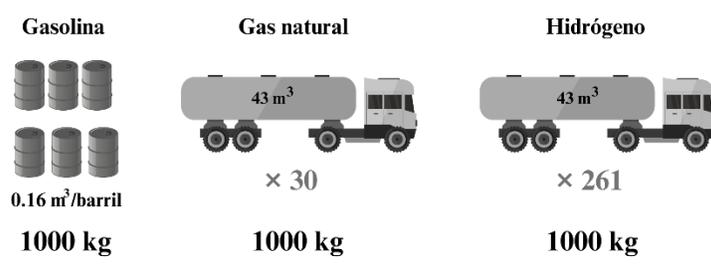
El proceso de autoignición sucede cuando los vapores generados por los combustibles en presencia de aire arden espontáneamente; es decir, sin la necesidad de una fuente externa como lo puede ser un cerillo o una chispa.

Este proceso puede ocurrir bajo dos condiciones específicas, se sobrepasa la temperatura de autoignición o bien la relación volumétrica entre los vapores y el aire excede los límites de inflamabilidad o explosividad.

**Tabla 4.** Cuadro comparativo de las propiedades fisicoquímicas de algunos combustibles

Combustible	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Temperatura de autoignición (°C)	Límites de explosividad inferior-superior (vol%)	Calor de combustión (MJ/kg)	Volumen que ocupa una tonelada de combustible (m <sup>3</sup> )
Carbón <sub>(s)</sub>	600-930	–	–	24	1.1–1.6
Gas Natural <sub>(g)</sub>	0.74	537	4-17	55	1351
Gasolina <sub>(l)</sub>	720	280	1.4-7.6	46	1.38
Diesel <sub>(l)</sub>	850	257	0.6-7.5	45	1.17
Biodiesel <sub>(l)</sub>	800-900	>257	–	38	1.1–1.25
Bioetanol <sub>(l)</sub>	790	370	–	27	1.26
Hidrógeno <sub>(g)</sub>	0.089	571	4-75.6	120	11 235

Los límites de explosividad se encuentran delimitados por el límite inferior y el límite superior. Las mezclas seguras, en las que se evita el proceso de autoignición son las que caen por debajo del límite inferior y aquellas que se encuentran por encima del límite superior. Por ejemplo, de la [Tabla 4](#) se sabe que el hidrógeno puede mezclarse con aire; sin exceder el límite inferior, el hidrógeno puede estar presente en aire en un intervalo de 0 a 3.9 vol%; mientras que, para el límite superior el porcentaje de hidrógeno en aire debe encontrarse entre 76 y 99 vol%. La zona de explosión inminente de las mezclas aire-hidrógeno es muy amplia, va de 4 a 75.6 vol%. Por lo tanto, para trabajar en condiciones seguras se requieren mezclas muy diluidas en hidrógeno o bien muy concentradas. De acuerdo con la [Tabla 4](#), combustibles como la gasolina presentan cortas zonas de explosión (1.4-7.6 vol%), lo que los convierte en combustibles seguros para ser trabajados en aire. Sin embargo, esta aparente desventaja es compensada por la temperatura de autoignición. La gasolina puede arder espontáneamente a temperaturas relativamente bajas (280 °C) mientras que el hidrógeno lo hace por arriba de los 500 °C.



**Figura 17.** Comparación del volumen de almacenaje

que para almacenar una tonelada de gasolina se requieren 1.38 m<sup>3</sup>, mientras que para el almacenaje

Sí bien el hidrógeno es una alternativa prometedora, uno de sus más grandes retos es la dificultad que implica su almacenamiento; la baja densidad del hidrógeno hace que se requieran volúmenes exorbitantes, observe la [Figura 17](#). Al analizar las cifras de la [Tabla 4](#) se observa

de gas natural se necesitan 1351 m<sup>3</sup>; estos números no se comparan con los 11 235 m<sup>3</sup> que demanda el hidrógeno. Actualmente, este inconveniente se ha afrontado a través de la licuefacción del gas para su almacenamiento en forma de líquido.

No obstante, estas técnicas resultan muy costosas por lo que también se ha propuesto el uso de hidrógeno en combinación con otros combustibles. De esta manera se reduce el volumen de almacenamiento y se obtienen en cierta medida los beneficios que aporta la combustión de hidrógeno.

### 1.3.2 MÉTODOS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

De acuerdo a Dawood y Anda los métodos para producir hidrógeno pueden clasificarse según la cantidad de dióxido de carbono emitida al medio ambiente [71], estos pueden ser: blancos, los cuales son procesos que se llevan a cabo de manera natural, es decir, sin intervención del hombre por lo que no originan emisiones contaminantes; verdes que generan hidrógeno a través de recursos renovables (agua, viento, vapor subterráneo) o amarillos que transforman o usan directamente la energía solar para lograr producir hidrógeno.

Los procesos verdes emiten CO<sub>2</sub> en porcentajes muy bajos, incluso nulos. Los métodos de electrólisis y fotocatalisis pueden ser clasificados como verdes o amarillos. La electrólisis es un proceso en el que se separan los elementos que componen el agua mediante el uso de electricidad, el método de electrólisis es verde cuando la electricidad se genera a partir de recursos como el aire, el vapor subterráneo y el agua; y es amarilla cuando la electricidad se origina desde paneles o celdas solares.

Por otro lado, la fotocatalisis verde es aquella que produce hidrógeno a partir de la disociación de agua y el uso de un fotocatalizador que es irradiando con luz artificial, mientras que, en la fotocatalisis amarilla se logra la activación del fotocatalizador mediante la irradiación de luz solar.

Los métodos considerados morados y rosas emiten bajas cantidades de CO<sub>2</sub>, siendo incluso menores a las emitidas por los procesos amarillos. Los métodos morados y rosas son aquellos que emplean energía nuclear para generar electricidad y después logran la separación del agua mediante electrólisis o bien a través de métodos termoquímicos.

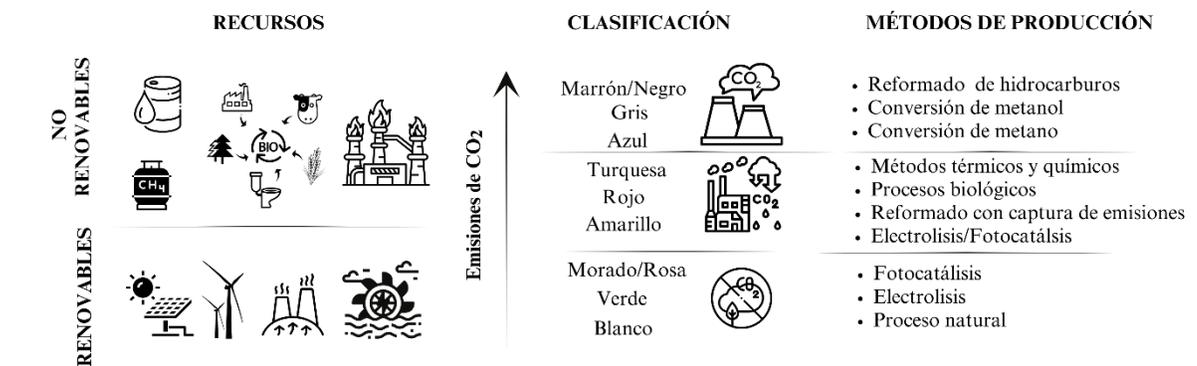


Figura 18. Clasificación y métodos de producción del hidrógeno

---

En el siguiente nivel se encuentran los métodos que producen emisiones de CO<sub>2</sub> en una escala media. Estos son los procesos amarillos, rojos y turquesas, los cuales pueden hacer uso de recursos renovables y no renovables.

Los procesos catalíticos a altas temperaturas, así como la fotocatalisis de agua en presencia de moléculas de sacrificio (hidrocarburos) son considerados métodos rojos, estos mejoran los rendimientos de producción del hidrógeno al mismo tiempo que disminuyen la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido.

En los últimos años se han modificado varios métodos de producción de hidrógeno, en especial aquellos que usan exclusivamente fuentes fósiles. El objetivo es convertirlos en procesos medianamente limpios, son conocidos como métodos turquesa y lo que buscan es capturar una parte del CO<sub>2</sub> generado para después emplearlo en otros procesos.

Finalmente, se encuentran los métodos que producen CO<sub>2</sub> en gran cantidad, la mayoría de ellos usan derivados del petróleo, gas natural o carbón. Los métodos azules producen una gran cantidad de CO<sub>2</sub>, pero el 100% es capturado. Los métodos grises producen hidrógeno a través del método conocido como reformado químico, este es un procedimiento altamente contaminante ya que libera a la atmósfera todo el CO<sub>2</sub> producido. Los métodos marrón y negro emplean carbón bituminoso y de lignito, respectivamente. Estos últimos son los métodos que generan la mayor cantidad de monóxido y dióxido de carbono, el cual también es liberado al medio ambiente.

Por ser un método amigable con el medio ambiente, en este trabajo se plantea la producción de hidrógeno vía fotocatalisis, desde una solución metanol-agua e irradiando luz UV. De acuerdo con la información hasta ahora reunida; nuestra propuesta se clasifica como un método rojo el cual logra disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> que se emite al medio ambiente al mismo tiempo que permite un buen rendimiento en cuanto a la producción de H<sub>2</sub>.

### 1.3.3 FOTOCATÁLISIS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Cómo se ha mencionado a lo largo de este trabajo, uno de los factores más importantes que debe considerarse en los procesos de fotocatalisis es el material/semiconductor con el que se trabaja. El éxito alcanzado dependerá en gran medida de la elección que hagamos en cuanto a las propiedades

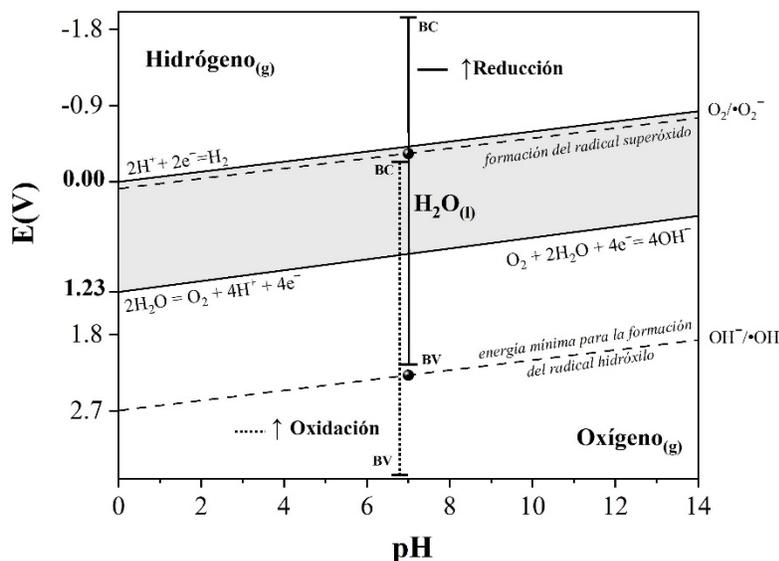


Figura 19. Diagrama de Pourbaix para el

esquema de bandas muestra los potenciales de reducción del hidrógeno ( $2\text{H}^+/\text{H}_2$ ,  $-0.41\text{ V}$ ) y del radical superóxido ( $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ ,  $-0.33\text{ V}$ ); así como los potenciales de oxidación del agua ( $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ,  $0.82\text{ V}$ ) y del radical hidroxilo ( $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ ,  $2.28\text{ V}$ ). Conocer los potenciales redox adecúa la elección del material ya que establecen los límites que deben traspasarse para asegurar la evolución del hidrógeno. La Figura 19 muestra el diagrama de Pourbaix del agua [66].

El diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial en función del pH e ilustra la zona en la que el agua es estable en su forma líquida (zona sombreada, Figura 19). Como se puede observar, fuera de estos límites el agua se descompone en hidrógeno y oxígeno gaseosos.

Observe la Figura 16, los materiales que presentan mejor producción de hidrógeno son aquellos cuya energía de BC es igual o mayor que el potencial de oxidación del oxígeno ( $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ ,  $-0.33\text{ V}$ ); lo que quiere decir que se favorece la presencia de radicales superóxidos. Por otro lado, la energía de BV suele ser menor que el potencial de reducción del ion hidroxilo,  $\text{OH}^-/\cdot\text{OH}$ ,  $2.28\text{ V}$ ; es decir que se limita la formación del radical hidroxilo. En consecuencia, si la formación del radical hidroxilo es muy baja no se favorecerá el proceso de oxidación, pero sí el de reducción. En el caso de los materiales que se destinan a la oxidación de contaminantes, estos regularmente favorecen la formación del radical hidroxilo ( $\text{BV} \geq 2.28$ ) y no la del radical superóxido ( $\text{BC} \leq -0.33\text{ V}$ ).

En la Figura 19 se muestran los intervalos en los que se recomienda que BV y BC estén posicionados para los diferentes procesos, oxidación ( $\uparrow$  oxidación) y reducción ( $\uparrow$  reducción). Tenga en cuenta que la posición de BC y BV puede variar a lo largo del intervalo dado, pero para los procesos

que brinda cada material. En la sección 1.2 se abordaron los principios básicos que rigen los procesos de fotocatalisis, las condiciones que modifican el rendimiento, así como las estrategias que mejoran la producción de hidrógeno. Los procesos de fotocatalisis se emplean en varios campos, pero esto no significa que los materiales sean indistintamente eficientes en cualquier proceso.

La Figura 16 muestra varios fotocatalizadores agrupados de acuerdo con las habilidades que presentan. El

de oxidación el valor de BC no debería superar los  $-0.33$  V y BV debería alcanzar al menos la energía mínima para la formación del radical hidroxilo. En el caso de los procesos de reducción, BV no debe superar los  $2.28$  V y BC alcanzar al menos los  $-0.33$  V.

### 1.3.3.1 FOTOCATALIZADORES EN LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

Actualmente, los fotocatalizadores más usados en la producción de hidrógeno son aquellos que contienen titanio ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ), nitruros ( $\text{C}_3\text{N}_5$ ,  $\text{TaON}$ ,  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ ), cobre ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), silica ( $\text{SiC}$ ), azufre ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CdIn}_2\text{S}_4$ ) y galio ( $\text{GaP}$ ,  $\text{GaN}$ ) [66]; la posición que exhiben sus bandas garantiza la producción de hidrógeno. La [Tabla 5](#) presenta algunos materiales desarrollados entre los años 2019 y 2022; ya que en este trabajo se propone el uso de luz ultravioleta, únicamente se reunieron experimentos que reportaron el uso de esta luz; no se enlistan fotocatalizadores que contienen azufre o tántalo, ya que la mayoría de ellos presentan actividad bajo la exposición de luz visible.

**Tabla 5.** *Materiales activos bajo irradiación ultravioleta*

Material	Agente de sacrificio	Método	$\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$ )	Año	Referencia
Ar- $\text{C}_3\text{N}_4$	Metanol	Condensación en Fase gas	402	2022	[72]
$\text{PbTiO}_3$	–	Hidrólisis	630	2021	[73]
Pt-( $\text{TiO}_2$ -PPy)	Metanol	Polimerización	3200	2021	[74]
Cu/ $\text{TiO}_2$	Metanol	Impregnación	5000	2021	[75]
$\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{TiO}_3$	Metanol	Sol-gel	250	2019	[76]
$\text{CaSnO}_3$	–	Coprecipitación	45	2019	[77]
$\text{SrSnO}_2$	–	Coprecipitación	55	2019	[77]
Ag- $\text{TiO}_2$	Metanol	Solvotermal	738	2019	[78]
ZnZr-3.0%	Metanol	Coprecipitación	2326	2019	Este trabajo

En la producción de hidrógeno es recomendable el uso de ciertos materiales, pero esto no implica que no puedan desarrollarse otros sistemas. Un ejemplo de ello es el trabajo de Gómez-Solís y Díaz Torres quienes en el año 2019 propusieron la modificación de óxidos de estaño con diferentes elementos, obteniendo una velocidad máxima de producción de hidrógeno igual a  $45$  y  $55 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{-1}$  [77].

La razón principal por la que se desarrollan nuevos materiales es mejorar la actividad fotocatalítica. Pero en un caso análogo en el que no solo es importante cubrir la demanda energética; aquí no deberíamos preocuparnos solo por obtener materiales altamente activos sino asegurarnos de su sostenibilidad.

Un fotocatalizador es sostenible cuando toma en cuenta factores tales como: la incorporación de materiales altamente estables, el uso de compuestos no tóxicos, el aprovechamiento de recursos naturalmente abundantes, la reutilización de compuestos o elementos considerados desechos, la adquisición de reactivos más económicos, la viabilidad que tiene el fotocatalizador para ser producido a gran escala, entre otros.

### 1.3.3.2 SOSTENIBILIDAD DE LA HIDROCINCITA

La hidrocincita es un mineral del grupo de los carbonatos, de fórmula  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Se considera un material sostenible porque se forma de manera espontánea en la naturaleza; es un producto secundario en yacimientos de minerales derivados de zinc, tales como zincita ( $ZnO$ ), smithsonita ( $ZnCO_3$ ), hemimorfita ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ) y esfalerita ( $ZnS$ ); tiene un bajo costo; no representa riesgos a la salud en concentraciones medias, pero en concentraciones muy altas puede llegar a ser irritante y alérgico.

El estudio de la hidrocincita como fotocatalizador es muy reciente. En la [Tabla 6](#) se muestran los estudios que hasta el momento han reportado su uso como un fotocatalizador. Recuerde que, por motivos de practicidad en tablas y figuras, el acrónimo HZC hace referencia a la hidrocincita.

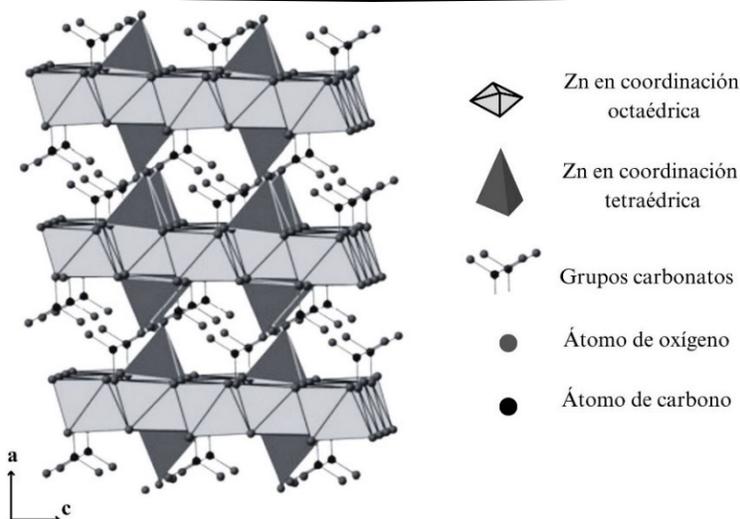
**Tabla 6.** Trabajos que reportan a la hidrocincita como un material fotoactivo

Material	Método	Estudio		Luz	Año	Referencia
		Degradación/ Contaminante	Otro			
HZC-Cu/TiO <sub>2</sub>	Coprecipitación	100 y 70%, ÁCIDO MEFENÁMICO	–	UV y Visible	2022	[79]
C-DOTS/HZC	Coprecipitación	–	PL	UV y visible	2021	[80]
Bi <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )/HZC	Coprecipitación	94%, FENOL		UV	2020	[81]
Zr/HZC	Coprecipitación	60%, FENOL	–	UV	2019	[25]
HZC	Coprecipitación	90%, AZUL DE METILENO	–	UV	2018	[24]

En la [Figura 20](#) se muestra el sistema cristalino de la hidrocincita [82], destacando las siguientes características: tiene una estructura monoclinica con  $a_0=13.62$ ,  $b_0=6.30$ ,  $c_0=5.42$  Å,  $\beta = 95^\circ$  y grupo espacial  $C_2/m$ ; se forma a partir de láminas compuestas de átomos de zinc y oxígeno dispuestos en un arreglo octaédrico; sobre los huecos generados en las láminas se favorece la presencia de zinc en coordinación tetraédrica; las especies en coordinación octaédrica superan a las que se encuentran en coordinación tetraédrica en una relación 3:2; los carbonatos CO<sub>3</sub> se encuentran paralelamente unidos a las láminas; un primer átomo de oxígeno del grupo CO<sub>3</sub> se encuentra unido a octaedro; el segundo átomo de oxígeno del grupo CO<sub>3</sub> se une a un tetraedro, mientras que el tercer átomo lo hace a tres grupos OH [83].

La hidrocincita es un semiconductor de banda prohibida directa con un valor teórico de  $E_g = 4.37$  eV, energía de banda de conducción,  $BC = -0.41$  eV, y energía de banda de valencia de  $BV = 4.63$  eV. No obstante, los resultados experimentales reportan un valor de  $E_g \approx 5.1$  eV [24].

Otra de las ventajas que se ha reportado en varios trabajos es la gran capacidad que tiene la hidrocincita para remover metales pesados [84].



**Figura 20:** Estructura cristalina de la hidrocincita.

### 1.3.3.3 SOSTENIBILIDAD DEL ÓXIDO DE ZIRCONIO

El óxido de zirconio, de fórmula  $ZrO_2$  se considera un material sostenible porque se encuentra en la naturaleza; no representa riesgos de salud para los seres vivos; su costo de adquisición es bajo comparado con algunos metales nobles como Pt, Pd, Ag y Au; además, es altamente estable lo que hace que el tiempo de vida útil del material sea superior.

El óxido de zirconio puede presentarse como un sistema cristalino monoclinico (0-1100 °C), tetragonal (>1100-2400 °C) o cúbico (>2400 °C) [85], o bien como un material amorfo. Tiene una energía de banda prohibida,  $E_g$ , ~3.3-5.7 eV, esto dependerá del método de síntesis empleado para su obtención [86]. Según el sistema cristalino la banda de conducción, BC, varía entre 0 y -1 eV, mientras que la banda de valencia, BV, lo hace entre 4-5 eV [87], [85].

A pesar de ser considerado un semiconductor de banda prohibida amplia, el óxido de zirconio ha demostrado tener buena actividad como soporte fotocatalítico y como elemento dopante. Los beneficios que ofrece como dopante son: mayor estabilidad de la estructura cristalina, mayor dureza y resistencia [88], menor sensibilidad a cambios de pH y temperatura [89], [90].

El presente trabajo propone el desarrollo de materiales que sean activos en la producción de hidrógeno, de bajo costo y potencialmente aplicables a gran escala.

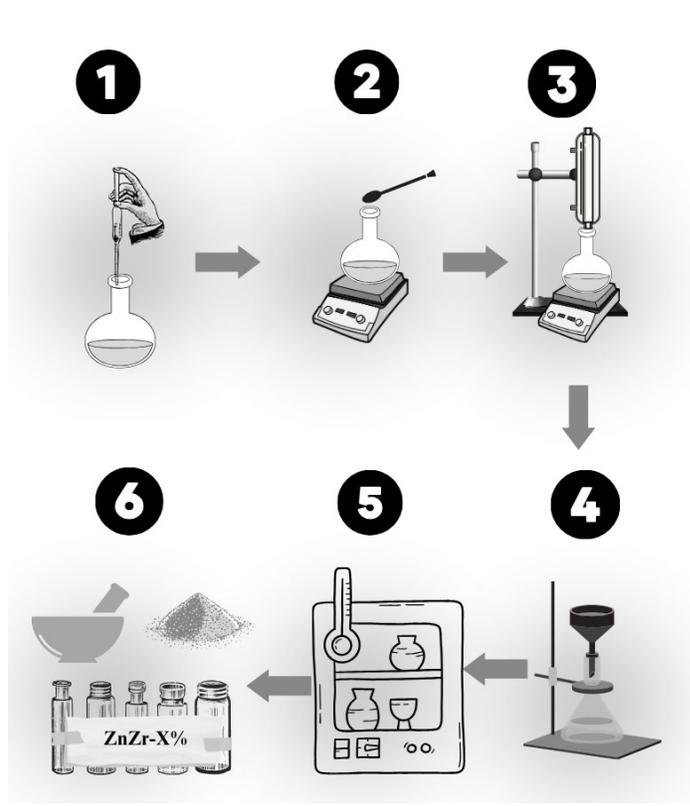
Por consecuencia, se plantea el uso de hidrocincita como soporte fotocatalítico, ya que es un mineral abundante en la naturaleza y de bajo costo; usar  $ZrO_2$  como soporte incrementaría el costo del material a sintetizar, por lo que éste se empleará como un agente dopante; así se mejorará la estabilidad de la hidrocincita, haciéndola más resistente a los cambios de pH. Por otro lado, se espera que el ensamble de estos dos materiales permita la separación adecuada de cargas ( $e^-/h^+$ ), lo cual favorecería de manera simultánea la oxidación del agente de sacrificio (metanol) y la reducción del agua, dando origen así a la obtención de hidrógeno.

## CAPÍTULO 2

### 2.1 METODOLOGÍA

#### 2.1.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Los materiales fueron sintetizados por el método de coprecipitación química, una técnica económica, rápida y que permite la producción del material a gran escala para la aplicación industrial. Los pasos seguidos durante el proceso de síntesis son detallados a continuación:



**Figura 21.** Síntesis de los materiales

#### 1. Acidificación del medio:

En un matraz con capacidad de 1 L fueron añadidos 500 mL de agua y 3 mL de ácido nítrico, el objetivo fue modificar el pH del agua y así evitar que el  $ZrO_2$  en su fase monoclinica y tetragonal precipite de manera inmediata, de acuerdo con Ahmad y Riaz, la formación de  $ZrO_2$  es favorecida en un intervalo de pH entre 7 y 9 [91].

#### 2. Adición de sales precursoras:

Las sales precursoras  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $ZrCl_4$  fueron añadidas al matraz en la cantidad adecuada para obtener materiales con contenido de zirconio igual a 1, 3 y 5 mol%, la cantidad que se añadió de hidrocincita siempre permaneció constante. El agente que se usó como precipitante fue urea y se adicionó en una relación ion:urea de 2:1; la urea es un reactivo que se hidroliza

lentamente, produce amoníaco y eleva el pH de una forma gradual y uniforme.

**3. Período de envejecimiento:** El sistema se mantuvo por 36 horas a una temperatura de 150 °C, y velocidad de agitación igual a 150 rpm. El fin es asegurar que la reacción de hidrólisis se complete, que las especies hidrocincita y óxido de zirconio se formen en el medio y se mantengan suspendidas el tiempo necesario para lograr una adecuada interacción de las especies para finalmente precipitar en un sólido.

**4. Filtrado:** Una vez transcurrió el tiempo de añejamiento, los materiales fueron filtrados al vacío y enjuagados repetidamente con agua bidestilada a 100 °C. El propósito de lavar con agua

caliente es incrementar la solubilidad de impurezas contenidas en el material. Una concentración elevada de impurezas podría resultar en una baja eficiencia fotocatalítica.

5. *Secado*: Los materiales se secaron en una mufla a 80 °C durante 12 h y ningún otro tipo de tratamiento térmico fue realizado.

6. *Molienda y etiquetado*: Los sólidos fueron molidos en un mortero hasta obtener un polvo muy fino; finalmente los sólidos se etiquetaron como ZnZr-X%, donde X es el porcentaje de zirconio que contiene la muestra. Por otro lado, los materiales puros se nombraron como ZrO<sub>2</sub> y HZC.

### 2.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales se caracterizaron para el estudio de las propiedades cristalinas, ópticas, texturales y morfológicas, las técnicas que se realizaron fueron: difracción de rayos x (XRD), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis), fisisorción de nitrógeno, espectroscopia electrónica de rayos x (XPS), espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

*XRD*: El tamaño de cristal de las muestras, la identificación y la cuantificación de las fases se determinaron por difracción de rayos x en un difractoro Bruker D2 PHASER con fuente de radiación CuK $\alpha$ , y en el que se mantuvo un incremento de 0.01 s<sup>-1</sup> y una velocidad de 0.6/°; la identificación de fases y la cuantificación se efectuaron a través de análisis Rietveld.

*TGA*: Las muestras se sometieron a un análisis térmico en el equipo Perkin-Elmer modelo Pyris Enhanced Security; el estudio se realizó en a presión atmosférica y manteniendo una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

*FTIR*: La presencia de especies determinantes para la fotocatalisis, tales como: grupos hidroxilo y carbonatos se confirmaron por espectroscopia infrarroja en el modo de transmitancia en un espectrómetro Affinity 1 Shimadzu provisto de un accesorio atenuador de reflectancia total, ATR.

*DRS UV-Vis*: Los valores de energía de banda prohibida se determinaron a través del espectrómetro de reflectancia difusa UV-Vis VARIAN Cary-100 y usando como muestra de referencia BaSO<sub>4</sub>.

*Fisisorción de N<sub>2</sub>*: El área específica superficial, el volumen de poro y la distribución de poro se determinaron mediante la obtención de las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno desde el equipo Quantachrome Autosorb-3B; previo al estudio de fisisorción las muestras fueron desgasificadas a 80 °C por 24 horas.

*PL*: La habilidad de recombinación del par hueco-electrón se determinó por fotoluminiscencia bajo una longitud de onda de excitación de 295 nm y usando el espectrómetro FS-2 Fluorescence Spectrometer Scinco.

*XPS*: Las especies zinc y zirconio, así como la presencia de vacancias fueron investigadas a través del espectrofotómetro de rayos x, K $\alpha$  Thermo Fischer Scientific con una fuente de rayos x monocromática de AlK $\alpha$  que provee de una radiación de 1488.6 eV, micro enfocado a 400  $\mu$ m y calibrado en el pico de C 1s a 284.6 eV.

*SEM*: Los cambios en la morfología se observaron a través del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600f el cual opera a 20 kV y es equipado con espectroscopia de rayos x de dispersión de energía (EDS).

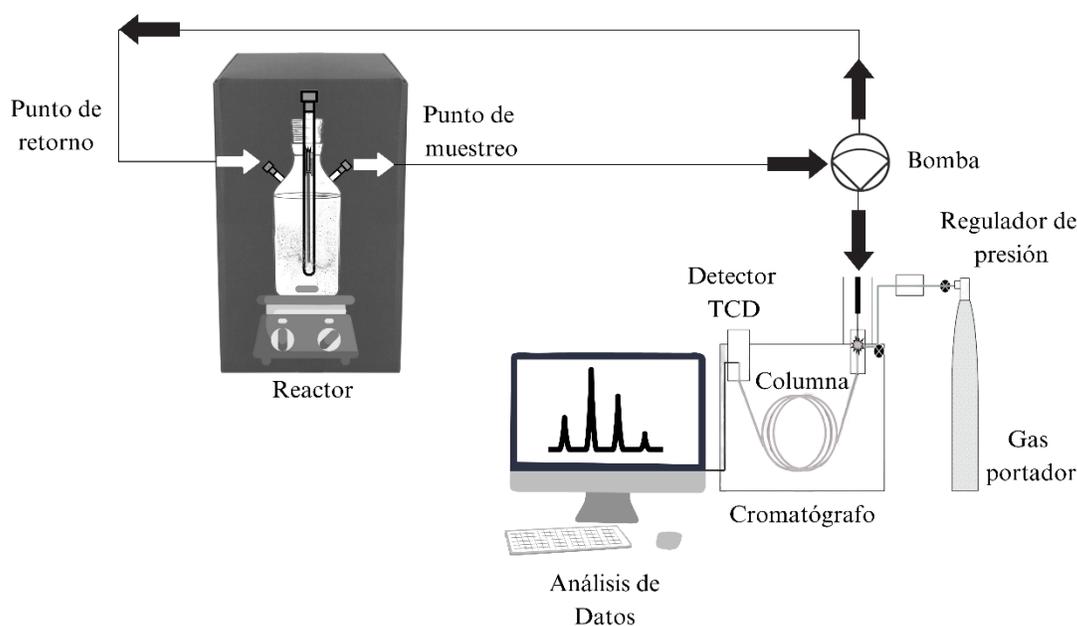
*TEM*: Finalmente, la formación de heterouniones y las distancias interplanares de las fases que constituyen las muestras se calcularon desde las imágenes tomadas por el microscopio electrónico de transmisión JEM2100 con filamento LaB6 y una aceleración de voltaje de 200 kV; el tratamiento de las imágenes se efectuó mediante el software libre DigitalMicrograph®

El apéndice B reúne información detallada de los métodos aplicados en las técnicas, tales como: cálculo del tamaño de cristal, determinación del área superficial específica, aplicación de la ecuación de Kubelka-Munk, entre otros.

### 2.1.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES

#### 2.1.3.1 ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO EXPERIMENTAL

Todas las pruebas se realizaron en un reactor Batch de cuatro bocas, con capacidad de 250 mL y sellado hermético. La irradiación de luz ultravioleta fue provista por una lámpara de mercurio de la marca Pen-Ray que emite en una longitud de onda de 254 nm, tiene una potencia de 2.16 W y una intensidad de 2.2 mWcm<sup>-2</sup>; para su inmersión, la lámpara se protegió con un tubo de cuarzo y se posicionó dentro del reactor a través de la boquilla central.



**Figura 22.** Sistema cerrado para la evaluación fotocatalítica de los materiales.

Para la cuantificación de hidrógeno, el reactor se conectó al cromatógrafo de gases Shimadzu G-08 siguiendo una configuración de sistema cerrado que recircula parte del gas muestreado al reactor. El cromatógrafo cuenta con: una columna Shin-Carbon de tamiz molecular de carbono y área

superficial de  $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ; detector de conductividad térmica (TCD) y usa nitrógeno como gas portador. La [Figura 22](#) ilustra la configuración del sistema.

Previo a la reacción fotocatalítica la suspensión se burbujeó durante 15 minutos con  $\text{N}_2$ ; después se selló el reactor y se realizaron pruebas de fugas. Durante la reacción, se encendió la lámpara y la suspensión se mantuvo en agitación a 800 rpm.

#### *2.1.3.2 VARIABLES ESTUDIADAS*

##### *ETAPA I: Contenido de zirconio*

###### *Objetivo(s)*

Evaluar los materiales, determinar la velocidad de producción, estudiar el efecto que tiene añadir zirconio al soporte de hidrocincita y encontrar el material con mejor actividad.

###### *Condiciones de evaluación*

*Constantes:* Los experimentos se realizaron en 200 mL de una solución metanol-agua manteniendo una relación volumétrica del 50-50% y usando 50 mg del fotocatalizador.

*Variables:* Muestras sintetizadas HZC, ZnZr-1%, ZnZr-3%, ZnZr-5% y  $\text{ZrO}_2$ .

##### *ETAPA II: MASA DEL FOTOCATALIZADOR*

###### *Objetivo(s)*

Variar la cantidad de masa del fotocatalizador que se añade al reactor, determinar si existe un incremento o decremento de la actividad fotocatalítica, calcular la velocidad de producción y encontrar la masa adecuada para el máximo aprovechamiento del material.

###### *Condiciones de evaluación*

*Constantes:* Los experimentos se realizaron en 200 mL de una solución metanol-agua manteniendo una relación volumétrica del 50-50%. Las pruebas se efectuaron con el material que presentó mayor producción de hidrógeno en la etapa 1.

*Variables:* Masa del fotocatalizador en 10, 15, 25, 50 y 75 mg.

##### *ETAPA III: PORCENTAJE DE METANOL*

###### *Objetivo(s)*

Variar el porcentaje volumétrico de metanol presente en la solución, determinar si existe un incremento o decremento de la actividad fotocatalítica, calcular la velocidad de producción y establecer un porcentaje de metanol adecuado.

###### *Condiciones de evaluación*

*Constantes:* Se usó el material con mejor actividad fotocatalítica (etapa 1), la masa que se agregó al reactor fue determinada por la etapa 2. El volumen de solución que se añadió al reactor se mantuvo en 200 mL para todos los casos de estudio.

*Variables:* Porcentaje de metanol en 10, 20, 30, 40 y 50%.

ETAPA IV: TIEMPO DE BURBUJEO DE N<sub>2</sub>

*Objetivo(s)*

Variar el intervalo de tiempo en el cual se burbujea la solución metanol-agua con gas N<sub>2</sub>, determinar si existe un incremento o decremento de la actividad fotocatalítica, calcular la velocidad de producción y encontrar las condiciones de pretratamiento adecuadas que mejoren la cantidad de hidrogeno producido.

*Condiciones de evaluación*

*Constantes:* Se usó el material con mejor actividad fotocatalítica (etapa 1), la masa que se agregó al reactor fue determinada por la etapa 2, se preparó una solución metanol-agua con un porcentaje de metanol igual al establecido en la etapa 3.

*Variables:* Tiempos de burbujeo en 0, 1, 2, 3, 4 y 5 h.

Para una mejor visualización de la serie de experimentos la **Tabla 7** reúne para cada etapa las variable estudiada y las constantes fijadas.

**Tabla 7.** Diseño experimental para el estudio de los materiales sintetizados

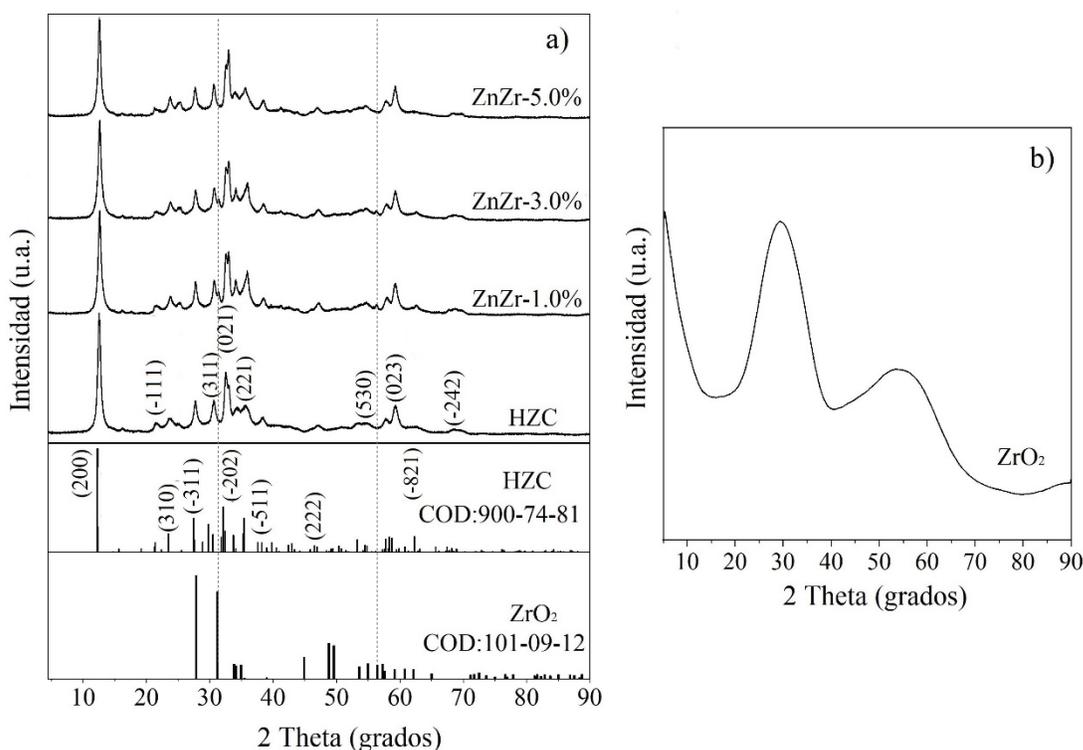
Etapa	VARIABLES	Valores estudiados	Constantes
I	Contenido de zirconio (mol%)	0, 1, 3, 5 y 100	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Masa del fotocatalizador: 50 mg</li> <li>• Porcentaje volumétrico de metanol: 50%</li> <li>• Volumen de la solución agua metanol: 200 mL</li> </ul>
II	Masa de fotocatalizador (mg)	0, 10, 15, 25, 50 y 75	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotocatalizador: Determinado por Etapa 1</li> <li>• Porcentaje volumétrico de metanol: 50%</li> <li>• Volumen de la solución agua metanol: 200 mL</li> </ul>
III	Porcentaje volumétrico de metanol (%)	0, 10, 20, 30, 40 y 50	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotocatalizador: Determinado por Etapa 1</li> <li>• Masa del fotocatalizador: Determinada por Etapa 2</li> <li>• Volumen de la solución agua metanol: 200 mL</li> </ul>
IV	Burbujeo de N <sub>2</sub> (h)	0, 1, 2, 3, 4 y 5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fotocatalizador: Determinado por Etapa 1</li> <li>• Masa del fotocatalizador: Determinada por Etapa 2</li> <li>• Porcentaje volumétrico de metanol: Determinado por la Etapa 3</li> <li>• Volumen solución agua metanol: 200 mL</li> </ul>

## CAPÍTULO 3

### 3.1 RESULTADOS

#### 3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A continuación, se muestran los resultados del estudio de difracción de rayos X. La [Figura 23 a\)](#) presenta los difractogramas del soporte HZC y las muestras compuestas ZnZr-X%. Los picos exhibidos corresponden adecuadamente a los planos de difracción característicos de la hidrocincita; hecho que corrobora la obtención de materiales cristalinos de estructura monoclinica. De acuerdo con la base de datos “Crystallography open database” [92], la hidrocincita tiene el número de identificación COD: 900-74-81 y muestra los planos de difracción (h,k,l) ilustrados en la [Figura 23 a\)](#). Los estudios de DRX concuerdan con lo reportado por Mersly y Mouchtari para el material hidrocincita [79].



**Figura 23.** Difractogramas de rayos x. a) Soporte HZC y muestras compuestas ZnZr-X%; b) muestra pura ZrO<sub>2</sub>.

Como se observa, los difractogramas no mostraron cambios significativos tras la adición de zirconio, los picos en los materiales ZnZr-X% son los mismo que en HZC. A excepción de las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% en las que se observaron dos pequeños picos en 31° y 57° que corresponden a los planos (111) y (-131) del ZrO<sub>2</sub> en su fase monoclinica y con número de identificación COD:101-09-12.

Estos picos no se observaron en ZnZr-5.0%, hecho que se atribuye a la obtención del ZrO<sub>2</sub> en su forma amorfa. El difractograma de la [Figura 23 b](#)) indica que la sal precursora ZrCl<sub>4</sub> en alta concentración y bajo las condiciones de síntesis establecidas favorece la obtención del ZrO<sub>2</sub> en su forma amorfa, el resultado obtenido corresponde bien con lo reportado por Długosz y Szostak en [93].

Pese a las pocas modificaciones, es visible que la adición de zirconio generó picos de difracción de menor intensidad y mayor amplitud (ver [Figura 24](#)).

La intensidad de difracción de los picos reúne información sobre la ocupación de los sitios atómicos, el desplazamiento de los átomos, así como de los parámetros de posicionamiento (h,k,l) [94]. De acuerdo con la [Figura 23 a\)](#) los materiales compuestos ZnZr-X% presentan una mayor cantidad de interferencias destructivas, lo que resulta en picos de menor intensidad; mientras que en el material HZC predominan las interferencias constructivas, por lo que la intensidad de los picos de difracción es mayor. Las interferencias destructivas en las muestras ZnZr-X% podrían originarse por la inserción del átomo de zirconio en la red de hidrocincita. No obstante, no se puede asegurar la inserción de dicho átomo solo con la información proporcionada por DRX.

Por otro lado, se observó un ensanchamiento de los picos para las muestras ZnZr-X%, lo que se relaciona con la obtención de cristales de menor tamaño [95]. La [Tabla 8](#) reúne los valores calculados para el tamaño de cristal, éstos fueron determinados por la ecuación de Scherrer para el pico de mayor intensidad (200).

**Tabla 8.** Parámetros de red de las muestras cristalinas

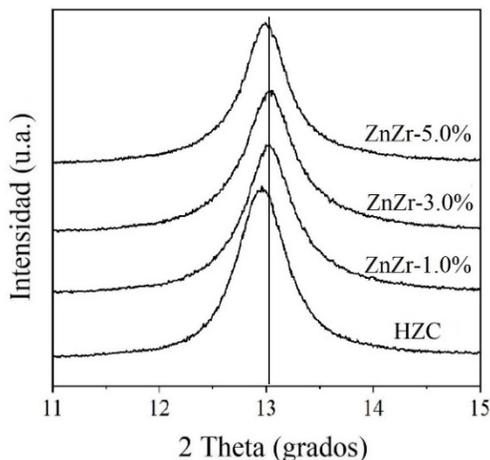
Material	$d_{hkl}$ (Å)	2 Theta (grados)	a (200) (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)	$\epsilon$ (estrés)
HZC	7.88	12.96	15.76	7.29	6.28	14.1	0.0057
ZnZr-1.0%	7.16	13.00	14.33	6.62	5.71	11.7	0.0090
ZnZr-3.0%	6.85	13.02	13.71	6.34	5.46	11.3	0.0190
ZnZr-5.0%	7.50	12.98	15.01	6.94	5.98	11.0	0.0235

$d_{hkl}$ , distancia interplanar obtenida por la Ley de Bragg; 2 Theta, ángulo de difracción; a, b y c son parámetros de red, D es el tamaño de cristal y  $\epsilon$  es el micro-estrés en la red cristalina.

Los cálculos corroboraron que la adición de zirconio ocasiona en los materiales la formación de cristales de menor tamaño. El material que contiene cristales de mayor tamaño fue HZC con un valor promedio de 14.1 nm, mientras que la muestra ZnZr-5.0% presentó los cristales más pequeños con un valor promedio de 11.0 nm. De acuerdo con el trabajo de Hobday y Krause sobre la “Influencia del tamaño de cristal y las propiedades morfológicas de materiales de estructura porosa” se espera que el material con menor tamaño de cristal ZnZr.5.0% presente mayor área superficial BET y mejor actividad fotocatalítica [96].

Además de la atenuación de intensidad y del ensanchamiento de los picos, en la [Figura 24](#) se aprecia un desplazamiento de los picos hacia valores de 2 Theta mayores. Comportamiento que se relaciona con una contracción de la red cristalina y que se corrobora en la [Tabla 8](#). La distancia interplanar  $d_{hkl}$  y los parámetros de red (a,b,c) se determinaron a través de la Ley de Bragg y de la ecuación de espaciado interplanar para un sistema monoclinico (ver Anexo B). La contracción de red que experimentaron los materiales compuestos ZnZr-X% pudo originarse tras un intercambio iónico.

Recuerde que el soporte, hidrocincita, contiene átomos de zinc en una coordinación octaédrica y tetraédrica cuyos radios iónicos tienen valores de 0.6 y 0.9 Å [97], respectivamente.



**Figura 24.** Ampliación de los difractogramas en el pico (200).

entre los átomos que conforman la red cristalina permanece casi intacta.

La inserción parcial de zirconio en la estructura cristalina, seguida de la cristalización de  $ZrO_2$  supone un mayor número de defectos presentes en la red y una interacción electrónica distinta a la original, lo que puede ocasionar una deslocalización de los planos de difracción (h,k,l). Una manera indirecta de cuantificar dichos defectos es mediante la determinación del micro-estrés en la red cristalina.

La [Tabla 8](#) reúne los valores de micro-estrés ( $\epsilon$ ), los cuales se determinaron a partir del método Williamson-Hall [99]. Como se observa, el material HZC exhibió un valor de 0.0057, siendo éste el más pequeño y por lo tanto la muestra con una menor cantidad de defectos estructurales. Por otro lado, la muestra ZnZr-5.0% presentó el valor más grande (0.0235), lo que significa que la presencia de defectos estructurales y el grado de deslocalización de los planos (h,k,l) aumentan en función del porcentaje de zirconio añadido.

La discusión sobre la presencia de defectos en la literatura es ambigua, algunos trabajos han demostrado que éstos tienen la capacidad de alterar los mecanismos de reacción, mejoran la actividad, promueven la absorción de  $O_2$  y  $H_2O$ , optimizan la absorción de luz y actúan como sitios trampa que evitan la recombinación de cargas [100]. Aún cuando los defectos brindan ciertas ventajas, ello no asegura que el material ZnZr-5.0% sea el más activo, un exceso de defectos puede disminuir el tamaño de cristal [101] e incrementar la recombinación de cargas [102]. Lo que finalmente resultaría en una disminución de la actividad fotocatalítica.

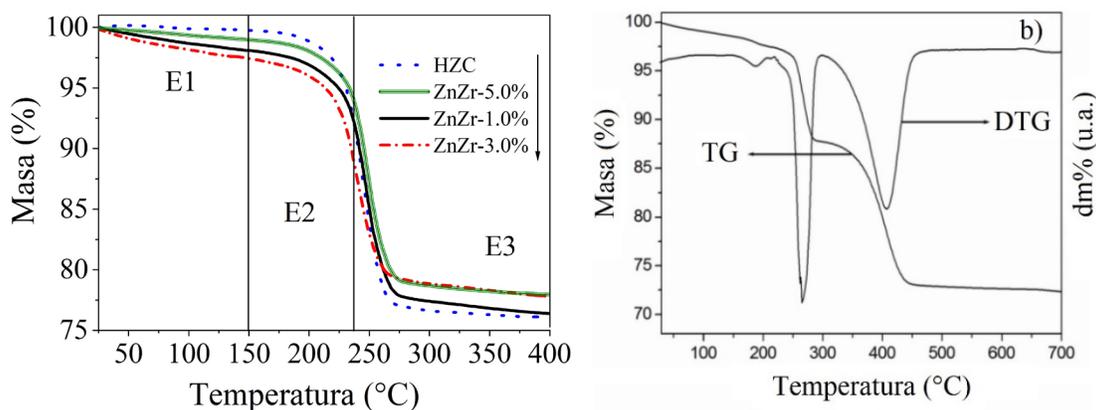
Probablemente, en algunos sitios, el ion zinc en coordinación octaédrica pudo ser reemplazado por un ion zirconio, dando paso a la cristalización de  $ZrO_2$  en su forma monoclinica, en este compuesto el zirconio tiene un número de coordinación igual a siete y un radio iónico de 0.78 Å [97], [98]. Estos valores explican la causa por la que la red cristalina de los materiales ZnZr-X% presenta menores dimensiones que la de HZC.

Para la muestra ZnZr-5.0% se observaron valores de (a,b,c) muy similares a los de HZC. Esto podría obedecer a una baja o nula probabilidad de cristalización del  $ZrO_2$ . El intercambio iónico seguramente tiene lugar, pero no se favorece la cristalización de  $ZrO_2$ , por lo que la interacción

### 3.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

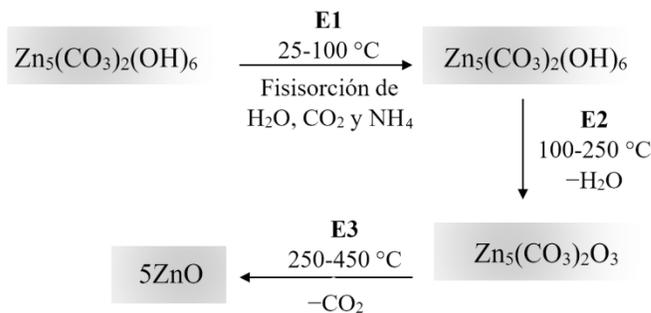
En la [Figura 25](#) se presentan las curvas del análisis termogravimétrico. Los resultados de la [Figura 25 a\)](#) mostraron una pérdida de masa en el intervalo que va de los 25 hasta los 450 °C. La pérdida parece haber sido constante y en un solo paso. No obstante, Sinhamahapatra y Giri [103] reportan que la hidrocincita se descompone hacia ZnO en tres etapas, [Figura 25 b\)](#): la primera va de 25-250 °C y la masa que se pierde proviene principalmente de especies fisisorbidas como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>; la segunda va de los 250 a los 325 °C y se pierde el grupo OH que forma parte de la red cristalina; finalmente, la tercera etapa va de los 325 a 450 °C y en ella se pierde la especie CO<sub>3</sub> [103].

Las curvas obtenidas en la [Figura 25 a\)](#) se asemejan más a los resultados obtenidos por Chen [104] y Lin [105], quienes atribuyen este comportamiento a una diferencia en el tamaño de cristal y en el grosor de las láminas que conforman la hidrocincita; un grosor nanométrico de las láminas podría originar la descomposición de hidrocincita a temperaturas más bajas [105].



**Figura 25.** a) Curvas del análisis termogravimétrico (TG) para las muestras sintetizadas y b) etapas reportadas por Sinhamahapatra y Giri [103].

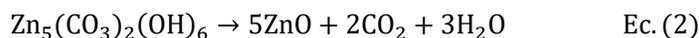
El diagrama de la [Figura 26](#) presenta los intervalos de temperatura aplicables al presente caso de estudio, para el cual se respetaron las etapas planteadas por Sinhamahapatra y Giri.



**Figura 26.** Etapas de descomposición de la hidrocincita hacia ZnO.

Si bien las etapas no se observan en las curvas de TG, una manera de comprobar que los intervalos de temperatura asignados son correctos es mediante el cálculo de masas de las especies en cada etapa. Los valores determinados se detallan en la [Tabla 9](#), los cálculos se realizaron tomando una base de 100 g.

Reacción de descomposición de la hidrocincita hacia ZnO [104].



Molécula	Moles	Fracción mol
H <sub>2</sub> O	3	0.30
CO <sub>2</sub>	2	0.20
ZnO	5	0.50
Total	10	

Tal como lo señala el diagrama de la [Figura 26](#) y la Ec. (2), durante el análisis termogravimétrico los grupos hidroxilos y carbonatos se desprenden de la muestra en forma de agua y dióxido de carbono.

Esto quiere decir que el valor de las masas de especies fisisorbidas,  $m_F$ , agua,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , y dióxido de carbono,  $m_{\text{CO}_2}$ , pueden determinarse directamente de las etapas 1, 2 y 3 de la [Figura 25 a](#)). Al finalizar el análisis de TG, se asumió que la masa resultante es una mezcla de ZrO<sub>2</sub> y ZnO,  $m_{\text{ZrO}_2/\text{ZnO}}$ .

Considerando que se sintetizaron muestras con porcentajes de 1, 3 y 5 mol% de ion zirconio respecto del ion zinc, se calcularon las masas equivalentes y la fracciones masa que permitieron determinar las masas exactas  $m_{\text{ZnO}}$  y  $m_{\text{ZrO}_2}$  contenidas en la masa resultante del análisis de TG. Para poder comparar los resultados de la [Tabla 9](#) con la Ec. (2), se calculó el número de moles y las fracciones mol de cada especie.

**Tabla 9.** Determinación de la masa y fracción mol de las especies que conforman las muestras ZnZr-X%

Material	Masa (g)					
	$m_F$ E1	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ E2	$m_{\text{CO}_2}$ E3	$m_{\text{ZrO}_2/\text{ZnO}}$ 100-(E1+E2+E3)	$m_{\text{ZnO}}$	$m_{\text{ZrO}_2}$
HZC	0.24	8.83	14.41	76.52	76.52	0.00
ZnZr-1.0%	1.88	7.95	12.98	77.19	76.03	1.20
ZnZr-3.0%	2.54	7.38	12.04	78.04	74.53	3.50
ZnZr-5.0%	1.00	8.30	13.55	77.15	70.98	5.70
Material	Moles					
	---	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{CO}_2}$	---	$n_{\text{ZnO}}$	$n_{\text{ZrO}_2}$
HZC	---	0.49	0.33	---	0.94	0.00
ZnZr-1.0%	---	0.44	0.29	---	0.93	0.01
ZnZr-3.0%	---	0.41	0.27	---	0.92	0.03
ZnZr-5.0%	---	0.46	0.31	---	0.87	0.05
Material	Fracciones mol					
	---	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	$X_{\text{CO}_2}$	---	$X_{\text{ZnO}}$	$X_{\text{ZrO}_2}$
HZC	---	0.28	0.19	---	0.53	0.00
ZnZr-1.0%	---	0.26	0.18	---	0.56	0.01
ZnZr-3.0%	---	0.25	0.17	---	0.56	0.02
ZnZr-5.0%	---	0.27	0.18	---	0.52	0.03

Siendo  $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ ; dónde:  $n_i$  es el número de moles de la molécula  $i$ ,  $m_i$  es la masa de la molécula  $i$  en gramos y  $M_i$  es la masa molar de la molécula  $i$  en mol/g. La fracción mol se calculó como:  $X_i = \frac{n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{ZnO}} + n_{\text{ZrO}_2}}$

Como se observa, los valores de la [Tabla 9](#) corresponden bien con el valor teórico de la [Ec. \(2\)](#). Los resultados demuestran que la adición de zirconio en las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% favorece

la formación de enlaces Zn-O presentando ambas muestras una fracción mol de 0.56, valor que es superior al que presentan las muestras ZnZr-5.0% (0.52) y HZC (0.53); así mismo para las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% se observó una menor formación de grupos hidroxilo y carbonatos.

Probablemente, en las muestras ZnZr-1.0 y ZnZr-3.0% sí exista el intercambio iónico entre zinc y zirconio, pero es en zonas puntuales y en menor medida que en la muestra ZnZr-5.0%. El zirconio también podría confinarse entre los poros de la hidrocincita. Pero por los resultados de XRD, puede asumirse que, en estas muestras una vez que se ha situado el ion zirconio en algún punto de la red de hidrocincita, el paso siguiente será la cristalización de  $ZrO_2$  en su forma monoclinica. Muy probablemente la cristalización tenga un arreglo atómico de corto alcance, es decir que ocupe un espacio muy pequeño en la red del soporte. Este hecho logra modificar la interacción entre los grupos hidroxilos y carbonatos ocasionando que algunas especies unidas a la red a través de interacciones débiles, como los OH anclados a través de puentes de hidrógeno [106], sedan su espacio para la formación de enlaces O-Zr-O y Zn-O. Esto explica porque en las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% existe una mayor presencia de Zn-O y se elimina un menor porcentaje de  $H_2O$  y  $CO_2$ .

En el caso de la muestra ZnZr-5.0%, ya que no es posible rastrear la cristalización de  $ZrO_2$ , se asume que éste último se podría estar depositando en los poros de la hidrocincita en forma de un material amorfo. Por los resultados mostrados en la [Tabla 8](#), no se descarta el intercambio iónico entre Zn y Zr en la red de la hidrocincita ya que se observa una contracción de la red. Sin embargo, en este caso no se promueve la cristalización de  $ZrO_2$ , solo se favorece la presencia del átomo de Zr en distintos puntos de la red de hidrocincita.

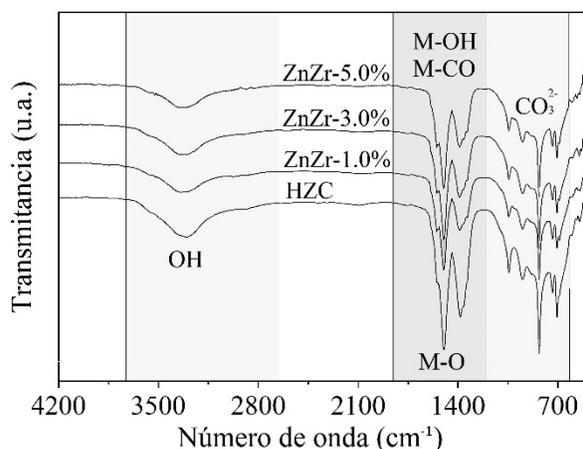
Sí se observa con atención la [Tabla 8](#). Los parámetros de red que exhiben las muestras ZnZr-5.0% y HZC presentan mayor similitud en comparación al resto, por lo que se esperaba una menor distorsión de la red cristalina del material ZnZr-5.0%. No obstante, es la que presentó el mayor valor de microestrés. Lo que pudiera indicar que en esta muestra se favorece la deposición del  $ZrO_2$  en poros, ello prácticamente no alteraría el arreglo atómico de la red cristalina pero sí modificaría la interacción entre átomos. Los resultados de TG concuerdan con esta hipótesis, los porcentajes de  $H_2O$ ,  $CO_2$  y ZnO de la muestra ZnZr-5.0% son casi iguales a los de HZC, lo que indica que la red cristalina en ZnZr-5.0% se mantuvo sin alteraciones significativas.

Por otro lado, la [Figura 25 a\)](#) en 25-150 °C y la [Tabla 9](#) en  $m_F$  muestran que la adición de zirconio favorece la presencia de especies fisisorbidas, especialmente en las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0%. Este comportamiento podría ser originado por un mayor contenido de defectos estructurales en la superficie de los materiales. De acuerdo con Cararro y Savio la presencia de defectos en la superficie favorece la adsorción de gases [107], en este caso los que se encuentran presentes en la atmósfera. De ser correcta la hipótesis, la muestra que presentó el mayor porcentaje de defectos en la superficie fue ZnZr-3.0% seguida de la muestra ZnZr-1.0%, mientras que ZnZr-5.0% y HZC presentaron un menor porcentaje de defectos.

### 3.1.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Los espectros de infrarrojo de cada material se muestran en la [Figura 27](#). Los materiales exhibieron un pico de gran amplitud entre los 3900-2600  $cm^{-1}$ , vibración que se asocia a la presencia de grupos hidroxilos [108].

Entre los 1700-1200  $\text{cm}^{-1}$  se revelaron vibraciones características de especies como OH, CO y O que se enlazan con un elemento metálico. Finalmente, los picos observados entre los 1200-600  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a diferentes modos de vibración del ion carbonato [109].



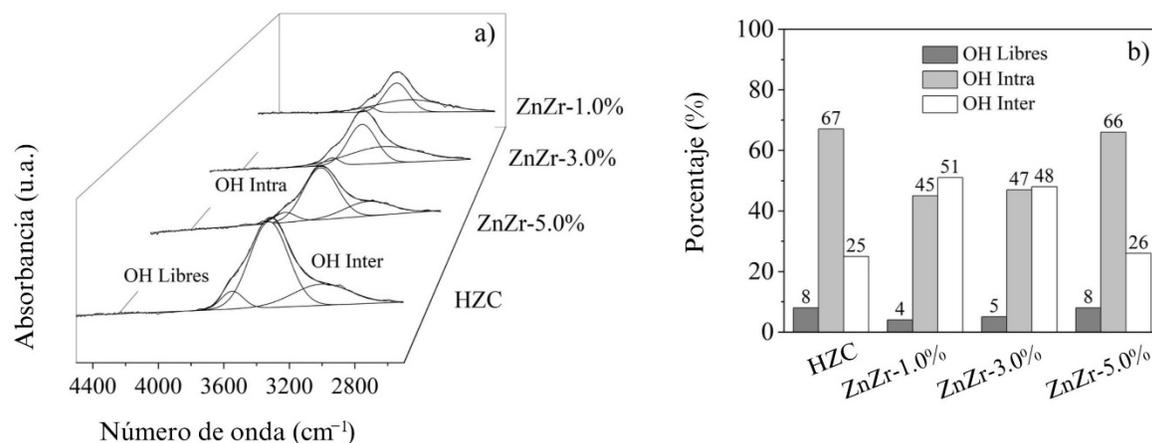
**Figura 27.** Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

A continuación, se muestra un estudio detallado sobre los grupos hallados por espectroscopia FTIR. El análisis de los datos se realizó en modo absorbancia y tomando en cuenta tres intervalos: 3900-2600  $\text{cm}^{-1}$  (grupos hidroxilos), 1700-1200  $\text{cm}^{-1}$  (grupos unidos a un metal) y 1200-600  $\text{cm}^{-1}$  (ion carbonato).

El porcentaje de los grupos fue determinado en cada intervalo a través de la deconvolución Gaussiana de la curva de absorbancia.

La [Figura 28 a\)](#) muestra la deconvolución del intervalo 3900-2600  $\text{cm}^{-1}$ , perteneciente a grupos hidroxilo.

Las muestras exhibieron tres curvas de Gauss en 3550, 3300 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . El pico en 3550  $\text{cm}^{-1}$  representa al grupo de hidroxilos libres, especies que se encuentran unidas al material y localizadas en la interfase aire-fotocatalizador, lo que quiere decir que se encuentran presentes en la superficie del material [110].



**Figura 28.** a) Deconvolución de los espectros FTIR en modo absorbancia en el intervalo 3900-2600  $\text{cm}^{-1}$ . b) Porcentaje de los diferentes grupos hidroxilos, valores determinados desde el cálculo del área bajo la curva.

De acuerdo con la [Figura 28 b\)](#), la adición de zirconio a hidrocincita en las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% origina una menor formación de grupos hidroxilos libres e intralaminares. El grupo hidroxilo libre refiere a las especies OH presentes en la superficie del material, mientras que el

grupo hidroxilo interlamilar representa a las especies OH posicionadas “entre” el espacio laminar, por su parte, el grupo intralaminar comprende a las especies que conforman las láminas.

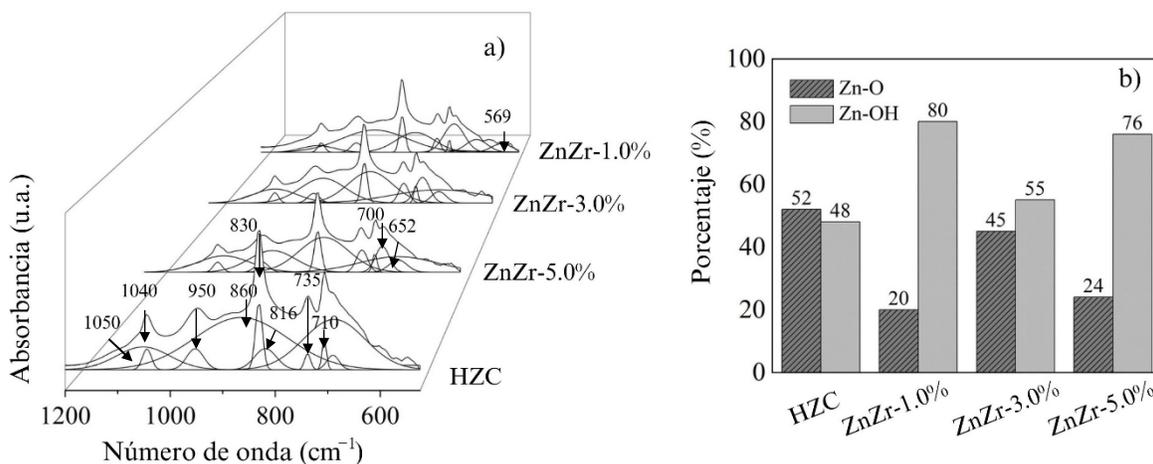
La [Figura 28 b\)](#) muestra que la adición de zirconio en hidrocincita originó un menor porcentaje del grupo hidroxilo intralaminar, pasando de 66% en la muestra HZC a 45% en ZnZr-1.0% y 47% en ZnZr-3.0%. Simultáneamente, se observó un incremento del grupo hidroxilo interlamilar pasando de 25% en HZC a 51% en ZnZr-1.0% y 48% en ZnZr-3.0%.

La presencia del grupo hidroxilo es resultado del agua contenida en las muestras. Por lo que la disminución observada deriva de un menor porcentaje de agua, esto fue corroborado mediante el análisis TG, el cual indica que los materiales ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% contienen una menor fracción mol de agua (ver [Tabla 9](#)). Una menor formación de hidroxilos libres e intralaminares se traduce en vacancias, lo cual indica que los materiales presentan un mayor porcentaje de defectos en su red.

El resultado concuerda con lo reportado por el trabajo de Song y Meng quienes destacan la importancia de la coexistencia de grupos hidroxilo y vacancias atribuyendo a estas últimas la relajación necesaria de la red cristalina para la formación adyacente de otros grupos hidroxilo [111]. Así mismo reportan que una reducción de la humedad favorece la presencia de vacancias y una mayor formación de grupos hidroxilo adyacentes (interlaminares).

Los porcentajes hallados apoyan la hipótesis planteada durante el análisis TG. La cristalización de  $ZrO_2$  monoclinico tiene lugar en las láminas de hidrocincita de los materiales ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0%, lo que origina que cierto porcentaje del grupo OH intralaminar se desplace al espacio que le correspondía, de esta manera se generaron muestras con menor contenido de humedad.

En el caso de ZnZr-5.0% los porcentajes OH no difieren mucho de los de HZC. Como se planteó antes, es probable que el  $ZrO_2$  esté presente entre los poros de la hidrocincita en forma amorfa. Por lo que la red cristalina del soporte permanece sin cambios y muy similar a la de la muestra pura HZC.

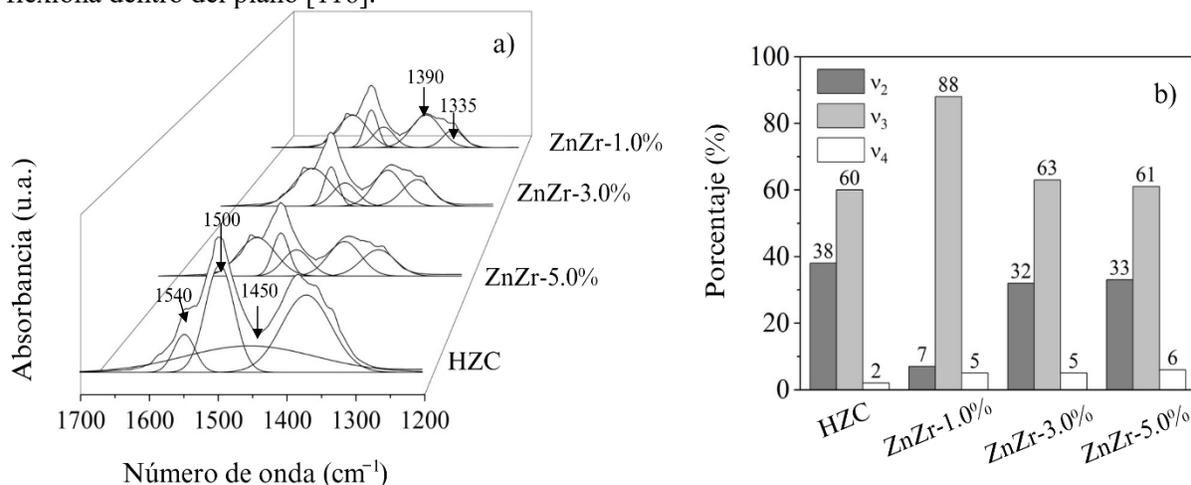


**Figura 29.** a) Deconvolución de los espectros FTIR en modo absorbancia en el intervalo  $1200-600\text{ cm}^{-1}$ . b) Porcentaje de las especies Zn-O y Zn-OH, valores determinados desde el cálculo del área bajo la curva.

La [Figura 29 a\)](#) muestra la deconvolución del intervalo  $1200-600\text{ cm}^{-1}$  en el cual se observaron vibraciones características de los enlaces Zn-OH, Zn-O y  $\text{CO}_3$ . Los picos observados fueron agrupados en intervalos a los que se asignó una vibración característica. De esta manera, se tienen en  $569-694\text{ cm}^{-1}$  vibraciones características del enlace Zn-O [112, 113], en  $700-740\text{ cm}^{-1}$  y  $815-865\text{ cm}^{-1}$  vibraciones características del ion  $\text{CO}_3$  en los modos  $\nu_4$  y  $\nu_2$  [21]. Finalmente, los picos observados en el intervalo  $950-1050\text{ cm}^{-1}$  representan vibraciones características del enlace Zn-OH [114].

Por otro lado, la [Figura 29 b\)](#) muestra el porcentaje relativo de la especie Zn-OH respecto de Zn-O, ésta evidenció que la adición de zirconio origina materiales con un menor contenido de enlaces Zn-O, especialmente en las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-5.0%; mientras que el porcentaje de la especie Zn-OH incrementó, hecho que deriva de una mayor presencia de zirconio en o entre las láminas de hidrocincita.

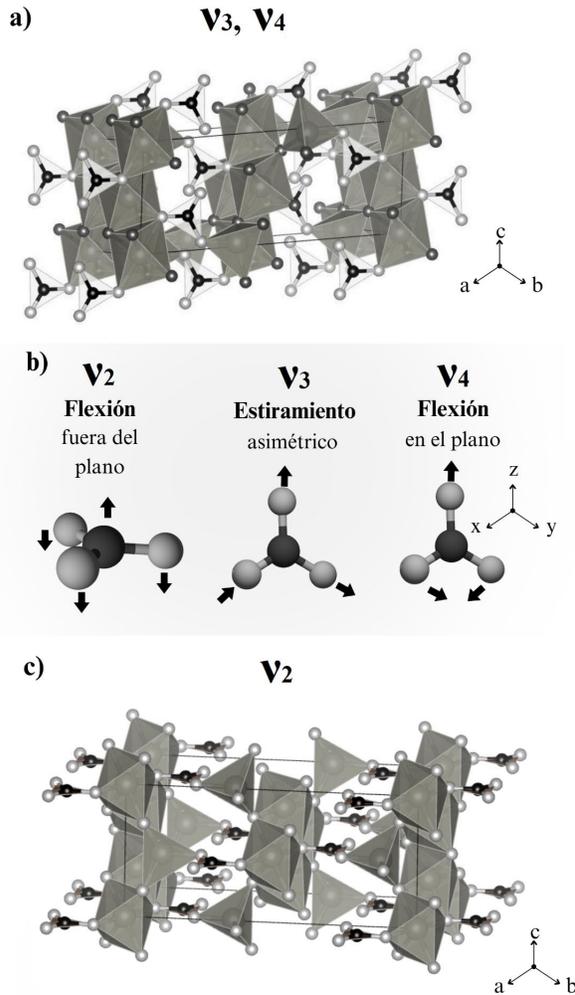
La deconvolución del intervalo  $1700-1200\text{ cm}^{-1}$  se presenta en la [Figura 30 a\)](#), los picos representan vibraciones características del grupo  $\text{CO}_3$  en el modo  $\nu_3$ . La [Figura 30 b\)](#) reúne los porcentajes de los diferentes modos vibracionales del grupo  $\text{CO}_3$ . La adición de zirconio favoreció la formación de carbonatos en los modos  $\nu_2$  y  $\nu_3$ , cuales corresponden a vibraciones de flexión fuera del plano y de tensión asimétrica, respectivamente [115]; así mismo, las muestras exhibieron un menor porcentaje del modo  $\nu_4$ , lo que indica una menor formación del grupo carbonato que se flexiona dentro del plano [116].



**Figura 30.** a) Deconvolución de los espectros FTIR en modo absorbancia en el intervalo  $1700-1200\text{ cm}^{-1}$ . b) Porcentaje de los diferentes modos vibracionales del ion carbonato, valores determinados desde el cálculo del área bajo la curva.

De acuerdo con la [Figura 31 a\)](#), en un arreglo tridimensional es común que las láminas de hidrocincita cristalizan una tras otra en dirección al eje x. Las direcciones (a, b,c) corresponden a los ejes (x,y,z) y representan el espesor de la lámina, la longitud y la altura, respectivamente. Los carbonatos están posicionados entre las láminas y su función principal es mantenerlas unidas. Respecto a los diferentes modos de vibración del grupo  $\text{CO}_3$ , Xu y Hirsch destacan que en el modo  $\nu_2$  los átomos se mueven a lo largo del eje z; mientras que en los modos  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  y  $\nu_4$  lo hacen paralelo al eje z [117].

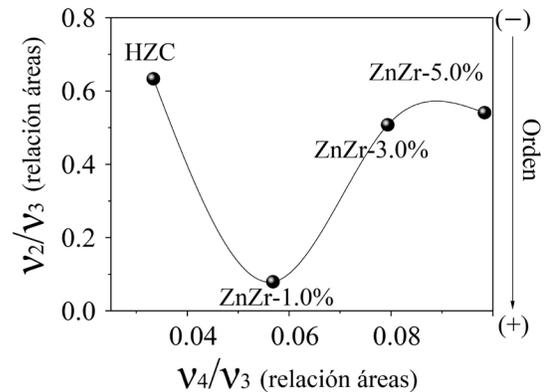
Tomando en cuenta la orientación preferente de cristalización de la hidrocincita y los diferentes modos de vibración del grupo carbonato, ilustrados en la [Figura 31 b](#)), tendría que haber un mayor porcentaje de los modos  $v_3$  y  $v_4$ , fenómeno que sí sucede. No obstante, la presencia del modo  $v_2$  en un porcentaje representativo señala la cristalización de las láminas en una dirección distinta al eje x; hecho que supone la obtención de materiales policristalinos.



**Figura 31.** a) Cristalización de láminas de hidrocincita en dirección al eje x, b) modos normales de vibración del grupo  $CO_3$  y c) Cristalización de las láminas de hidrocincita en

porcentajes de los modos  $v_1$ ,  $v_2$  y  $v_3$ . No obstante, las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% presentaron mayores porcentajes del modo  $v_3$ ; ello quiere decir que son materiales policristalinos con un mayor porcentaje de láminas que cristalizan a lo largo del eje x.

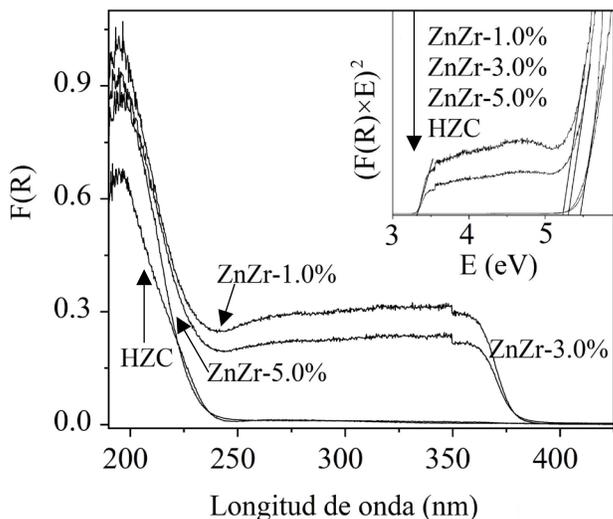
La relación entre los modos vibracionales del grupo carbonato y las propiedades cristalinas del material han sido estudiadas por Poduska y Regev [118]. Los autores relacionaron la proporción de las especies  $v_2$ ,  $v_3$  y  $v_4$  con el ordenamiento en la red y la homogeneidad del cristal obtenido. Destacan que el ensanchamiento de los picos y la reducción de absorbancia son el resultado de materiales más desordenados



**Figura 32.** Relación de los modos vibracionales con el ordenamiento de átomos en el material.

Siguiendo el método de Poduska y Regev se trazó la [Figura 32](#) con la que fue posible determinar que los átomos en ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% tienen un mejor ordenamiento que en HZC y en ZnZr-5.0%. Este fenómeno puede explicarse a través de la [Figura 30](#). Las muestras ZnZr-X% mostraron diferentes

### 3.1.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS UV-VIS)



**Figura 33.** Espectros DRS UV-Vis y gráfico de Tauc.

La [Figura 33](#) presenta los datos experimentales obtenidos por DRS UV-Vis. Las muestras sintetizadas exhibieron un borde principal de absorción entre los 210-250 nm que corresponde al soporte de hidrocincita [24]. Las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% presentaron un borde adicional entre los 320-360 nm, el cual fue atribuido al  $ZrO_2$  monoclinico [119]. La presencia de los bordes señala la existencia de transiciones de transferencia de carga del tipo ligando-metal, las cuales van desde el orbital 2p hacia los orbitales 3d de los iones  $Zn^{2+}$  y  $Zr^{4+}$  [120].

La hidrocincita es un semiconductor de banda directa por lo que para la ecuación de Tauc,  $p = \frac{1}{2}$ , valor empleado en transiciones dipolo permitidas (Ver Anexo B). La [Figura 33](#) también muestra el gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida,  $E_g$ . Las muestras HZC y ZnZr-5.0% presentaron energías de banda prohibida de 5.5 eV; mientras que, ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% mostraron una energía de  $\sim 5.2$  eV para el borde de hidrocincita y una energía de  $\sim 3.4$  eV para el  $ZrO_2$  monoclinico, valor que corresponde bien con lo reportado en la literatura [121].

Los resultados demuestran que la adición de zirconio no modifica de manera notable la energía de banda prohibida de la hidrocincita. De forma similar a lo que se ha observado en otras técnicas, para ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% se comprobó la presencia de  $ZrO_2$  monoclinico. En el caso de ZnZr-5.0%, es probable que el borde en 320-360 nm no se observe por la naturaleza amorfa del  $ZrO_2$ . En adición, se ha reportado que el  $ZrO_2$  puede exhibir energías de banda prohibida cercanas a los 5 eV, razón por la que es posible que las bandas de hidrocincita y de óxido de zirconio amorfo se empalmen. Esto explicaría porqué los valores de la función  $F(R)$  exhibidos en ZnZr-5.0% son superiores a los alcanzados por HZC.

### 3.1.5 FISORCIÓN DE $N_2$

Las isothermas de adsorción-desorción, que se obtuvieron a través del estudio de fisiorción de nitrógeno, se presentan en la [Figura 34 a](#). La muestra ZnZr-3.0% demostró tener las mejores propiedades adsorbentes en cuanto a la serie de materiales sintetizados, alcanzando un volumen de  $\sim 520$   $cm^3/g$  en condiciones de temperatura y presión estándar, STP por sus siglas en inglés; mientras que la muestra ZnZr-1.0% exhibió la menor capacidad de adsorción con un volumen de  $\sim 284$   $cm^3/g$ .

De acuerdo con la clasificación de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno aceptada por la IUPAC ([Figura 34 b](#)), [122]); las muestras presentaron isothermas del tipo IV a), resultado característico de adsorbentes mesoporosos.

Las isothermas tipo IV a) exhiben ciclo de histéresis en adsorbentes con diámetros de poro  $\geq 4$  nm; a bajas presiones relativas ( $P/P_0$ ) pueden o no presentar la formación del Punto B ([Figura 34 b](#)), también conocida como “rodilla”. En la [Figura 34 c](#)) se observa que los materiales sintetizados no exhibieron tal rodilla. Thommes et al., señalan que, de formarse la rodilla, la sección posterior tendrá una tendencia casi lineal y representa el llenado de la monocapa. Una curvatura difícil de distinguir (caso de la [Figura 34 c](#)) indica que el llenado de la monocapa se empalma con el inicio de la adsorción multicapa, por lo que a simple vista parece que el volumen adsorbido en la multicapa aumenta sin límite para valores de  $P/P_0 \rightarrow 1$  [122].

La [Figura 34 c](#)) permite observar los diferentes ciclos de histéresis que mostraron los materiales. Con fines comparativos, la [Figura 34 d](#)) resume los tipos de ciclos de histéresis que puede presentar un adsorbente [123]. Como se observa, HZC, ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% presentaron isothermas con ciclos de histéresis tipo H3. El ciclo de histéresis H3 exhibe un punto de saturación en  $P/P_0 \approx 1$ , es estrecho y el volumen adsorbido parece incrementar indefinidamente cuando  $P/P_0 \approx 1$ ; es representativo de adsorbentes laminares que presentan mesoporos de gran tamaño y en forma de cuña [122, 123].

En contraste, el material ZnZr-5.0% presentó ciclo de histéresis H5. Este ciclo no es común y se presenta en materiales que poseen mesoporos abiertos y parcialmente cerrados [124]. En ZnZr-5.0% los mesoporos abiertos están formados por la superposición de láminas de hidrocincita, de tal manera que el espacio intersticial presenta forma de cuña; mientras que los mesoporos parcialmente cerrados conciernen a poros con forma de tintero y cuello de botella. La presencia de poros cuello de botella se atribuye a la formación de  $ZrO_2$  amorfo cuyo ciclo de histéresis es H2 [125].

El área superficial,  $S_{BET}$ , en los materiales se determinó a través del método Brunauer-Emmett-Teller, los resultados pueden observarse en la [Tabla 10](#). El material con menor área disponible para las reacciones de fotocatalisis resultó ser HZC con  $48 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ . Como puede observarse, la adición de zirconio a hidrocincita originó materiales que disponen de mayor área superficial; de tal forma que la muestra con mayor contenido de zirconio, ZnZr-5.0%, exhibió el área más grande con  $120 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$ . El resultado corresponde bien con el análisis de XRD, refiriendo a que entre menor sea el tamaño de cristal mayor será el área superficial.

Por otro lado, se observó que la adición de zirconio permite la obtención de materiales constituidos por poros de mayor volumen. Los poros de menor volumen se encontraron en HZC,  $V_{\text{poro}} = 0.20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ; mientras que los de mayor tamaño se hallaron en la muestra ZnZr-3.0%,  $V_{\text{poro}} = 0.70 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

El incremento que evidenciaron los materiales ZnZr-X%, en cuanto al volumen de poro, nos sugiere que una parte del zirconio se depositó entre las láminas de hidrocincita. No obstante, como puede observarse en la [Tabla 10](#), el volumen de poro no depende directamente del contenido de zirconio. De acuerdo a los resultados de XRD y técnicas ya discutidas la dependencia del volumen de poro corresponde mejor a la naturaleza de  $ZrO_2$ .

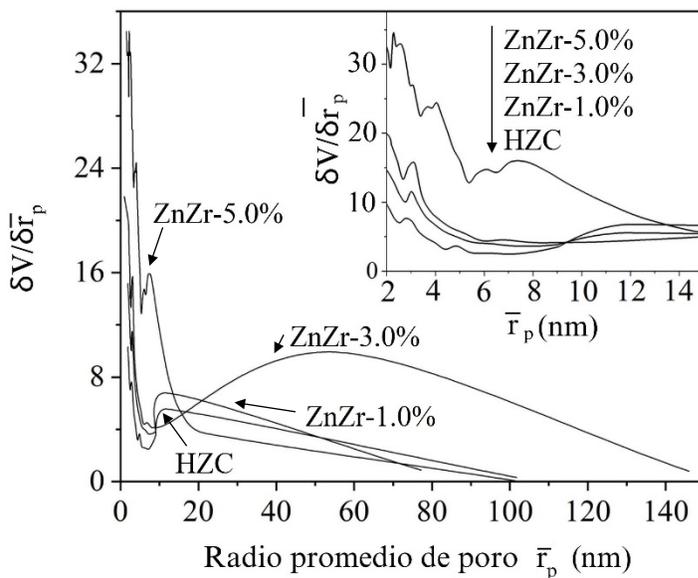
**Tabla 10.** Propiedades texturales, ópticas y cristalinas de las muestras sintetizadas.

Material	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{poro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$r_1$ (nm)	$r_2$ (nm)	$r_3$ (nm)	$\bar{r}_p$ (nm)	$E_{g-HZC}$ (eV)	$E_{g-ZrO_2}$ (eV)	D (nm)
HZC	48.0	0.20	11.0	5.0	3.0	6.3	5.5	---	14.0
ZnZr-1.0%	56.0	0.40	11.0	---	3.0	7.0	5.2	3.4	11.7
ZnZr-3.0%	68.0	0.70	50.0	---	3.0	26.5	5.2	3.4	11.3
ZnZr-5.0%	120.0	0.50	7.50	4.0	2.5	4.6	5.5	---	11.1

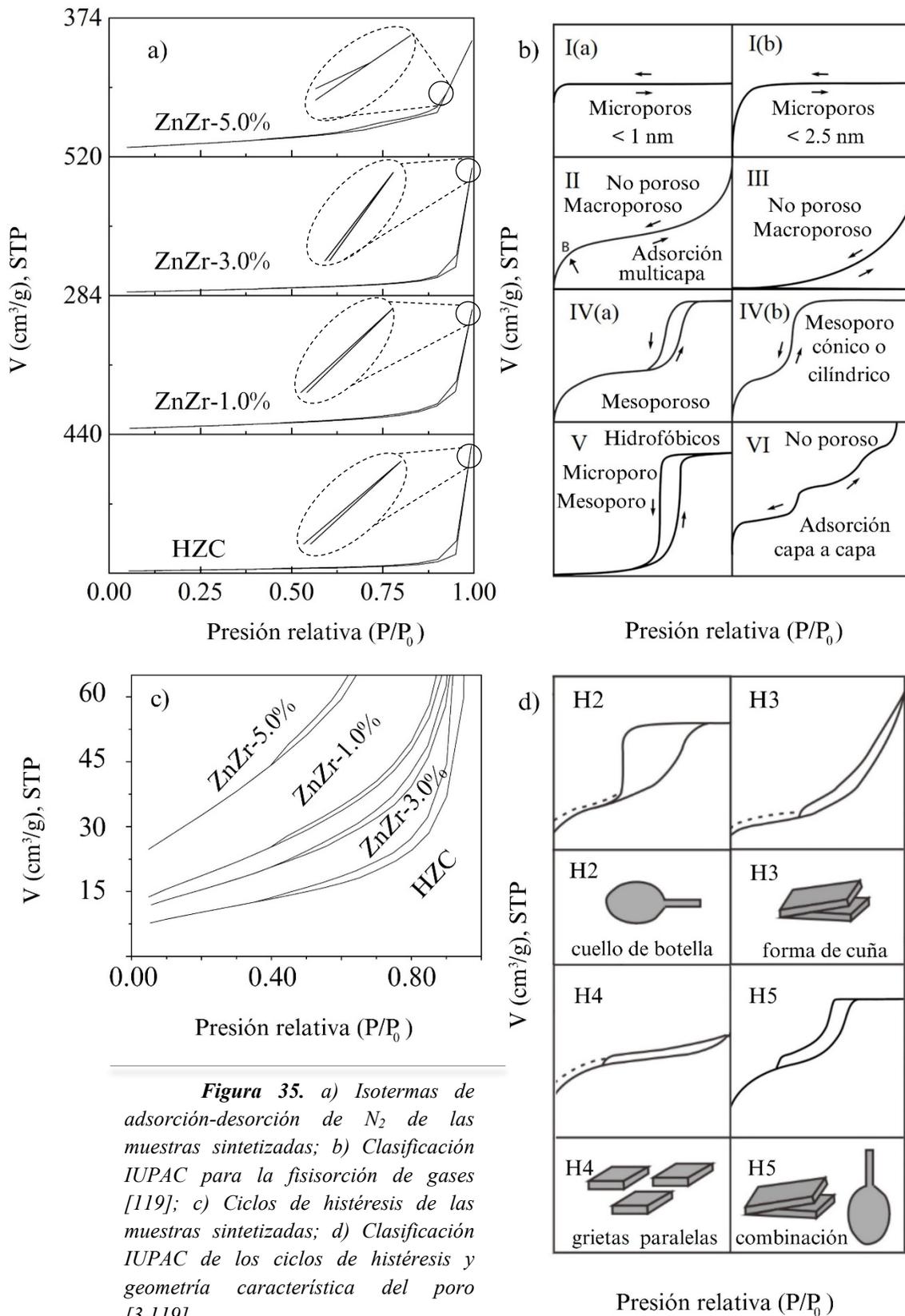
Donde:  $S_{BET}$  es el área superficial específica;  $V_{poro}$  es el volumen promedio del poro;  $r_n$  son los radios característicos evidenciados en las muestras;  $\bar{r}_p$  es el radio promedio del poro;  $E_{g-HZC}$  es la energía de banda prohibida del soporte (hidrocincita);  $E_{g-ZrO_2}$  es la energía de banda prohibida del óxido de zirconio monoclinico y D es el tamaño de cristalito en nm.

El  $ZrO_2$  monoclinico cristaliza en las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% y lo hace formando parte de la red de hidrocincita por lo que los espacios interlaminares quedan “libres” para contener un mayor volumen de nitrógeno. Sin embargo, este incremento es una combinación de diferentes factores, entre los que también destaca un menor porcentaje de los grupos OH y  $CO_3$  en las muestras que contienen zirconio.

A través del análisis TG se demostró que la muestra ZnZr-3.0% presentó menores porcentajes de agua y dióxido de carbono (Tabla 9). La ausencia de estas especies interlaminares podría explicar por qué ZnZr-3.0% es la muestra con mayor volumen de poro.



**Figura 34.** Distribución BJH de tamaño de poro



**Figura 35.** a) Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras sintetizadas; b) Clasificación IUPAC para la fisisorción de gases [119]; c) Ciclos de histéresis de las muestras sintetizadas; d) Clasificación IUPAC de los ciclos de histéresis y geometría característica del poro [3.119].

A través del método de Barret-Joyner- Halenda (BJH) se determinó el radio de poro,  $\bar{r}_p$ ; las curvas obtenidas se muestran en la [Figura 35](#). Como se observa, los materiales presentaron dos y tres tamaños representativos de poro. El soporte HZC mostró tres radios de poro en 11, 5 y 3 nm, mientras que las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% solo exhibieron dos radios en (11 y 3 nm) y (50 y 3 nm), respectivamente. Finalmente, en ZnZr-5.0% se observaron nuevamente tres radios en (7.5, 4.5 y 2.5 nm). Los resultados corresponden bien a lo reportado por Turianicová y Kanuchová quienes aseguran la coexistencia de diversos tamaños de poro en la hidrocincita siendo de 5 nm los más pequeños y de 50 nm los de tamaño medio, incluso reportan la presencia de macroporos [126].

La [Figura 36](#) ilustra los posibles arreglos atómicos de los materiales sintetizados; los modelos se construyeron tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- (i) HZC es la muestra de referencia y exhibió una distancia interlaminar  $d_{hkl}$  de 7.88 Å, radio promedio de poro  $\bar{r}_p$  de 6.3 nm y volumen de poro  $V_{poro}$  de  $0.20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .
- (ii) Los valores  $d_{hkl}$  de las muestras ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% disminuyen en función del porcentaje de zirconio.
- (iii) La disminución que se observó en la distancia interlaminar es causada por la deficiencia de grupos carbonatos e hidroxilos; debido a que estas especies son responsables de mantener el arreglo laminar.
- (iv) La adición de zirconio a hidrocincita favorece la formación de enlaces Zr-O y disminuye la formación de los grupos carbonatos e hidroxilos.
- (v) La ausencia de las especies carbonatos e hidroxilo contribuye a la liberación de espacio en la red cristalina.
- (vi) La liberación de espacio en la red cristalina se ve reflejado en un mayor radio promedio de poro y mayor volumen de poro.
- (vii) El análisis TG demostró que la muestra ZnZr-5.0% presenta un porcentaje de carbonatos e hidroxilos similar a HZC, pero un alto porcentaje de  $\text{ZrO}_2$ . Por lo que el empaquetamiento en la red es mayor.
- (viii) Un mayor número de átomos en la red de ZnZr-5.0% originó un menor radio de poro.
- (ix) El volumen de poro relativamente alto para ZnZr-5.0% se explica a través la naturaleza del material, siendo el soporte HZC un material cristalino y  $\text{ZrO}_2$  un material amorfo.

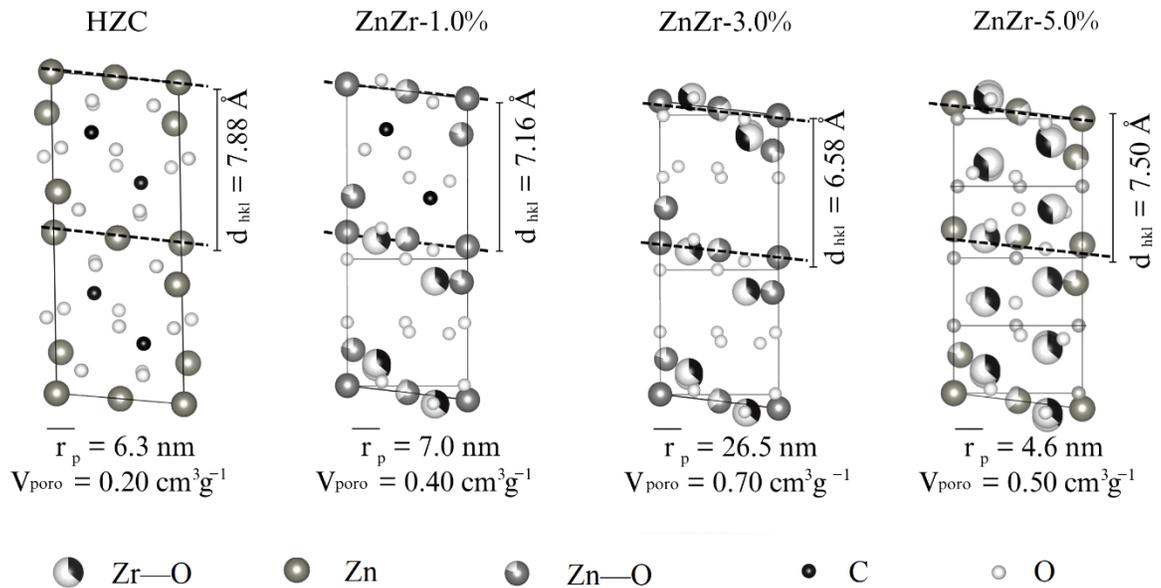


Figura 36. Arreglo atómico y propiedades texturales de los materiales.

Además de los aspectos planteados en la [Figura 36](#); el incremento en el volumen de poro también puede ser consecuencia del ordenamiento atómico. De acuerdo a la [Figura 37](#) con autoría de Hocking y King los materiales pueden clasificarse en cristalinos, cristalinos con vacancias, nanocristalinos y amorfos [127]. En concordancia a lo ilustrado en la [Figura 37](#) y al tamaño promedio de poro alcanzado en ZnZr-3.0% es probable el ordenamiento atómico de  $ZrO_2$  sea del tipo nanocristalino mientras que en ZnZr-5.0% sea amorfo. En el caso particular de ZnZr-1.0% podría tratarse de un ordenamiento cristalino con vacancias ya que el tamaño promedio de poro no difiere significativamente del de HZC.

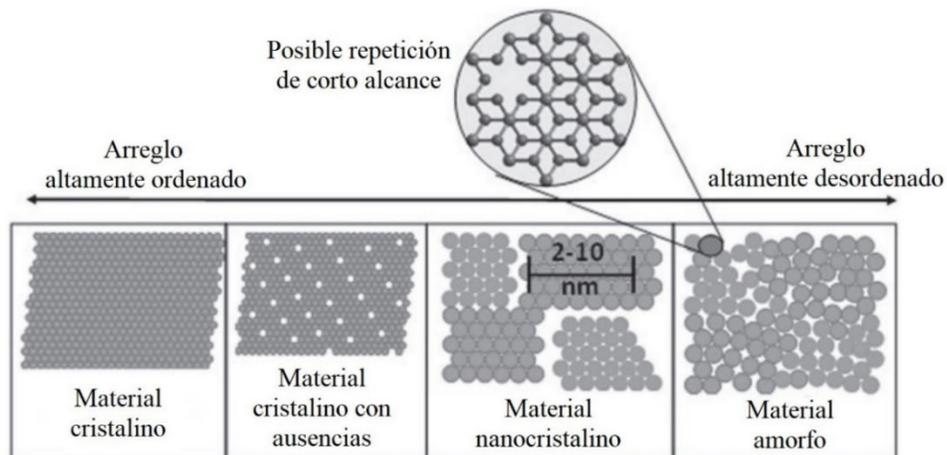
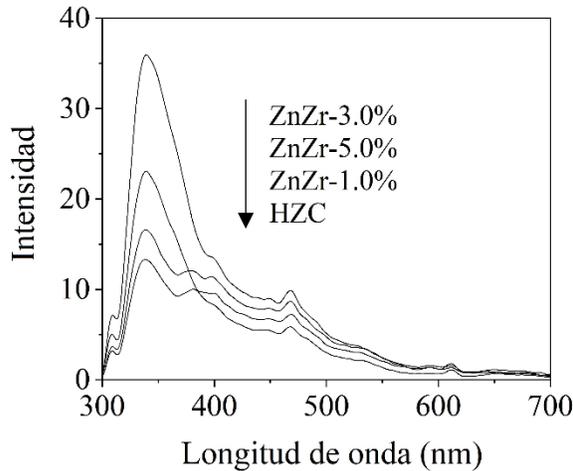


Figura 37. Clasificación de materiales en función del ordenamiento atómico [127].

### 3.1.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA

Los trabajos que buscan relacionar la actividad del material con la intensidad de fotoluminiscencia coinciden en que materiales altamente activos exhiben débil intensidad de fotoluminiscencia; lo que se relaciona con una baja recombinación de los huecos y electrones fotogenerados [128].

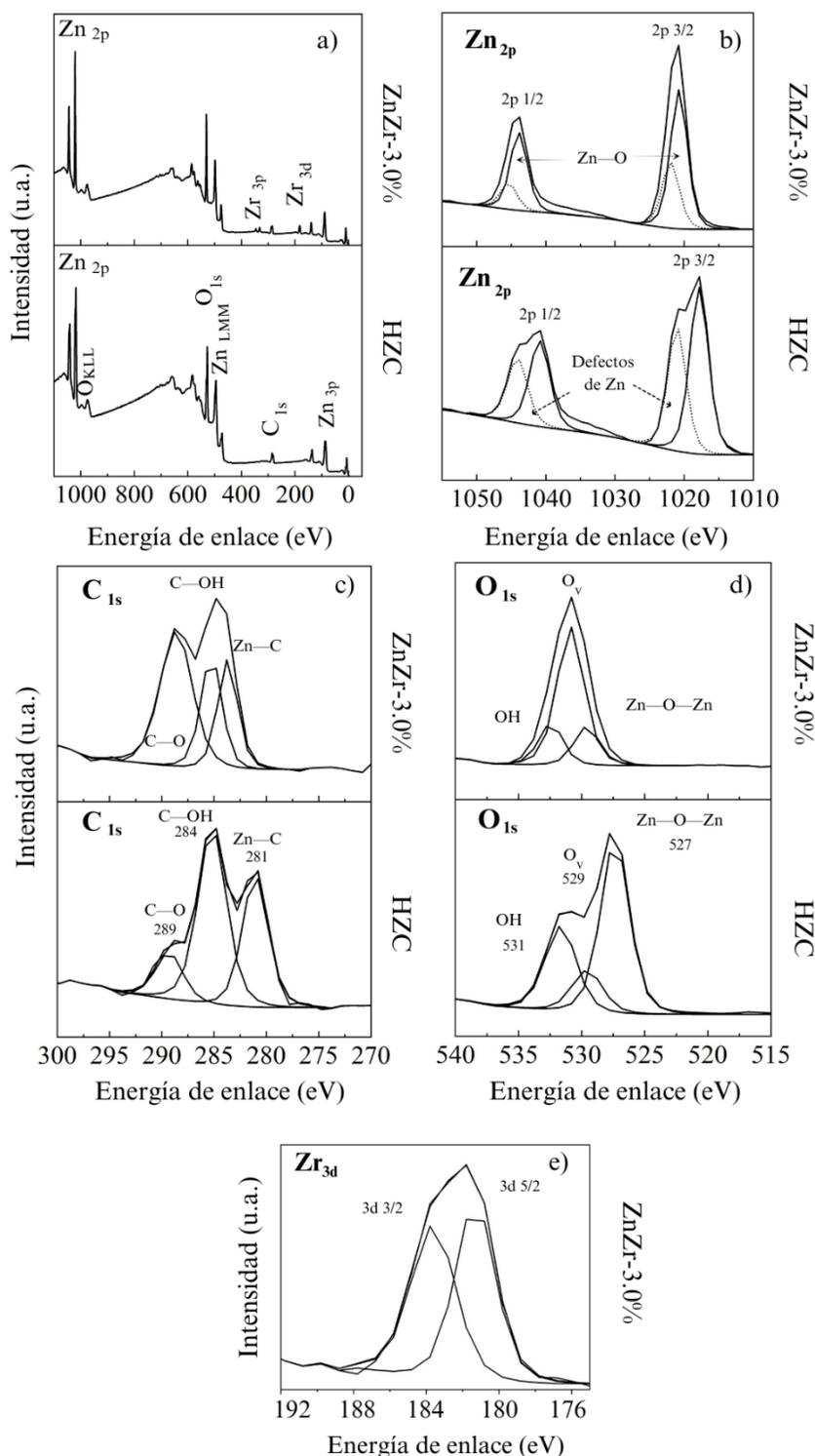


**Figura 38.** Espectroscopia de fotoluminiscencia

Más adelante se presentan las pruebas de producción de hidrógeno, éstas evidenciaron que ZnZr-3.0% es la muestra con mayor actividad y HZC la muestra con menor actividad. La [Figura 38](#) muestra un comportamiento contrario a lo habitualmente reportado. El material con mejor actividad exhibió la más alta intensidad de fotoluminiscencia. Si bien la tendencia no es común, sí existen trabajos que la reportan [129].

Los autores Wojcieszak y Kaczmarek señalan que la tendencia depende del mecanismo de recombinación; éste puede ser de forma radiativa directa o radiativa indirecta. Es directa cuando los electrones excitados (fotogenerados) que se encuentran en la banda de conducción vuelven a la banda de valencia y es indirecta cuando los electrones quedan atrapados en subniveles intermedios de la banda de energía prohibida que son originados por defectos estructurales en la red cristalina [130]. De acuerdo al comportamiento exhibido en la [Figura 38](#), los materiales presentan recombinación del tipo radiativa indirecta; fenómeno que se caracteriza por un comportamiento contrario al habitual. Liqiang y Yichun señalan que el incremento de defectos estructurales y las vacancias de oxígeno presentes en la red pueden resultar en intensidades de fotoluminiscencia altas para materiales con buena fotoactividad [131].

### 3.1.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)



Los resultados de XPS para las muestras ZnZr-3.0% y HZC se discuten a continuación.

La [Figura 39 a\)](#) muestra los barridos generales, hechos en un intervalo de energía de 1000 a 0 eV; estos tienen como propósito único identificar los elementos presentes en los materiales. Como se observa, ambas muestras exhibieron picos en regiones de energía bien delimitadas y que fueron atribuidas a los átomos Zn, O, y C [132]. A diferencia de HZC, la muestra ZnZr-3.0% presentó algunos picos más entre los 300-400 eV y los 100-200 eV; regiones que corresponden bien a la energía de enlace del átomo Zr [133].

La [Figura 39 b\)](#) presenta la región correspondiente al nivel energético Zn 2p. Ambas muestras exhibieron dos energías de enlace a ~1045 eV y ~1020 eV que se atribuyen a los niveles 2p<sub>(1/2)</sub> y 2p<sub>(3/2)</sub>, confirmando así la presencia de Zn<sup>2+</sup> en su forma tetraédrica [134]. Tras la adición de zirconio se observó que los átomos presentaron un ligero incremento de su energía de

**Figura 39.** Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

lo que indica la obtención de materiales con mejor estabilidad química.

Esta hipótesis es respaldada a través de la deconvolución Gaussiana del nivel energético Zn 2p. Como se observa en la [Figura 39 b](#)) cada muestra exhibió dos pares de picos  $2p_{(1/2)}$  y  $2p_{(3/2)}$ . De acuerdo con Wenhao et al. el par de mayor intensidad y menor energía de enlace (línea de deconvolución sólida) es característico de los enlaces Zn-O; mientras que el par de menor intensidad y mayor energía (línea punteada) es atribuido a posibles defectos en la estructura cristalina, específicamente del átomo de zinc [135].

En concordancia a lo planteado por Wenhao et al., la muestra HZC presentó un mayor porcentaje de defectos de zinc en comparación a ZnZr-3.0%; al parecer la adición de zirconio compensa de cierta forma estas “ausencias”, posiblemente mediante la inserción parcial del átomo de zirconio en la estructura cristalina de la hidrocincita.

Como puede observarse en la [Figura 20](#), la existencia del átomo de zinc da lugar a la formación de arreglos tetraédricos y octaédricos los que a su vez conforman en si la estructura cristalina de la hidrocincita. La ausencia de zinc limita la formación de estos arreglos y por tanto la presencia de defectos en el material incrementa, entiéndase por defectos la ausencia de uno o varios átomos o la interrupción de un patrón cristalino infinitesimal. La inserción parcial del zirconio en un sitio que corresponde a zinc ayudaría a que el patrón cristalino no se vea interrumpido por lo que los defectos de zinc se verían compensados, tal como sucede en la muestra ZnZr-3.0%.

En el caso de las curvas que representan al enlace Zn-O, los resultados corresponden bien al análisis TG. En la [Tabla 9](#) se demuestra que ZnZr-3.0% tuvo un mayor porcentaje de la especie ZnO (56%) en comparación a HZC (53%). En las curvas de la [Figura 39 b](#)) del análisis XPS se confirmó que la muestra HZC tiene un porcentaje menor de la especie Zn-O.

Para la identificación de las especies que contienen carbono se presenta la [Figura 39 c](#)) que muestra la deconvolución de la región C 1s para los materiales HZC y ZnZr-3.0%. Ambas muestras exhibieron dos picos en  $\sim 284$  y  $\sim 289$  eV que corresponden a las especies C-OH y C-O, la primera especie siendo el resultado de defectos superficiales y la segunda formando parte del grupo carbonato en el “bulk” del material [24]. En la literatura el pico en 281 eV ha sido atribuido a la interacción entre el átomo de carbono y un metal lo que en nuestro caso pudiese ser Zn-C [136], [137].

La disponibilidad del oxígeno de formar enlaces es representada por la [Figura 39 d](#)), en esta se observaron tres picos en  $\sim 527$ ,  $\sim 529$  y  $\sim 531$  eV; el primero de ellos representa a los enlaces Zn-O-Zn en la red cristalina y los otros dos son característicos de las especies Zn-O y OH con alta presencia de vacancias de oxígeno,  $O_v$  [138, 139]. Las curvas de deconvolución de Gauss nos señalaron que el material HZC presentó mayor disponibilidad para la formación de enlaces Zn-O-Zn. Este fenómeno seguramente es resultado de la adición de zirconio, una inserción parcial del zirconio en la red provocaría que la formación de la especie Zn-O-Zn disminuya, en su lugar podríamos encontrar enlaces tipo Zn-O-Zr o simplemente Zr-O cuya contribución es incluida en el pico  $O_v$  de la muestra ZnZr-3.0%. Para el caso del pico en 531 eV, los resultados corresponden adecuadamente con el análisis TG en donde se encontró que la muestra HZC tiene mayor porcentaje de humedad que la muestra ZnZr-3.0%.

La presencia de zirconio en la muestra ZnZr-3.0% se demostró tras el análisis del nivel energético Zr 3d ([Figura 39 e](#)); la deconvolución Gaussiana exhibió dos picos en  $\sim 181$  y  $\sim 184$  eV los cuales fueron asignados a los niveles  $3d_{(3/2)}$  y  $3d_{(5/2)}$  y que son característicos del  $ZrO_2$  en su fase monoclinica [140].

El resultado obtenido coincide adecuadamente con la información encontrada por DRX en donde algunas señales fueron atribuidas a la presencia de  $ZrO_2$  monoclinico.

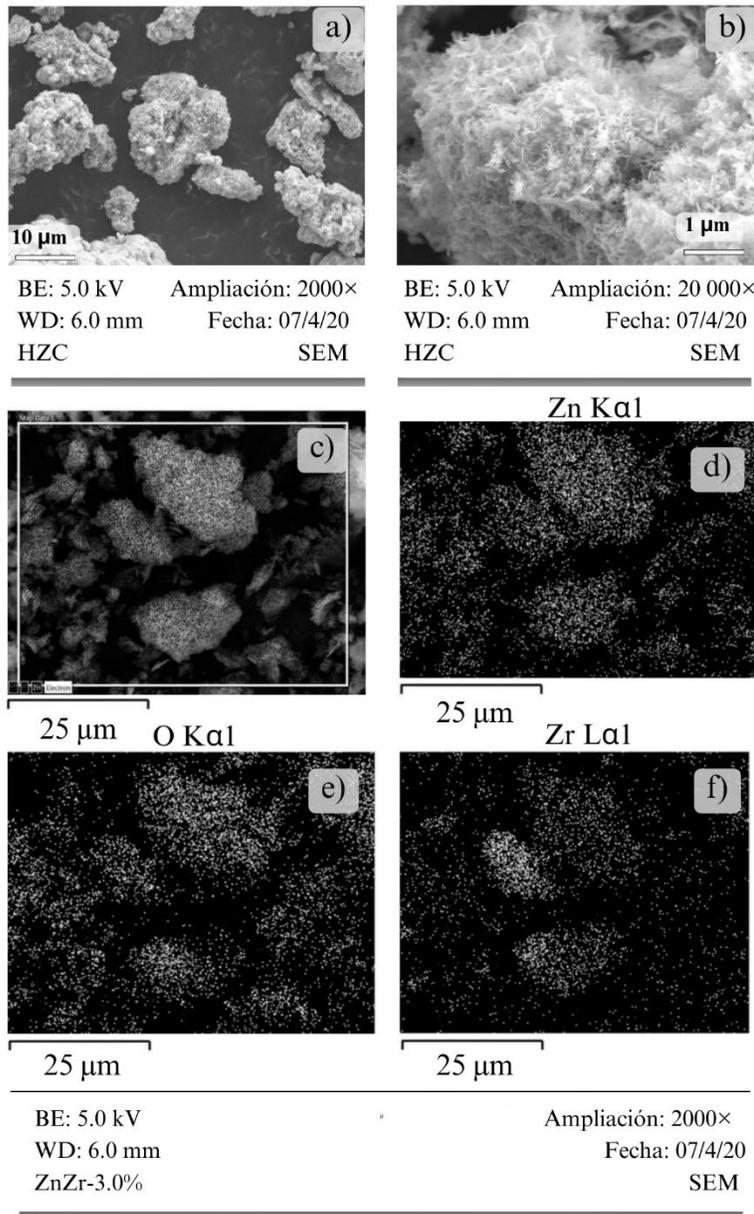
### 3.1.8 MICROSCOPIAS ELECTRÓNICAS DE TRANSMISIÓN Y BARRIDO (TEM) Y (SEM)

A continuación, se discuten los resultados más relevantes de las microscopías SEM y TEM. Las Figuras 40a-40b muestran la morfología que posee el material puro HZC. Las imágenes fueron

obtenidas a través del microscopio JEOL JSM-7600f operado a 5.0 kV y a través de un detector de electrones secundarios. Como puede apreciarse, se observó la obtención de partículas irregulares que asemejan rosetas de maíz y cuyo diámetro efectivo fue de  $12 \pm 3 \mu m$ . La Figura 40 b) muestra una ampliación de la imagen, a  $20\ 000\times$ , esta permite visualizar la naturaleza laminar de la hidrocincita y corresponde bien a lo reportado en la literatura [141, 142].

Por otro lado, la muestra ZnZr-3.0% mostró un diámetro efectivo de  $16 \pm 6 \mu m$ . Este fenómeno indica que la adición de zirconio generó partículas de mayor longitud, pero de menor tamaño de cristalito (ver Tabla 8).

Las Figuras 40c-40f corresponden al análisis de energía dispersa de rayos x, EDS, para la muestra ZnZr-3.0%. El estudio se realizó con el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7600f, el objetivo fue comprobar la presencia de zirconio en la muestra.



**Figura 40.** Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra HZC y espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de la muestra ZnZr-3.0%

Las Figuras 40d y 40e muestran en forma de puntos blancos y dispersos las zonas en las que es posible hallar a los elementos zinc y oxígeno, mientras que la Figura 40f hace lo correspondiente para zirconio. Como se observa, los tres elementos se encuentran ampliamente distribuidos en las partículas y la abundancia de zinc y oxígeno es mayor que la de zirconio.

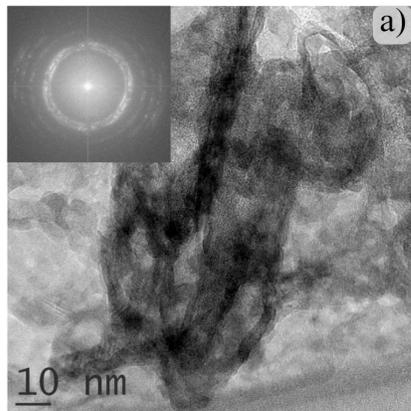
La Figura 41 reúne algunas imágenes obtenidas a través del microscopio electrónico de transmisión, TEM, JEM-ARM200CF, la figura nos permite comparar las imágenes y los patrones de difracción determinados mediante el software libre DigitalMicrograph, también conocido como

Gatan Microscopy Suite.

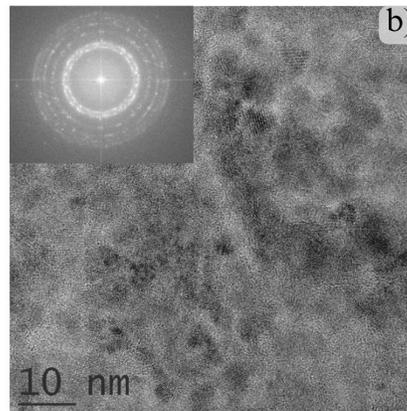
Las Figuras 41a y 41c corresponden a microscopías TEM de la muestra HZC, con una ampliación de 30 000× y 80 000×.

Mientras que, las Figuras 41b y 41d son microscopías TEM de la muestra ZnZr-3.0% a una ampliación de 50 000× y 200 000×.

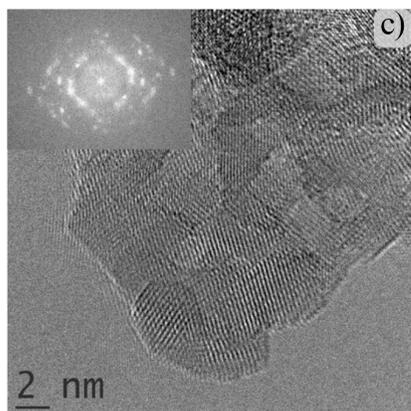
De los patrones de difracción, puede destacarse que ambos materiales son policristalinos; también, puede apreciarse que los patrones de ZnZr-3.0% presentan mayor nitidez que los de HZC, esto se atribuye a que la muestra ZnZr-3.0% presenta mayor cristalinidad. Fenómeno, que corresponde bien a



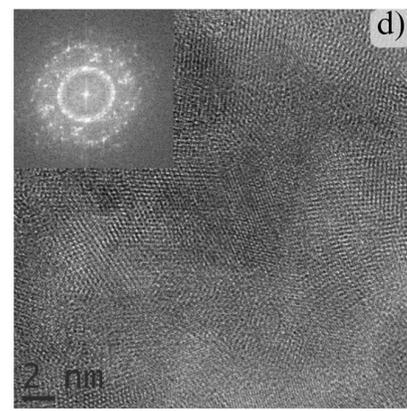
Microscopio: JEM-ARM200CF BE: 200 kV  
Ampliación: 30000× Modo: IMAGING  
Modo de contraste: Lineal  
Fecha: 12/4/20 HZC



Microscopio: JEM-ARM200CF BE: 200 kV  
Ampliación: 50 000× Modo: IMAGING  
Modo de contraste: Lineal  
Fecha: 12/4/20 ZnZr-3.0%



Microscopio: JEM-ARM200CF BE: 200 kV  
Ampliación: 80 000× Modo: IMAGING  
Modo de contraste: Lineal  
Fecha: 12/4/20 HZC



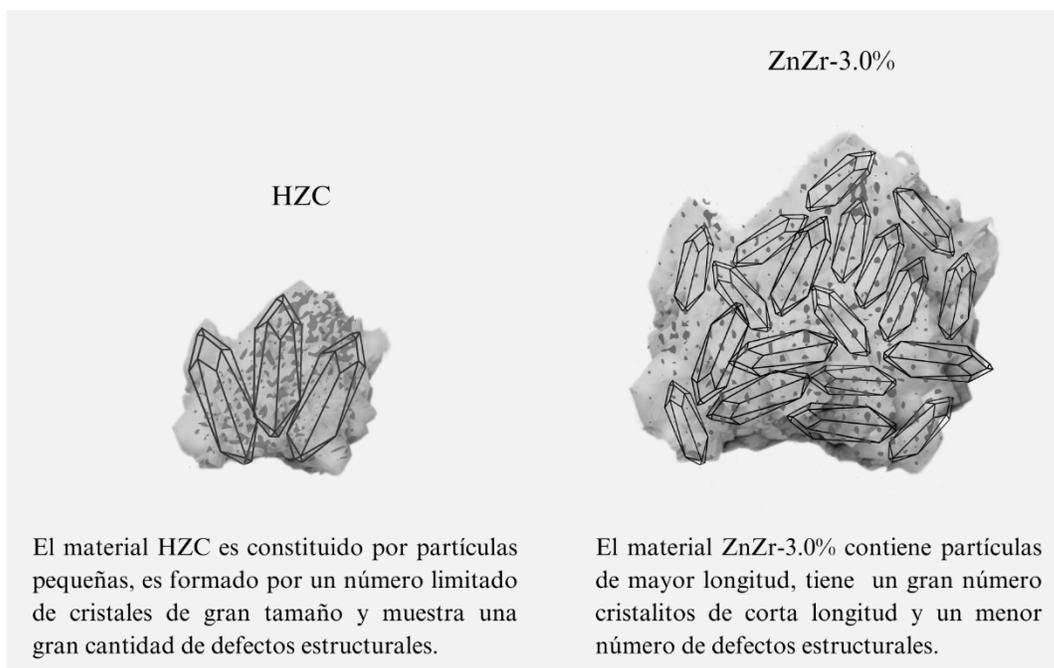
Microscopio: JEM-ARM200CF BE: 200 kV  
Ampliación: 200 000× Modo: IMAGING  
Modo de contraste: Lineal  
Fecha: 12/4/20 ZnZr-3.0%

**Figura 41.** Comparación de las microscopías electrónicas de transmisión (TEM) de las muestras HZC y ZnZr-3.0%.

los resultados de XPS, en los que se observó una disminución de las deficiencias de Zn.

El resultado que nos sugieren los patrones de difracción parece contradecir la [Tabla 8](#), en la que se observó una disminución del tamaño de cristal.

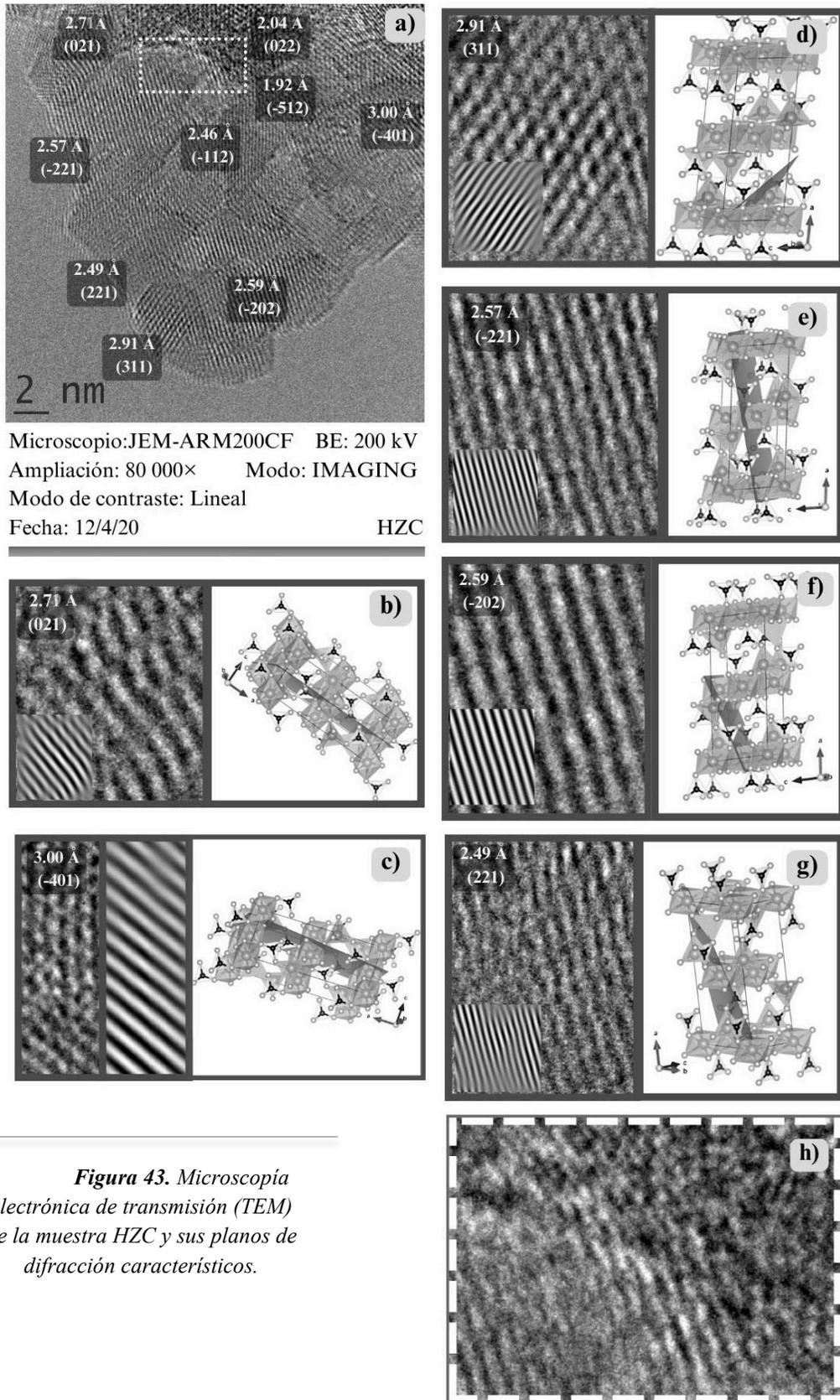
Sin embargo, los resultados en su conjunto apuntan a que la adición de zirconio origina que el material ZnZr-3.0% tenga partículas de mayor longitud, menor tamaño de cristal, mayor número de cristales y menor número de defectos estructurales. Mientras que, HZC presenta partículas de menor longitud, mayor tamaño de cristal, menor formación de cristales y mayor presencia de defectos estructurales (ver [Figura 42](#)).



**Figura 42.** Boceto que ilustra el tamaño de las partículas de los materiales HZC y ZnZr-3.0%. Las manchas grises simulan los defectos estructurales.

Finalmente, como parte de la caracterización se discuten las microscopías TEM de las muestras HZC y ZnZr-3.0%. Iniciamos describiendo los hallazgos encontrados para el material de soporte, HZC. La [Figura 43 a\)](#) muestra una microscopia TEM del material HZC; como se aprecia, en ella es posible observar varias zonas que conservan cierto arreglo atómico, pero tienen corto alcance. Este comportamiento es característico de los materiales policristalinos, cada zona representa el ordenamiento de átomos en diferente dirección. Además de policristalino, de acuerdo con la [Figura 37](#) el material puede considerarse nanocristalino porque el ordenamiento de átomos únicamente se mantiene en secciones de entre 2-10 nm.

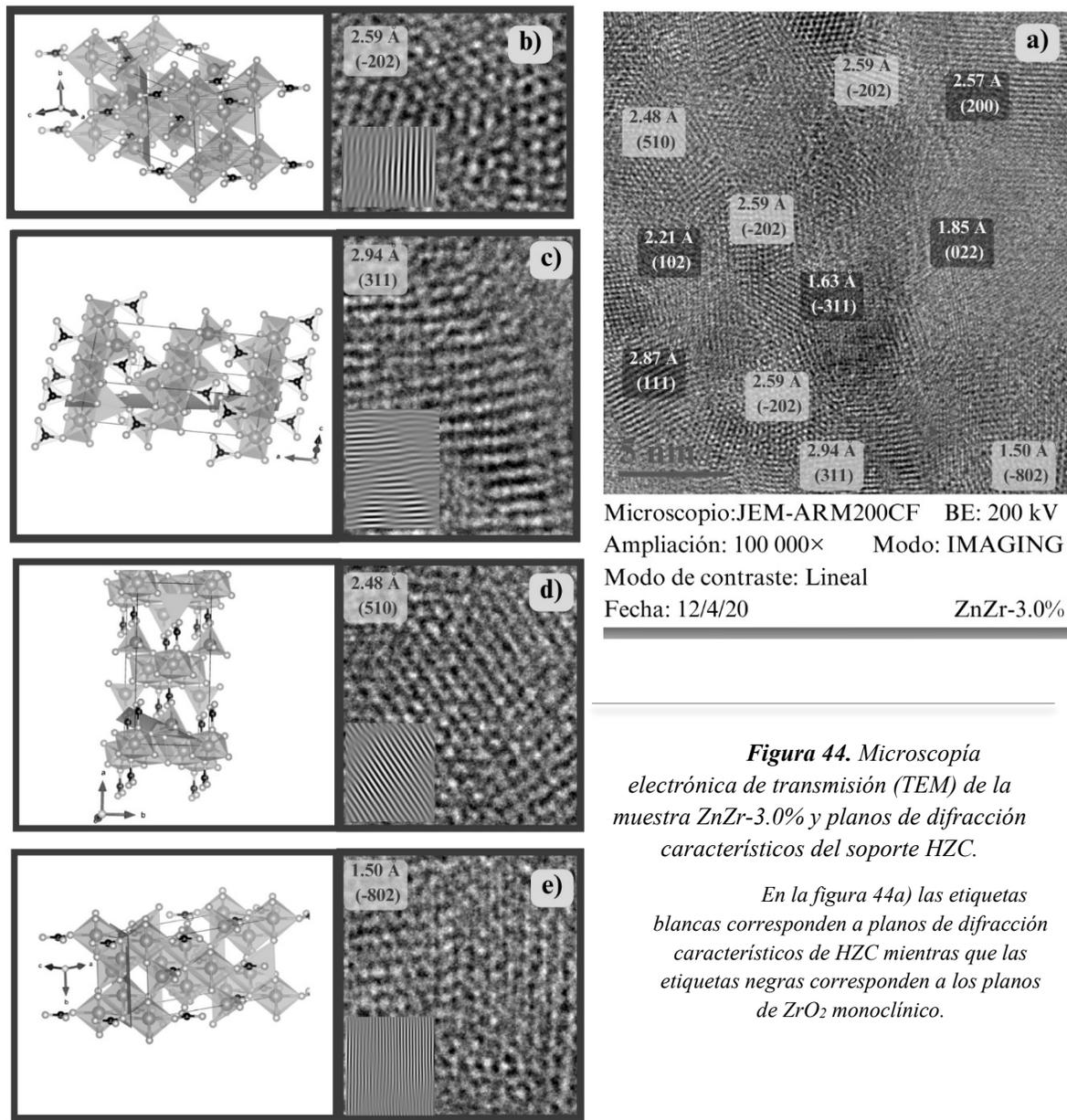
Durante el análisis TEM buscamos conseguir la mayor información posible por lo que a través del software DigitalMicrograph se determinaron las distancias interplanares en las zonas de mayor nitidez; los valores obtenidos fueron comparados con la carta cristalográfica de HZC (COD: 900-74-81) y así se asignaron al plano de difracción correspondiente. Las distancias y planos de difracción encontrados fueron etiquetados en la [Figura 43 a\)](#).



**Figura 43.** Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra HZC y sus planos de difracción característicos.

Las Figuras 43b-43g ilustran algunos de los arreglos atómicos observados en el material HZC. Como puede apreciarse, cuando los átomos conservan un orden en la microscopía es posible observar pequeñas esferas formando hileras; estas hileras presentan cierta separación y tienen dirección. En la interpretación de microscopías TEM las hileras representan planos de difracción y la separación entre hileras corresponde a la distancia interplanar.

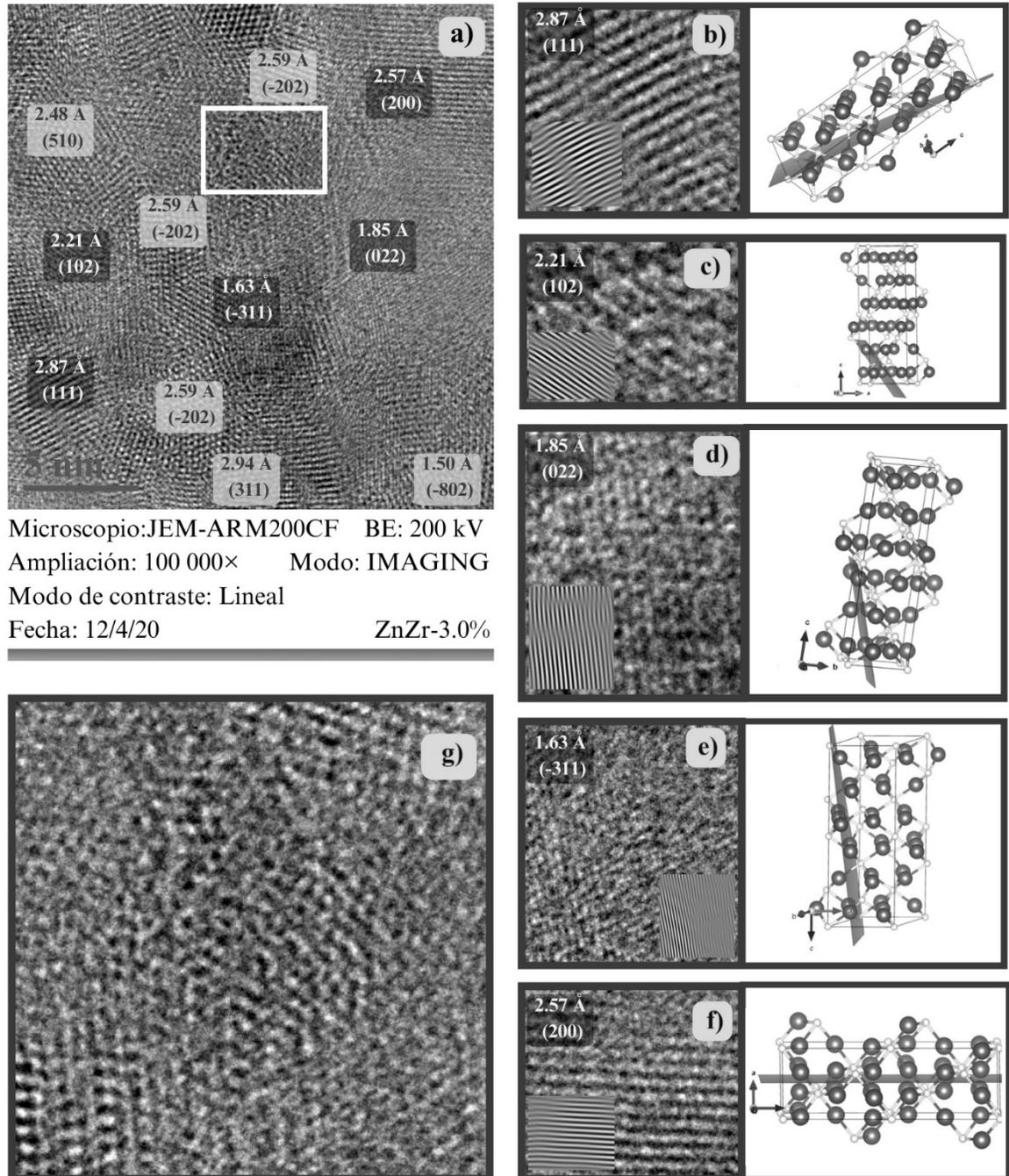
En las Figuras 43b-34g además de presentar el ordenamiento atómico se propone la orientación de cristalización que la hidrocincita tendría para las diferentes zonas observadas, así mismo, en cada una de las propuestas se ilustra el plano de difracción del cual provienen las imágenes obtenidas por el microscopio. Finalmente, para el material HZC en la Figura 43 h) y en la Figura 43 a) (recuadro de línea punteada) se ilustra la presencia de una interfase, seguramente en el material existen varias zonas de la misma naturaleza, no obstante, en la muestra presente ésta es la más clara.



**Figura 44.** Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra ZnZr-3.0% y planos de difracción característicos del soporte HZC.

En la figura 44a) las etiquetas blancas corresponden a planos de difracción característicos de HZC mientras que las etiquetas negras corresponden a los planos de  $ZrO_2$  monoclinico.

La interfase es un espacio de corto alcance en el que dos o más arreglos atómicos convergen y forman otro muy distinto al de hidrocincita y  $ZrO_2$ . Las interfases en microscopía se pueden localizar fácilmente ya que se caracterizan por ser zonas en la que los átomos se encuentran muy desordenados y se aprecian vacancias (huecos, ausencias de átomos).



**Figura 45.** Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la muestra ZnZr-3.0% y planos de difracción característicos de  $ZrO_2$  monoclinico.

---

Los resultados de microscopía TEM de la muestra ZnZr-3.0% se presentan en las [Figuras 44 y 45](#). La [Figura 44 a\)](#) corresponde a la imagen obtenida directamente del microscopio, en ella se señalan con etiquetas de color blanco los planos de difracción asignados a hidrocincita. Similar a lo que se hizo con el material HZC, las [Figuras 44b-44e\)](#) muestran el ordenamiento atómico, la posible orientación de cristalización de HZC y el plano de difracción característico.

Los planos que corresponden a  $ZrO_2$  monoclinico son señalados en las Figuras 44a) y 45a) con etiquetas de color negro; para este caso, las [Figuras 45b-45f\)](#) ilustran el ordenamiento atómico, la posible orientación del  $ZrO_2$  y el plano de difracción observado a través del estudio TEM. Finalmente, la [Figura 45 g\)](#) ilustra la presencia de interfases en el material ZnZr-3.0%. Como se observa, las vacancias y el desordenamiento de átomos son muy evidentes.

Sintetizando la información recabada a través del análisis TEM se logró demostrar que en ZnZr-3.0% coexisten hidrocincita y  $ZrO_2$  monoclinicos. Ambos compuestos son formados por cristales nanométricos orientados en diferentes direcciones, lo que nos permite respaldar que el material además de ser nanocristalino es también policristalino. Entre las ventajas que se relacionan con la obtención de materiales nanocristalinos destaca un incremento del área superficial, hecho que corresponde bien a lo reportado en la [Tabla 10](#) y que contribuye a mejorar la producción de hidrógeno.

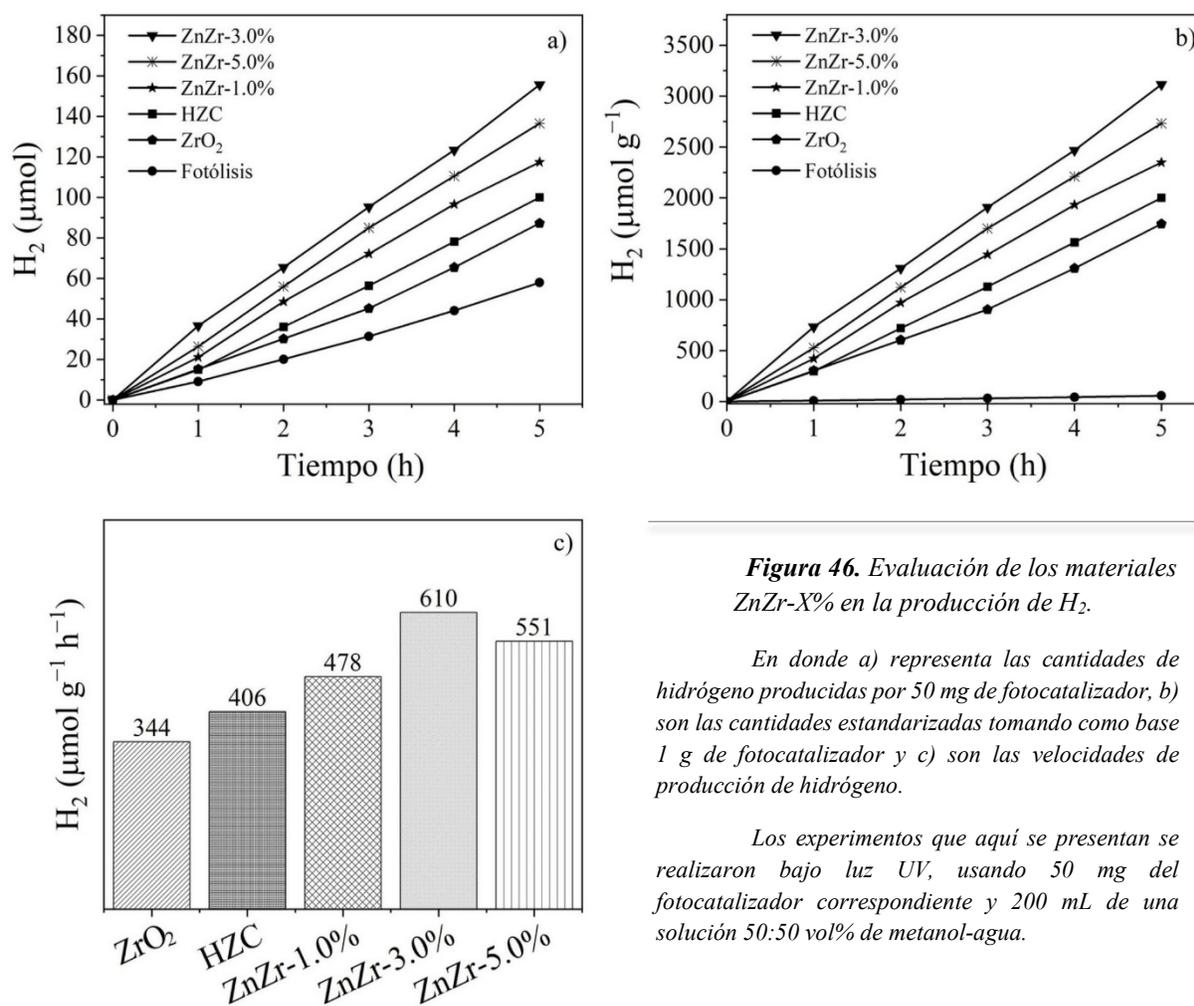
Por otro lado, tener un material policristalino también puede resultar benéfico. La presencia de varios arreglos atómicos favorece entre estos mismos su coincidencia, superposición o la deformación de la red cristalina. Por lo tanto, esto necesariamente implica la obtención de materiales con un gran número de interfases. Más adelante se discute la importancia de las interfases en HZC y ZnZr-3.0%.

### 3.1.9 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS MATERIALES

En esta sección se reúnen los resultados de las diferentes pruebas realizadas a los materiales; se reporta la cantidad de hidrógeno producida para cada material después de haber sido irradiado con luz ultravioleta durante 5 h. De acuerdo con la etapa estudiada, algunos parámetros se mantuvieron fijos y otros fueron variados, esta información es detallada en la [Tabla 7](#).

#### 3.1.9.1 ETAPA 1: EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE ZIRCONIO

Durante la etapa 1, los materiales HZC, ZnZr-1.0%, ZnZr-3.0% y ZnZr-5.0% fueron evaluados en 200 mL de una solución metanol-agua con un porcentaje volumétrico del 50-50% y usando una masa de fotocatalizador de 50 mg. La cantidad de hidrógeno que produjo cada material se muestra en la [Figura 46 a](#)), como referencia se tomaron las muestras HZC y ZrO<sub>2</sub>, adicionales al experimento de fotólisis (irradiación de la solución metanol-agua sin fotocatalizador). Estas referencias son el punto de partida que nos permite comparar si los materiales que se proponen realmente presentan un incremento en cuanto a la producción de hidrógeno.



**Figura 46.** Evaluación de los materiales ZnZr-X% en la producción de H<sub>2</sub>.

En donde a) representa las cantidades de hidrógeno producidas por 50 mg de fotocatalizador, b) son las cantidades estandarizadas tomando como base 1 g de fotocatalizador y c) son las velocidades de producción de hidrógeno.

Los experimentos que aquí se presentan se realizaron bajo luz UV, usando 50 mg del fotocatalizador correspondiente y 200 mL de una solución 50:50 vol% de metanol-agua.

Tal como se aprecia en la [Figura 46 a](#)), en un periodo de 5 h para el experimento de fotólisis se alcanzó una producción de 58  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ , siendo este el valor más bajo. Las referencias  $\text{ZrO}_2$  y HZC alcanzaron los 87 y 100  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ , lo que quiere decir que producen 1.5 y 1.7 veces más hidrógeno que el experimento de fotólisis.

En cuanto a los materiales ZnZr-1.0%, ZnZr-5.0% y ZnZr-3.0% estos presentaron una producción de 117, 136 y 156  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ , cantidades que equivalen a 2.0 $\times$ , 2.3 $\times$  y 2.6 $\times$  la producción de fotólisis. De acuerdo con los resultados el material ZnZr-3.0% presentó la mejor fotoactividad.

La [Figura 47 b](#)) guarda la misma tendencia que los resultados obtenidos en la [Figura 47 a](#)) ya que es una gráfica en la que los resultados se presentan de una manera estandarizada tomando como base de cálculo 1 gramo de fotocatalizador. La gráfica tiene como objetivo dar un aproximado de la cantidad de hidrógeno que pudiéramos obtener en un proceso de mayor escala. No obstante, es importante señalar que usar una cantidad mayor de masa necesariamente involucra estudiar el diseño del reactor, ya que deben encontrarse las condiciones necesarias para adecuar los procesos de dispersión y difusión del fotocatalizador, así como aquellos fenómenos relacionados con la luz; entre las condiciones que podrían cambiar como consecuencia del usar una mayor cantidad de fotocatalizador se tienen: las dimensiones del reactor, la geometría, el tipo de lámpara, entre otras. De acuerdo con la [Figura 46 b](#)), un gramo del fotocatalizador ZnZr-3.0% puede llegar a producir 3120  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ , mientras que el material HZC alcanza los 2000  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$ .

Finalmente, en la [Figura 46 c](#)) se comparan las velocidades de producción de hidrógeno tomando como base de cálculo un gramo de fotocatalizador. De acuerdo con la gráfica el material ZnZr-3.0% presenta una velocidad de producción de 1.5 veces la de HZC y 1.8 veces la de  $\text{ZrO}_2$ , respectivamente.

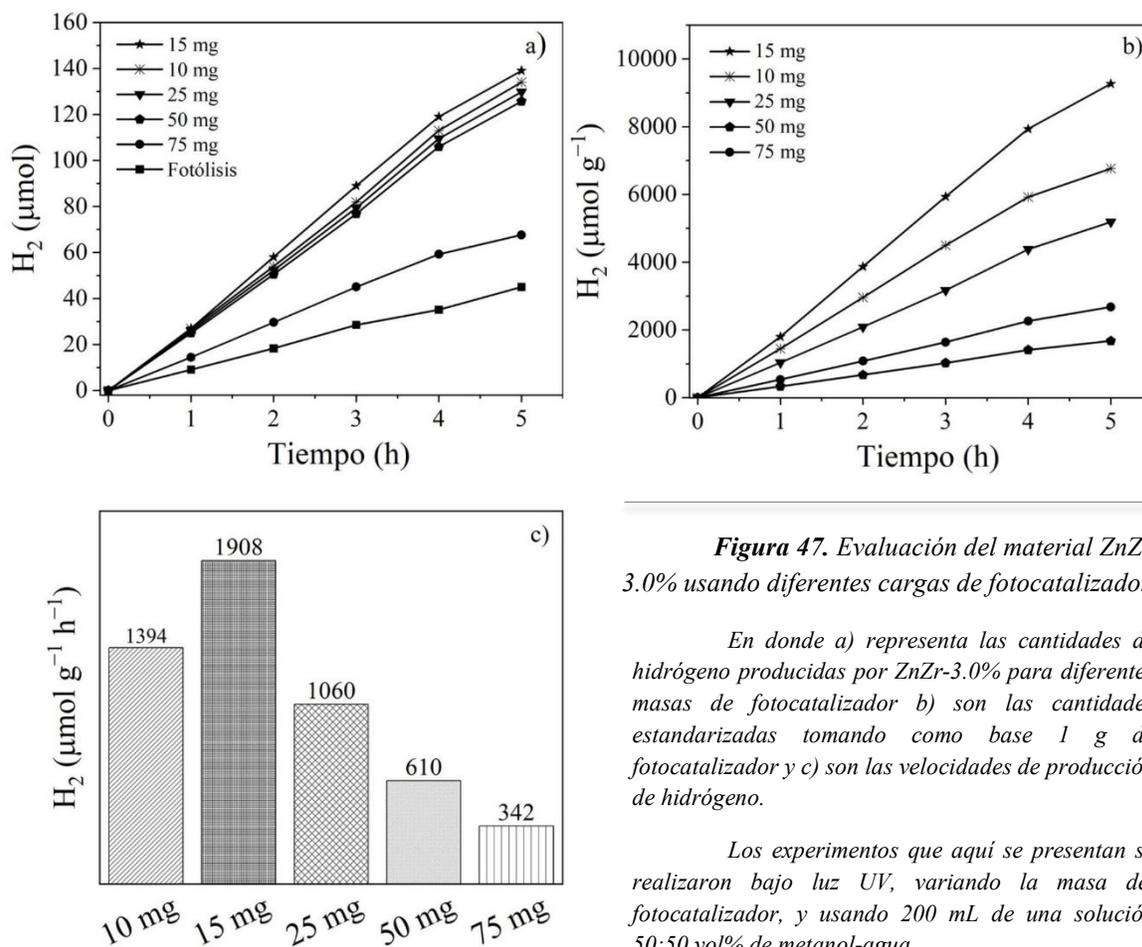
Los resultados encontrados en la etapa 1 demuestran que la adición de zirconio a hidrocincita resulta en materiales con mejores actividades fotocatalíticas. No obstante, existe un máximo en cuanto al contenido de zirconio ya que como se observa en la [Figura 46](#)) tras continuar incrementando la cantidad de zirconio, y específicamente para porcentajes mayores al 3%, la producción de hidrógeno comienza a disminuir.

Entre los factores que pudiesen explicar por qué el material ZnZr-5.0% tiene menor actividad que ZnZr-3.0% se enlistan los siguientes: la adición de zirconio a hidrocincita promueve la formación de interfases, entre mayor es el contenido de zirconio mayor es el número de interfases; como ya mencionamos las interfases originan en el material átomos muy desordenados y defectos estructurales. Por lo que, sí el número de interfases aumenta el desorden atómico y la presencia de defectos también incrementan. En consecuencia, ZnZr-5.0% es un material constituido por cristales muy pequeños y zonas no cristalinas (altamente desordenadas). La [Tabla 8](#) de parámetros de la red cristalina confirma la hipótesis planteada demostrando que la muestra ZnZr-5.0% presentó el menor tamaño de cristal.

Si bien es cierto que un menor tamaño de cristal mejora la disponibilidad del área superficial; un exceso de defectos estructurales puede llegar a interrumpir el flujo de electrones, quedando atrapados e inhibiendo así las reacciones de reducción que dan lugar a la producción de hidrógeno.

### 3.1.9.2 ETAPA 2: EVALUACIÓN DE LA CARGA DE FOTOCATALIZADOR

En la etapa 2, el material más activo ZnZr-3.0% fue estudiado variando la cantidad de masa adicionada al reactor; las pruebas se realizaron bajo luz UV y usando 200 mL de una solución metanol-agua al 50:50 vol%.



Como se observa en la [Figura 47a\)](#) los resultados señalan que adicionar masas por debajo de los 50 mg resulta en un ligero incremento en la producción de hidrógeno. No obstante, en cargas mayores se espera una caída en la producción. El comportamiento observado se atribuye a características propias del material ya que ZnZr-3.0% es un material ligero cuya masa ocupa un volumen significativo. Por esto mismo durante las pruebas de laboratorio para 50 mg y 75 mg las suspensiones se tornaron blancas, debido al gran volumen de sólidos añadidos.

Las condiciones generadas tras la adición del fotocatalizador son la respuesta al comportamiento observado en la [Figura 47 a\)](#). Las suspensiones con 10, 15 y 25 mg, de baja turbidez permiten una mejor interacción de la luz con las partículas de fotocatalizador mientras que para las suspensiones con 50 y 75 mg el medio “lechoso” impide que los rayos de luz alcancen a las partículas más alejadas, por lo que interactuarán solo con las que están más cerca de lámpara.

El fenómeno descrito es reconocido en la literatura como efecto pantalla o de protección; ocurre cuando se usan grandes cantidades de fotocatalizador lo que provoca que los sitios fotoactivos estén cubiertos y los componentes no puedan adsorberse. Los dos factores principales que disminuyen la eficiencia del fotocatalizador durante el efecto pantalla son una pobre penetración de la luz a través del medio y la formación de aglomerados [143].

Como lo demuestra la [Figura 47a](#)), la producción de hidrógeno alcanzó un máximo en la prueba con 15 mg de fotocatalizador, siendo esta cantidad superior a la alcanzada con 10 mg. Si bien estas suspensiones permiten un mejor paso de la luz, el área total disponible para que la reacciones sucedan es limitada, es por ello que para 10 mg se observa una menor producción de hidrógeno en comparación a la prueba con 15 mg.

En similitud a lo presentado en la [Figura 46](#). La [Figura 47b](#)) presenta las cantidades de hidrógeno que pudiesen lograrse si se usara un gramo de ZnZr-3.0% y si lográramos igualar las condiciones de reacción de los diferentes experimentos de la [Figura 47 a](#)), entre las condiciones que deberíamos procurar igualar se tienen la intensidad de luz y los fenómenos de transporte de masa, lo que seguramente implicaría cambiar el tamaño del reactor y la fuente de luz.

Los datos de las [Figura 47b](#)) nos señalan entonces que en las condiciones adecuadas un gramo del material ZnZr-3.0% es capaz de producir hasta 9267  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$  en un periodo de 5h; valor que supera por mucho a los 2000  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$  que alcanza HZC en 5h.

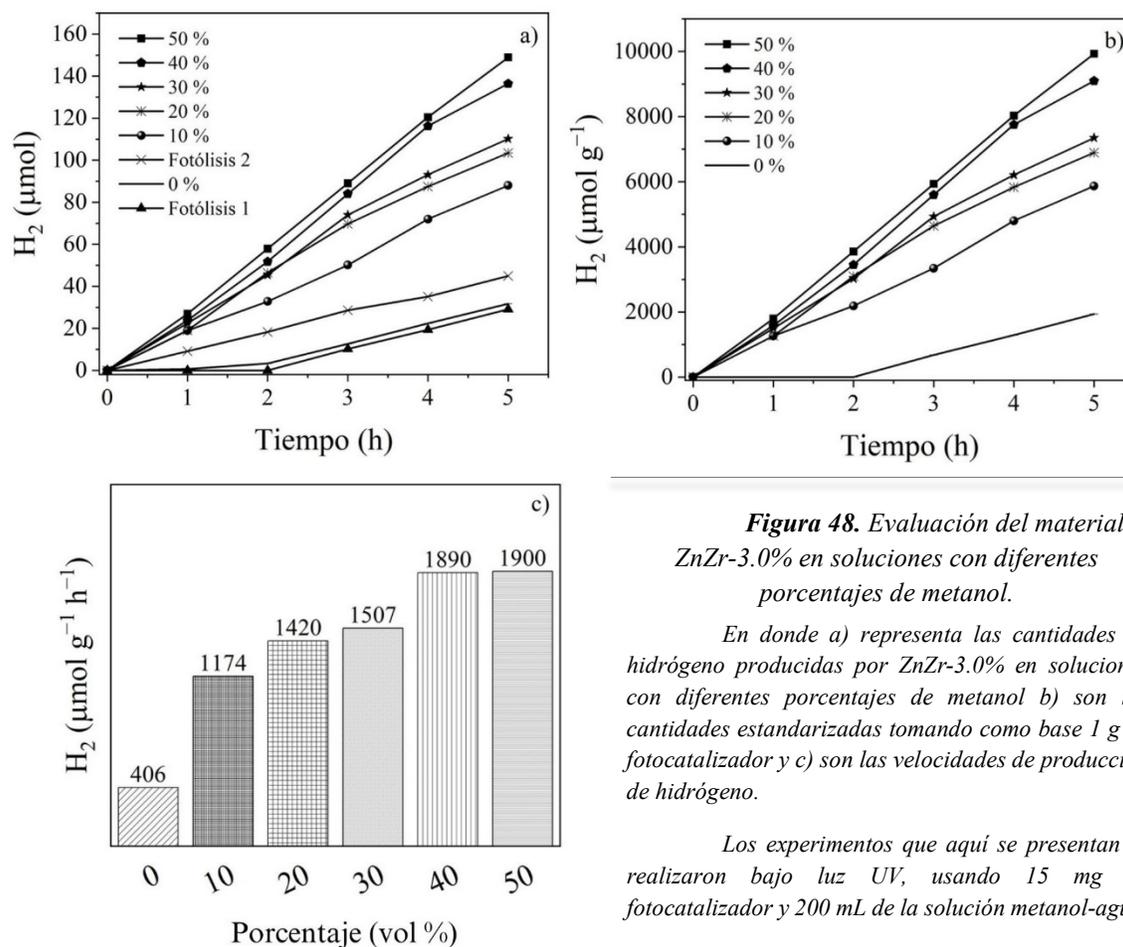
Finalmente, las velocidades de producción de  $\text{H}_2$  que puede llegar a alcanzar ZnZr-3.0% en dependencia de que tan turbio se encuentre el medio se muestran en la [Figura 47 c](#)). En donde las suspensiones con 10, 15 y 25 mg presentaron baja turbiedad y las suspensiones con 50 y 75 mg son muy turbias. Tal como se observa, la suspensión con 15 mg de fotocatalizador presentó la mayor velocidad de producción de  $\text{H}_2$ , alcanzando los 1908  $\mu\text{moles g}^{-1}\text{h}^{-1}$ ; mientras que la suspensión con 75 mg y de mayor turbiedad logró una velocidad de producción de 342  $\mu\text{moles g}^{-1}\text{h}^{-1}$ .

De los resultados encontrados en la etapa 2 se resalta la importancia de los procesos de absorción de luz y como la cantidad de fotocatalizador afecta directamente al rendimiento.

### 3.1.9.3 ETAPA 3: EVALUACIÓN DEL CONTENIDO DE METANOL

Para la etapa 3 las pruebas se realizaron bajo luz UV usando 15 mg del fotocatalizador ZnZr-3.0% y 200 mL de la solución metanol-agua. En este caso, el objetivo fue estudiar la importancia del metanol para la producción de hidrógeno.

Los resultados obtenidos pueden observarse en la [Figura 48](#). Tal como lo muestra la [Figura 48a](#)), en este estudio los porcentajes de metanol fueron variados de 0 a 50% y se hicieron dos experimentos de referencia; la fotólisis de agua pura (Fotólisis 1) y la fotólisis de la solución metanol-agua, 50:50vol%, (Fotólisis 2). La prueba con menor producción de hidrógeno fue la Fotólisis 1 de agua pura, que alcanzó un valor de 29  $\mu\text{moles}$  en un periodo de 5h; mientras que la Fotólisis 2, de la solución metanol-agua alcanzó un valor promedio de 50  $\mu\text{moles}$  en 5h.



**Figura 48.** Evaluación del material ZnZr-3.0% en soluciones con diferentes porcentajes de metanol.

En donde a) representa las cantidades de hidrógeno producidas por ZnZr-3.0% en soluciones con diferentes porcentajes de metanol b) son las cantidades estandarizadas tomando como base 1 g de fotocatalizador y c) son las velocidades de producción de hidrógeno.

Los experimentos que aquí se presentan se realizaron bajo luz UV, usando 15 mg de fotocatalizador y 200 mL de la solución metanol-agua.

En la presente figura Fotólisis 1 corresponde a la del agua pura, mientras que, Fotólisis 2 es la de la solución metanol-agua.

Como se aprecia en la [Figura 48a\)](#) la cantidad de hidrógeno incrementa en función del porcentaje de metanol añadido al reactor. Las [Figuras 48b\) y 48c\)](#) nos muestran la cantidad de hidrógeno que un gramo de ZnZr-3.0% puede llegar a producir en los diferentes porcentajes de metanol y las velocidades de producción de hidrógeno que pueden alcanzarse.

---

La solución metanol-agua con mejor producción de hidrógeno resultó ser la que contiene un porcentaje de alcohol del 50%, capaz de producir 9900  $\mu\text{moles}$  de  $\text{H}_2$  en un periodo de 5 h y alcanzar una velocidad de producción de 1900  $\mu\text{moles g}^{-1}\text{h}^{-1}$ . Cabe señalar que este resultado no se aleja demasiado del obtenido en la solución que contiene 40% de metanol; por lo que si se trata de ahorrar insumos la solución al 40% puede ser una excelente opción.

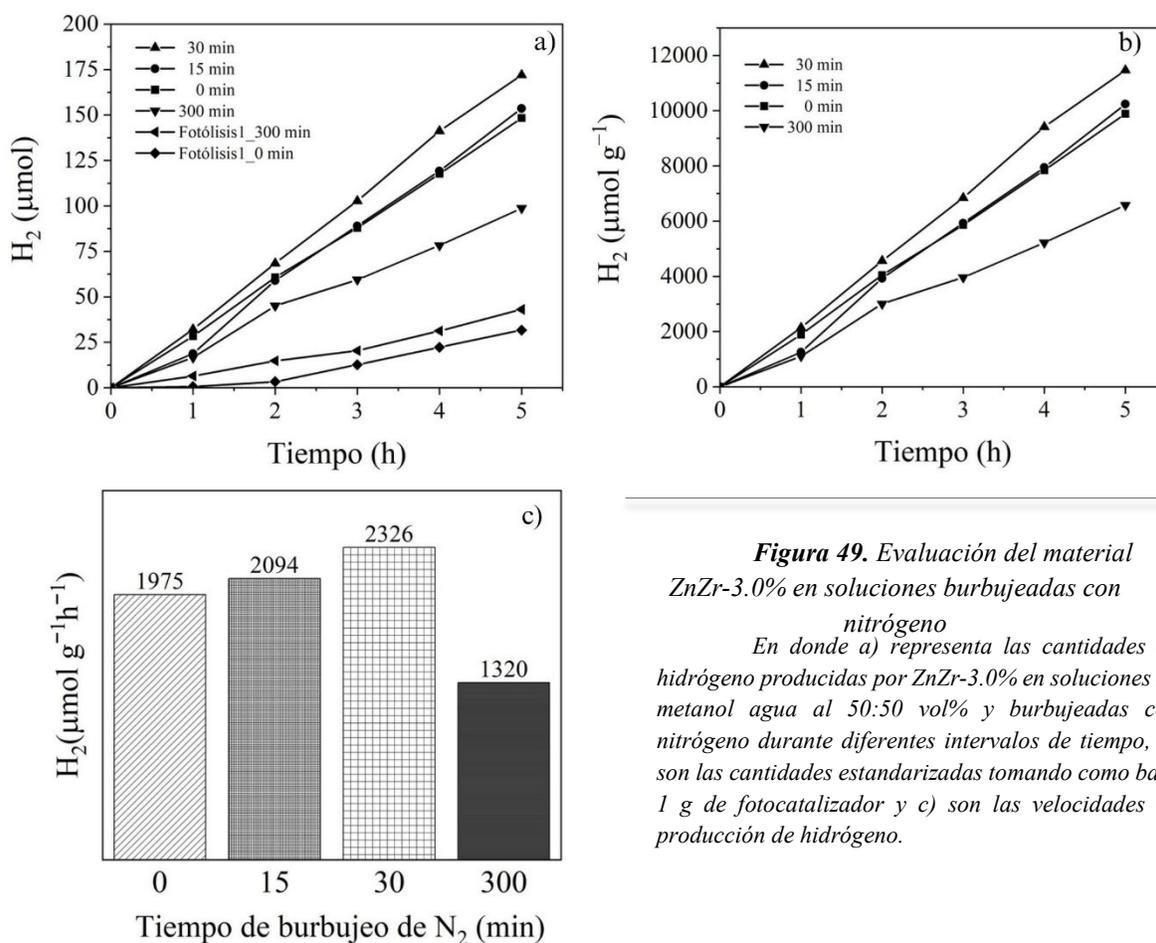
Vale la pena señalar lo interesante que son los resultados en la solución metanol-agua al 10%, observe que la producción de hidrógeno es mejorada notablemente con la adición de tan solo 20 mL de metanol, lo que de alguna manera confiere al fotocatalizador un papel importante en la producción de hidrógeno.

Por otro lado, el hidrógeno producido por ZnZr-3.0% en ausencia de la molécula de sacrificio (metanol) también se determinó (ver [Figura 48](#) a, 0%). Sin embargo, se obtuvieron los mismos valores que presentó la fotólisis del agua pura, al menos en los primeros 60 minutos. Transcurrido este periodo la producción de hidrógeno incrementó, pero ligeramente. Por lo que se infiere la existencia de un efecto sinérgico entre el fotocatalizador y la molécula de sacrificio. La producción de hidrógeno disminuye si se prescinde de alguno de ellos.

### 3.1.9.4 ETAPA 4: EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE BURBUJEO CON NITRÓGENO

Como prueba final, en la cuarta etapa se estudió el efecto de burbujear nitrógeno en la solución acuosa. En la [Tabla 7](#) se planteó burbujear nitrógeno durante 1, 2, 3, 4 y 5 h. Sin embargo, por cuestión de tiempo no fue posible respetar los intervalos planteados. No obstante, los tiempos evaluados ([Figura 49a](#)) revelaron resultados muy interesantes.

El objetivo de burbujear nitrógeno es reducir la cantidad de oxígeno disuelto en agua y así evitar la formación de radicales superóxido, ( $\bullet O_2^-$ ), especie que de acuerdo con lo reportado en la literatura origina una serie de reacciones secundarias que compiten directamente con la evolución de hidrógeno [144], [145].



**Figura 49.** Evaluación del material ZnZr-3.0% en soluciones burbujeadas con nitrógeno

En donde a) representa las cantidades de hidrógeno producidas por ZnZr-3.0% en soluciones de metanol agua al 50:50 vol% y burbujeadas con nitrógeno durante diferentes intervalos de tiempo, b) son las cantidades estandarizadas tomando como base 1 g de fotocatalizador y c) son las velocidades de producción de hidrógeno.

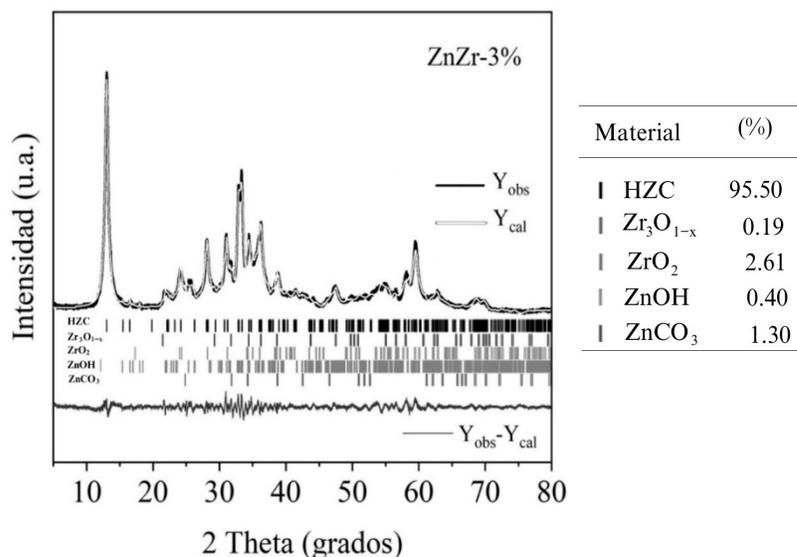
Siguiendo la lógica planteada en la bibliografía, entre menor sea la concentración de oxígeno disuelto en agua mayor debería ser la evolución de hidrógeno. Las evaluaciones realizadas comprueban de manera parcial este comportamiento. En la [Figura 49 a\)](#) se muestran los resultados para el experimento de fotólisis en agua, observe que la cantidad de hidrógeno producido fue menor cuando no se burbujee nitrógeno (Fotólisis1\_0 min), mientras que para el caso en el que el agua fue hervida y burbujeadada con nitrógeno por 300 min (Fotólisis1\_300 min) se obtuvo una cantidad ligeramente mayor.



### 3.1.10 MECANISMO DE REACCIÓN

Las siguientes secciones se centran principalmente en la discusión sobre cómo se generan los portadores de carga en el material ZnZr-3.0%, como se transfieren y como se originan las especies responsables de los procesos de oxidación y reducción. Así como las reacciones que nos llevan hasta la producción de hidrógeno.

#### 3.1.10.1 ANÁLISIS DE RIETVELD



**Figura 50.** Análisis Rietveld de la muestra ZnZr-3.0%

de las muestras ZnZr-X%, principalmente porque para ZrO<sub>2</sub> las cantidades de precursor ZrCl<sub>4</sub> y de urea son muy diferentes a las empleadas en las muestras ZnZr-X%.

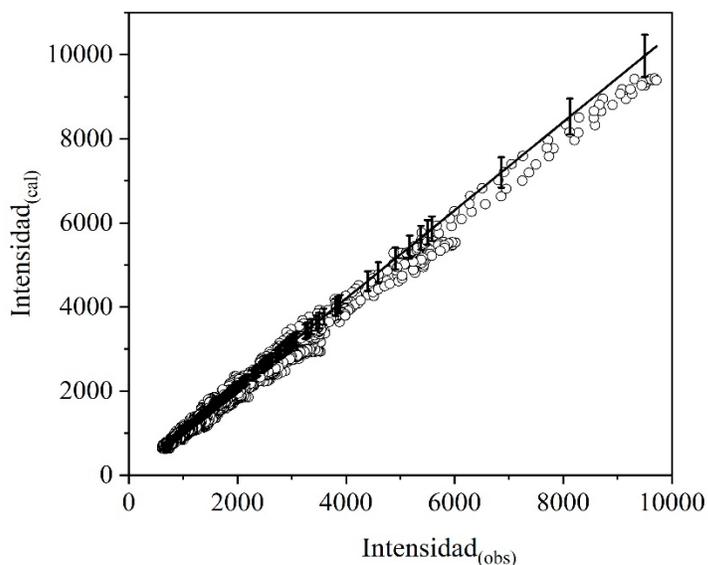
Debe entenderse que estos cambios pudieron derivar en condiciones en el medio de reacción que no son controlables. De esta manera se explica por qué en los espectros de [DRS](#) y [DRX](#) los materiales ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% exhibieron la presencia de ZrO<sub>2</sub> monoclinico; mientras que ZnZr-5.0% y ZrO<sub>2</sub> mostraron ZrO<sub>2</sub> amorfo.

El análisis de Rietveld es un estudio de refinamiento que nos permite analizar un material multicomponente, es realizado a través de programas computacionales en los que se modifican características como el ancho de los picos, orientación de los planos, forma del pico y parámetros de red. Una vez hechas las variaciones pertinentes se obtiene un patrón de difracción calculado que debe compararse y ser prácticamente idéntico al patrón observado en la muestra estudiada.

Encontrar las condiciones necesarias para lograr que los patrones sean similares es un proceso computacional intensivo y puede tomar bastante tiempo. Sin embargo, una vez que se encuentran las condiciones necesarias, el método es realmente confiable y brinda información cuantitativa precisa. En la [Figura 50](#) se presentan los resultados hallados para la muestra ZnZr-3.0%. El análisis de Rietveld se llevó a cabo con el programa FullProf® y la identificación de las fases mediante el programa X'Pert HighScore Plus.

Los resultados de la [Figura 50](#)) demuestran que el material ZnZr-3.0% es del tipo compuesto y se constituye por un 95.50% de hidrocincita (HZC) [146], 0.19% de óxido de zirconio deficiente en oxígeno ( $Zr_3O_{1-x}$ ) [147], 2.61% de óxido de zirconio monoclinico ( $ZrO_2$ ), 0.40% de hidróxido de zinc ( $Zn(OH)_2$ ) y 1.30% de carbonato de zinc ( $ZnCO_3$ ).

La información hallada a través del refinamiento de Rietveld confirmó la presencia de  $ZrO_2$  monoclinico y de una manera indirecta nos dio información sobre la existencia de defectos estructurales en el material, tanto de la red de  $ZrO_2$  como de la de HZC. Es por eso que podemos



**Figura 51.** Margen de error de los resultados obtenidos a través del análisis Rietveld.

observar la presencia de  $Zr_3O_{1-x}$ ,  $Zn(OH)_2$  y  $ZnCO_3$ . Sin embargo, los porcentajes de estos compuestos son pequeños en comparación a los de HZC y  $ZrO_2$ , por lo que pueden ser considerados como trazas de productos no deseados.

La validez de los datos calculados a través del refinamiento de Rietveld se comprueba en la [Figura 51](#), en donde se graficaron los datos calculados vs. los datos observados. De acuerdo con la bibliografía, un análisis de Rietveld es considerado “con buen ajuste” cuando entre los datos calculados y observados no existe una diferencia mayor al 5%. No obstante, se ha encontrado que entre más tiempo toma la recolección de los datos de XRD y más compleja es la

estructura cristalina, mayor será esta diferencia [148].

En la [Figura 51](#)) se marca con una línea recta la tendencia que los datos calculados deben tener para coincidir adecuadamente con los observados, así mismo, se muestran las barras de error correspondientes al 5%. Puede observarse que algunos datos sobrepasan este margen de error, pero en general no se alejan demasiado.

Por lo tanto, el mecanismo de reacción se discute tomando a HZC y  $ZrO_2$  monoclinico como los componentes únicos del material ZnZr-3.0%.

---

### 3.1.10.2 GENERACIÓN Y TRANSPORTE DE LOS PORTADORES DE CARGA

A continuación, se discuten las etapas del proceso fotocatalítico de la sección 1.2.1.3 “Mecanismo General” modificándose ligeramente algunos fenómenos ya que ahora se trata de un material compuesto.

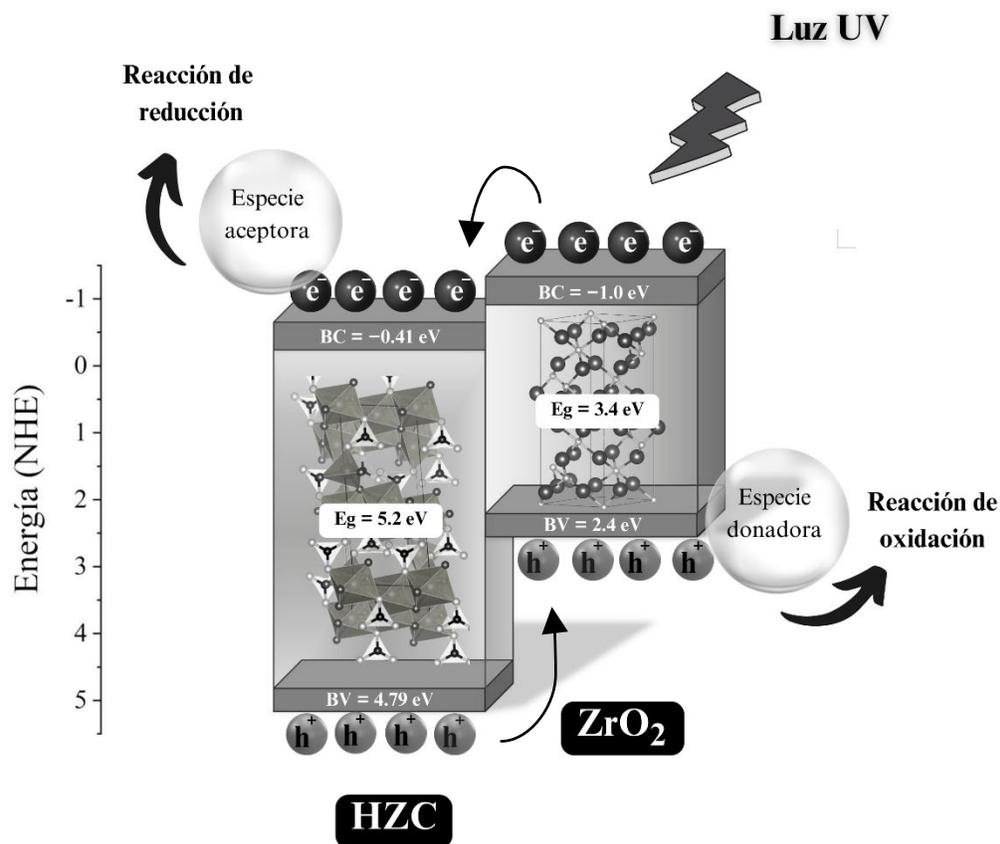
- i) La suspensión que incluye el material ZnZr-3.0% es irradiada con luz UV, con una energía igual a 4.87 eV (254 nm).
- ii) La energía que se irradia es absorbida por los átomos del material generando así que algunos electrones sean expulsados desde sus átomos con una energía ligeramente menor a los 4.87 eV.
- iii) Los electrones con suficiente energía son promovidos desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, dando paso así a la formación del par electrón-hueco y al transporte de cargas en el material.

Observe que en la [Figura 46](#) la producción de H<sub>2</sub> de HZC fue menor que la de ZnZr-3.0%, el resultado puede explicarse en esta etapa. En la sección 3.1.4 se encontró que la energía de banda prohibida de HZC es de 5.2 eV, valor que es mayor a la energía con la que los electrones son expulsados,  $5.2 > \sim 4.87$  eV. Esto quiere decir que la probabilidad de formación del par electrón-hueco es muy baja. Sin embargo, durante la evaluación fotocatalítica HZC mostró una producción de H<sub>2</sub> superior a la de fotólisis, sugiriendo que sí hay formación del par hueco-electrón. La formación de los portadores de carga en este caso puede ser atribuido a la complejidad estructural de la hidrocincita y a su naturaleza policristalina, factores que generan defectos estructurales y favorecen la formación de subniveles energéticos o el ligero desplazamiento de las bandas de conducción y de valencia [149, 150].

Para ZnZr-3.0%, los portadores de carga se forman con mayor facilidad. La [Figura 52](#) muestra el posicionamiento de bandas de HZC y ZrO<sub>2</sub>. Observe que, en función de valor de E<sub>g</sub>, el ZrO<sub>2</sub> presenta alta probabilidad de formación del par electrón-hueco porque su E<sub>g</sub> = 3.4 eV y es menor que 4.87 eV. Por lo tanto, en un primer momento en ZrO<sub>2</sub> se generarán los primeros portadores h<sup>+</sup>, huecos o cargas que deben ser compensadas.

La necesidad de compensación de cargas da inicio al transporte de cargas a través del material. Las cargas h<sup>+</sup> o huecos, buscarán ser compensadas mediante la “atracción” de electrones vecinos o bien vía “recombinación”. En el caso de ZnZr-3.0%, los huecos en ZrO<sub>2</sub> serán compensados con los electrones fotogenerados en HZC. De continuar el proceso de irradiación, los electrones transferidos desde HZC hacia ZrO<sub>2</sub> serán promovidos hacia la banda de conducción de ZrO<sub>2</sub> y en la banda de valencia nuevamente se formarán los portadores h<sup>+</sup>.

Teniendo en cuenta que las bandas de conducción de ambos materiales son muy cercanas y que en HZC se favorece la formación de huecos, los electrones de la banda conducción de HZC experimentarán “recombinación”, fenómeno que provocará la “atracción” de los electrones posicionados en la banda de conducción de  $ZrO_2$ . Siguiendo el mecanismo de transporte planteado, podemos concluir que para el material  $ZnZr-3.0\%$  los electrones fotogenerados se concentran principalmente en la banda de conducción de  $ZrO_2$ , mientras que los huecos lo hacen en la banda de valencia de HZC.



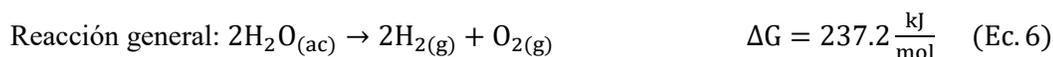
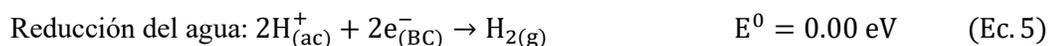
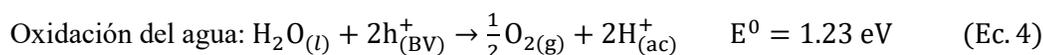
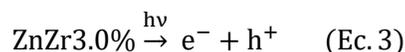
*Figura 52. Diagrama de energía de bandas del compuesto  $ZnZr-3.0\%$*

- iv) Los electrones y huecos que no se recombinan reaccionan con las especies adsorbidas en la superficie del material, originando así un proceso óxido-reductor.

En las siguientes dos secciones se amplía la discusión en torno a las reacciones que se llevan a cabo en los procesos estudiados, tanto en la producción de hidrógeno a partir de agua como en la producción a través de una solución de metanol y agua.

### 3.1.10.3 DISOCIACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL AGUA

Las ecuaciones (Ec.4-Ec.6) describen el proceso foto óxido-reductivo del agua en presencia del material ZnZr-3.0%. En general es el mismo mecanismo que sigue la fotólisis del agua para la producción de H<sub>2</sub>, solo difieren en el origen de los portadores de carga. En la fotólisis, los electrones y huecos son generados desde la interacción con la única molécula presente, H<sub>2</sub>O; mientras que en el proceso de fotocatalisis los portadores de carga también son generados a partir del material sólido. El mecanismo señalado por las Ec.4-Ec.6 ha sido reportado ampliamente en la literatura [151], por lo que en el presente trabajo intentamos enfatizar lo observado en ZnZr-3.0%.



Una vez que los pares electrón-hueco se forman en las bandas de conducción y valencia de ZnZr-3.0% se mueven hacia la superficie del material, si en su trayectoria no se recombinan entonces el proceso de fotocatalisis da inicio a través de la oxidación de agua en donde un par de huecos de la banda de valencia reacciona con una molécula de agua adsorbida sobre la superficie del material, posteriormente se desorben produciendo medio mol de oxígeno gaseoso y dos moles de iones hidrógeno que se disuelven en agua, Ec.4, Figura 53.

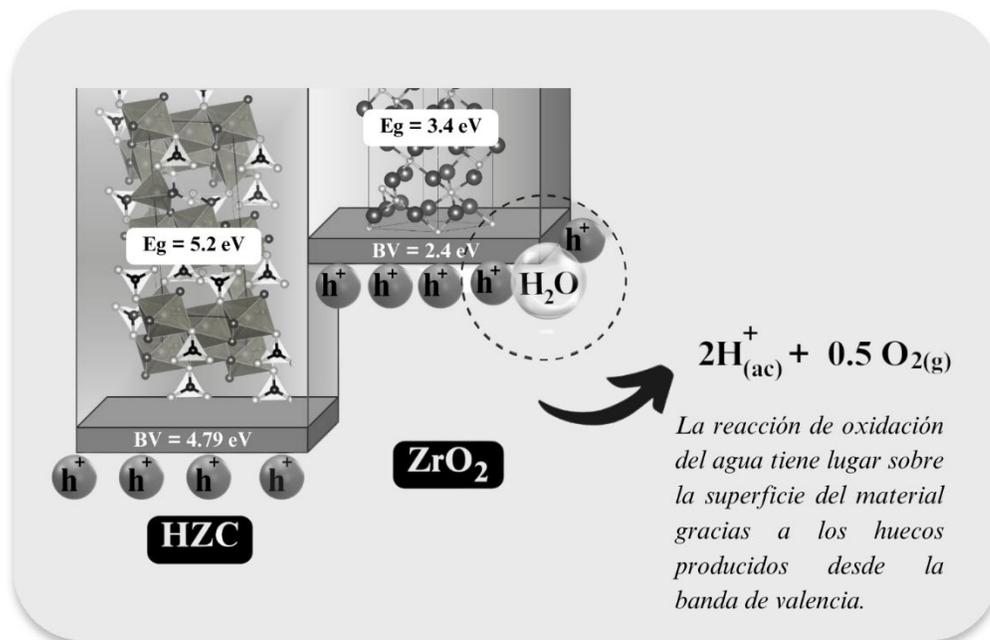
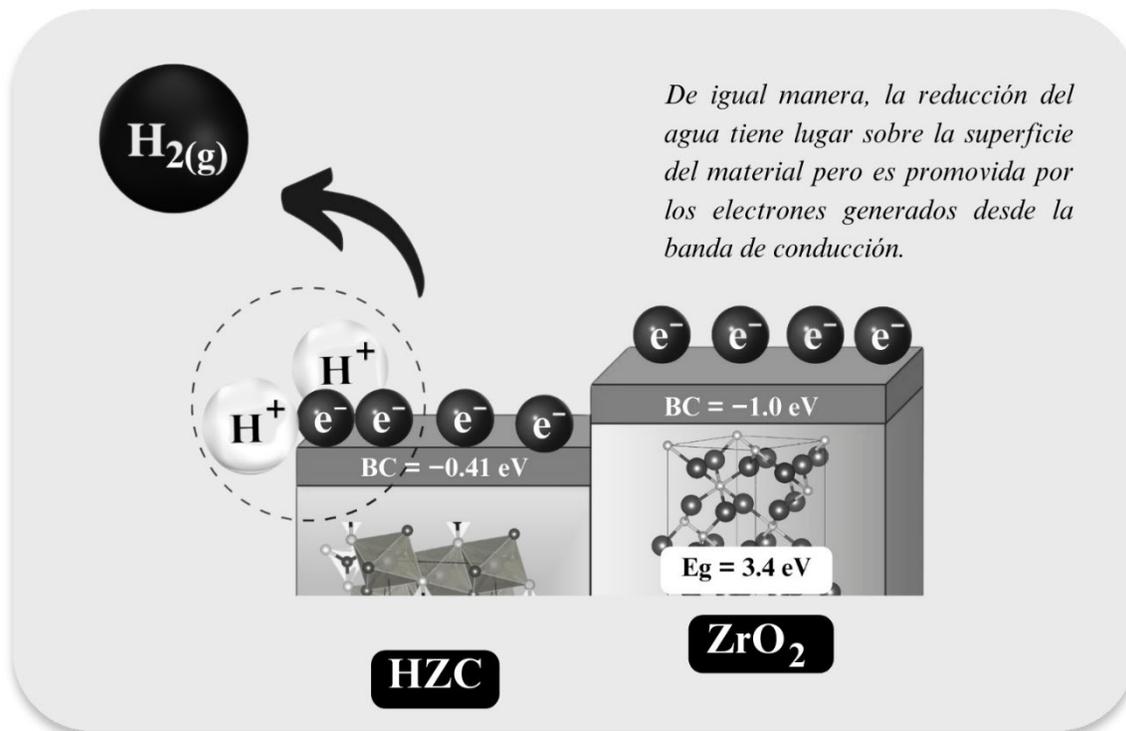


Figura 53. Reacción de oxidación del agua sobre la superficie del material ZnZr-3.0%

Inmediato al proceso de oxidación sucede la reducción de agua en la que dos moles de iones hidrógeno disueltos en agua se adsorben sobre la superficie del material y reaccionan con dos moles de electrones de la banda de conducción, finalmente las especies se desorben y producen una molécula de hidrógeno, [Ec.5](#), [Figura 54](#).



**Figura 54.** Reacción de reducción del agua sobre la superficie del material ZnZr-3.0%

De acuerdo con la [Figura 48 a](#)), el material ZnZr-3.0% en ausencia de metanol supera a la fotólisis de agua en escasos 3  $\mu$ moles, habiendo obtenido 29 moles de  $H_2$  para la fotólisis de agua en un periodo de 5 h y 32  $\mu$ moles de  $H_2$  para la prueba en donde únicamente se añadieron 15 mg del fotocatalizador (metanol no fue añadido). Con esto, podemos asegurar que la presencia del fotocatalizador sí mejora la producción de hidrógeno, no obstante, solo lo hace en un 10%.

Esta baja actividad del fotocatalizador en ausencia de metanol puede atribuirse a una alta recombinación de los portadores de carga. Desafortunadamente la presencia de niveles energéticos intermedios no solo facilita el movimiento de los electrones hacia la banda de conducción, también favorece la “atracción” de los mismos hacia los huecos; esto sucede por qué los portadores  $h^+/e^-$  se encuentran posicionados en niveles energéticos más próximos.

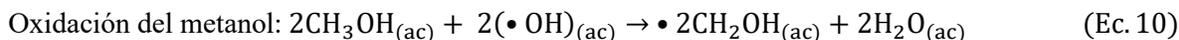
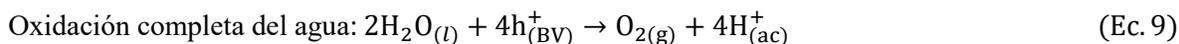
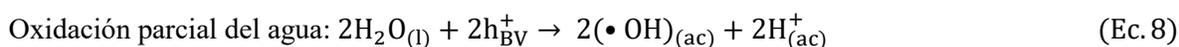
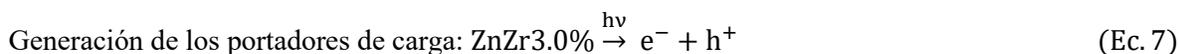
Este resultado ejemplifica muy bien la necesidad de buscar estrategias que disminuyan la recombinación de cargas y maximicen la producción de hidrógeno. En la siguiente sección se discute una de las más empleadas.

### 3.1.10.4 FOTOCATÁLISIS EN PRESENCIA DE METANOL

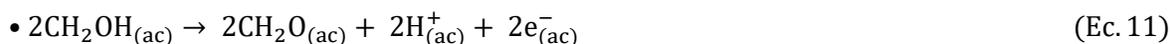
Cuando se habla de la producción de hidrógeno a partir de una solución metanol-agua necesariamente el proceso de disociación/descomposición de agua y el proceso de fotooxidación de metanol serán simultáneos. Por lo tanto, ambos contribuyen en la producción de hidrógeno.

En general, los procesos de disociación de agua y de oxidación de metanol suelen reportarse como procesos individuales en la bibliografía. Sin embargo, en las [Ec.7-Ec.15](#) hemos acoplado los procesos para así obtener una reacción general, [Ec.16](#), que represente adecuadamente lo observado durante las evaluaciones. En esa misma línea, es importante señalar que el mecanismo propuesto respeta la relación mol 2:1 de agua:metanol, o bien, 50:50 vol% que se usó en las pruebas de fotocatalisis.

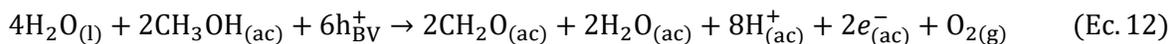
Cómo lo muestra la [Ec.7](#), el proceso inicia irradiando luz UV a las partículas sólidas de ZnZr-3.0% que se encuentran suspendidas en la solución agua-metanol. La energía irradiada interacciona con los átomos de ZnZr-3.0%, inicia la transferencia de electrones y con ello la formación del par electrón-hueco.



Reacción sucesiva de oxidación:



Reacción general de oxidación:



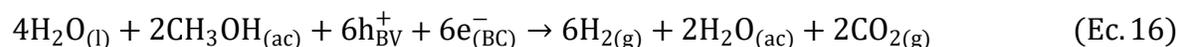
Reacción sucesiva de reducción de iones hidrogeno presentes en agua:



Reacciones sucesivas de reducción de subproductos resultado de la oxidación de metanol:



Reacción general:

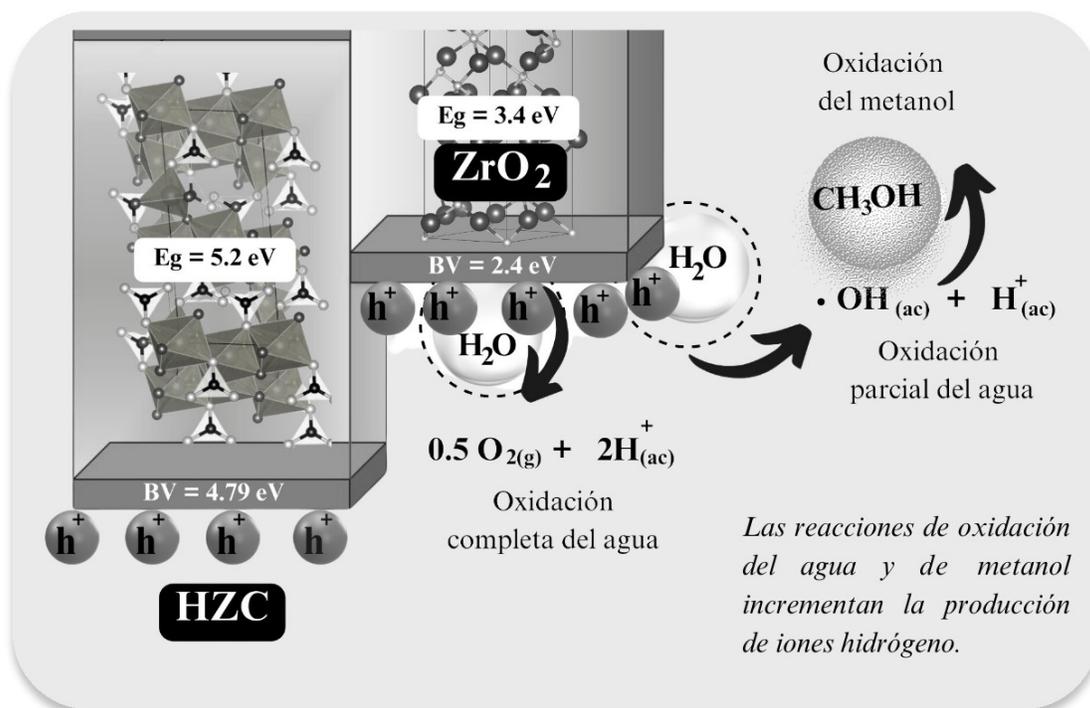


Similar a lo que ocurre en la disociación, la oxidación del agua es promovida por los huecos generados desde la banda de valencia. No obstante, en este caso se tienen reacciones de oxidación simultáneas, [Ec.8](#) y [Ec.9](#); ya que la oxidación parcial requiere un solo mol de huecos para dar inicio a la reacción, mientras que en la oxidación completa se debe disponer de dos moles, es muy probable que la [Ec.8](#) prevalezca sobre la [Ec.9](#).

Observe que ambas reacciones producen la especie  $H_{(ac)}^+$ , “clave” para incrementar la producción de hidrógeno; y favorecer en el medio acuoso la presencia del radical hidroxilo ( $\bullet OH$ ) y de oxígeno gaseoso ( $O_2$ ), ambas especies de importancia porque participan en la degradación de metanol.

Tal como la [Ec.10](#) muestra, la especie  $\bullet OH$  interacciona directamente con la molécula de metanol para formar subproductos como el  $\bullet CH_2OH_{(ac)}$  cuya oxidación consecutiva, [Ec.11](#), contribuye a la acumulación de iones hidrógeno,  $H_{(ac)}^+$ , y a la formación de electrones fotogenerados desde la solución acuosa,  $2e_{(ac)}^-$ .

Las ecuaciones [Ec.7-Ec.11](#) reúnen las reacciones que nos permiten llegar a la [Ec.12](#), que hemos nombrado reacción general de oxidación, esta expresa los reactivos y especies que necesitamos para lograr producir hidrógeno, así como otros productos secundarios. En la [Figura 55](#) se ilustran los procesos de oxidación, note que en todos los casos es necesaria la presencia de huecos para continuar con la degradación de metanol o bien para reducir los iones hidrógeno.



**Figura 55.** Principales reacciones de oxidación entre la solución metanol-agua y el material ZnZr-3.0%

Los iones hidrógeno producidos desde las reacciones de oxidación continúan un proceso de reducción, [Ec.13](#). Como se observa, por cada dos moles de iones hidrógeno se requiere un mol de electrones para producir una molécula de hidrógeno. De la [Ec.13](#) destaca el aprovechamiento de los electrones fotogenerados desde la solución, hecho que puede mejorar la fotoactividad ya que contribuye a la disponibilidad de reactivos mitigando la escasez de los electrones originada por la recombinación de los mismos en el bulk del material.

Por otro lado, las [Ec.14](#) y [Ec.15](#) son reacciones sucesivas de degradación del metanol, como puede ver, en este paso se consume el oxígeno del medio de reacción al mismo tiempo que se produce hidrógeno.

Finalmente, con cada una de las reacciones intermediarias llegamos a una expresión general, [Ec.16](#). La fórmula general sugiere que en las pruebas con metanol-agua (50-50 vol%) hemos obtenido 50% de hidrógeno, 25% de agua y 25% de dióxido de carbono.

Teniendo claro los mecanismos de reacción de la disociación de agua y de la descomposición de metanol se determinó la velocidad de producción de hidrógeno para diferentes pruebas. Los resultados se muestran en la [Tabla 12](#) en  $\mu\text{mol/h}$  para poder comparar con los experimentos de fotólisis, los cuales no dependen de la masa del fotocatalizador porque en estas pruebas no se adiciona.

Es importante señalar que para la construcción de [Tabla 12](#) se consideró que:

*“La velocidad de producción de hidrógeno en  $\mu\text{mol/h}$  que se alcanzó en la etapa 4 (0 min), con condiciones de experimentación @ZnZr-3.0%, 15 mg, 50:50 vol% de metanol-agua y 0 min de burbujeo de  $N_2$ , es el resultado de la contribución de la fotólisis del agua pura, la fotólisis del metanol, las reacciones de oxido-reducción del agua y las reacciones de oxido-reducción del metanol. Estas dos últimas promovidas sí y solo sí se adiciona el fotocatalizador”.*

**Tabla 12.** Velocidades alcanzadas en la producción de hidrógeno por acción de la lámpara en agua, en metanol y en presencia de oxígeno cuando se usa el fotocatalizador ZnZr3.0%.

n	Reacción	Velocidad de producción de hidrógeno acumulativa ( $\mu\text{mol/h}$ )	Producción parcial de hidrógeno ( $\mu\text{mol/h}$ )
1	Fotólisis del agua	$(H_2)_1 = (H_2)_{\text{agua}} = 6.09$	$(H_2)_{\text{agua}} = 6.09$
2	Fotólisis metanol-agua	$(H_2)_2 = (H_2)_{\text{agua}} + (H_2)_{\text{metanol}} = 9.0$	$(H_2)_{\text{metanol}} = 2.91$
3	ZnZr-3.0% Etapa 4 $N_2@300$ min	$(H_2)_3 = (H_2)_{\text{agua}} + (H_2)_{\text{metanol}} + (H_2)_{\text{fotoreducción del agua}} = 17.46$	$(H_2)_{\text{fotoreducción del agua}} = 8.46$
4	ZnZr-3.0%- $O_2$ Etapa 4 $N_2@0$ min	$(H_2)_4 = (H_2)_{\text{agua}} + (H_2)_{\text{metanol}} + (H_2)_{\text{fotoreducción del agua}} + (H_2)_{\text{fotooxidación del metanol}} = 30.17$	$(H_2)_{\text{fotooxidación del metanol}} = 12.71$

*Las pruebas 3 y 4 se realizaron en una solución metanol-agua al 50-50 vol% y usando 15 mg del fotocatalizador ZnZr-3.0%. En el caso de la prueba 3, el agua fue previamente hervida y burbujeada con  $N_2$ . En la prueba cuatro la solución no fue burbujeada con  $N_2$ .*

Observe que en la [Tabla 12](#) se especifica que, para la prueba de fotólisis de agua,  $n=1$ , la velocidad de producción de hidrógeno  $(H_2)_{\text{agua}} = 6.09 \mu\text{mol/h}$  es resultado únicamente de la disociación de agua por efecto de la radiación UV. Mientras que, para la fotólisis del agua,  $n=2$ , el valor obtenido  $(H_2)_2 = 9.0 \mu\text{mol/h}$  considera la disociación de agua y metanol. Conocer ambas velocidades nos permite entonces determinar,  $(H_2)_{\text{metanol}} = (H_2)_2 - (H_2)_{\text{agua}}$ , que representa la velocidad con la que se produce hidrógeno desde la disociación de metanol.

Por otro lado, en la prueba  $n=3$  se limita la disponibilidad de oxígeno disuelto en agua, lo que nos permite suponer que la probabilidad de ocurrencia de las reacciones de reducción del agua será superior sobre las reacciones de oxidación del metanol, las cuales hemos supuesto tienden cero. Así, la producción de hidrógeno desde la fotoreducción del agua pudo calcularse como,  $(H_2)_{\text{fotoreducción del agua}} = (H_2)_3 - (H_2)_2$ , donde  $(H_2)_3 = 17.46 \mu\text{mol/h}$  y es la velocidad de producción de hidrógeno en la prueba con burbujeo de  $N_2$  durante 300 min ([Etapa 4](#)).

Finalmente, en la prueba  $n=4$  no se limitó la cantidad de oxígeno disuelto por lo que la velocidad de producción  $(H_2)_4 = 30.17 \mu\text{mol/h}$  considera también las reacciones de oxidación de metanol, con lo que puede calcularse la velocidad con la que se produce hidrógeno desde las reacciones de oxidación,  $(H_2)_{\text{fotooxidación del metanol}} = (H_2)_4 - (H_2)_3$ .

De esta manera puede concluirse que el fotocatalizador aporta una velocidad de producción de hidrógeno de  $21.17 \mu\text{mol/h}$  que corresponde a la suma de  $(H_2)_{\text{fotoreducción del agua}} + (H_2)_{\text{fotooxidación del metanol}}$  y que equivale al 70% de la velocidad final promedio alcanzada  $(H_2)_4 = 30.17 \mu\text{mol/h}$ . El restante 30% concierne a las reacciones de fotólisis de metanol y agua.

La [Tabla 12](#) también nos permitió encontrar que el fotocatalizador ZnZr-3.0% produjo hidrógeno vía fotoreducción en un 28%, mientras que por fotooxidación alcanzó el 42%. Los resultados nos mostraron el rol tan importante que tiene el oxígeno en los procesos de óxido-reducción, así como el de la molécula de sacrificio, en este caso específico metanol.

---

## CAPÍTULO 4

### 4.1 CONCLUSIONES

Finalmente, en esta sección evaluaremos si el objetivo general y objetivos específicos se cumplieron. Comenzaremos discutiendo los objetivos específicos para posteriormente concluir con el objetivo general.

En el presente trabajo logramos con éxito sintetizar fotocatalizadores compuestos, usando hidrocincita como soporte y zirconio como agente dopante.

En general, los resultados de caracterización demostraron que los materiales ZnZr-X% presentaron mejor fotoactividad en comparación a la muestra HZC. A continuación, se enlistan algunos de los factores que pudiesen explicar el comportamiento observado:

- ✓ Mejor cristalización de los materiales ZnZr-X.%.

Fue sugerida durante el estudio de FTIR ([Figura 39](#)) y corroborada a través de microscopía TEM ([Figura 41](#)). De acuerdo con la bibliografía, los materiales altamente cristalinos presentan una mejor transferencia de cargas entendiendo que los defectos en la red generan sitios que pueden actuar como trampas. Una gran presencia de defectos favorece la obtención de materiales amorfos o poco cristalinos, lo que a su vez resulta en un incremento de los sitios de captura y un menor alcance de las especies fotogeneradas a la superficie del fotocatalizador. De esta manera, las reacciones de fotooxidación y fotoreducción tienen menor probabilidad de ocurrencia y ello se ve reflejado en una menor producción de hidrógeno, como es el caso del material HZC.

- ✓ Los materiales ZnZr-X% son constituidos por partículas grandes y cristales pequeños.

A través de las microscopias SEM ([Figura 40](#)) observamos que los materiales están formados por partículas con forma de rosetas de maíz destacando que ZnZr-3.0% tiene un mayor diámetro nominal que el de HZC. Además, por XRD ([Tabla 8](#)) se encontró que la adición de zirconio a hidrocincita origina materiales con menor tamaño de cristalito. El tamaño de partícula, así como el tamaño de cristalito se relacionan directamente con la disponibilidad del área superficial. Entre menor sea el tamaño de cristal y mayor sea el tamaño de partícula la disponibilidad del área superficial que ofrecen los materiales incrementa, esto pudo comprobarse mediante la fisorción de N<sub>2</sub> en la [Tabla 10](#).

- ✓ Los materiales ZnZr-X% presentan mayor volumen de poro.

El estudio de fisorción de N<sub>2</sub> ([Tabla 10](#) y [Figura 35](#)) demostró que la adición de zirconio origina materiales con poros de mayor radio y por ende de mayor volumen. El incremento en el volumen de poro es la suma de diferentes factores entre los que destacan: una menor formación de las especies hidrox-carbonatos, fenómeno demostrado a través del análisis TG en la [Tabla 9](#) y por FTIR en las [Figuras 27, 28 y 30](#); un mejor ordenamiento de los átomos en el material ([Figuras 39 y 41](#)) y un mayor

microestrés de los átomos ([Tabla 8](#)) resultado de un mayor empaquetamiento. Un mayor volumen de poro mejora la adsorción de moléculas sobre la superficie del fotocatalizador.

- ✓ Los materiales ZnZr-X% son de tipo compuesto.

Mediante los estudios de XRD y análisis Rietveld ([Figura 50](#)), DRS UV-Vis ([Figura 33](#)), XPS ([Figura 39](#)), microscopía SEM ([Figura 40](#)) y EDS (Figura y TEM ([Figuras 44 y 45](#))) se corroboró la presencia de zirconio en los materiales. Específicamente en TEM ([Figuras 44 y 45](#)) se observaron diferentes arreglos atómicos cuyas distancias interplanares corroboraron la presencia de HZC y  $ZrO_2$  monoclinico. También se observó la presencia de heterouniones, zonas en las que dos arreglos cristalinos de diferentes direcciones o de distinta naturaleza se unen. La presencia de heterouniones originan un material con propiedades completamente diferentes a las de sus componentes originales.

- ✓ La presencia de heterouniones en los materiales ZnZr-X% modifica las propiedades ópticas de los materiales.

Los espectros de la [Figura 33](#) evidenciaron para los materiales ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% un cambio evidente en la energía de banda prohibida en comparación a lo que exhibió HZC. En el caso de ZnZr-1.0% y ZnZr-3.0% se observaron dos bordes de absorción, uno característico de HZC y otro que corresponde a  $ZrO_2$  monoclinico. Por su parte, el material ZnZr-5.0% solo mostró una energía de banda y fue similar a la de HZC por lo que en caso se planteó la obtención de  $ZrO_2$  amorfo.

- ✓ El diseño establecido en los materiales ZnZr-X% y correspondiente a la teoría de bandas demostró que los materiales son capaces de mejorar la transferencia de las especies fotogeneradas y de reducir la recombinación de cargas ([Figura 52](#)).

En cuanto a la evaluación fotocatalítica de los materiales podemos concluir que:

- ✓ La muestra con mejor producción de hidrógeno fue ZnZr-3.0%. Cuyos métodos de caracterización demuestran que es el material con uno de los menores tamaño de cristal (segundo lugar), presenta la menor concentración de especies hidrox-carbonatadas, es uno de los materiales con mayor ordenamiento atómico y mayor empaquetamiento, tiene buena disponibilidad del área superficial (posicionándose en el segundo lugar), mayor volumen de poro, presenta dos bordes de absorción y heterouniones que mejoran la transferencia del par electrón-hueco y disminuyen la recombinación de cargas ([Figura 38](#)).

- ✓ Las condiciones óptimas que maximizan la producción de hidrógeno a través del uso del fotocatalizador ZnZr-3.0% son: 15 mg de carga al reactor, una concentración de metanol-agua de 40:60 vol% y un tiempo de burbujeo de  $N_2$  igual a 30 min. Con estas condiciones la producción de hidrógeno alcanzó una velocidad máxima de  $2326 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ .

La búsqueda bibliográfica, el análisis de los diferentes métodos de caracterización y las evaluaciones fotocatalíticas nos permitieron sintetizar con éxito la información y proponer un mecanismo de reacción ([Ec.7-Ec.16](#)). En éste se tomaron en cuenta diferentes aspectos y de los cuales podemos concluir que:

- ✓ El metanol como molécula de sacrificio mejora la producción de hidrógeno y favorece las reacciones de oxidación.
- ✓ Limitar la presencia de oxígeno resulta en una producción deficiente de oxígeno ya que se inhibe la oxidación de metanol.
- ✓ Burbujear N<sub>2</sub> durante tiempos cortos favorece la ocurrencia de las reacciones de reducción.

En general, podemos decir que el objetivo general se cumplió ya que se logró sintetizar materiales de tipo compuesto y se demostró que son eficientes en la producción de hidrógeno bajo luz ultravioleta.

De acuerdo con los resultados recabados podemos concluir que los materiales sí son una opción viable para la producción de hidrógeno. No obstante, valdría la pena continuar su estudio y mejorar la producción de hidrógeno.

Los materiales representan una opción viable porque son materiales fáciles de sintetizar, no requieren ser calcinados, las sales precursoras son relativamente fáciles de conseguir y de costo accesible, además, para lograr producir hidrógeno se usa una concentración de fotocatalizador muy pequeña (0.075 g/L).

## 4.2 PERSPECTIVAS

### 4.2.1 PRUEBAS DE ACTINOMETRÍA

Entre una de las perspectivas es imperativo para los futuros alumnos miembros del laboratorio de ecocatálisis realizar pruebas actinométricas, ya que estas nos permiten calcular el rendimiento cuántico y a su vez el número de fotones absorbidos sobre el material. De esta manera, podremos reportar las condiciones de radiación necesarias para lograr producir la cantidad de hidrógeno que plantean las [Figuras 47,48 y 49 b](#)), en  $\mu\text{moles g}^{-1}$ .

El rendimiento cuántico es definido como el número de moléculas o moles que cambian, se forman o destruyen, dividido entre el número de fotones absorbidos en la fotólisis a una longitud dada y en determinado tiempo. Si el rendimiento cuántico de un actinómetro es conocido, entonces el flujo de fotones absorbidos puede ser fácilmente calculado a través de [152]:

$$q_{p(\text{abs},\lambda)} = \pm \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\Phi(\lambda)} = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{rendimiento cuántico}} \quad (\text{Ec. 17})$$

En dónde A es la molécula actinométrica,  $\Phi(\lambda)$  es el rendimiento cuántico de la fotólisis a una longitud de onda dada y  $q_{p(\text{abs},\lambda)}$  es el flux de fotones absorbidos. Observe que la expresión de la [Ec.17](#) será positiva si lo que se mide es la formación de un producto, y negativa si se mide la degradación de A.

---

De acuerdo con la IUPAC en la medición del rendimiento cuántico pueden emplearse actinómetros físicos o químicos. No obstante, debe asegurarse una adecuada calibración cuando se prefiere el uso de actinómetros físicos, además debemos cerciorarnos del buen estado de conservación ya que son dispositivos muy sensibles cuya lectura puede variar significativamente [153].

Por ello, en procesos en los que se busca tener certeza es preferible usar actinómetros químicos, el mismo reporte de la IUPAC enlista diferentes moléculas actinométricas para sistemas, sólidos, gaseosos y líquidos.

Como posible molécula sugiero a mis compañeros hacer uso de una solución acuosa al 5% y buscar la absorbancia de los complejos malonaldehído/2-metilindol a  $\sim 555$  nm y cuyo rendimiento cuántico es igual a  $\Phi(\lambda) \sim 0.33$  cuando se irradia entre los 200 y 300 nm [154]. En base a las diferentes necesidades de cada material, los alumnos pueden consultar el reporte de la IUPAC sobre actinometría.

#### 4.2.2 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL Y SENSIBILIZACIÓN

De acuerdo con las [Figuras 14](#) y [16](#), los resultados que aquí presentamos para los materiales HZC y ZnZr-3.0% seguramente pueden ser mejorados con la adición de Si, Cu, S, Cd, Ga, Ni, Al, entre otros.

Lo ideal sería mejorar la producción que demostró tener ZnZr-3.0% y una vez mejorada, podríamos sensibilizar el material mediante el uso de colorantes que permitan que el material tenga actividad en longitudes de onda que correspondan al espectro visible.

#### 4.2.3 ESCALAMIENTO

Entre otra de las perspectivas, para el laboratorio de ecocatálisis en general, los futuros alumnos deben comenzar a abrir su visión al diseño de los reactores, posiblemente será menos complicado para aquellos con estudios previos de ingeniería; y ello no implica que cualquier alumno que llegue al laboratorio de ecocatálisis pueda lograrlo. Amplíen el horizonte, modificando tal vez la geometría, el material con el que está construido el reactor o atrevanse a escalar el proceso, al menos a una escala banco. Entre otras mejoras pueden proponerse o diseñarse reactores que faciliten la recuperación del sólido, así como la experimentación de reactores en flujo continuo.

---

## REFERENCIAS

- [1] Le siècle des réfugiés climatiques, *Le Monde Diplomatique*, 2007.
- [2] PEMEX, Información a la SEC. Reporte Anual, PEMEX, 2018.
- [3] H. Ritchie, M. Roser, *Air Pollution*, 2019.
- [4] S.H.H. Al-Taai, Water pollution Its causes and effects, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 2021, pp. 012026.
- [5] G.H. Dar, K.R. Hakeem, M.A. Mehmood, H. Qadri, *Freshwater Pollution and Aquatic Ecosystems: Environmental Impact and Sustainable Management*, CRC Press 2021.
- [6] A. Prüss-Üstün, J. Wolf, C.F. Corvalán, R. Bos, M.P. Neira, Preventing disease through healthy environments: a global assessment of the burden of disease from environmental risks, *World Health Organization*, Geneva, 2016.
- [7] P. Friedlingstein, M.W. Jones, M. O'Sullivan, R.M. Andrew, D.C.E. Bakker, J. Hauck, C. Le Quéré, G.P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, J.G. Canadell, P. Ciais, R.B. Jackson, S.R. Alin, P. Anthoni, N.R. Bates, M. Becker, N. Bellouin, L. Bopp, T.T.T. Chau, F. Chevallier, L.P. Chini, M. Cronin, K.I. Currie, B. Decharme, L. Djeutchouang, X. Dou, W. Evans, R.A. Feely, L. Feng, T. Gasser, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, G. Grassi, L. Gregor, N. Gruber, Ö. Gürses, I. Harris, R.A. Houghton, G.C. Hurtt, Y. Iida, T. Ilyina, I.T. Lujikx, A.K. Jain, S.D. Jones, E. Kato, D. Kennedy, K. Klein Goldewijk, J. Knauer, J.I. Korsbakken, A. Körtzinger, P. Landschützer, S.K. Lauvset, N. Lefèvre, S. Lienert, J. Liu, G. Marland, P.C. McGuire, J.R. Melton, D.R. Munro, J.E.M.S. Nabel, S.I. Nakaoka, Y. Niwa, T. Ono, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, T.M. Rosan, J. Schwinger, C. Schwingshackl, R. Séférian, A.J. Sutton, C. Sweeney, T. Tanhua, P.P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, F. Tubiello, G. van der Werf, N. Vuichard, C. Wada, R. Wanninkhof, A. Watson, D. Willis, A.J. Wiltshire, W. Yuan, C. Yue, X. Yue, S. Zaehle, J. Zeng, *Global Carbon Budget 2021*, *Earth Syst. Sci. Data Discuss.*, 2021 (2021) 1-191.
- [8] A.L. Patrício Silva, J.C. Prata, T.R. Walker, A.C. Duarte, W. Ouyang, D. Barcelò, T. Rocha-Santos, Increased plastic pollution due to COVID-19 pandemic: Challenges and recommendations, *Chemical Engineering Journal*, 405 (2021) 126683.
- [9] P.L. Lallas, The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, *American Journal of International Law*, 95 (2001) 692-708.
- [10] Y. Kim, Technological Innovation, the Kyoto Protocol, and Open Innovation, *Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity*, 7 (2021).
- [11] Z. Moradi, S.Z. Jahromi, M. Ghaedi, Chapter 9 - Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis, in: M. Ghaedi (Ed.) *Interface Science and Technology*, Elsevier 2021, pp. 557-623.
- [12] C.B. Farias, R.C. Barreiros, M.F. da Silva, A.A. Casazza, A. Converti, L.A. Sarubbo, Use of Hydrogen as Fuel: A Trend of the 21st Century, *Energies*, 15 (2022).
- [13] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [14] J. Gao, J. Xue, S. Jia, Q. Shen, X. Zhang, H. Jia, X. Liu, Q. Li, Y. Wu, Self-Doping Surface Oxygen Vacancy-Induced Lattice Strains for Enhancing Visible Light-Driven Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution over Black TiO<sub>2</sub>, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13 (2021) 18758-18771.
- [15] F. Deng, J.-P. Zou, L.-N. Zhao, G. Zhou, X.-B. Luo, S.-L. Luo, 3 - Nanomaterial-Based Photocatalytic Hydrogen Production, in: X. Luo, F. Deng (Eds.) *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Elsevier 2019, pp. 59-82.
- [16] M.A. Desai, A.N. Vyas, G.D. Saratale, S.D. Sartale, Zinc oxide superstructures: Recent synthesis approaches and application for hydrogen production via photoelectrochemical water splitting, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 2091-2127.
- [17] Q. Li, P. Wu, Y. Huang, P. Chen, K. Wu, J. Wu, Y. Luo, L. Wang, S. Yang, Z. Liu, X. Guo, A novel lattice-embedded ZnO@TiO<sub>2</sub>(B) nanoflowers promotes photocatalytic production of H<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, (2022).

- [18] C.-J. Chang, J.-K. Chen, K.-S. Lin, C.-Y. Huang, C.-L. Huang, Improved H<sub>2</sub> production of ZnO@ZnS nanorod-decorated Ni foam immobilized photocatalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 11357-11368.
- [19] S.H. Ferreira, M. Morais, D. Nunes, M.J. Oliveira, A. Rovisco, A. Pimentel, H. Águas, E. Fortunato, R. Martins, High UV and Sunlight Photocatalytic Performance of Porous ZnO Nanostructures Synthesized by a Facile and Fast Microwave Hydrothermal Method, *Materials*, 14 (2021).
- [20] Q. Zhu, J. Chen, Q. Zhu, Y. Cui, L. Liu, B. Li, X. Zhou, Monodispersed hollow microsphere of ZnO mesoporous nanopieces: Preparation, growth mechanism and photocatalytic performance, *Materials Research Bulletin*, 45 (2010) 2024-2030.
- [21] M.C. Hales, R.L. Frost, Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite, *Polyhedron*, 26 (2007) 4955-4962.
- [22] S. Cherepanova, D. Markovskaya, E. Kozlova, Identification of a deleterious phase in photocatalyst based on Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/Zn(OH)<sub>2</sub> by simulated XRD patterns, *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 73 (2017).
- [23] J.A. Paramo, Y.M. Strzhemechny, T. Endo, Z. Crnjak Orel, Correlation of Defect-Related Optoelectronic Properties in Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ZnO Nanostructures with Their Quasi-Fractal Dimensionality, *Journal of Nanomaterials*, 2015 (2015) 237985.
- [24] Z. Liu, F. Teng, Understanding the Correlation of Crystal Atoms with Photochemistry Property: Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vs. ZnCO<sub>3</sub>, *ChemistrySelect*, 3 (2018) 8886-8894.
- [25] C. Tzompantzi-Flores, J.C. Castillo-Rodríguez, R. Gómez, F. Tzompantzi, R. Pérez-Hernández, V. De la Luz Tlapaya, C.E. Santolalla-Vargas, Synthesis and characterization of ZnZr composites for the photocatalytic degradation of phenolic molecules: addition effect of ZrO<sub>2</sub> over hydrozincite Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (2019) 3428-3439.
- [26] M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani, Chapter 4 - Biomaterials and Applications, in: M.C. Tanzi, S. Farè, G. Candiani (Eds.) *Foundations of Biomaterials Engineering*, Academic Press 2019, pp. 199-287.
- [27] T. Kobayashi, T. Sasaki, I. Takagi, H. Moriyama, Solubility of Zirconium(IV) Hydrous Oxides, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 44 (2007).
- [28] A.S. Keiteb, E. Saion, A. Zakaria, N. Soltani, Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment Synthesis, *Journal of Nanomaterials*, 2016 (2016) 1913609.
- [29] EIA projects nearly 50% increase in world energy use by 2050, led by growth in renewables, U.S. Energy Information Administration.
- [30] *International Energy Outlook 2021*, U.S. Energy Information Administration 2021.
- [31] IPCC, *Sixth Assessment Report Impacts, Adaptation and Vulnerability*, 2019.
- [32] *Energy and the environment explained. Greenhouse gases and the climate.*, U.S. Energy Information Administration 2022.
- [33] M. Audi, Greenhouse gases: A review of losses and benefits, *International Journal of Energy Economics and Policy*, (2020).
- [34] J.L. Gamble, J. Balbus, M. Berger, K. Bouye, V. Campbell, K. Chief, K. Conlon, A. Crimmins, B. Flanagan, C. Gonzalez-Maddux, E. Hallisey, S. Hutchins, L. Jantarasami, S. Khoury, M. Kiefer, J. Kolling, K. Lynn, A. Manangan, M. McDonald, R. Morello-Frosch, M.H. Redsteer, P. Sheffield, K. Thigpen Tart, J. Watson, K.P. Whyte, A.F. Wolkin, Ch. 9: Populations of Concern, *The Impacts of Climate Change on Human Health in the United States: A Scientific Assessment*, U.S. Global Change Research Program, Washington, DC, 2016, pp. 247-286.
- [35] *Taking the plunge Offshore Magazine*, Mustang Engineering 2010, pp. Maximum operational depth offshore fields.
- [36] R. Baker, *A primer of oil-well drilling*, Petroleum Extension Service 1979.
- [37] L. Grossmann, S. Smetana, S. Bakalis, Strategies to Reduce Fossil Fuel Use in Food Manufacturing, *Annual Review of Food Science and Technology*, 15 (2023).

- [38] M. Zöldy, Á. Török, Road Transport Liquid Fuel Today and Tomorrow: Literature Overview, *Periodica Polytechnica Transportation Engineering*, 43 (2015) 172-176.
- [39] J. Ross, *Visualizing Historical Oil Prices (1968-2022)*, Advisor Channel, 2022.
- [40] R. Ameta, S.C. Ameta, *Photocatalysis: principles and applications*, Crc Press 2016.
- [41] A. Eibner, Action of light on pigments, *Chemiker Zeitung*, 35 (1911) 753-755.
- [42] L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem*, 17 (1911) 354-360.
- [43] E.C.C. Baly, I.M. Heilbron, W.F. Barker, CX.—Photocatalysis. Part I. The synthesis of formaldehyde and carbohydrates from carbon dioxide and water, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 119 (1921) 1025-1035.
- [44] E. Baur, A. Perret, The action of light on dissolved silver salts in the presence of zinc oxide, *Helv. Chim. Acta*, 7 (1924) 910-915.
- [45] C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, The mechanism of photosensitisation by solids, *Transactions of the Faraday Society*, 34 (1938) 902-908.
- [46] V. Filimonov, Photocatalytic oxidation of gaseous isopropanol on ZnO and TiO<sub>2</sub>, *Doklady Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences*, 1964, pp. 922-925.
- [47] S.-i. Kato, F. Mashio, Titanium dioxide-photocatalyzed liquid phase oxidation of tetralin, *The Journal of the Society of Chemical Industry, Japan*, 67 (1964) 1136-1140.
- [48] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis*, 3 (1964) 171-178.
- [49] J.M. Coronado, F. Fresno, M.D. Hernández-Alonso, R. Portela, *Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications*, Springer 2013.
- [50] E. Worch, *Drinking Water Treatment: An Introduction*, De Gruyter 2019.
- [51] E. Modan, S. A.G, Advantages and Disadvantages of Chemical Methods in the Elaboration of Nanomaterials, 43 (2020).
- [52] Y. Murillo-Acevedo, J. Bernal-Sanchez, L. Giraldo, R. Sierra-Ramirez, J.C. Moreno-Piraján, Initial Approximation to the Design and Construction of a Photocatalysis Reactor for Phenol Degradation with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *ACS Omega*, 4 (2019) 19605-19613.
- [53] A. Gnanaprakasam, V. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, Influencing parameters in the photocatalytic degradation of organic effluent via nanometal oxide catalyst: a review, *Indian Journal of Materials Science*, 2015 (2015).
- [54] N. Yunus, F. Hamzah, M. So'Aib, J. Krishnan, Effect of catalyst loading on photocatalytic degradation of phenol by using N, S Co-doped TiO<sub>2</sub>, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, 2017, pp. 012092.
- [55] Y.-W. Chen, Y.-H. Hsu, Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> with Pd and Cu Cocatalysts, *Catalysts*, 2021.
- [56] M.R. Karimi Estahbanati, N. Mahinpey, M. Feilizadeh, F. Attar, M.C. Iliuta, Kinetic study of the effects of pH on the photocatalytic hydrogen production from alcohols, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (2019) 32030-32041.
- [57] S. Bai, N. Zhang, C. Gao, Y. Xiong, Defect engineering in photocatalytic materials, *Nano Energy*, 53 (2018) 296-336.
- [58] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, Heterojunction Photocatalysts, *Advanced Materials*, 29 (2017) 1601694.
- [59] X. Guan, S. Zong, S. Shen, Homojunction photocatalysts for water splitting, *Nano Research*, 15 (2022) 10171-10184.
- [60] I. Sinha, A.K. De, Chapter 1 - An overview of synthesis techniques for preparing doped photocatalysts, in: P. Singh, A. Borthakur, P.K. Mishra, D. Tiwary (Eds.) *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants*, Elsevier 2020, pp. 1-13.

- [61] S.S. Mohtar, F. Aziz, A.F. Ismail, N.S. Sambudi, H. Abdullah, A.N. Rosli, B. Ohtani, Impact of Doping and Additive Applications on Photocatalyst Textural Properties in Removing Organic Pollutants: A Review, *Catalysts*, 2021.
- [62] Y. Nosaka, A.Y. Nosaka, Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 117 (2017) 11302-11336.
- [63] S. Zhu, D. Wang, Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1700841.
- [64] J. Hwang, A. Ejsmont, R. Freund, J. Goscianska, B.V.K.J. Schmidt, S. Wuttke, Controlling the morphology of metal-organic frameworks and porous carbon materials: metal oxides as primary architecture-directing agents, *Chemical Society Reviews*, 49 (2020) 3348-3422.
- [65] T.K. Sinha, 14 - Morphology-dependent visible light photocatalysis, in: A.K. Nayak, N.K. Sahu (Eds.) *Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis*, Elsevier 2022, pp. 375-412.
- [66] X. Li, J. Xie, C. Jiang, J. Yu, P. Zhang, Review on design and evaluation of environmental photocatalysts, *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12 (2018) 14.
- [67] F. Conte, I. Rossetti, G. Ramis, C. Vaulot, S. Hajjar-Garreau, S. Bennici, Low Metal Loading (Au, Ag, Pt, Pd) Photo-Catalysts Supported on TiO<sub>2</sub> for Renewable Processes, *Materials (Basel)*, 15 (2022).
- [68] M. Wang, S. Shen, L. Li, Z. Tang, J. Yang, Effects of sacrificial reagents on photocatalytic hydrogen evolution over different photocatalysts, *Journal of Materials Science*, 52 (2017) 5155-5164.
- [69] B. Bakbolat, C. Daulbayev, F. Sultanov, R. Beissenov, A. Umirzakov, A. Mereke, A. Bekbaev, I. Chuprakov, Recent Developments of TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis in the Hydrogen Evolution and Photodegradation: A Review, *Nanomaterials (Basel)*, 10 (2020).
- [70] U.Y. Qazi, Future of Hydrogen as an Alternative Fuel for Next-Generation Industrial Applications; Challenges and Expected Opportunities, *Energies*, 2022.
- [71] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020) 3847-3869.
- [72] P. Praus, L. Řeháčková, J. Čížek, A. Smýkalová, M. Koštejn, J. Pavlovský, M. Filip Edelmannová, K. Kočí, Synthesis of vacant graphitic carbon nitride in argon atmosphere and its utilization for photocatalytic hydrogen generation, *Scientific Reports*, 12 (2022) 13622.
- [73] S. Yin, S. Liu, Y. Yuan, S. Guo, Z. Ren, Octahedral Shaped PbTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanocomposites for High-Efficiency Photocatalytic Hydrogen Production, *Nanomaterials*, 2021.
- [74] X. Yuan, C. Wang, D. Drago, P. Beaunier, C. Colbeau-Justin, H. Remita, Highly Promoted Photocatalytic Hydrogen Generation by Multiple Electron Transfer Pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, 281 (2021) 119457.
- [75] L. Díaz, V.D. Rodríguez, M. González-Rodríguez, E. Rodríguez-Castellón, M. Algarra, P. Núñez, E. Moretti, M/TiO<sub>2</sub> (M = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) catalysts for photocatalytic hydrogen production under UV and visible light irradiation, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 8 (2021) 3491-3500.
- [76] M. Navarrete, S. Cipagauta-Díaz, R. Gómez, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> semiconductors free of noble metals for the photocatalytic hydrogen production in a water/methanol mixture, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94 (2019) 3457-3465.
- [77] C. Gómez-Solís, J. Oliva, L.A. Diaz-Torres, J. Bernal-Alvarado, V. Reyes-Zamudio, A. Abidov, L.M. Torres-Martinez, Efficient photocatalytic activity of M<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> (M: Ca, Ba, Sr) stannates for photoreduction of 4-nitrophenol and hydrogen production under UV light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 371 (2019) 365-373.
- [78] S.J.P. Varapragasam, S. Mia, C. Wieting, C. Balasanthiran, M.Y. Hossan, A. Baride, R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, Ag-TiO<sub>2</sub> Hybrid Nanocrystal Photocatalyst: Hydrogen Evolution under UV Irradiation but Not under Visible-Light Irradiation, *ACS Applied Energy Materials*, 2 (2019) 8274-8282.
- [79] L. El Mersly, E.M. EL Mouchtari, E.M. Moujahid, S. Briche, A. Alaoui Tahiri, C. Forano, V. Prévot, S. Rafqah, Enhanced photocatalytic activity of hydrozincite-TiO<sub>2</sub> nanocomposite by copper

- for removal of pharmaceutical pollutant mefenamic acid in aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*, (2022) 1-15.
- [80] K. Suzuki, H. Miyamura, J. Balachandran, One-pot hydrothermal synthesis of carbon dots-immobilized hydrozincite for ZnO-based nanocomposite lighting applications, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 9 (2021) 1473-1480.
- [81] J. Castillo-Rodríguez, C. Tzompantzi-Flores, Y. Piña-Pérez, F. Tzompantzi, P. Salinas-Hernández, F. Morales-Anzures, C.E. Santolalla-Vargas, R. Gómez, High photoactivity of  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)/\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  prepared by a facile one-pot synthesis for the efficient degradation of phenol under UV light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 402 (2020) 112816.
- [82] L.B. Staal, S.S. Charan Pushparaj, C. Forano, V. Prevot, D.B. Ravnsbæk, M. Bjerring, U.G. Nielsen, Competitive reactions during synthesis of zinc aluminum layered double hydroxides by thermal hydrolysis of urea, *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 21795-21806.
- [83] D.s.R. Sanna, Structural and morphological characterization of hydrozincite and its interaction with organic molecules, *Scienze e Tecnologie Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi di Cagliari*, 2009, pp. 148.
- [84] M. Giannetta, J. Cama, J. Soler, I. Queralt, R. Benaiges-Fernandez, Natural attenuation of heavy metals via secondary hydrozincite precipitation in an abandoned Pb-Zn mine, 2021.
- [85] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, T. Kikegawa, Phase Relations and Equations of State of  $\text{ZrO}_2$  Under High Temperature and High Pressure, *Phys. Rev. B*, 63 (2001).
- [86] N. Doufar, M. Benamira, H. Lahmar, M. Trari, I. Avramova, M.T. Caldes, Structural and photochemical properties of Fe-doped  $\text{ZrO}_2$  and their application as photocatalysts with  $\text{TiO}_2$  for chromate reduction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 386 (2020) 112105.
- [87] H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler, Electronic band structure of zirconia and hafnia polymorphs from the  $\text{GW}$  perspective, *Physical Review B*, 81 (2010) 085119.
- [88] M. Pul, Effect of  $\text{ZrO}_2$  quantity on mechanical properties of  $\text{ZrO}_2$ -reinforced aluminum composites produced by the vacuum infiltration technique, *Revista de Metalurgia*, 57 (2021) e195.
- [89] I. Atkinson, O.C. Mocioiu, E.M. Anghel, A study of zircon crystallization, structure, and chemical resistance relationships in  $\text{ZrO}_2$  containing ceramic glazes, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 61 (2022) 677-685.
- [90] B. Zhang, Z. Tong, H. Yu, H. Xu, Z. Chen, X. Li, H. Ji, Flexible and high-temperature resistant  $\text{ZrO}_2/\text{SiC}$ -based nanofiber membranes for high temperature thermal insulation, *Journal of Alloys and Compounds*, 872 (2021) 159618.
- [91] R. Ahmad, S. Riaz, M. Khaleeq-ur-Rehman, S. Naseem, Effect of pH on Structural and Dielectric Properties of Zirconia Nanocrystallites, 2016.
- [92] S. Grazulis, D. Chateigner, R.T. Downs, A.F.T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 42 (2009) 726-729.
- [93] O. Długosz, K. Szostak, M. Banach, Photocatalytic properties of zirconium oxide–zinc oxide nanoparticles synthesised using microwave irradiation, *Applied Nanoscience*, 10 (2020) 941-954.
- [94] M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, K. Nogi, *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier Science 2018.
- [95] H. Khan, A.S. Yerramilli, A. D'Oliveira, T.L. Alford, D.C. Boffito, G.S. Patience, Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98 (2020) 1255-1266.
- [96] C.L. Hobday, S. Krause, S.M.J. Rogge, J.D. Evans, H. Bunzen, Perspectives on the Influence of Crystal Size and Morphology on the Properties of Porous Framework Materials, *Front Chem*, 9 (2021) 772059.
- [97] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751-767.

- [98] A.V. Shaposhnikov, D.V. Gritsenko, I.P. Petrenko, O.P. Pchelyakov, V.A. Gritsenko, S.B. Érenburg, N.V. Bausk, A.M. Badalyan, Y.V. Shubin, T.P. Smirnova, H. Wong, C.W. Kim, The atomic and electron structure of  $ZrO_2$ , *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 102 (2006) 799-809.
- [99] P. Bindu, S. Thomas, Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 8 (2014) 123-134.
- [100] D. Maarisetty, S.S. Baral, Defect engineering in photocatalysis: formation, chemistry, optoelectronics, and interface studies, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 18560-18604.
- [101] W. Cen, T. Xiong, C. Tang, S. Yuan, F. Dong, Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of  $(BiO)_2CO_3$  Nano/microstructures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 15002-15011.
- [102] S.K. Cushing, F. Meng, J. Zhang, B. Ding, C.K. Chen, C.-J. Chen, R.-S. Liu, A.D. Bristow, J. Bright, P. Zheng, N. Wu, Effects of Defects on Photocatalytic Activity of Hydrogen-Treated Titanium Oxide Nanobelts, *ACS Catalysis*, 7 (2017) 1742-1748.
- [103] A. Sinhamahapatra, A.K. Giri, P. Pal, S.K. Pahari, H.C. Bajaj, A.B. Panda, A rapid and green synthetic approach for hierarchically assembled porous ZnO nanoflakes with enhanced catalytic activity, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 17227-17235.
- [104] M. Chen, Y. Wang, L. Song, P. Gunawan, Z. Zhong, X. She, F. Su, Urchin-like ZnO microspheres synthesized by thermal decomposition of hydrozincite as a copper catalyst promoter for the Rochow reaction, *RSC Advances*, 2 (2012) 4164-4168.
- [105] Z. Lin, F. Guo, C. Wang, X. Wang, K. Wang, Y. Qu, Preparation and sensing properties of hierarchical 3D assembled porous ZnO from zinc hydroxide carbonate, *RSC Advances*, 4 (2014) 5122-5129.
- [106] S. Ghose, The crystal structure of hydrozincite,  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ , *Acta Crystallographica*, 17 (1964) 1051-1057.
- [107] G. Carraro, L. Savio, L. Vattuone, Influence of Defects and Heteroatoms on the Chemical Properties of Supported Graphene Layers, *Coatings*, 12 (2022) 397.
- [108] T. Zhang, C. Li, J. Ma, H. Tian, Z. Qiang, Surface hydroxyl groups of synthetic  $\alpha$ -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: property and activity relationship, *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (2008) 131-137.
- [109] Y.N. Zhuravlev, V.V. Atuchin, First-Principle Studies of the Vibrational Properties of Carbonates under Pressure, *Sensors*, 21 (2021) 3644.
- [110] C.-S. Hsieh, R.K. Campen, M. Okuno, E.H.G. Backus, Y. Nagata, M. Bonn, Mechanism of vibrational energy dissipation of free OH groups at the air–water interface, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110 (2013) 18780-18785.
- [111] Y. Song, X. Meng, M. Bi, W. Gao, Effect of hydroxyl groups on the oxygen vacancy and hydrogen-sensitive properties of  $CeO_2$  in different morphologies, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (2022) 25443-25453.
- [112] A. Kajbafvala, S. Zanganeh, E. Kajbafvala, H. Zargar, M. Bayati, S. Sadrnezhad, Microwave-assisted synthesis of narciss-like zinc oxide nanostructures, *Journal of Alloys and Compounds*, 497 (2010) 325-329.
- [113] J. Winiarski, W. Tylus, K. Winiarska, I. Szczygieł, B. Szczygieł, XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions, *Journal of Spectroscopy*, 2018 (2018) 2079278.
- [114] M. Bucca, M. Dietzel, J. Tang, A. Leis, S.J. Köhler, Nucleation and crystallization of otavite, witherite, calcite, strontianite, hydrozincite, and hydrocerussite by  $CO_2$  membrane diffusion technique, *Chemical geology*, 266 (2009) 143-156.
- [115] B. Charbonnier, Développement de procédés de mise en forme et de caractérisation pour l'élaboration de biocéramiques en apatites phosphocalciques carbonatées, 2016.

- [116] B. Solis, Y. Cui, X. Weng, J. Seifert, S. Schaueremann, J. Sauer, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, Initial stages of CO<sub>2</sub> adsorption on CaO: A combined experimental and computational study, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017).
- [117] B. Xu, A. Hirsch, L. Kronik, K. Poduska, Vibrational properties of isotopically enriched materials: the case of calcite, *RSC Advances*, 8 (2018) 33985-33992.
- [118] K.M. Poduska, L. Regev, E. Boaretto, L. Addadi, S. Weiner, L. Kronik, S. Curtarolo, Decoupling local disorder and optical effects in infrared spectra: differentiating between calcites with different origins, *Advanced Materials*, 23 (2011) 550-554.
- [119] P. Michel, T. Lopez Goerne, R. Gomez, E. Torres-García, A. Moreno, J. Garcia, Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia - Thermal and spectroscopic study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - J THERM ANAL CALORIM*, 76 (2004) 755-761.
- [120] S. Nayak, L. Mohapatra, K. Parida, Visible light-driven novel g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/NiFe-LDH composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards water oxidation and reduction reaction, *Journal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 18622-18635.
- [121] J.C. Garcia, L.M.R. Scolfaro, A.T. Lino, V.N. Freire, G.A. Farias, C.C. Silva, H.W.L. Alves, S.C.P. Rodrigues, E.F. da Silva, Jr., Structural, electronic, and optical properties of ZrO<sub>2</sub> from ab initio calculations, *Journal of Applied Physics*, 100 (2006).
- [122] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and applied chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [123] L. Xu, J. Zhang, J. Ding, T. Liu, G. Shi, X. Li, W. Dang, Y. Cheng, R. Guo, Pore Structure and Fractal Characteristics of Different Shale Lithofacies in the Dalong Formation in the Western Area of the Lower Yangtze Platform, *Minerals*, 10 (2020) 72.
- [124] M.S. Mel'gunov, Application of the simple Bayesian classifier for the N<sub>2</sub> (77 K) adsorption/desorption hysteresis loop recognition, *Adsorption*, (2022).
- [125] J. Huang, W. Wang, D. Li, S. Xu, Q. Liu, X. Chen, Z. Fei, Z. Zhang, M. Cui, J. Tang, X. Qiao, Facile construction of non-crystalline ZrO<sub>2</sub> as an active yet durable catalyst for methane oxychlorination, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 92 (2019).
- [126] E. Turianicová, M. Kaňuchová, A. Zorkovská, M. Holub, Z. Bujňáková, E. Dutková, M. Baláž, L. Findoráková, M. Balintová, A. Obut, CO<sub>2</sub> utilization for fast preparation of nanocrystalline hydrozincite, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 16 (2016) 328-335.
- [127] R.K. Hocking, H.J. King, A. Hesson, S.A. Bonke, B. Johannessen, M. Fekete, L. Spiccia, S.L.Y. Chang, Engineering Disorder at a Nanoscale: A Combined TEM and XAS Investigation of Amorphous versus Nanocrystalline Sodium Birnessite, *Australian Journal of Chemistry*, 68 (2015) 1715-1722.
- [128] A.M. Huerta-Flores, D. Sánchez-Martínez, M. del Rocío Hernández-Romero, M.E. Zarazúa-Morín, L.M. Torres-Martínez, Visible-light-driven BaBiO<sub>3</sub> perovskite photocatalysts: Effect of physicochemical properties on the photoactivity towards water splitting and the removal of rhodamine B from aqueous systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 368 (2019) 70-77.
- [129] F. Dong, X. Xiao, G. Jiang, Y. Zhang, W. Cui, J. Ma, Surface Oxygen-Vacancy Induced Photocatalytic Activity of La(OH)<sub>3</sub> Nanorods Prepared by a Fast and Scalable Method, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015).
- [130] D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Mazur, Correlation of Photocatalysis and Photoluminescence Effect in Relation to the Surface Properties of TiO<sub>2</sub>:Tb Thin Films, *International Journal of Photoenergy*, 2013 (2013) 526140.
- [131] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, S. Li, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of Photoluminescence Performance of Nano-Sized Semiconductor Materials and its Relationships With Photocatalytic Activity, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1773-1787.

- [132] Y. Piña-Pérez, O. Aguilar Martínez, P. Acevedo-Peña, C. Santolalla vargas, S. Oros-Ruiz, F. Galindo-Hernandez, R. Gomez, F.J. Tzompantzi, Novel ZnS-ZnO composite synthesized by the solvothermal method through the partial sulfidation of ZnO for H<sub>2</sub> production without sacrificial agent, *Applied Catalysis B: Environmental*, 230 (2018).
- [133] F. Tzompantzi, J.C. Castillo-Rodríguez, C. Tzompantzi-Flores, R. Pérez-Hernández, R. Gómez, C.E. Santolalla-Vargas, G. Che-Galicia, E. Ramos-Ramírez, Addition of SnO<sub>2</sub> over an oxygen deficient zirconium oxide (Zr<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) and its catalytic evaluation for the photodegradation of phenol in water, *Catalysis Today*, 394-396 (2022) 376-389.
- [134] Z. Li, H. Chen, W. Liu, Full-Spectrum Photocatalytic Activity of ZnO/CuO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite as a PhotoFenton-Like Catalyst, *Catalysts*, 8 (2018) 557.
- [135] W. Gu, F. Teng, Z. Liu, Z. Liu, J. Yang, Y. Teng, Synthesis and photocatalytic properties of Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> and Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 353 (2018) 395-400.
- [136] F. Sharifi, Z. Mahmoodi, S.M. Abbasi, A. Najafi, G. Khalaj, Synthesis and characterization of mesoporous TiC nanopowder/nanowhisker with low residual carbon processed by sol-gel method, *Journal of Materials Research and Technology*, 22 (2023) 2462-2472.
- [137] F. Hou, R. Gorthy, I. Mardon, D. Tang, C. Goode, Low voltage environmentally friendly plasma electrolytic oxidation process for titanium alloys, *Scientific Reports*, 12 (2022) 6037.
- [138] M.-J. Zhao, Z.-T. Sun, Z.-X. Zhang, X.-P. Geng, W.-Y. Wu, S.-Y. Lien, W.-Z. Zhu, Suppression of Oxygen Vacancy Defects in sALD-ZnO Films Annealed in Different Conditions, *Materials (Basel, Switzerland)*, 13 (2020).
- [139] A.N. Ökte, ZnO/Sepiolite Catalysts – Characterization and Photoactivity Measurements, in: N. Luis Enrique, W. Jin-An (Eds.) *Advanced Catalytic Materials*, IntechOpen, Rijeka, 2016, pp. Ch. 8.
- [140] P. Lackner, Z. Zou, S. Mayr, U. Diebold, M. Schmid, Using photoelectron spectroscopy to observe oxygen spillover to zirconia, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21 (2019).
- [141] A. Sinhamahapatra, A. Giri, P. Pal, S. Pahari, H. Bajaj, A. Panda, A rapid and green synthetic approach for hierarchically assembled porous ZnO nanoflakes with enhanced catalytic activity, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 17227-17235.
- [142] R. Wahab, S.G. Ansari, Y.S. Kim, M.A. Dar, H.-S. Shin, Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (2008) 66-71.
- [143] M.S. Khan, J.A. Shah, M. Arshad, S.A. Halim, A. Khan, A.J. Shaikh, N. Riaz, A.J. Khan, M. Arfan, M. Shahid, A. Pervez, A.A. Harasi, M. Bilal, Photocatalytic Decolorization and Biocidal Applications of Nonmetal Doped TiO<sub>2</sub>: Isotherm, Kinetic Modeling and In Silico Molecular Docking Studies, *Molecules*, 25 (2020).
- [144] C. Bie, L. Wang, J. Yu, Challenges for photocatalytic overall water splitting, *Chem*, 8 (2022) 1567-1574.
- [145] A. Mukherji, R. Marschall, A. Tanksale, C. Sun, S.C. Smith, G.Q. Lu, L. Wang, N-Doped CsTaWO<sub>6</sub> as a New Photocatalyst for Hydrogen Production from Water Splitting Under Solar Irradiation, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 126-132.
- [146] S. Ghose, The crystal structure of hydrozincite, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Acta Crystallographica*, 17 (1964) 1051-1057.
- [147] T.M. Project, *Materials Data on Zr<sub>3</sub>O* by Materials Project United States.
- [148] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffraction*, 21 (2006) 67-70.
- [149] K. Yonezawa, A. Hinderhofer, T. Hosokai, K. Kato, R. Makino, F. Schreiber, N. Ueno, S. Kera, Structural Defects Control the Energy Level Alignment at Organic/Organic Interfaces, *Advanced Materials Interfaces*, 1 (2014).
- [150] Y.M. Lee, I. Maeng, J. Park, M. Song, J.-H. Yun, M.-C. Jung, M. Nakamura, Comprehensive understanding and controlling the defect structures: An effective approach for organic-inorganic hybrid perovskite-based solar-cell application, *Frontiers in Energy Research*, 6 (2018) 128.

- [151] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, J.M. Thomas, Photocatalysis for new energy production: Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production, *Catalysis Today*, 122 (2007) 51-61.
- [152] J. Rabani, H. Mamane, D. Pousty, J.R. Bolton, Practical Chemical Actinometry-A Review, *PHOTOCHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY*, (2021).
- [153] H. Kuhn, S. Braslavsky, R. Schmidt, Chemical actinometry, *Pure and Applied Chemistry*, 61 (1989) 187-210.
- [154] P. Rajeswari, R. Natarajan, J.L. Nadler, D. Kumar, V.K. Kalra, Glucose induces lipid peroxidation and inactivation of membrane-associated ion-transport enzymes in human erythrocytes in vivo and in vitro, *J Cell Physiol*, 149 (1991) 100-109.
- [155] D.D. Le Pevelen, Small Molecule X-Ray Crystallography, Theory and Workflow, in: J.C. Lindon (Ed.) *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, Academic Press, Oxford, 2010, pp. 2559-2576.
- [156] M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, G. Janusas, Comparing Methods for Calculating Nano Crystal Size of Natural Hydroxyapatite Using X-Ray Diffraction, *Nanomaterials*, 10 (2020) 1627.
- [157] S. Landi Jr, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid state communications*, 341 (2022) 114573.
- [158] M. Naderi, Chapter Fourteen Surface Area Brunauer–Emmett–Teller (BET), *Progress in Filtration and Separation* 2015, pp. 585-608.

## ANEXO A

**Tabla A1.** *Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno*

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Peso atómico	1.00 g/g-mol
Punto de ebullición	-252.77 °C
Calor de vaporización	107 cal/g
Densidad en estado líquido	0.071 g/cm <sup>3</sup>
Densidad en estado gaseoso	0.0899 g/l
Temperatura crítica	-239.9 °C
Calor de transición (orto → para-hidrógeno)	168 cal/g
Calor de combustión	29, 000 cal/g
Temperatura de flama	2,210 °C
Temperatura de autoignición	585 °C
Límite de flamabilidad en aire	4%-74%
Velocidad de propagación de flama en aire	2.68 m/s

*Fuente: I. Tetra-Tech, Department of Navy Energy Fact Book, Naval Publications and Forms Center, Philadelphia, USA., 1979.*

## ANEXO B

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los materiales fueron analizados en un difractor Bruker D2 PHASER en un intervalo de 5 a 90° de 2 Theta, manteniendo un incremento de 0.01 s<sup>-1</sup> y una velocidad de 0.6/°. La fuente de radiación que emplea el equipo es de CuK $\alpha$  que proporciona una longitud de onda de  $\lambda=0.154$  nm. La distancia interplanar y el tamaño de cristal fueron calculados mediante la ley de Bragg (Ec.B1) y la ecuación de Scherrer (Ec.B3), respectivamente [155],[156].

Ley de Bragg:

$$2\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (\text{Ec. B1})$$

Distancia interplanar a partir de la Ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{\text{Sen}\theta} \quad (\text{Ec. B2})$$

Ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \text{Cos}\theta} \quad (\text{Ec. B3})$$

Donde L es el tamaño de cristal;  $\lambda$  es la longitud de rayos x ( $\lambda=0.154$  nm);  $\beta$  es la amplitud del pico de difracción a altura media y se mide en radianes; k es un factor geométrico adimensional el cuál comúnmente toma el valor de 0.9;  $\theta$  es el ángulo de difracción del pico en grados sexagesimales y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar en nm.

Los parámetros de red pueden determinarse a partir de las ecuaciones de distanciamiento interplanar (Ecuaciones B4-B9). Para la hidrocincita se empleó la ecuación correspondiente al sistema monoclinico.

Sistema cúbico

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{Ec. B4})$$

Sistema Tetragonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. B5})$$

Sistema Hexagonal

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. B6})$$

Sistema Romboédrico

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)\text{sen}^2\alpha + 2(hk + kl + hl)(\text{cos}^2\alpha - \text{cos}\alpha)}{a^2(1 - 3\text{cos}^2\alpha + 2\text{cos}^3\alpha)} \quad (\text{Ec. B7})$$

Sistema Ortorrómbico

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Ec. B8})$$

Sistema Monoclínico

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\text{sen}^2\beta} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \text{sen}^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \text{cos}\beta}{ac} \right) \quad (\text{Ec. B9})$$

Se realizó además un estudio del método Rietveld para la identificación y cuantificación de las fases presentes en la muestra con mejor actividad fotocatalítica, tomando como referencia a la hidrocincita. El tratamiento de los datos de difracción se realizó a través de los softwares libres X'Pert HighScore Plus y FullProf Suite.

*ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS (DRS)*

Los sólidos se caracterizaron por DRS en un intervalo de 190 a 800 nm usando un espectrómetro VARIAN Cary-100 y empleando BaSO<sub>4</sub> como referencia. La técnica permite la identificación de compuestos, mediante la correlación de los bordes de absorpcion, y la determinación del ancho de banda prohibida E<sub>g</sub>.

Los valores de E<sub>g</sub> se calcularon mediante las ecuaciones de Kubelka-Munk (Ec.4) y Tauc (Ec.5) [157].

Ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Ec. B3})$$

Ecuación de Tauc:

$$(F(R) \times E)^{\frac{1}{p}} = A(E - E_g) \quad (\text{Ec. B4})$$

Donde R es la reflectancia (adimensional); E es la energía del fotón incidente (eV); p es un valor que depende de la estructura de banda del semiconductor (adimensional), p = 1/2 para transiciones dipolo permitidas que ocurren de forma directa, p = 2 para transiciones dipolo permitidas que ocurren de forma indirecta, p = 3/2 para transiciones dipolo no permitidas que ocurren de forma directa y p = 3 para transiciones dipolo no permitidas que ocurren de forma indirecta y A es una constante de proporcionalidad que es independiente de la energía del fotón.

El área superficial, el tipo de poro y el volumen de poro del material fueron determinados a través de la fisisorción de nitrógeno llevada a cabo en el equipo Quantachrome Autosorb-3B. Los valores del área superficial se calcularon empleando la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller, BET, (Ec.6) [158]; el tipo de poros contenidos en el material, micro, meso o macro fue establecido de acuerdo con la clasificación de isothermas y ciclos de histéresis admitidos por la IUPAC [122].

Ecuación de BET:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C_{BET}} + \frac{x(C_{BET} - 1)}{V_m C_{BET}} \quad (\text{Ec. B5})$$

Donde V es el volumen de moléculas de nitrógeno adsorbidas; V<sub>m</sub> es el volumen de la monocapa; C<sub>BET</sub> es la constante de BET y x es la presión relativa (P/P<sub>0</sub>).

Al graficar "x/V(1 - x)" como función de "x" se obtiene una línea recta con:

Pendiente:

$$m = \frac{(C_{BET} - 1)}{V_m C_{BET}} \quad (\text{Ec. B6})$$

Ordenada al origen:

$$b = \frac{1}{V_m C_{BET}} \quad (\text{Ec. B7})$$

Datos que se consideran aceptables para un coeficiente de correlación lineal, r<sup>2</sup>, no menor a 0.995. De acuerdo con el método BET, el volumen de la monocapa V<sub>m</sub> y el área superficial específica pueden determinarse a través de las ecuaciones B8 y B9.

Volumen de la monocapa:

$$V_m = \frac{1}{m + b} \quad (\text{Ec. B8})$$

Área específica superficial (S<sub>BET</sub>):

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{v_m \cdot m_s} \quad (\text{Ec. B9})$$

Dónde N<sub>A</sub> es el número de Avogadro (6.022 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>); a<sub>m</sub> es el área transversal efectiva de una molécula adsorbida (16.2 Å<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>); v<sub>m</sub> es el volumen molar de una molécula adsorbida (0.0224 m<sup>3</sup> ocupados por un mol de adsorbato a condiciones estándar y m<sub>s</sub> es la masa del adsorbente en gramos.

Los investigadores, profesores y alumnos nos enfocamos en procesos de saneamiento y conservación del medio ambiente a través del diseño y desarrollo de materiales semiconductores que son capaces de remover moléculas altamente contaminantes del suelo, aire y agua. Así mismo, a lo largo de los años algunos alumnos del laboratorio han diseñado materiales que brindan opciones sustentables para la producción de energía, tal es el caso de biocombustibles y producción de gas hidrógeno.





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00191

Matrícula: 2161801218

Diseño de fotocatalizadores compuestos hidrocincita-óxido de zirconio y su evaluación en la producción de hidrógeno.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 10:00 horas del día 11 del mes de noviembre del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA
- DRA. MAYRA ANGELICA ALVAREZ LEMUS
- DR. JOSE LUIS ORTIZ QUIÑONEZ
- DR. MANUEL SANCHEZ CANTU
- DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

DE: CLARA TZOMPANTZI FLORES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



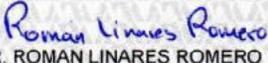

CLARA TZOMPANTZI FLORES  
ALUMNA

REVISÓ



MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE



DR. CARLOS OMAR CASTILLO ARAIZA

VOCAL



DRA. MAYRA ANGELICA ALVAREZ LEMUS

VOCAL



DR. JOSE LUIS ORTIZ QUIÑONEZ

VOCAL



DR. MANUEL SANCHEZ CANTU

SECRETARIA



DRA. DIANA CLEMENCIA GUERRERO ARAQUE