

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
MAESTRÍA EN CIENCIA DE MATERIALES



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS ESFÉRICOS DE ZnO A
PARTIR DE PRIMER DE Zn PARA LA REMOCIÓN DE AZUL DE METILENO

TESIS QUE PRESENTA

DULCE DARIANA SÁNCHEZ MONTIEL

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

DIRIGIDA POR:

DR. MARCO CAMACHO LÓPEZ

DR. VÍCTOR HUGO CASTREJÓN SÁNCHEZ

DRA. MONSERRAT BALLESTEROS BALBUENA

CONTENIDO

Agradecimientos	6
Dedicatoria	7
Resumen	8
Introducción	9
Capítulo 1: Fundamento teórico	12
1.1 Óxido de Zinc (ZnO)	12
1.1.1 Propiedades	13
1.1.2 Morfología	14
1.1.3 Métodos de obtención	16
1.1.3.1 Oxidación térmica	16
1.1.3.2 Método de irradiación láser pulsado en líquido	17
1.1.3.3 Síntesis por impregnación	17
1.1.4 Aplicaciones	18
1.1.4.1 ZnO como material adsorbente para colorantes	18
1.2 Contaminación del agua	20
1.2.1 Efecto de los colorantes en el agua	20
1.2.2 Clasificación de los colorantes	21
1.2.2.1 Colorante azul de metileno	21
Referencias	22
Capítulo II Fundamento de técnicas de caracterización	25
2.1 Microscopia Electrónica de Barrido	25
2.1.1 Introducción	25
2.1.2 Instrumentación	25
2.1.3 Aplicación de SEM para análisis de ZnO	28
2.2 Espectroscopía μ Raman	28
2.2.1 Introducción	28
2.2.2 Principio de la técnica	29

2.2.3 Análisis con Raman para ZnO	30
2.3 Difracción de Rayos X	31
2.3.1 Introducción	31
2.3.2 Principio de la técnica	32
2.3.3 Análisis con Rayos X para ZnO	34
2.4 Espectroscopia UV- vis	35
2.4.1 Introducción	35
2.4.2 Principio de la técnica	36
2.2.3 Análisis para la remoción de colorantes	37
Referencias	39
Capitulo III Materiales y método experimental	42
3.1 Materiales	42
3.2 Método experimental	42
3.2.1 Obtención de recubrimientos a partir de pintura para galvanizado en frío	42
3.2.3 Oxidación de los recubrimientos esféricos de primer de zinc	43
3.2.4 Evaluación de adsorción de azul de metileno	45
3.3 Caracterización del material	46
3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Composición Química Elemental	46
3.3.2 Espectroscopia μ Raman	46
3.3.3 Difractómetro de Rayos X	47
Capitulo IV Análisis de Resultados	48
4.1 Microscopia Electrónica de Barrido	48
4.2 Espectroscopia μ Raman	51
4.3 Difracción de Rayos X	53
4.4 Evaluación de la adsorción del azul de metileno sobre esferas de ZnO	55
Referencias	59
Conclusiones	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnO, las esferas grises y negras representan al Zn y al O, respectivamente, a) estructura tipo wurzita, b) estructura tipo blenda de zinc, c) estructura tipo sal de roca	12
Figura 2. Micrografías SEM de ZnO que muestran diversas morfologías; a), b), c), d), e), f), g) y h)	12
Figura 3. Micrografías SEM, muestras sintetizadas de ZnO a) y b) 650 °C, c) y d) 750 °C ..	13
Figura 4. Descarga de aguas residuales textiles a un río	18
Figura 5. Modelo y estructura de la molécula de colorante azul de metileno	19
Figura 6. Representación adaptada del Microscopio Electrónico de Barrido del Tecnológico de Jocotitlán	25
Figura 7. Representación esquemática de un espectro de Dispersión Raman	27
Figura 8. Gráfico representativo de la formación de Rayos X	31
Figura 9. Representación de Espectroscopia UV- vis	35
Figura 10. Diagrama de los conceptos con respecto al estudio de los colorantes	35
Figura 11. Esquema de los colores absorbidos y complementarios que distingue el ojo	36
Figura 12. Imagen general de la metodología	40
Figura 13. Método experimental para la obtención de esferas recubiertas de ZnO, su caracterización y aplicación	41
Figura 14. Esferas obtenidas a diferentes tiempos y temperaturas	43
Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán	44
Figura 16. Equipo μ Raman ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlan	45

Figura 17. Difractómetro de Rayos X ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán	45
Figura 18. Esquema del experimento para la remoción de colorante	46
Figura 19. Micrografías a) esfera cerámica, b) pintura galvanizada en frío (contenido del 93% de Zn), c) muestra 450 °C 5h, d) muestra 600 °C 5h y e) muestra 800 °C 5h	51
Figura 20. Espectros μ Raman a) ZnO comercial, b) muestra 800 °C 5h, c) muestra 600 °C 5h y d) muestra 450 °C 5h	53
Figura 21. Difractogramas a) ZnO comercial, b) pintura galvanizada en frío (Zn), c) muestra 450 °C 5h, d) muestra 600 °C 5h y e) muestra 800 °C 5h	56
Figura 22. Espectro de remoción de azul de metileno con 4 esferas a 50 ciclos	57
Figura 23. Resultados de la concentración vs ciclos para la remoción de azul de metileno de la muestra con 4 esferas a una exposición de 50 ciclos, representación del método utilizado y fotografía de la solución del colorante antes y después de la remoción	58
Figura 24. Gráfica de porcentajes de remoción vs número de esferas	59
Figura 25. Esquema del mecanismo de la remoción del azul de metileno	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Ficha técnica de las propiedades físicas del Primer de Zn.	16
Tabla 2 Fuentes de generación de Rayos X	32
Tabla 3 Temperaturas y tiempos propuestos para la oxidación térmica de las esferas recubiertas	42

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1	35
Ecuación 2	46

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es una problemática global derivada de la industrialización, las actividades agrícolas, el crecimiento urbano y el aumento de la población, lo que ha intensificado la crisis de escasez de agua dulce. Una de las principales fuentes de contaminación son los vertimientos industriales en cuerpos de agua superficiales, los cuales contienen sustancias químicas altamente nocivas. En particular, la industria textil emplea colorantes sintéticos como el azul de metileno, un compuesto tóxico, carcinogénico y no biodegradable, que representa un grave riesgo para los ecosistemas y la salud humana.

Para abordar este problema, se han desarrollado diversas técnicas de remoción de contaminantes, entre las que destacan procesos fisicoquímicos como la adsorción, la sedimentación, la filtración y el intercambio iónico. En este contexto, el óxido de zinc (ZnO) ha surgido como un material prometedor debido a su bajo costo, versatilidad y propiedades fisicoquímicas que lo hacen útil en aplicaciones ambientales, electrónicas y biomédicas. Su efectividad en la adsorción de contaminantes como el azul de metileno se ve potenciada por la presencia de defectos estructurales, como vacancias de oxígeno, que incrementan su afinidad por moléculas orgánicas.

Entre los métodos de síntesis de ZnO, la oxidación térmica destaca por su simplicidad y bajo costo, permitiendo controlar parámetros como morfología, tamaño de partícula y cristalinidad. Estudios recientes, como el realizado por Kanakillam et al. han demostrado que modificaciones en el ZnO (como la irradiación láser) generan defectos superficiales que mejoran su capacidad de adsorción. En este sentido, el presente trabajo propone un método innovador para la obtención de ZnO mediante la oxidación térmica de una pintura en aerosol comercial de zinc, evaluando su eficiencia en la remoción de azul de metileno. El

material sintetizado fue caracterizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia μ Raman y Difracción de Rayos X (DRX), demostrando que este enfoque representa una alternativa sencilla, económica y escalable para la remediación de aguas contaminadas.

CAPITULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

Como es bien conocido el ZnO es un material blanco con muchos años de descubrimiento y múltiples aplicaciones, además de ser sintetizado por diferentes métodos. Pero ¿existe únicamente el ZnO en polvo blanco? La respuesta es no y en este capítulo analizaremos ZnO negro u oscuro como suele llamarse, el cual ha tomado una reciente relevancia en la comunidad científica, ya que se ha estudiado muy a menudo y ha destacado por sus propiedades que más adelante describiremos.

1.1 ÓXIDO DE ZINC (ZnO)

El ZnO es un polvo blanco (conocido también como blanco de Zn o blanco chino), cuando es sometido a altas temperaturas cambia a un color amarillo, cuando se enfría vuelve a su color original, también existe en color gris, depende de la materia prima utilizada, del precursor y tipo de síntesis [1]. Con una producción anual que ahora se acerca al millón y medio de toneladas. Sin embargo, ha habido un fuerte aumento en el número de publicaciones científicas que abordan este material en la última década, lo que indica un nuevo interés significativo [2].

Ahora bien, ¿Qué es el Óxido de Zn negro?; El óxido de zinc negro o black ZnO es una forma modificada del óxido de zinc convencional (ZnO blanco), reconocible por su coloración oscura (desde amarillo intenso hasta negro) y por presentar una alta concentración de defectos cristalinos, principalmente vacancias de oxígeno y en algunos casos incorporación de especies ligeras como hidrógeno o carbono [3].

A diferencia del ZnO blanco tradicional, que posee una banda prohibida directa de ~ 3.3 eV y solo absorbe en la región ultravioleta, el ZnO negro exhibe una reducción efectiva del band gap (~ 2.2 – 2.8 eV). Esto permite que absorba radiación en la región visible del espectro solar, lo cual incrementa su potencial en fotocátalisis bajo luz visible, celdas solares, sensores y aplicaciones en almacenamiento de energía [3].

1.1.1 PROPIEDADES

Las propiedades del ZnO negro obtenidas por Sreed Sharma et.al [4] se distinguen claramente de las del ZnO convencional. En su trabajo de investigación se reportó:

- Reducción de la banda prohibida (band gap), ampliando la absorción hacia la región visible del espectro.
- Incremento de la absorción óptica debido a defectos superficiales (vacancias de oxígeno).
- Coloración amarilla intensa hasta negra que está asociada a la alta densidad de vacancias de oxígeno.
- Actividad fotocatalítica mejorada bajo luz visible, superior a la del ZnO blanco, gracias a la supresión parcial de la recombinación electrón–hueco.

El ZnO negro muestra una clara tendencia a tener band gaps más estrechos, debido principalmente a vacantes de oxígeno o defectos estructurales. Estas modificaciones otorgan una absorción en el rango visible, mayor actividad fotocatalítica, sensibilidad mejorada (por ejemplo, a la humedad) y cambios ópticos evidentes como reflexión reducida, aspecto oscurecido o alteración de la luminiscencia.

El ZnO además de las propiedades antes mencionadas puede presentarse en diferentes fases cristalinas (Ver figura 1) dependiendo de las condiciones de síntesis y presión [5]:

1. **Fase Wurtzita (hexagonal):** Es la fase más estable a condiciones ambientales (presión y temperatura normales), además presenta una estructura hexagonal con

parámetros de red $a \approx 3.25 \text{ \AA}$ y $c \approx 5.2 \text{ \AA}$ y es la fase más común en nanoestructuras y películas delgadas de ZnO.

2. **Fase Zincblenda (cúbica tipo blenda de zinc):** Es una fase metaestable, que aparece principalmente cuando el ZnO se crece sobre sustratos cúbicos como GaAs o Si, tiene una estructura cúbica con constante de red $\approx 4.6 \text{ \AA}$ y puede transformarse fácilmente en wurtzita bajo condiciones normales.
3. **Fase Roca-sal (rock-salt, cúbica):** esta fase es estable únicamente a altas presiones y se transforma irreversiblemente en wurtzita al regresar a condiciones normales.

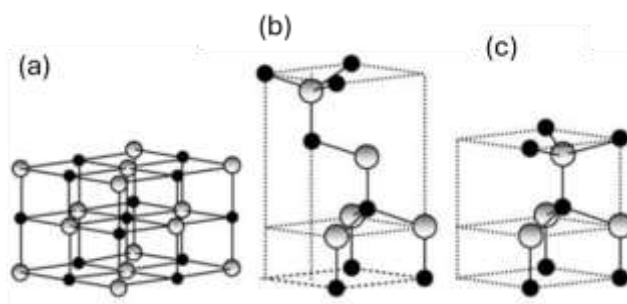


Figura 1. Estructuras cristalinas del ZnO, las esferas grises y negras representan al Zn y al O, respectivamente, a) estructura tipo wurtzita, b) estructura tipo blenda de zinc, c) estructura tipo sal de roca [6].

1.1.2 MORFOLOGÍA

La morfología de las partículas del ZnO se puede controlar variando la técnica de síntesis, las condiciones del proceso, los precursores, el pH de la solución o la concentración de los reactivos. Es posible una amplia variedad de formas [2].

El ZnO de proceso húmedo puede tener una forma esponjosa con agregados porosos de hasta $50 \mu\text{m}$ de diámetro [7]. Sin embargo, existe una gran cantidad de otras morfologías, cada una de las cuales se produce bajo un conjunto específico de condiciones (Ver figura 2). A muchos de ellos se les ha dado nombres diferentes, dentro de las posibilidades incluyen nanobarras, nanoplacas, nanoláminas, nanocajas, partículas de forma irregular, tambores poliédricos, primas hexagonales, nanomazos, nanotrípodes, tetrapodos, nanocables, nanocinturones, nanocombs, nanosierras, nanoresortes, nanoespirales, nanohélices, nanoanillos, nanojaulas, nanoagujas, nanotubos, nanodonuts, nanohélices y nanoflores [7].

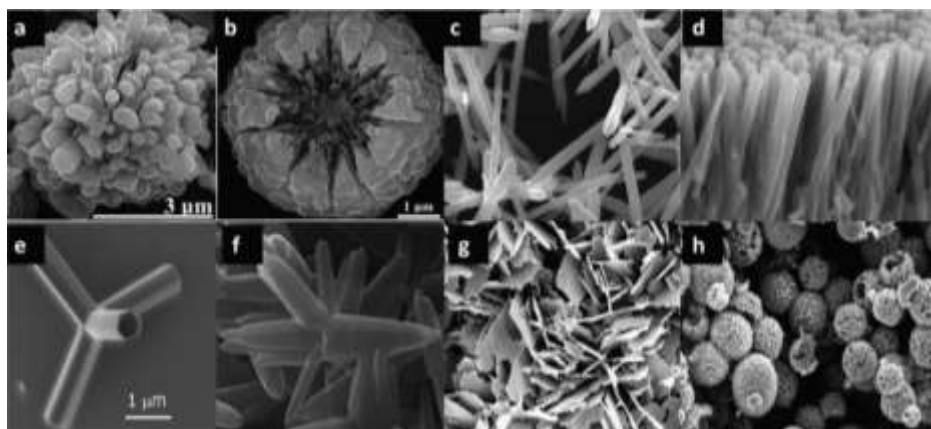


Figura 2. Micrografías SEM de ZnO que muestran diversas morfologías [8]; a) y b) [9].c) [10]., d) [11]., e) [12]. f) [8], g) [13] y h) [14].

C. Bueno et. al [15] desarrollaron una investigación en la que realizaron síntesis de nano y microestructuras de ZnO a través de la oxidación térmica de polvos metálicos de zinc (99.9 % de pureza) bajo condiciones de presión atmosférica y flujo constante de oxígeno. El proceso se realizó en dos etapas: primero un tratamiento a 450 °C por 30 minutos, seguido de una oxidación a 650 °C o 750 °C durante una hora en un horno de cuarzo con flujo de oxígeno de 1 L/min.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró la formación de esferas huecas de ZnO cuya superficie estaba cubierta por estructuras unidimensionales (ver figura 3). A 650 °C, se observaron principalmente nanohilos con longitudes de ~15 μm y diámetros decrecientes de 200 nm en la base a 50 nm en la punta. Al aumentar la temperatura a 750 °C, las estructuras evolucionaron hacia nanoespadas, alcanzando hasta 20 μm de longitud.

Crearon un mecanismo en el cual explicaron que el crecimiento de las nanoestructuras se produce desde el interior hacia la superficie de las esferas, indicando un mecanismo de difusión del Zn hacia el exterior donde reacciona con el oxígeno. El cambio morfológico de nanohilos a nanoespadas está directamente relacionado con el incremento de la temperatura de oxidación, que favorece una mayor difusión de Zn y un crecimiento anisotrópico.

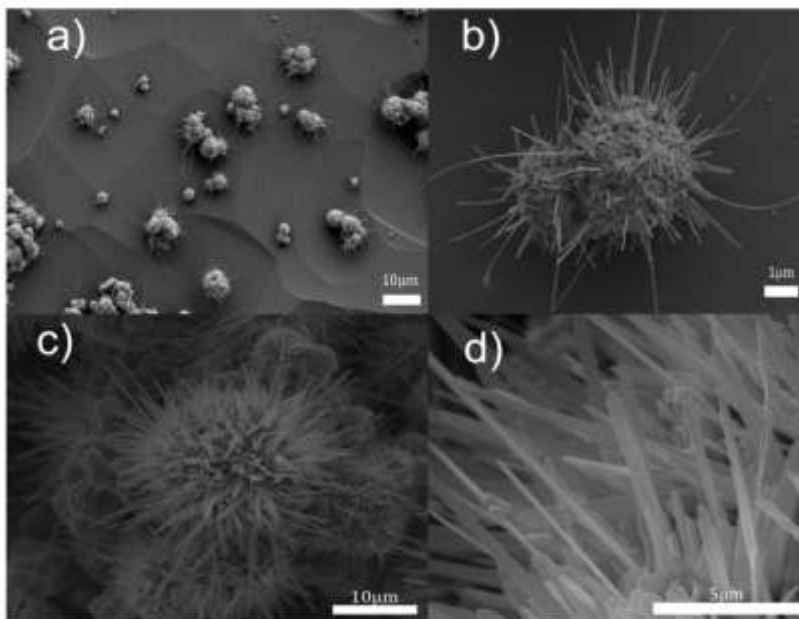


Figura 3. Micrografías SEM, muestras ZnO obscuro sintetizadas a) y b) 650 °C, c) y d) 750 °C [15].

1.1.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN

De acuerdo con la literatura existen diferentes métodos para obtener ZnO obscuro y de estos métodos depende el tamaño de partícula, morfología e incluso la aplicación para la cual fueron sintetizados.

1.1.3.1 OXIDACIÓN TÉRMICA

S. A. Colorado [16] desarrolló una investigación que consiste en la fabricación de micro y nanoestructuras de ZnO a través de la oxidación térmica de recubrimientos de pintura de galvanizado en frío (con 93 % de zinc metálico), previamente depositados sobre sustratos de vidrio y acero. Para inducir la formación de ZnO, los recubrimientos fueron sometidos a dos tratamientos distintos: exposición directa a flama y horneado en horno convencional abierto al aire, ambos a altas temperaturas.

Las propiedades obtenidas muestran que el método con horno favoreció la formación de nanohilos y otras nanoestructuras de ZnO, mientras que el tratamiento con flama produjo principalmente morfologías más irregulares y de mayor tamaño. La caracterización

mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD) confirmó la formación de la fase wurtzita de ZnO en todos los casos [16].

1.1.3.2 MÉTODO DE IRRADIACIÓN LÁSER PULSADO EN LÍQUIDO

Sreed Sharma et. al [4] empleó un método para obtener ZnO negro, el cual consistió en usar un láser pulsado Nd:YAG (532 nm, 10 ns, 10 Hz) para irradiar suspensiones de ZnO. Se dispersaron 600 mg de polvo de ZnO blanco (99.9 % pureza) en 10 ml de isopropanol, logrando homogeneidad mediante sonicación de 15 min. Durante la irradiación la mezcla se mantuvo en agitación magnética. Después de 60 minutos de irradiación, la solución adquirió un tono gris negruzco y se prepararon muestras con secado rápido y lento; mientras que, tras 90 minutos de irradiación la solución se volvió negra. Dependiendo de los parámetros de irradiación, se logró inducir vacancias de oxígeno y defectos estructurales, responsables del color negro del material.

En conclusión, la técnica de irradiación láser en líquidos se presenta como un método limpio y controlable para producir ZnO negro [4].

1.1.3.2 SÍNTESIS POR IMPREGNACIÓN

La síntesis por impregnación de materiales con propiedades catalíticas forma parte del grupo de los materiales soportados. Estos catalizadores son ampliamente utilizados, ya que permiten una alta dispersión del material activo (mayor área superficial) junto con una notable estabilidad térmica. Generalmente, la obtención de catalizadores soportados implica varias etapas cuyo objetivo principal es distribuir el agente activo sobre un soporte (sustrato), que puede ser inerte o presentar actividad catalítica. La impregnación del soporte con una disolución o suspensión de los precursores de la fase activa es la etapa característica de este proceso. En la mayoría de los catalizadores sólidos se distinguen dos componentes: el agente activo y el soporte. Este último proporciona la forma y tamaño del catalizador, además de definir su superficie externa, resistencia mecánica y estructura porosa.

Generalmente el componente catalítico activo es dispersado sobre la superficie externa del soporte, sin embargo, la distribución deseada depende de las condiciones bajo las cuales el catalizador va a ser empleado [17].

Por ejemplo; existen las impregnaciones ricas en zinc y se encuentran entre los sistemas de recubrimiento inorgánico más prometedores, ya que mejora la resistencia a la corrosión de los metales en el medio marino, posee un alto contenido de zinc, aproximadamente el 80 %. A continuación, se presenta la ficha técnica del Primer de Zn en la que se describen las propiedades físicas (Tabla 1). Las condiciones para utilizar el producto es que al realzar las impregnaciones sea al aire libre o en un lugar bien ventilado, que el producto sea aplicado cuando la temperatura sea de entre 10 y 32 °C y la humedad esté por debajo del 85% para que seque bien [18].

Tabla 1 Ficha técnica de las propiedades físicas del Primer de Zn [19].

PROPIEDADES FÍSICAS		
Tipo de resina		Epoxi Ester
Tipo de pigmentos		Zinc Metálico
Reactividad incremental mínima		1.2 máx.
Peso de llenado		454 gramos
Solventes		Acetona, Tolueno, Xileno
Espesor de Película Seca (DFT siglas en inglés) recomendado por capa		1.0- 2.0 mm. (25-50 µm)
Cobertura efectiva con el espesor de película seca recomendado		0.74 a 1.5 m ² por envase
Tiempos de secado a 21 °C y 50 % de humedad relativa	Al tacto	15 minutos
	Para manipulación	1 a 2 horas
	Capas adicionales	Dentro de la hora siguiente o después de 24 horas
	Completamente seco	24 horas
Vida útil		5 años
Resistencia al calor		93 °C
Punto de inflamación		104 °C
Información de seguridad		Para obtener información adicional, vea la ficha de seguridad

1.1.3.2.1 PINTURA DE GALVANIZADO EN FRÍO

Es una pintura o imprimación con alto contenido de polvo de zinc (polvo metálico de Zn disperso en un ligante orgánico o inorgánico) formulada para aplicarse por brocha, rodillo o aerosol como alternativa de campo al galvanizado por inmersión. Su propósito es proteger el acero formando una capa rica en Zn sobre él [20].

El Zn interactúa con la pintura y con el acero de 3 formas

La primera es la protección catódica: Cuando las partículas de Zn dentro de la película están en contacto eléctrico entre sí y con el acero (o forman una red conductora hacia el sustrato), el zinc actúa como ánodo de sacrificio: se oxida preferentemente ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) y las corrientes generadas protegen al acero (que funciona como cátodo), impidiendo que el hierro se oxide. Este es el mecanismo principal que da el nombre “galvanizado” a estas pinturas. La eficacia depende fuertemente de la fracción de Zn en el recubrimiento y de la conectividad eléctrica de las partículas [21].

La segunda es el efecto barrero o físico: La película de la pintura también ejerce una barrera física que reduce el acceso de agua, oxígeno y iones corrosivos al acero. Esto es un mecanismo físico — más débil que la protección catódica pero complementario — y depende del ligante, espesor y porosidad del recubrimiento.

Y el tercero son las interacciones químicas: Durante la corrosión del Zn se forman productos (óxidos, hidróxidos, carbonatos o capas complejas si hay conversores químicos) que pueden parcialmente sellar microvacíos y cambiar la cinética de disolución. Además, tratamientos o modificadores superficiales de las partículas de Zn pueden alterar la velocidad de disolución del Zn y mejorar la protección. Estas son reacciones químicas que afectan la durabilidad del recubrimiento [21].

Entonces, de acuerdo con la información anterior, ¿El fenómeno es físico o químico?; Ambos ya que la protección por barrera es física (impide el paso de agentes corrosivos). La protección catódica es un fenómeno electroquímico (químico en el sentido de que implica reacciones de oxidación/reducción: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) y, por tanto, químico/electroquímico y la formación de productos de corrosión del Zn (óxidos/carbonatos/fosfatos) y la posible pasivación son reacciones químicas que también influyen en la protección a largo plazo [20, 21].

1.1.4 APLICACIONES

1.1.4.1 ZnO COMO MATERIAL ADSORBENTE PARA COLORANTES

El ZnO al ser un material que destaca por sus propiedades fisicoquímicas como lo son: el área superficial (depende de la morfología), capacidad para interactuar con otras moléculas, las vacancias de oxígeno que posee su estructura, su bandgap, etc. Lo ha convertido en un material candidato para usos adsorbente, entre los cuales se encuentran contaminantes orgánicos como colorantes, jabones, tintas, etc.

Algunos trabajos que se han realizado con el ZnO para la remoción de azul de metileno muestran que, mediante el mecanismo de adsorción, este material presenta porcentajes de remoción favorables; en un estudio de 2022, se prepararon nanocompuestos con 5 % y 10 % de ZnO sobre quitosano. La capacidad de adsorción (q_m) alcanzó hasta 97.93 mg/g con un 10 % de ZnO, y las eficiencias de remoción fueron ≈ 97.9 % en condiciones óptimas. El proceso siguió una cinética pseudo-primer orden y un comportamiento tipo isoterma de Langmuir. Tras seis ciclos de regeneración, la eficiencia se mantuvo alta [20].

Según los estudios realizados por Zhang y colaboradores, donde se analizó en detalle la adsorción del colorante azul de metilo (AM) en nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), se encontró que el material presenta una capacidad de adsorción notablemente elevada (10.70 ± 0.80 mmol/g). Dicho proceso resultó independiente del pH y la temperatura, lo que refleja su estabilidad bajo distintas condiciones ambientales. En conjunto, estos hallazgos destacan al ZnO como un adsorbente altamente eficiente y selectivo para la eliminación de azul de metilo en el tratamiento de aguas residuales [21].

Vincenzo Vaiano et. al [22] desarrollaron un método sencillo y económico para depositar ZnO sobre esferas de vidrio; la síntesis se realizó mediante la técnica de dip-coating, partiendo de una solución acuosa de acetato de zinc, tras sumergir las esferas de vidrio en la solución precursora, estas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 450 °C, asegurando la formación de una capa de ZnO cristalino adherida al soporte. Se realizaron diferentes ciclos de recubrimiento, observándose que un solo paso fue suficiente para obtener una cobertura uniforme y una carga óptima de ZnO.

En cuanto a su aplicación, el material se probó en la degradación de colorantes orgánicos típicos de la industria del cuero logrando altos niveles de decoloración y mineralización. El fotocatalizador con una sola cobertura mostró estabilidad y reciclabilidad después de varios ciclos de uso, evitando fenómenos de fotocorrosión.

1.2 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Se le llama “contaminante” al exceso de materia que cause daño a los humanos, animales, plantas y bienes o que repercuta negativamente en actividades que se desarrollan en medios acuáticos. No hay una separación exacta entre aguas contaminadas y no contaminadas; esta clasificación depende del uso que se les dé, de los requisitos higiénicos y del nivel de desarrollo científico y tecnológico disponible para identificar los efectos y cuantificar los contaminantes. A pesar de la dificultad para definir la contaminación, es claro que ésta provoca el abatimiento o muerte de la flora y fauna, impide el uso del agua en industrias o ciudades y deteriora el medio ambiente, e incluso, el paisaje [23].

Las fuentes de contaminación son diversas; entre ellas destacan los residuos urbanos e industriales, los escurrimientos provenientes de la agricultura y la minería, la erosión, los derrames de sustancias tóxicas (ya sean accidentales o deliberados), las descargas de plantas de tratamiento, los subproductos generados en dichos procesos, las fallas en los sistemas de drenaje y el arrastre de contaminantes desde la atmósfera, entre otros factores. El problema del agua es complejo; para poder hacer uso de ella se requiere que tenga la calidad adecuada y exista en cantidad suficiente durante un periodo y época del año determinados [23].

1.2.1 Efecto de los colorantes en el agua

La industria textil constituye, después de la petrolera, la segunda actividad más contaminante para el medio ambiente (Ver figura 4) y, a diferencia de otras, es una de las que generan menor conciencia en la sociedad. La cantidad de agua necesaria para fabricar las prendas que vestimos varían de acuerdo con la fibra textil y colorante usados: Un par de jeans de algodón con colorantes índigos, necesita un mínimo de 42 litros de agua para ser teñidos, lavados y acabados [24].



Figura 4. Descarga de aguas residuales textiles a un río [24].

1.2.2 Clasificación de los colorantes

Los colorantes y pigmentos pueden clasificarse tomando en cuenta distintos criterios: su estructura química o constitución molecular, su nivel de solubilidad en un medio o disolvente determinado y el método de aplicación sobre una fibra o material de soporte. Esta última forma de clasificación es la utilizada por el sistema Índice de Color (Colour Index), que asigna un número de cinco dígitos relacionado con el nombre y el color correspondiente. El Índice de Color comprende los siguientes grupos de colorantes y pigmentos: ácidos, básicos, dispersos, directos, reactivos y baño [25]. Dentro de la categoría de los colorantes se encuentra el Azul de Metileno, quien se ha vuelto foco de estudio y de remoción como parte de la remediación ambiental en los medios acuosos.

1.2.2.1 Colorante azul de metileno

Actualmente el colorante azul de metileno ha estado en el foco de muchos investigadores para la remoción de este en medios acuosos, esto se debe a que las industrias textiles comúnmente liberar grandes cantidades de este colorante en fuentes naturales de agua, lo que representa una amenaza para la salud humana y los microbios [26]. Según estudios el azul de metileno es tóxico, cancerígeno y no biodegradable, y puede representar una grave amenaza para la salud humana y tener efectos destructivos en el medio ambiente [27]. Además, conlleva diversos riesgos para la salud humana, como dificultad respiratoria, trastornos abdominales, ceguera y trastornos digestivos y mentales. También causa náuseas, diarrea, vómitos, cianosis, shock, gastritis, ictericia, metahemoglobinemia, necrosis tisular y aumento de la frecuencia cardíaca, lo que provoca la muerte prematura de células en los tejidos e irritación cutánea/ocular [28].

Es un colorante básico de tipo aromático y heterocíclico, con un peso molecular de 319.85 g/mol. Se clasifica como un colorante catiónico primario de la familia de las tiazinas, con fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3ClS$ (Ver figura 5) y una longitud de onda de absorción máxima de 663 nm. Es altamente soluble en agua, lo que permite formar soluciones estables a temperatura ambiente.

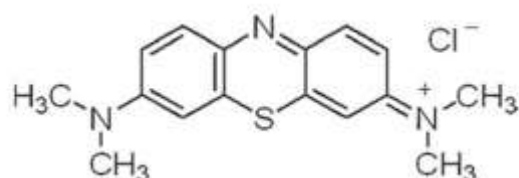


Figura 5. Modelo y estructura de la molécula de colorante azul de metileno [28].

Pertenece a la clase de colorantes polimetínicos, caracterizados por poseer una unidad amino autocrómica y una carga positiva neta. Su nombre químico, de acuerdo con la IUPAC, es [3,7-bis(dimetilamino) fenotiazina cloruro – tetrá metiltiónina cloruro] [28].

REFERENCIAS

- [1] Frederickson, C. J.; Koh, J.-Y.; Bush, A. I. The neurobiology of zinc in health and disease. *Nature Reviews. Neuroscience* **2005**, 6 (6), 449–462. <https://doi.org/10.1038/nrn1671>.
- [2] Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 185–186, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
- [3] Xia, T.; Wallenmeyer, P.; Anderson, A.; Murowchick, J.; Liu, L.; Chen, X. Hydrogenated black ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performance. *RSC Advances* **2014**, 4 (78), 41654–41658. <https://doi.org/10.1039/c4ra04826a>.
- [4] Kanakillam, S. S.; Krishnan, B.; Guzman, S. S.; Martinez, J. A. A.; Avellaneda, D. A.; Shaji, S. Defects rich nanostructured black zinc oxide formed by nanosecond pulsed laser irradiation in liquid. *Applied Surface Science* **2021**, 567, 150858. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150858>.

- [5] Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S. -j.; Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* **2005**, 98 (4). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [6] Preparacion y caracterizacion de peliculas delgadas de ZnO para su uso en estructuras vidrio/ITO/ZnO/CdS; Tesis de Maestría en Ciencias; Enrique Adrián de Atocha Martíni Tovar; Departamento de física aplicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Mérida, 2013.
- [7] Wang, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter* **2004**, 16 (25), R829–R858. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/r01>.
- [8] Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 185–186, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- [9] Shen, L.; Bao, N.; Yanagisawa, K.; Gupta, A.; Domen, K.; Grimes, C. A. Controlled synthesis and assembly of nanostructured ZnO architectures by a solvothermal soft chemistry process. *Crystal Growth & Design* **2007**, 7 (12), 2742–2748. <https://doi.org/10.1021/cg0705409>.
- [10] Palumbo, M.; Henley, S. J.; Lutz, T.; Stolojan, V.; Silva, S. R. P. A fast sonochemical approach for the synthesis of solution processable ZnO rods. *Journal of Applied Physics* **2008**, 104 (7). <https://doi.org/10.1063/1.2988295>.
- [11] Yu, K.; Jin, Z.; Liu, X.; Zhao, J.; Feng, J. Shape alterations of ZnO nanocrystal arrays fabricated from NH₃·H₂O solutions. *Applied Surface Science* **2006**, 253 (8), 4072–4078. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.09.001>.
- [12] C.; Warburton, P. A. ZnO tetrapod nanocrystals. *Materials Today* **2007**, 10 (5), 50–55. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(07\)70079-2](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(07)70079-2).
- [13] Kakiuchi, K.; Hosono, E.; Kimura, T.; Imai, H.; Fujihara, S. Fabrication of mesoporous ZnO nanosheets from precursor templates grown in aqueous solutions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2006**, 39 (1), 63–72. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-6321-6>.

- [14] Yan, C.; Xue, D. Morphosynthesis of Hierarchical Hydrozincite with Tunable Surface Architectures and Hollow Zinc Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (23), 11076–11080. <https://doi.org/10.1021/jp060357a>.
- [15] Bueno, C.; Pacio, A.; Osorio, E.; Alvarado, J. A.; Maestre, D.; Cremades, A.; García, J. A.; Flores-Carrasco, G.; Juárez, H. Growth mechanism and optical properties of nano and microstructures of ZNO obtained by thermal oxidation of zinc powders at atmospheric pressure. *Diffusion and Defect Data, Solid State Data. Part B, Solid State Phenomena/Solid State Phenomena* **2019**, *286*, 33–39. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.286.33>.
- [16] Colorado, S. A.; Colorado, H. A. Manufacturing of zinc oxide structures by thermal oxidation processes as scalable methods towards inexpensive electric generators. *Ceramics International* **2017**, *43* (17), 15846–15855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.156>.
- [17] Geus, “Production of Supported Catalysts by Impregnation and (Viscous) Drying”, Catalyst Preparation Science and Engineering, 2007, pp. 341- 370, doi: 10.1201/9781420006506.
- [18] Lv, X.; Jin, X.; Zhang, Z.; Bai, Y.; Guo, T.; Zhang, L.; Zhang, H.; Zhu, J.; Shao, Y.; Zhang, H.; Yuan, B.; Yin, A.; Nie, J.; Cao, F.; Xu, Z. Comparative Study of Carbonaceous and Polymer Conductive Additives on Anticorrosion performance of Epoxy Zinc-Rich Primer. *Coatings* **2022**, *12* (10), 1473. <https://doi.org/10.3390/coatings12101473>.
- [19] «Ficha técnica: Compuesto galvanizado en frío en aerosol,» Premium Metal Protection, México, 2023.
- [20] Qi, C. *et al.* (2023) 'Assessment of Anticorrosion Performance of Zinc-Rich Epoxy Coatings Added with Zinc Fibers for Corrosion Protection of Steel,' *ACS Omega*, *8*(2), pp. 1912–1922. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03738>.
- [21] Hussain, A.K. *et al.* (2021) 'Research progress in organic zinc rich primer coatings for cathodic protection of metals – A comprehensive review,' *Progress in Organic Coatings*, *153*, p. 106040. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106040>
- [22] Zango, Z. U.; Dennis, J. O.; Aljameel, A. I.; Usman, F.; Ali, M. K. M.; Abdulkadir, B. A.; Algessair, S.; Aldaghri, O. A.; Ibnaouf, K. H. Effective Removal of Methylene Blue from Simulated Wastewater Using ZnO-Chitosan Nanocomposites: Optimization, Kinetics, and Isotherm Studies. *Molecules* **2022**, *27* (15), 4746. <https://doi.org/10.3390/molecules27154746>.
- [23] Zhang, F.; Lan, J.; Yang, Y.; Wei, T.; Tan, R.; Song, W. Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15* (11). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2034-2>.

- [24] Vaiano, V.; Iervolino, G. Facile method to immobilize ZnO particles on glass spheres for the photocatalytic treatment of tannery wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 518, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.033>.
- [25] B. Jiménez, La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada, México: LIMUSA, 2001.
- [26] M. Brañes y C. Uribe, Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil, *Revista campus*, vol. 23, n° 26, p. 129-143, 2018.
- [27] Gallo, S.-A. C.; Barrios-Ziolo, L.-F.; Gaviria-Restrepo, L.-F.; Agudelo, E.-A. Estudio de la toxicidad asociada al vertimiento de aguas residuales con presencia de colorantes y pigmentos en el área metropolitana del valle de aburra. *Revista EIA* **2017**, 13 (26), 61–74. <https://doi.org/10.24050/reia.v13i26.742>.
- [28] Pang, Y.; Tong, Z.-H.; Tang, L.; Liu, Y.-N.; Luo, K. Effect of humic acid on the degradation of methylene blue by peroxymonosulfate. *Open Chemistry* **2018**, 16 (1), 401–406. <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0044>
- [29] Sun, L.; Hu, D.; Zhang, Z.; Deng, X. Oxidative degradation of methylene blue via PDS-Based Advanced Oxidation Process using natural pyrite. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2019**, 16 (23), 4773. <https://doi.org/10.3390/ijerph16234773>.
- [30] Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L. A.; Shah, T.; Khan, I. Review on Methylene Blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water* **2022**, 14 (2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.

CAPITULO II

FUNDAMENTO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como es bien sabido, el desarrollo de nuevos materiales para un uso o aplicación en específico ha ido aumentando conforme las necesidades de la sociedad; para ello se han creado técnicas de caracterización de materiales que permiten ver más allá de la percepción de los sentidos. Estas técnicas brindan la oportunidad de visualizar características específicas de los materiales que los hacen idóneos para sus aplicaciones. En este sentido en

el presente capítulo se habla acerca de las técnicas que se utilizaron para el análisis del material desarrollado en el proyecto, las cuáles son: Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía μ Raman, Difracción de Rayos X y para la evaluación de la remoción del colorante azul de metileno se utilizó Espectroscopía UV- vis.

2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

2.1.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente, la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se utiliza por profesionales con una formación técnica diversa, como ciencias biológicas, ciencia de materiales, ingeniería, ciencia forense y mineralogía, en diversos sectores del gobierno, la industria y el mundo académico [1].

La función principal del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) consiste en ampliar pequeñas características u objetos que de otro modo serían invisibles a la vista humana. En virtud de su longitud de onda más pequeña, los electrones pueden resolver características/detalles más finos de los materiales en mayor medida en comparación con luz [1].

2.1.2 INSTRUMENTACIÓN

Como se observa en la Figura 6, Microscopía Electrónica de Barrido se basa principalmente en 3 ejes fundamentales:

1. Fuente de electrones: Genera un haz de electrones primarios acelerados en la columna del microscopio que se enfoca en la muestra.
2. Lentes electromagnéticas: Son los que enfocan el haz de electrones que se generó por el cañón de electrones.
3. Detectores de electrones.

Para generar el haz de electrones hay tres opciones de filamentos, los cuales se dividen en:

- 1) Filamento de tungsteno: Es el más común, económico, produce un haz de mayor tamaño a diferencia de los otros y su tiempo de vida es corto.
- 2) Filamento de hexaboruro de lantano: Tiene un haz más fino, tiene mayor durabilidad que el filamento de tungsteno, precisa un vacío mayor.

- 3) Emisor de efecto de campo: Es más caro que los anteriores, tiene un haz más fino, precisa un mayor vacío [2].

Mientras que en los dos primeros filamentos los electrones son excitados y desprendidos por calentamiento, en el de efecto de campo son extraídos por un intenso campo eléctrico. Cuando ya están liberados los electrones se aceleran mediante una diferencia de potencial eléctrico [3].

Los electrones acelerados son guiados y enfocados mediante lentes electromagnéticas colocadas en serie, las cuales se diferencian de acuerdo con la función que desempeñan, las cuales son:

- a) Condensadoras: concentran y controlan el haz de electrón proveniente de la fuente. Su función es regular el diámetro, intensidad y convergencia de haz antes de que llegue a la muestra.
- b) Objetivo: es la encargada de enfocar con precisión el haz de electrones sobre la muestra. Determina la resolución final y el tamaño del punto de enfoque; además, controla la profundidad de campo y el aumento de la imagen obtenida en el microscopio electrónico.

Además de las lentes, existen varias bobinas electromagnéticas responsables de mover el haz de electrones longitudinalmente cuando es necesario. Al incidir el haz sobre la muestra, se generan distintas interacciones que producen diversos efectos, los cuales son captados y visualizados según el tipo de equipo empleado [4]:

a) **Electrones secundarios:** Se originan cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo en la muestra, transmitiendo suficiente energía para que uno o varios electrones internos del átomo sean expulsados. Estos electrones tienen una energía muy baja (menor a 5 eV) y solo pueden escapar si están muy próximos a la superficie. Debido a esto, proporcionan información topográfica valiosa de la muestra y son los principales usados en microscopía de barrido [2].

b) **Electrones retrodispersados:** Aparecen cuando un electrón del haz choca directamente contra el núcleo de un átomo y es reflejado hacia fuera de la muestra. La intensidad de este fenómeno depende del número atómico de los átomos en la muestra, por lo que se utilizan

para obtener mapas que muestran la composición superficial, siendo también comunes en microscopía de barrido.

c) **Electrones Auger:** Cuando un electrón secundario es expulsado de un átomo, otro electrón de una capa más externa puede ocupar el vacío dejado. La energía sobrante de este proceso puede liberarse mediante la emisión de un nuevo electrón de la capa externa, conocido como electrón Auger. Estos electrones se emplean para analizar la composición de áreas muy pequeñas en la superficie de la muestra.

d) **Rayos X:** En lugar de emitir un electrón Auger, el exceso de energía también puede liberarse en forma de rayos X, que son característicos de cada elemento presente en la muestra. Estos rayos proporcionan información sobre la composición química, pero a diferencia de los electrones Auger, analizan un volumen mayor dentro de la muestra [2].

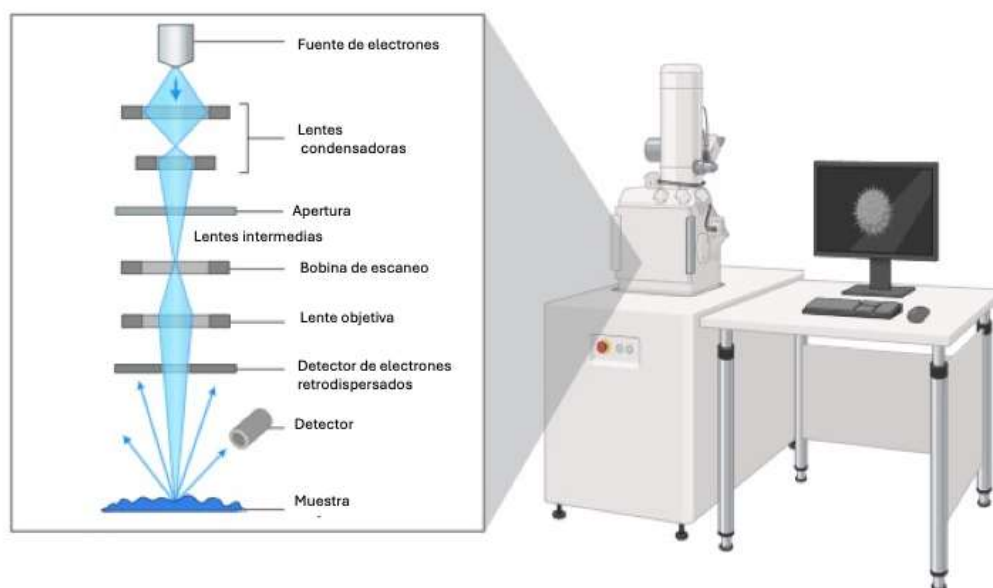


Figura 6. Representación adaptada del Microscopio Electrónico de Barrido del Tecnológico de Jocotitlán.

2.1.3 APLICACIÓN DE SEM PARA ANÁLISIS DE ZnO

La microscopía electrónica de barrido es una técnica clave para observar con detalle las morfologías jerárquicas del ZnO, especialmente aquellas con estructuras complejas como "erizos de mar", microagujas y microespadas. Estas morfologías se forman mediante síntesis hidrotermal o impregnaciones, y son de gran interés por su alta relación superficie-volumen, lo cual mejora sus propiedades catalíticas y de detección.

En el caso del ZnO tipo "erizo de mar", SEM muestra núcleos esféricos desde los cuales emergen nanohilos radiales de ZnO, con longitudes de hasta varios micrómetros, simulando las espinas de un erizo de acuerdo con lo reportado por Liu et. al y Kedruk et. al [5, 6]. Las microagujas se observan como estructuras cónicas o cilíndricas bien alineadas, que crecen perpendicularmente al sustrato, con diámetros entre 300–800 nm y longitudes de hasta 10 μm . Por otro lado, las microespadas presentan geometrías más alargadas y afiladas, similares a hojas delgadas, que pueden alcanzar longitudes superiores a los 15 μm , ideales para aplicaciones en microsensores o electrodos [7].

Las diferentes morfologías del ZnO no solo se distinguen visualmente por SEM, sino que también se relacionan con las condiciones de síntesis, como la temperatura, el tiempo de crecimiento y el tipo de precursor. Por ejemplo, a temperaturas superiores a 90 °C y tiempos prolongados, se favorece la formación de erizos bien definidos, mientras que condiciones de pH controlado y agentes complejantes permiten obtener microagujas o microespadas más uniformes [8].

2.2 ESPECTROSCOPÍA μ RAMAN

2.2.1 INTRODUCCIÓN

La espectroscopia Raman es una herramienta esencial en la caracterización estructural de los materiales y surge del descubrimiento del fenómeno de la dispersión inelástica de la luz cuando interacciona con las moléculas de un material [9, 10].

En 1928 los científicos C.V. Raman y K.S. Krishnan descubrieron el efecto Raman; “cuando la luz atraviesa un material, una pequeña fracción de la luz es dispersada en diferentes direcciones, y una porción pequeña de esta luz dispersada tiene una longitud de onda distinta a la de la luz incidente. Este fenómeno, proporciona información crucial sobre las vibraciones en la estructura molecular de las sustancias” [11].

En años subsecuentes no hubo avances notables en dicho efecto, ya que experimentalmente era difícil producirlo por la falta de fuentes de iluminación intensa que permitieran la manifestación de este efecto que es de una intensidad muy débil. Con la aparición de los láseres, muchos de los problemas experimentales que existían hasta la fecha desaparecieron,

por lo que la espectroscopia Raman comenzó a ganar terreno como una herramienta útil en el estudio de las propiedades estructurales de los materiales [9].

2.2.2 PRINCIPIO DE LA TÉCNICA

De acuerdo con lo que se conoce y se ha estudiado a lo largo de los años, se puede resumir que el efecto Raman se produce cuando se hace incidir un haz de luz sobre una muestra y esta ocasiona dispersión de luz; esta dispersión de luz se da por colisiones inelásticas entre los fotones y las moléculas de las cuales están hechos los materiales. Los desplazamientos de la longitud de onda de los fotones dispersados dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión [12].

La mayoría de la energía almacenada es emitida con la misma frecuencia del haz incidente. A este componente se le conoce como dispersión Rayleigh y da origen a una línea central intensa en el espectro de dispersión (Ver figura 7). Algo de esta energía que se acumuló se transfiere a la muestra, excitando los modos vibracionales, modos que son característicos de cada material. Las energías vibracionales son restadas de la energía original del haz incidente y aparecen unas bandas débiles de frecuencia inferior a la del haz incidente [12].

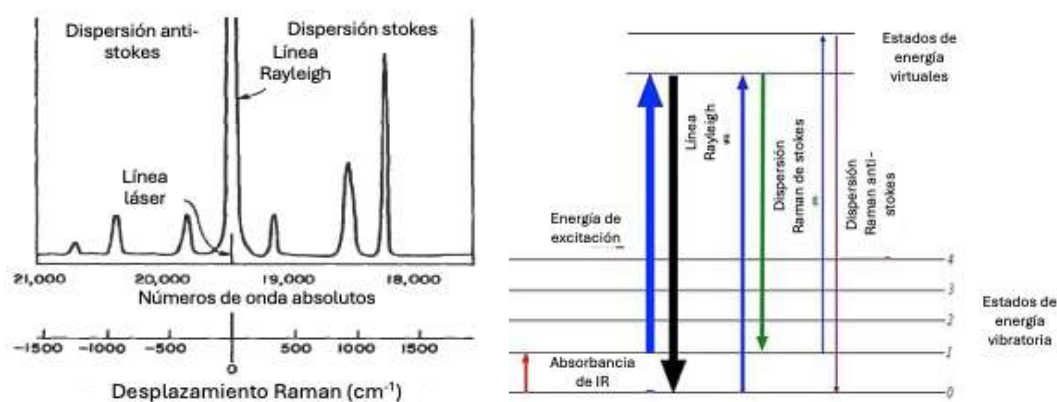


Figura 7. Representación esquemática de un espectro de Dispersión Raman [9].

La dispersión Stokes, es el proceso Raman que excita vibraciones moleculares y cristalinas; por el contrario, la dispersión anti-Stokes es el proceso que aniquila vibraciones existentes. El espectro de estos dos procesos son imágenes espectaculares en lados opuestos de la línea Rayleigh (Fig. 6). Dado que la dispersión anti-Stokes es dependiente de vibraciones térmicamente activadas, su intensidad tiene una fuerte dependencia de la temperatura; en

cambio, la intensidad de la dispersión Stokes prácticamente no tiene influencia de la temperatura. Por esta razón, la dispersión anti-Stokes es raramente medida [9, 12].

2.2.3 ANÁLISIS CON RAMAN PARA ZnO

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva para caracterizar el ZnO, permitiendo identificar sus modos vibracionales típicos, evaluar la cristalinidad, detectar defectos (como vacancias de oxígeno) y analizar tensiones mecánicas en la estructura. Además, es útil para estudiar dopajes y modificaciones en el material. Su alta sensibilidad a cambios en la red cristalina la convierte en una herramienta clave en la investigación de ZnO para aplicaciones electrónicas, ópticas y catalíticas.

Permite identificar los modos vibracionales característicos del ZnO cristalino con alta resolución espacial (menos de 1 μm). En ZnO con estructura wurtzita hexagonal, se esperan modos activos Raman bien definidos como $\sim 101\text{ cm}^{-1}$, $\sim 437\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 574\text{ cm}^{-1}$, generados por vibraciones de la subred de Zn y O y por fonones longitudinales ópticos asociados al eje c del cristal [13]. Estos picos sirven como huella espectral que confirma la pureza cristalina y la fase dominante del material. Además, la presencia de bandas adicionales o desplazamientos; por ejemplo, alrededor de 580 cm^{-1} o en rangos de segundo orden como $658\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ puede dejar ver defectos estructurales como vacancias de oxígeno, distorsiones de red o tensiones internas [13, 14].

En muestras nanométricas o dopadas, la técnica micro-Raman también brinda información sobre el tamaño de partícula, el grado de desorden y la orientación cristalográfica local. Por ejemplo, en ZnO dopado con Co, Mn o Fe se han observado nuevos picos adicionales (entre $528\text{--}675\text{ cm}^{-1}$), atribuibles a modos vibracionales ligados al dopante o a defectos inducidos por su presencia [15, 16].

Para el caso de ZnO obscuro Raman proporciona información acerca de como es el desplazamiento de las bandas con respecto a las vacancias de oxígeno. Sreed Sharma et. al [17] desarrolló un estudio en donde mediante irradiación de láser pulsado pasan de ZnO blanco a ZnO obscuro; con Raman se identificó el desplazamiento de los picos que corresponden a un cambio en la longitud de enlace y a la presencia de defectos. El pico en 585 cm^{-1} , que se desplazó hacia la izquierda hasta 553 cm^{-1} , indica la deficiencia de oxígeno en la muestra.

En la literatura, para muestras de óxido de zinc hidrogenado de color negrozco, los picos Raman desaparecen por completo. En este estudio, los picos de ZnO en 330, 434, 859 y 980 cm^{-1} dejaron de observarse como efecto de la modificación por irradiación láser. Esto es evidente en el caso del pico principal en 434 cm^{-1} , la intensidad disminuyó en concordancia con el incremento de vacancias de oxígeno, como se ha reportado, como efecto de la activación mecánica [17].

En resumen, micro-Raman permite confirmar la fase wurtzita, detectar defectos y estudiar variaciones morfológicas o electrónicas a escala micro/nano, siendo una herramienta esencial en la caracterización de ZnO.

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2.3.1 INTRODUCCIÓN

Como bien sabemos, los rayos X fueron descubiertos el 8 de noviembre de 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, mientras estudiaba el fenómeno de la descarga de electricidad a través de gases enrarecidos [18].

Röntgen trabajaba con un tubo de alto vacío (tubo de Crookes o tubo de Lenard) conectado a una bobina de inducción. El tubo estaba protegido con papel negro y colocado en una habitación oscura. Al realizar la primera serie de experimentos Röntgen descubrió que la “fluorescencia de la pantalla” se debía a una “nueva forma desconocida de rayos invisibles” [18].

Estos rayos que pudo observar se emitían desde un punto de impacto con la pared del tubo, viajaban en línea recta y no se reflejaban o refractaban. A este descubrimiento de nuevos rayos los llamó “Rayos X” “por razones de brevedad” [18].

Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica que sirve para identificar las fases cristalinas en un material, además de permitir la evaluación de diversas propiedades estructurales como: tamaño de grano, composición de fases, orientación preferencial e incluso defectos estructurales [19].

Una de sus principales ventajas es su carácter no destructivo, ya que no requiere contacto directo con la muestra, lo que la hace ideal para mediciones in situ. Además, permite analizar materiales compuestos por cualquier elemento [20].

2.3.2 PRINCIPIO DE LA TÉCNICA

¿Cómo se generan los Rayos X? La teoría del electromagnetismo nos dice que la radiación electromagnética se producirá siempre que una partícula cargada se acelere o desacelere. Un ejemplo de acelerar y desacelerar un electrón es haciéndolo oscilar en un campo eléctrico. Esto es fácil de entender si uno se da cuenta de que la definición de campo es una fuerza por unidad de carga eléctrica [20]. Entonces un campo eléctrico alterno hará que un electrón se mueva de un lado a otro, propiciando a la emisión de ondas electromagnéticas con la misma frecuencia que el campo impulsor. A esto se le conoce como principio de radiodifusión, donde se fuerza a los electrones en una pieza de metal, la antena, a oscilar a una frecuencia fija. Para producir Rayos X debemos hacer que un electrón oscile a una frecuencia muy alta, alrededor de 10^{18} Hz [21].

Si se puede crear un haz de electrones de alta energía y luego detenerlos bruscamente, estos electrones emitirán parte o la totalidad de su energía en forma de rayos X. Esto se denomina radiación de frenado o Bremsstrahlung. La forma más sencilla de hacerlo se muestra esquemáticamente en la Figura 8, se calienta un cátodo (a la izquierda) a una temperatura alta y se aplica un voltaje V entre el cátodo y el ánodo (a la derecha) [21].

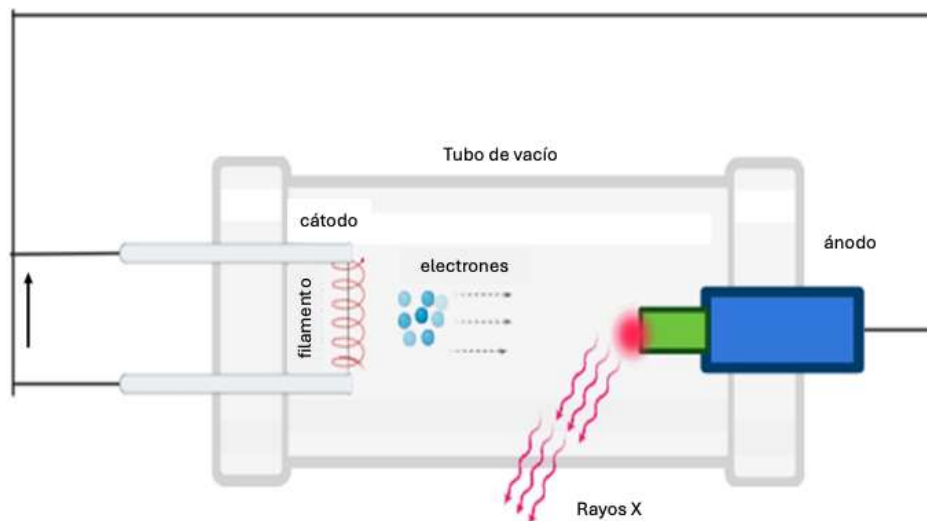


Figura 8. Gráfico representativo de la formación de Rayos X.

Si la temperatura es suficientemente alta, pero no tanto como para que el cátodo se funda, el campo eléctrico $E = V/d$, con una separación d entre los electrodos, expulsará los electrones con mayor energía del cátodo y los acelerará hacia el ánodo (este proceso se conoce como emisión térmica). La energía potencial de dicho electrón es igual a la carga del electrón multiplicada por la caída de potencial [21].

Cuando el electrón llega al ánodo, se ha acelerado a su velocidad máxima y la energía potencial se ha convertido completamente en energía cinética.

Los picos característicos de cada material pueden comprenderse considerando la estructura electrónica de los átomos. Supongamos que los electrones incidentes tienen suficiente energía para expulsar a un electrón K de su capa. El átomo queda en un estado altamente excitado y uno de los electrones de los niveles superiores pasará al estado de baja energía, emitiendo un cuanto de energía en forma de fotón de rayos X. La energía de este fotón es igual a la diferencia de energía entre el estado energético inicial y el final del átomo y, por lo tanto, depende del tipo de átomo [22].

A lo largo de los años, la fuente más importante para la producción de rayos X ha sido el tubo sellado de cátodo caliente. En este dispositivo, los electrones provenientes de un filamento calentado son acelerados a través de una diferencia de potencial V hacia un ánodo sobre el cual se encuentra un disco de material, generalmente de cobre (Cu), molibdeno (Mo), cobalto (Co) u otro metal.

En la Tabla 2 se muestran las características que proporciona cada una de las fuentes de Rayos X.

Tabla 2. Fuentes de generación de Rayos X [21].

Ánodo	(kV)	Longitud de onda (λ) Å	K β -Filtro
Mo	20.0	K α_1 = 0.70926 K α_2 = 0. 71354 K α_3 = 0.63225	Zr 0.08mm
Cu	9.0	K α_1 = 1.5405	Ni 0.012 mm

		K α_2 = 1.54434 K α_3 = 1.39217	
Co	7.7	K α_1 = 1.78890 K α_2 = 1.79279 K α_3 = 1.62073	Fe 0.012 mm
Fe	7.1	K α_1 = 1.93597 K α_2 = 1.93991 K α_3 = 1.75654	Mn 0.011 mm

2.3.3 ANÁLISIS CON RAYOS X PARA ZnO

La técnica de difracción de rayos X (XRD) es una técnica que permite identificar la fase cristalina y estimar el tamaño de cristalito. El ZnO típicamente presenta una estructura hexagonal tipo wurtzita, que se evidencia en el difractograma por picos intensos y bien definidos en posiciones de 32°, 34°, 36°, 47° y 56° respectivamente, ubicados en los planos cristalinos (100), (002), (101), (102) y (110). Estos picos pueden compararse con los datos compatible de las tarjetas JCPDS para confirmar la formación de la fase pura de ZnO sin impurezas adicionales [23].

Además del análisis cualitativo, XRD permite estimar el tamaño de los nanocristalitos de ZnO mediante la ecuación de Scherrer, que relaciona el ancho de los picos de difracción (FWHM) con el tamaño promedio del dominio cristalino. Valores típicos para ZnO sintetizado por métodos como sol-gel, combustión o hidrotermal oscilan entre 10 y 50 nm [24]. También es posible evaluar el grado de tensión interna o distorsión de la red cristalina mediante el análisis de Williamson-Hall y esto se hace utilizando la ecuación 1.

$$\beta_{total} \cos \theta = k \lambda / D + 4 \epsilon \sin \theta \dots\dots\dots (Ec. 1)$$

Donde:

β_{total} = anchura total del pico en radianes (ancho a la mitad de lo alto)

θ = ángulo de Bragg

k = constante de forma (~0.9)

λ = longitud de onda del haz de rayos X

D = tamaño del cristalito

ϵ = microdeformación (o deformación de red, relacionada con tensiones internas)

En resumen, la técnica XRD no solo verifica la identidad estructural del ZnO, sino que también proporciona parámetros clave que influyen directamente en sus propiedades funcionales, como la actividad catalítica, donde la alta cristalinidad y el tamaño reducido de partícula son factores deseables.

2.4 ESPECTROSCOPIA UV- Vis

2.4.1 INTRODUCCIÓN

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una de las más populares técnicas analíticas porque es muy versátil y capaz de detectar casi cualquier molécula. Con espectroscopía UV-Vis, la luz de UV-Vis se pasa a través de una muestra y se determina la transmitancia de la luz por una muestra. A partir de la transmitancia (T), la absorbancia se puede calcular como $A = -\log(T)$. Un espectro de absorbancia se obtiene que muestra la absorbancia de un compuesto en diferentes longitudes de onda. La cantidad de la absorbancia a cualquier longitud de onda es debido a la estructura química de la molécula [25].

Espectroscopia UV-Vis se puede utilizar de una manera cualitativa, para identificar grupos funcionales o confirmar la identidad de un compuesto haciendo coincidir el espectro de absorbancia. También puede ser utilizado de manera cuantitativa, como concentración del analito se relaciona la absorbancia con la ley de Beer. Espectroscopía UV-Vis se utiliza para cuantificar la cantidad de ADN o proteínas en una muestra, para análisis de aguas y como un detector para muchos tipos de cromatografía [25, 26].

2.4.2 PRINCIPIO DE LA TÉCNICA

Una gran parte de los métodos analíticos, están basados en la interacción de la energía radiante con la materia. El mejor ejemplo de radiaciones electromagnéticas es la luz (radiación electromagnética visible) y ocupa solo una pequeña región en el espectro de radiación electromagnética.

Espectroscopia UV- vis es una técnica analítica que permite la determinación de concentración de un compuesto en solución; la cual se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y estas a su vez la cantidad de luz absorbida la cual depende de forma lineal de la concentración [2].

Tiene como principio de medición la absorción y transmisión de la energía radiante que atraviesa una sustancia, el método es espectroscópico porque se basa en la medida de intensidad y de la longitud de onda de la energía radiante. La región espectral UV/VIS se extiende de 190 a 400 nm (rango UV) y de 400 a 780 nm (rango visible). Para obtener espectros completos en el rango UV/VIS, instrumentos de escaneo dispersivo de doble haz o instrumentos dispersivos multicanal están empleados [25].

Pero ¿cómo es que funciona la técnica?, para este tipo de mediciones se emplea un equipo como se muestra en la Figura 9, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por la solución de la muestra a analizar y así calcular la cantidad de luz absorbida por la misma. Existe una gran variedad de estos instrumentos dependiendo de las características de fabricación; se puede mencionar que hay 2 tipos de acuerdo con su diseño óptico: de haz simple y de doble haz; la diferencia entre estos dos arreglos es que el de doble haz permite mayor estabilidad, exactitud y se reduce el número de pasos en la medición [25].

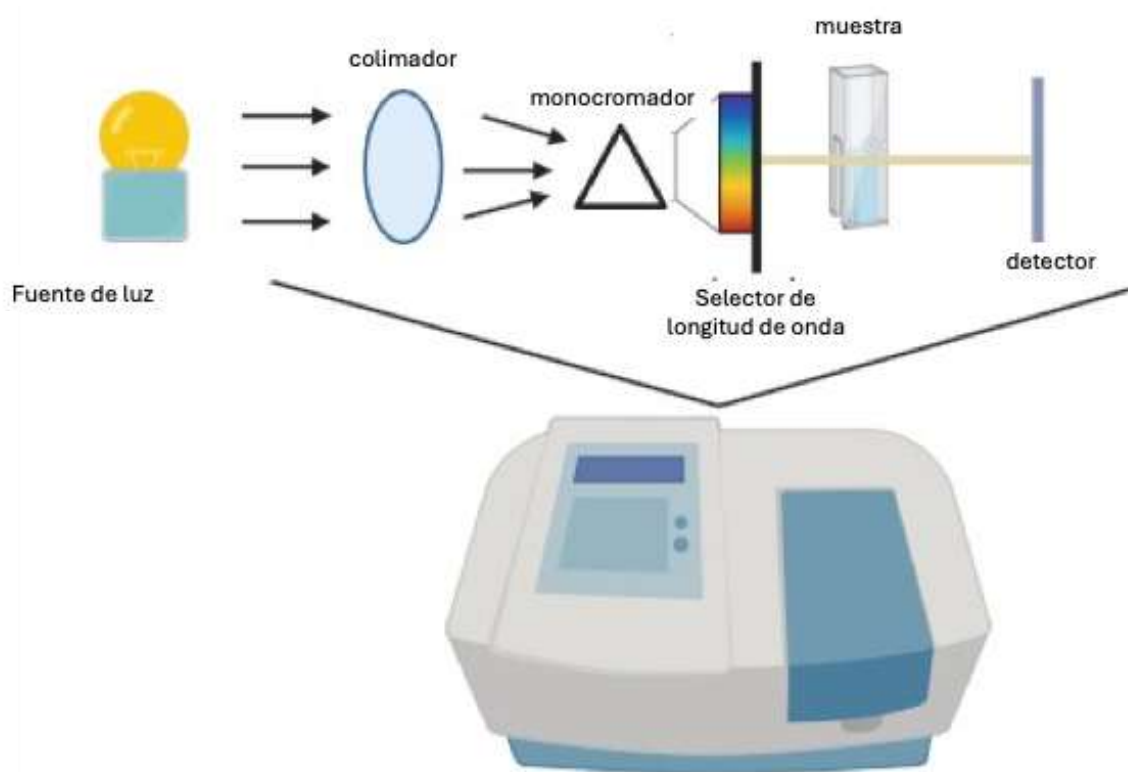


Figura 9. Representación de Espectroscopia UV- vis.

2.2.3 ANÁLISIS PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES

Lo que conocemos acerca de la técnica hasta el momento es de vital importancia para el estudio de los colorantes, pero ¿cómo es que esta técnica nos ayuda con la detección y seguimiento del grupo cromóforo?; para ello es importante entender los siguientes conceptos (Ver figura 10) [26].

Especie adsorbente	Sus electrones más exteriores o electrones de enlace pueden ser elevados a niveles de energía más altos al incidir sobre ellas una radiación electromagnética apropiada.
Grupo cromóforo	- Grupo atómico presente en una molécula que lleva asociada una banda de adsorción electromagnética: - C=C; C=O; C=N - Especie con grupos funcionales con enlace π - Bandas en el UV cercano y visible
Grupo auxocromo	Grupos que no producen por si mismos bandas de absorción, pero intensifican la de los grupos cromóforos: C-OH.
Bandas de campo ligando	Responsables del color de muchos iones y compuestos de metales de transición que poseen orbitales d y f.

Figura 10. Diagrama de los conceptos con respecto al estudio de los colorantes [26].

Para el colorante azul de metileno, el grupo cromóforo principal es el sistema anular aromático conjugado, este incluye un sistema de tres anillos fusionados con átomos de nitrógeno y azufre.

Para ser más específicos; pertenece a la familia de los colorantes fenotiazínicos, su cromóforo es el anillo fenotiazina sustituido, el cual presenta dobles enlaces conjugados a lo largo del sistema; este sistema de conjugación permite la absorción de luz en el rango visible (~660 nm), lo que genera el color azul [26].

De acuerdo con lo descrito anteriormente se puede decir que el color es una propiedad importante de una sustancia. El color de la materia está relacionado con su absortividad. Para el ojo humano ve el color complementario al que absorbe (Ver figura 11) [26].

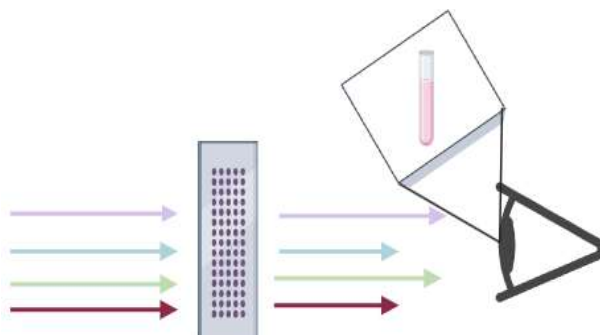


Figura 11. Esquema de los colores absorbidos y complementarios que distingue el ojo.

La espectroscopía UV-Vis se utiliza para monitorear cuantitativamente la concentración de azul de metileno en solución durante procesos de remoción o degradación. El azul de metileno presenta un pico de absorción máximo típico cerca de 660–670 nm, correspondiente a la transición electrónica de su estructura de fenotiazina [27]. Al aplicar esta técnica, se mide la absorbancia, a través de la ley de Beer-Lambert, se calcula la concentración del colorante. A medida que avanza la remoción ya sea por adsorción en nanocompuestos (como ZnO-quitosano u óxido de grafeno), la absorbancia disminuye progresivamente, lo que indica una menor concentración del colorante en solución [28].

En trabajos que emplean catalizadores basados en ZnO y sus nanocompuestos, por ejemplo, ZnO-quitosano o ZnO-nanohilos, se ha utilizado espectroscopía UV-Vis para evaluar la eficiencia de remoción. En uno de esos estudios, se observó una caída casi completa de la absorbancia en el espectro UV-Vis tras dos horas de irradiación UV, permitiendo inferir el avance efectivo de la degradación [29].

REFERENCIAS

- [1] Ul-Hamid, A. A. Beginners' guide to scanning Electron Microscopy; 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-98482-7>.
- [2] Ricbard, B. C.; Evans, A. E. C. A.; Sbaun, W. Encyclopedia of Materials Characterization_ Surfaces, Interfaces, Thin Films (Materials Characterization Series); 1992.
- [3] Hren, J. J.; Goldstein, J. I.; Joy, D. C. Introduction to Analytical Electron Microscopy; 1979. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5581-7>.
- [4] Joy, D. C.; Romig, A. D.; Goldstein, J. Principles of Analytical electron Microscopy; Springer Science & Business Media, 1986. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2037-9_3.
- [5] Liu, J., Su, H., Xue, J. et al. Optimization of Decoloration Conditions of Methylene Blue Wastewater by Penicillium P1. Indian J Microbiol, 62 (1), 2022, 103–111. <https://doi.org/10.1007/s12088-021-00982-y>.
- [6] Kedruk, Y. Y.; Contestabile, A.; Zeng, J.; Fontana, M.; Laurenti, M.; Gritsenko, L. V.; Cicero, G.; Pirri, C. F.; Abdullin, K. A. Morphology Effects on electro- and Photo-Catalytic properties of zinc oxide nanostructures. Nanomaterials 2023, 13 (18), 2527. <https://doi.org/10.3390/nano13182527>.
- [7] Moazzen, M. A. M.; Borghei, S. M.; Taleshi, F. Change in the morphology of ZnO nanoparticles upon changing the reactant concentration. Applied Nanoscience 2012, 3 (4), 295–302. <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0147-z>.

- [8] Almoneef, M. M.; Awad, M. A.; Aldosari, H. H.; Hendi, A. A.; Aldehish, H. A.; Merghani, N. M.; Alshammari, S. G. Exploring the multi-faceted potential: Synthesized ZnO nanostructure - Characterization, photocatalysis, and crucial biomedical applications. *Heliyon* 2024, 10 (12), e32714. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e32714>.
- [9] Raman, C. V.; Krishnan, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature* 1928, 121 (3048), 501–502. <https://doi.org/10.1038/121501c0>.
- [10] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K. Introductory raman spectroscopy; 2003. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-254105-6.x5000-8>.
- [11] Malik, DC V (2000). “El efecto Raman y el diario de Krishnan”. The Royal Society, (<http://rsnr.royalsocietypublishing.org/content/54/1/67>).
- [12] Settle, F. A., Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, Frank A. Settle, editor., (1997), 290-300.
- [13] Kumar, S.; Asokan, K.; Singh, R. K.; Chatterjee, S.; Kanjilal, D.; Ghosh, A. K. Investigations on structural and optical properties of ZnO and ZnO:Co nanoparticles under dense electronic excitations. *RSC Advances* 2014, 4 (107), 62123–62131. <https://doi.org/10.1039/c4ra09937k>.
- [14] Júnior, E. A. A.; Nobre, F. X.; Da Silva Sousa, G.; Cavalcante, L. S.; De Moraes Chaves Santos, M. R.; Souza, F. L.; De Matos, J. M. E. Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing. *RSC Advances* 2017, 7 (39), 24263–24281. <https://doi.org/10.1039/c7ra03277c>.
- [15] Sato-Berrú, R. Y.; Vázquez-Olmos, A.; Fernández-Osorio, A. L.; Sotres-Martínez, S. Micro-Raman investigation of transition-metal-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Raman Spectroscopy* 2007, 38 (9), 1073–1076. <https://doi.org/10.1002/jrs.1658>.
- [16] Calizo, I.; Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Krishnakumar, S.; Shamsa, M.; Balandin, A. A.; Kurtz, R. Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering/Proceedings of SPIE* 2007, 6481, 64810N. <https://doi.org/10.1117/12.713648>
- [17] Kanakillam, S. S.; Krishnan, B.; Guzman, S. S.; Martinez, J. A. A.; Avellaneda, D. A.; Shaji, S. Defects rich nanostructured black zinc oxide formed by nanosecond pulsed laser irradiation in liquid. *Applied Surface Science* **2021**, 567, 150858. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150858>.
- [18] Robotti, N. The discovery of X-ray diffraction. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche E Naturali* 2012, 24 (S1), 7–18. <https://doi.org/10.1007/s12210-012-0205-1>.
- [19] Lindon, John.; Tranter, G.; Holmes, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Academic Press, 2016, 617-623.

- [20] De Graef, M. y McHenry, M. E, Estructura de los materiales: Introducción a la cristalografía, difracción y simetría. 2.^a ed. Cambridge: Cambridge University Press (2012) 258-270.
- [21] Woolfson, M. M. An introduction to X-ray crystallography; 1997, 36-43. <https://doi.org/10.1017/cbo9780511622557>.
- [22] Hoffmann, F. Introduction to crystallography; 2020, 85-111. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-35110-6>.
- [23] Jin, S.-E.; Jin, H.-E. Synthesis, Characterization, and Three-Dimensional Structure generation of Zinc Oxide-Based Nanomedicine for biomedical applications. *Pharmaceutics* 2019, 11 (11),575. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics11110575>.
- [24] Despotović, V.; Finčur, N.; Bognar, S.; Merkulov, D. Š.; Putnik, P.; Abramović, B.; Panić, S. Characterization and Photocatalytic Performance of Newly Synthesized ZnO Nanoparticles for Environmental Organic Pollutants Removal from Water System. *Separations* 2023, 10 (4), 258. <https://doi.org/10.3390/separations10040258>.
- [25] Vo-Dinh, T.; Gauglitz, G, Handbook of Spectroscopy; 2003, 363-420. <https://doi.org/10.1002/3527602305>.
- [26] Christie, R. M., La química del color, ACRIBIA,2003.
- [27] Hulupi, M.; Keryanti, K.; Rahmawati, K. A.; Dewi, W. T.; Abdilah, F. Validation of methylene blue analysis method in wastewater samples by UV-VIS spectrophotometry. *EKUILIBIUM* 2023, 7 (2), 101. <https://doi.org/10.20961/equilibrium.v7i2.75807>.
- [28] Martin, N.; Leprince-Wang, Y. HPLC-MS and UV-Visible coupled analysis of methylene blue photodegradation by hydrothermally grown ZNO nanowires. *Physica Status Solidi (A)* 2021, 218 (24). <https://doi.org/10.1002/pssa.202100532>.
- [29] Zango, Z. U.; Dennis, J. O.; Aljameel, A. I.; Usman, F.; Ali, M. K. M.; Abdulkadir, B. A.; Algessair, S.; Aldaghri, O. A.; Ibnaouf, K. H. Effective Removal of Methylene Blue from Simulated Wastewater Using ZnO-Chitosan Nanocomposites: Optimization, Kinetics, and Isotherm Studies. *Molecules* 2022, 27 (15), 4746. <https://doi.org/10.3390/molecules27154746>

CAPITULO III

MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

El método experimental se llevó a cabo en 2 etapas, la primera consistió en la obtención del material y su caracterización mediante las técnicas de Microscopía

Electrónica de Barrido, Espectroscopía μ Raman y Difracción de Rayos X; la segunda consistió en la evaluación de las esferas de ZnO en la remoción del colorante azul de metileno. En la Figura 12 se muestra de manera general la metodología que se realizó.

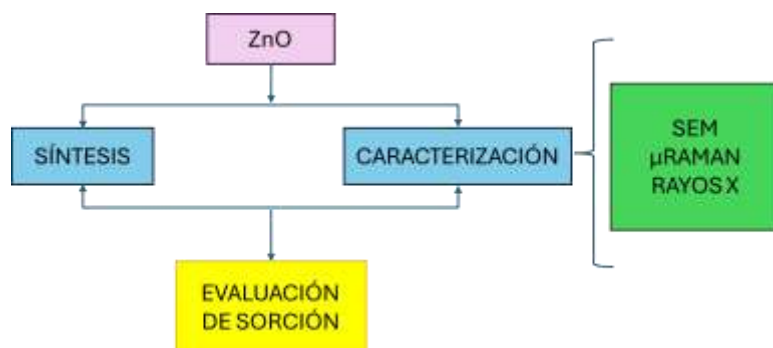


Figura 12. Imagen general de la metodología.

3.1 Materiales y Equipos

- Pintura para galvanizado en frío o primer de Zn (contenido de 93% de Zn)
- Esferas cerámicas comerciales para hornear de 10 mm de diámetro
- Mufla de la marca EVELSA con temperatura máxima de 1200 °C
- Guantes de látex
- Cubrebocas
- Jeringas de 5 mL
- Soporte universal
- Recipiente de almacenamiento
- Colorante azul de metileno
- Matraz aforado de 100 mL
- Matras aforado de 10 mL
- Agua destilada
- Balanza granataria

3.2 Método experimental

3.2.1 Obtención de recubrimientos a partir de pintura para galvanizado en frío

Para la obtención de los recubrimientos esféricos con pintura para

galvanizado en frío, se colocaron las esferas sobre una superficie plana la cual garantizó que no estuvieran en contacto con algún objeto que pudiera contaminarlas, las aspersiones se realizaron a una distancia de 20 cm con un total de 8 aspersiones por esfera, entre cada aspersión que se realizó se dejó secar a temperatura ambiente, una vez recubiertas con las 8 capas se dejaron secar 10 min a temperatura y atmosfera ambiente para posteriormente guardar y etiquetar para los tratamientos de oxidación térmica a las que fueron sometidas (Ver figura 13).

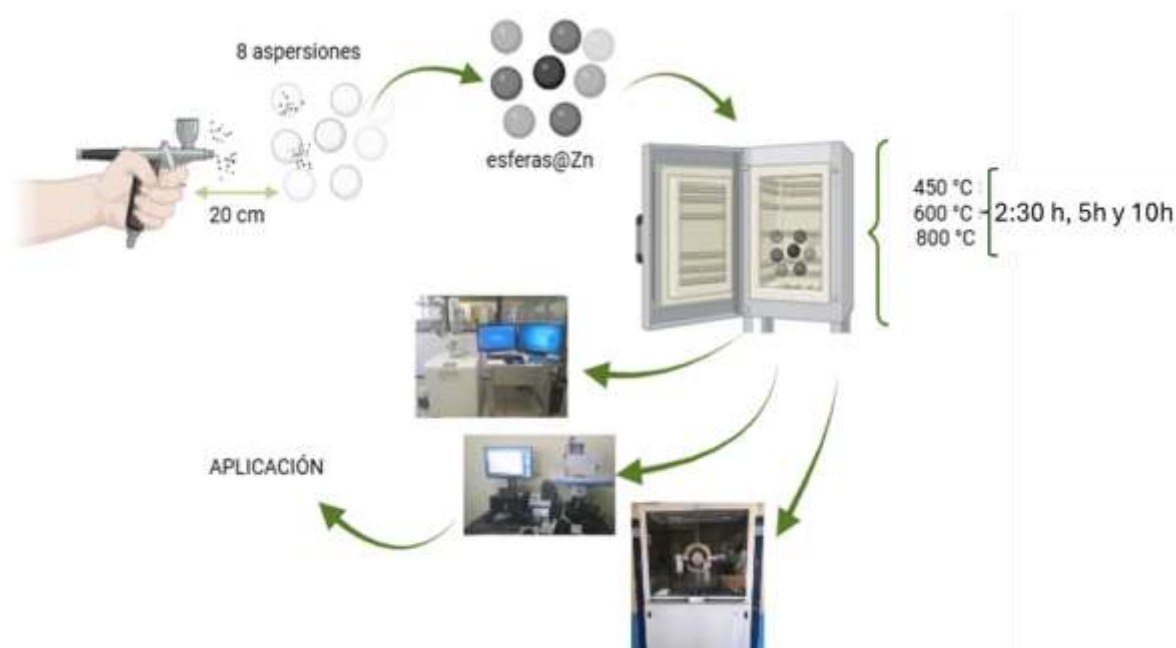


Figura 13. Método experimental para la obtención de esferas recubiertas de ZnO, su caracterización y aplicación.

3.2.2 Oxidación de los recubrimientos esféricos de primer de zinc

Una vez obtenidos los recubrimientos de primer de zinc sobre las esferas cerámicas, se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos, esto con la intención de obtener diferentes morfologías y estructuras cristalinas del material para su evaluación en la remoción del colorante azul4 de metileno.

De acuerdo con la Tabla 2 se muestran las condiciones para los tratamientos térmicos realizados a las esferas en el horno eléctrico.

Tabla 3. Temperaturas y tiempos propuestos para la oxidación térmica de las esferas recubiertas

TIEMPO	TEMPERATURA		
	450 °C	600 °C	800 °C
	2:30 h	2:30 h	2:30 h
	5:00 h	5:00 h	5:00 h
	10:00 h	10:00 h	10:00 h

Se realizaron lotes de 8 esferas con un diámetro de 10 mm por cada tratamiento térmico (Ver figura 10), el experimento consistió en colocar las esferas en la mufla, se programó la temperatura requerida y cuando se alcanzó, empieza a correr el tiempo de tratamiento. Cuando se llega a la hora establecida, la mufla se apagó y se deja enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se sacan las muestras y etiquetan. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 14. El área superficial recubierta promedio de cada esfera es de 6.53 cm.



Figura 14. Esferas obtenidas a diferentes tiempos y temperaturas

3.2.3 Caracterización del material

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Composición Química Elemental

La morfología y composición química elemental de las muestras se obtuvieron

con ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), marca JEOL JSM-IT100 acoplado a una microsonda de rayos-X para análisis elemental (Espectroscopia de Dispersión de rayos X, EDX), (Ver figura 15); se utilizaron las señales de electrones secundarios y retro dispersos, en el modo de alto vacío. Se trabajó con un voltaje de 20kV a diferentes magnificaciones.



Figura 15. Microscopio Electrónico de Barrido ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán.

3.3.2 Espectroscopía μ Raman

Para estudiar los efectos de tamaño y presencia de vacancias de oxígeno en el ZnO se utilizó espectroscopía μ Raman, usando un equipo μ Raman XploRA Plus de Jobin Yvon Horiba mostrado en la Figura 16. Para la dispersión Raman se utilizó un láser de diodo de estado sólido, ($\lambda=532$ nm, 25mW de potencia nominal), con un filtro de densidad óptica neutral del 10%. El haz se enfocó sobre la muestra con un objetivo de 50x; se utilizó una rejilla de 1200 1/mm y se promediaron 50 adquisiciones de 3 s de exposición cada una.



Figura 16. Equipo μ Raman ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán.

3.3.3 Difractómetro de Rayos X

La identificación de fases cristalinas se realizó mediante un Difractómetro Bruker D8 Discovery para polvos con fuente de Cu (K_{α} $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$), en modo 2θ de 10° a 80° . Se utilizó un paso de 0.01° , tiempo de adquisición de 1 s, un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA (Figura 17). Los índices de Miller para los planos cristalinos fueron determinados mediante el software DIFRAC. EVA que utiliza una base de datos de la Chemical Open Database (COD).



Figura 17. Difractómetro de Rayos X ubicado en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán.

3.4 Evaluación de adsorción de azul de metileno

Una vez obtenidas las esferas con tratamiento térmico, se realizó una selección de lotes de esferas en función de los resultados obtenidos en la caracterización.

Como se observa en la Figura 18, las esferas recubiertas se empacaron en una jeringa de 5 mL; se realizarán 5 experimentos como se explican a continuación:

Para el primer experimento se colocó una esfera dentro de la jeringa, con un volumen de solución de azul de metileno (10 ppm) de 2 mL, la jeringa se colocó en un soporte universal y en la parte de abajo un recipiente para recuperar la solución que se vaya cayendo, para la recirculación de la solución se realizó de manera manual y por gravedad el líquido caía al recipiente, esto se hizo durante 50 ciclos y las mediciones con el equipo de Espectrofotometría VIS se realizaron cada 10 ciclos con la intención de monitorear el grupo cromóforo.

Para los siguientes 3 experimentos se adiciono 1 esfera con cada empaquetamiento hasta completar 4 esferas, se llevaron a cabo respetando las mismas condiciones como se describe en el experimento anterior. Adicional a estos experimentos se realizó uno con 4 esferas durante 80 ciclos con un tiempo de contacto de aproximadamente 1 hora, esto con la intención de comparar el porcentaje de remoción con respecto al experimento de 4 esferas a 50 ciclos.

Se utilizó la siguiente ecuación para calcular el % de remoción del colorante con respecto al número de esferas.

$$\text{Remoción (\%)} = (C_0 - C_t / C_0) \times 100 \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Dónde:

C_0 = concentración inicial del colorante (mg/L)

C_t = concentración del colorante en el tiempo t (mg/L)

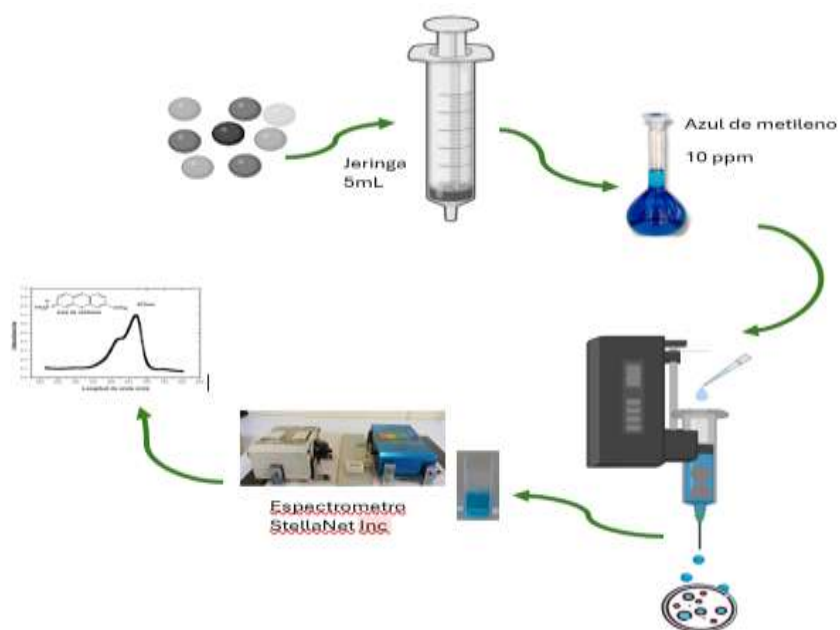


Figura 18. Esquema del experimento para la remoción de colorante.

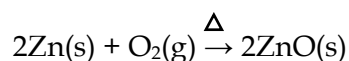
CAPITULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos, los cuales se dividen en dos partes; en la primera se analiza la caracterización del material y en la segunda el empacado del material, así como su evaluación en el proceso de adsorción para remover azul de metileno de una solución acuosa.

4.1 RESULTADO DE LA REACCIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE ZnO SOBRE ESFERAS CERÁMICAS

La oxidación del zinc a óxido de zinc ocurre de acuerdo con la siguiente reacción:



Etapas del proceso:

El proceso depende de la temperatura y del tiempo de oxidación, la cual depende de las siguientes etapas:

1. Etapa inicial

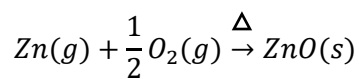
- El zinc metálico comienza a reaccionar lentamente con el oxígeno del aire.
- Se forma una delgada capa superficial de ZnO amorfa o parcialmente cristalina.
- Esta capa actúa como barrera protectora, por lo que la reacción es muy lenta.

2. Etapa de crecimiento (450 - 600 °C)

- Al aumentar la temperatura, la difusión de oxígeno y de iones Zn^{2+} a través de la capa de óxido se incrementa.
- El óxido crece de manera parabólica o logarítmica con el tiempo.

3. Etapa avanzada (800 °C)

- El Zn puede fundirse ($\approx 419\text{ °C}$) y comenzar a evaporarse (907 °C).
- En atmósferas oxidantes, los vapores de Zn reaccionan con O_2 para formar ZnO particulado según la siguiente reacción:



- La formación de ZnO en esta etapa es rápida y con cristales bien definidos (wurtzita hexagonal) [1].

4.1 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

De acuerdo con la bibliografía se ha reportado la obtención de diferentes morfologías para el ZnO, esta depende del método de obtención como lo son la síntesis, condiciones del medio de reacción, tipo de agente tensioactivo o precursor, entre otros [2]; algunas de estas morfologías fueron encontradas y se describen a continuación para cada uno de los tratamientos térmicos utilizados en esta investigación.

En la Figura 18 a-e se presentan las micrografías correspondientes a las esferas cerámicas, esferas recubiertas de primer de Zn y las muestras oxidadas a distintas temperaturas. La micrografía 18 a) corresponde a la esfera cerámica que sirvió como sustrato, en la cual se observan partículas de formas irregulares. La micrografía 18 b) corresponde a la esfera recubierta con el primer de Zn, en ella se observan partículas de formas esféricas con dos tamaños promedios principales de 2.85 y 10 μm . Las partículas esféricas son de Zinc metálico con el que se fabrica el primer de zinc que como es bien sabido es una mezcla de polvo micrométrico de zinc con resina epoxica y disolventes. Esta morfología ha sido reportada por S.A. Colorado y su grupo de trabajo [3], el cual revela que la pintura de galvanizado en frío presenta microesferas de Zn incrustadas en la mezcla que contiene resina epoxica y disolventes como acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$) y xileno (C_8H_{10}), que forman parte del 7% restante del aerosol. Como se puede ver en la micrografía 16 b), no hay presencia de partículas de forma irregular características del sustrato, garantizando que el recubrimiento es lo suficientemente grueso para cubrir el sustrato.

En la figura 18 c) se observa la morfología de las partículas de la muestra con tratamiento térmico a 450 $^{\circ}\text{C}$ por un tiempo de 5 h, la cual tiene una forma de erizo de mar; como se puede apreciar, los picos del erizo comienzan a crecer desde la parte inferior de las esferas hacia el exterior de esta, los crecimientos se dan en nano-agujas las cuales tienen un tamaño longitudinal promedio de 2.67 μm y un tamaño a lo ancho promedio de 102 nm. C. Bueno. et. al [4] propusieron un mecanismo de formación de este tipo de morfología debido a su extraña formación, en el que se presenta un mecanismo vapor-sólido, que puede estar relacionado cuando el Zn en fase vapor se difunde desde el núcleo de la microesfera; así, cuando la temperatura aumenta, hay una enorme difusión de Zn desde la fase sólida a la

fase de vapor, por lo que el crecimiento radial y axial de los picos es más rápido, esto explicaría por qué conforme aumenta la temperatura en los tratamientos térmicos los crecimientos aumentan y la morfología cambia de muestra en muestra.

En la figura 18 d) se observa una morfología de micro-agujas la cuales tienen un tamaño promedio longitudinal de $2.92\ \mu\text{m}$ y a lo ancho de $170\ \text{nm}$, con estas mediciones se puede concluir que las micro-ajugas, se cree que estas micro-agujas representan una etapa de crecimiento primario, las cuales corresponde a la muestra tratada a $600\ ^\circ\text{C}$ por 5 h, esta morfología ya se ha estudiado y reportado debido a que es conocida cuando se trata de este material [5]. Algunos autores previamente han reportado nano y microestructuras de ZnO similares a la morfología de erizo o también conocido “urchin”, por ejemplo; Elías et al. [6] prepararon esferas huecas de tamaño micrométrico con un recubrimiento de nanocolumnas de ZnO mediante deposición de capas atómicas y electrodeposición, mientras que el método de Shen et al. [7] empleó la termo evaporación de polvo metálico de Zn a alta temperatura ($750\ ^\circ\text{C}$). Utilizando un enfoque similar, Gokarna et al. [8] sintetizaron estructuras de ZnO similares a las de los erizos con nano-agujas columnares. Hieu et al. [9] pulverizaron zinc sobre una matriz de esferas de poliestireno y la posterior oxidación a $500\ ^\circ\text{C}$ dio lugar a erizos columnares de ZnO.

La figura 18 e) corresponde a la muestra tratada a $800\ ^\circ\text{C}$ por 5 h en la cual se pueden observar formas de micro espadas con un tamaño promedio en longitud de $2.75\ \mu\text{m}$ y en lo ancho de $572\ \text{nm}$ (tamaño submicrométrico); con una tendencia a la formación de microtubos.

Los resultados que se presentan muestran que las condiciones experimentales que se usaron promueven la formación de microestructuras esféricas con crecimientos de nano-espadas en cada esfera. Este cambio de morfología está directamente relacionado con la temperatura de oxidación; a medida que aumenta, la cantidad de Zn se difunde más rápido, permitiendo que el crecimiento se expanda radial y axialmente, esto se puede corroborar visualmente con las micrografías presentadas, en las que el cambio de la longitud y anchura se ven afectados.

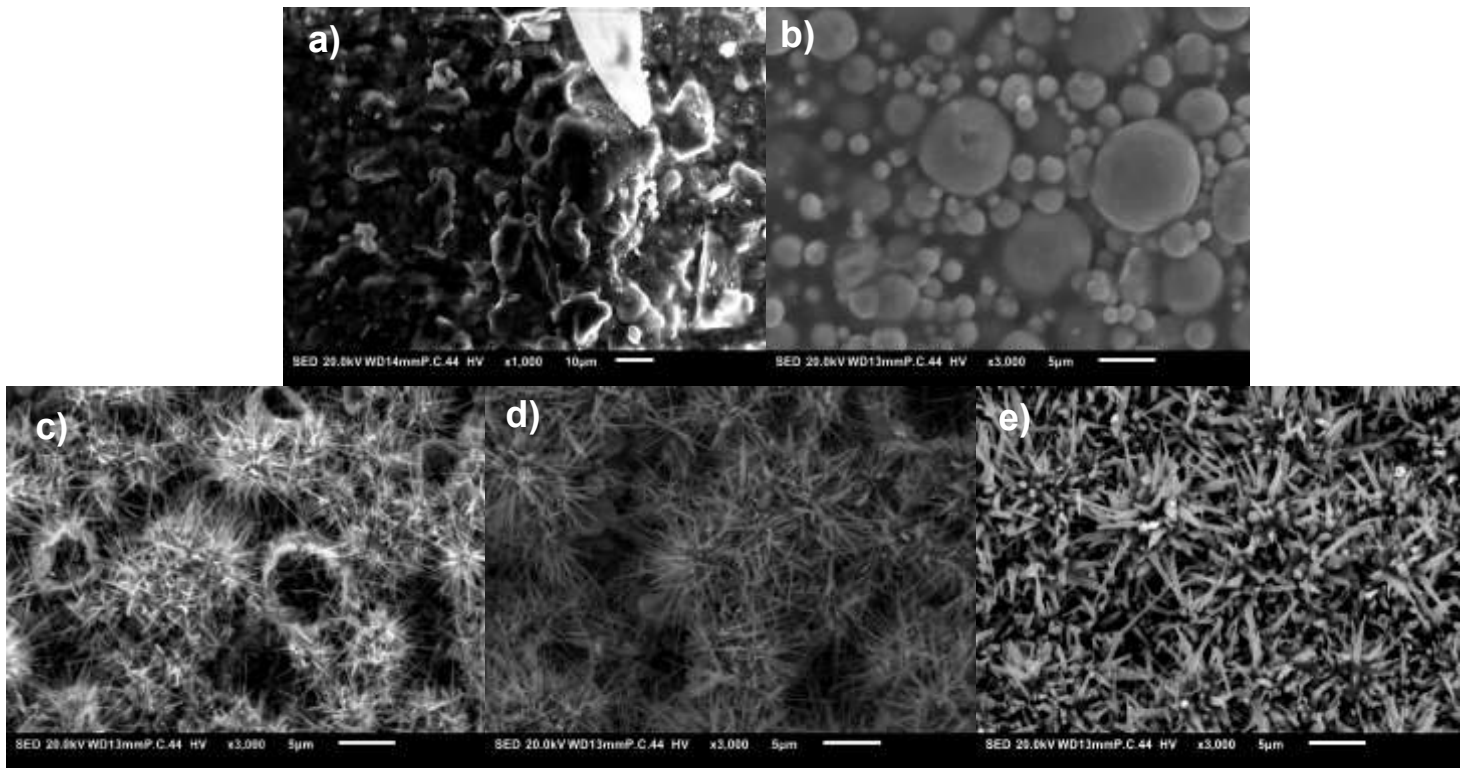


Figura 19. Micrografías a) esfera cerámica, b) pintura galvanizada en frío (contenido del 93% de Zn), c) muestra 450 °C 5h, d) muestra 600 °C 5h y e) muestra 800 °C 5h.

Como se puede observar de acuerdo con lo descrito anteriormente el óxido de zinc puede presentar diferentes morfologías debido a cómo se forman sus cristales a nivel microscópico. Esto depende de varios factores físicos y químicos durante su síntesis, como en este caso lo fue la variación de la temperatura y el tiempo para el proceso de oxidación del Zn.

4.2 ESPECTROSCOPIA μ RAMAN

En la Figura 19 a-d se observa los espectros obtenidos por espectroscopía μ Raman de las muestras sintetizadas; en la figura 19 a) se tiene el espectro del ZnO comercial en el cual se ven las bandas representativas del material en 98, 206, 330, 382, 437 y 578 cm^{-1} respectivamente, este espectro se tomó como referencia para comparar el material sintetizado y verificar si los resultados obtenidos son similares al ZnO comercial. Uno de los picos dominantes se encuentra a 437 cm^{-1} , atribuido a las vibraciones de zinc-oxígeno en la muestra de óxido de zinc [10].

Como se puede ver, la figura 19 b) corresponde a la muestra de 800 °C con un tratamiento térmico de 5 h en el cual se puede ver que el espectro es similar al de la muestra comercial

de ZnO, ya que tiene las bandas representativas de este material las cuales se encuentran en 98, 330, 382, 437 y 578 cm^{-1} . Se puede observar que la banda que corresponde a las vacancias de oxígeno está ausente, por lo que este espectro se asemeja al espectro del ZnO blanco; esto puede deberse a que la estequiometría del material puede tener la relación 1:1, visualmente esto se puede comprobar, ya que el color de la esfera tiende a ser más claro en comparación con las otras muestras.

En la figura 19 c) que corresponde a la muestra tratada térmicamente a 600 °C por un tiempo de 5 h, se observa que se encuentran los picos característicos del ZnO, sin embargo, aparece un nuevo pico en 566 cm^{-1} ; este pico se les atribuye a defectos del material, conocidos como vacancias de oxígeno y ha sido reportado en los trabajos de ZnO oscuro. Este pico compite con la banda principal del ZnO, sin embargo, cuando llega a una estequiometría 1:1 el pico de la vacancia disminuye y se recorre notoriamente.

De acuerdo con la literatura, el modo que se encuentra en 566 cm^{-1} es atribuido a defectos cristalinos que en específico son vacancia de oxígeno; es decir, hay un sitio en la red cristalina donde debería haber un átomo de oxígeno, pero ese sitio está vacío [11, 12].

La figura 19 d) pertenece a la muestra a 450 °C con un tiempo de 5 h de tratamiento térmico; en este espectro se observa la formación de 2 picos, en 434 cm^{-1} y 562 cm^{-1} , el primero es característico de la formación del ZnO y el segundo de las vacancias de oxígeno, como ya se había mencionado antes estas bandas se presentan cuando se está llevando a cabo la formación del ZnO, sin embargo, para la muestra de 450 °C. De acuerdo con la literatura, está reportado que cuando se presentan estructuras nanométricas en el material se ven afectadas las bandas del espectro; así mismo, en estructuras como nanocristales y nanohilos de tamaño reducido, se detectan ligeros desplazamientos de modo ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) o ensanchamientos de pico debidos a confinamiento de fonones o efectos de calentamiento local inducido por el láser [13].

Kanakkillam et. al. [14] realizaron una investigación en la que obtenían óxido de zinc negro nanoestructurado rico en defectos, el método de obtención utilizado fue por irradiación láser pulsada de nanosegundos en líquido; algunos de los resultados que se reportaron de Espectroscopia μ Raman son similares a los que se obtuvieron en este trabajo; entre los cuales explican que los picos de ZnO a 330, 434, 859 y 980 cm^{-1} desaparecieron como efecto de la

modificación del ZnO blanco por irradiación láser. Esto es evidente en el caso del pico principal a 434 cm^{-1} . Esta intensidad de pico disminuyó conforme aumentaban las vacancias de oxígeno, como se informó por efecto de la actividad producida por la irradiación láser.

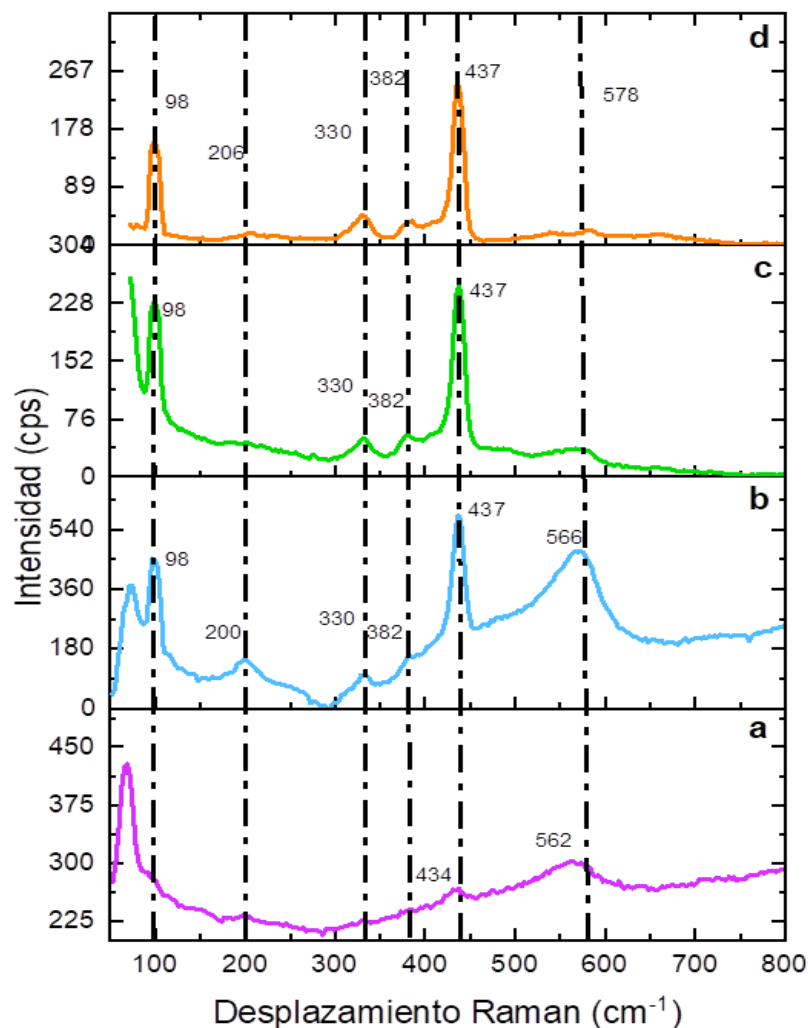


Figura 20. Espectros μ Raman a) ZnO comercial, b) muestra 800 °C 5h, c) muestra 600 °C 5h y d) muestra 450 °C 5h.

Como se aprecia en los espectros mostrados anteriormente de las muestras sintetizadas, los resultados que se obtuvieron corroboran que con respecto a la temperatura a la que es sometida el material comienza su formación de la estructura cristalina del material y mejora notablemente, las vacancias de oxígeno disminuyen y la estructura que se obtiene es hexagonal de tipo wurtzita.

4.3 DIFRACCION DE RAYOS X

En esta sección se presentan los difractogramas de las muestras analizadas, es importante recordar que los patrones de difracción de rayos X muestran información sobre la estructura cristalina; en la figura 20 a-e se analizan los difractogramas que se obtuvieron; en la Figura 20 a) se presenta el difractograma que corresponde a la muestra del ZnO comercial en el que se muestran los picos característicos ubicados en 32° , 34° , 36° , 47° , 56° , 62° , 67° , 69° y 77° , se realizó la indexación del material y de acuerdo a la base de datos de la ICDD se encontró el archivo de difracción de polvos (PDF por sus siglas en inglés) PDF 75-0576 los planos cristalinos que se obtienen son: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (202) respectivamente, estos planos ya han sido reportados anteriormente en la literatura y corresponden a la fase hexagonal tipo Wurtzita del ZnO

La figura 20 b) corresponde al difractograma de la muestra de pintura para galvanizado en frío, en el cual los picos característicos de este material se encuentran en 39° , 43° , 54° y 70° que corresponden a los planos cristalinos (100), (101), (102), y (103) de acuerdo a la base de datos de la ICDD se encontró el archivo de difracción de polvos (PDF por sus siglas en inglés) PDF 04-0831 la cual pertenece al Zn; este difractograma se obtuvo para hacer el seguimiento de como el material se oxida gradualmente conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico.

En la figura 20 c) se presenta el difractograma de la muestra tratada térmicamente a 450°C por un tiempo de 5 h, como se observa, tenemos la presencia de picos que corresponden a Zn los cuales se encuentran en los planos (100), (101), (102) y (103) y también picos que corresponden a ZnO, estos se encuentran en los planos (100), (002), (101), (102) y (103); aunque la intensidad de los picos de ZnO son menores que las del Zn, se infiere que el material ha comenzado a oxidarse. Como se sabe, el material al ser sometido a mayor temperatura incorpora oxígeno en la red cristalina, estas hacen que el pico de 43° genere menor intensidad ya que dejamos de tener esas vacancias en la estructura molecular del ZnO.

La figura 20 d) pertenece al difractograma de la muestra tratada térmicamente a 600°C por un tiempo de 5 h, en el cual se observa que tiene presencia de picos tanto de Zn los cuales se encuentran en los planos cristalográficos (100), (101), (102) y (103), esto puede ser como

resultado de que la temperatura o el tiempo establecidos para el tratamiento térmico no fueron suficientes para que el material se oxidara completamente, sin embargo también aparecen picos característicos del ZnO que están en los planos cristalinos (100), (002), (101), (103), (110), (103), (112) y (201) respectivamente. Estos resultados nos siguen confirmando que el material se encuentra en fase hexagonal y que a esta temperatura tenemos presencia de ZnO.

En la figura 20 e) se observa que corresponde al difractograma de la muestra tratada térmicamente a 800 °C por un tiempo de 5 h, en la cual se tiene la presencia de los planos cristalográficos (100), (101), (102) y (103) que pertenecen al Zn, así como los planos cristalinos del ZnO los cuales son (100), (002), (101), (103), (110), (103), (112) y (201) respectivamente. En comparación con la muestra de 600 °C los picos de Zn disminuyen su intensidad significativamente y los picos del ZnO aumentan, esto puede deberse a que al ser mayor la temperatura en el tratamiento térmico la mayoría del material se oxida y aunque aún hay señales de Zn son en menor intensidad.

S.A. Colorado et. al [3] realizaron una investigación en la que hacían la fabricación de estructuras de óxido de zinc mediante procesos de oxidación térmica como métodos escalables para la fabricación de generadores eléctricos de bajo costo, como materia prima utilizaron pintura galvanizada en frío la cual la depositaron sobre sustratos de vidrio y acero. Los resultados de Difracción por Rayos X que se obtuvieron son similares a los que aquí se explican, estos resultados muestran que un aumento adicional en las dos variables (temperatura y tiempo de procesamiento) conduce a la formación de 100 % de ZnO.

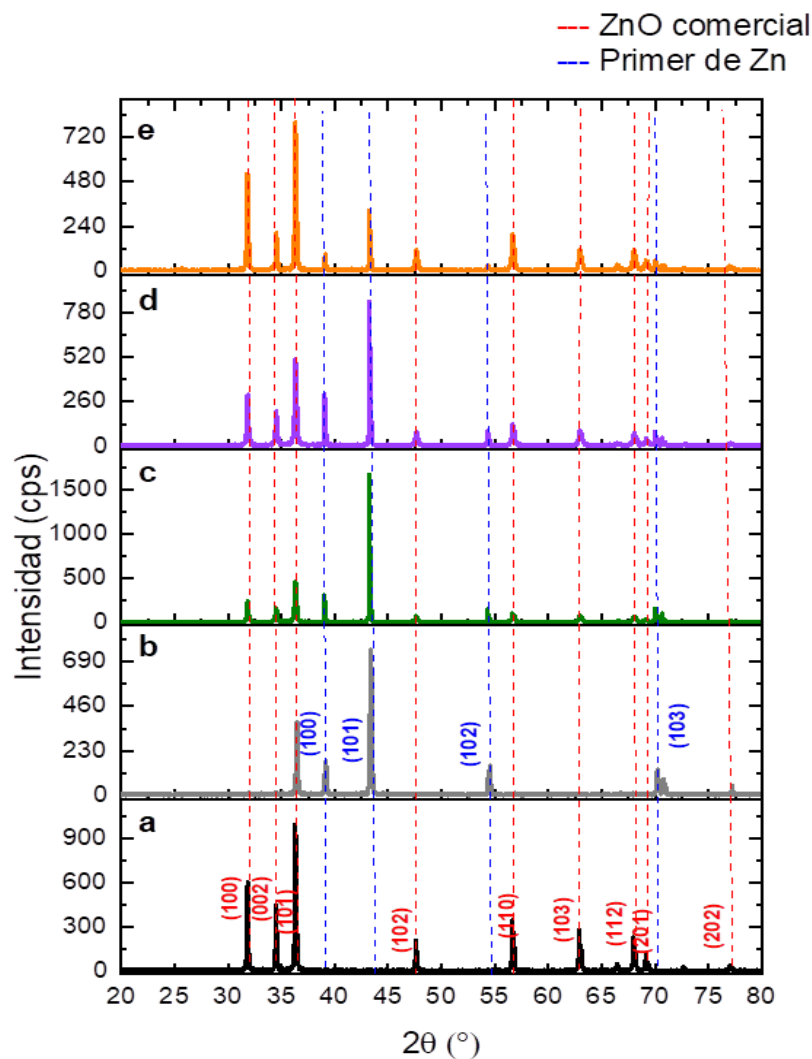


Figura 21. Difractogramas a) ZnO comercial, b) pintura galvanizada en frío (Zn), c) muestra 450 °C 5h, d) muestra 600 °C 5h y e) muestra 800 °C 5h.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las muestras por DRX, no se observa la presencia de otras fases en las muestras debido al método de obtención que se utilizó, además se corrobora la fase cristalina tipo wurzita de las muestras obtenidas. Destacando ser un método sencillo y económico para obtener ZnO utilizando una pintura galvanizada en frío con un contenido del 93% de Zn a la cual se le realiza un posterior tratamiento térmico.

4.4 EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL AZUL DE METILENO SOBRE ESFERAS DE ZnO

En la Figura 21 se muestra la serie de espectros del azul de metileno en el intervalo de 400 a 800 nm. La serie corresponde al experimento realizado con 4 esferas con tratamiento térmico de 450 °C a 50 ciclos. El cual consistió en colocar 4 esferas en un volumen de 2 mL de colorante y hacer un vertido manual de 50 ciclos, como se observa en el espectro cada 10 ciclos se realizaron las mediciones y conforme pasaban los ciclos el grupo cromóforo cuya señal más intensa se ubica en 665 nm [15] disminuyó su intensidad significativamente.

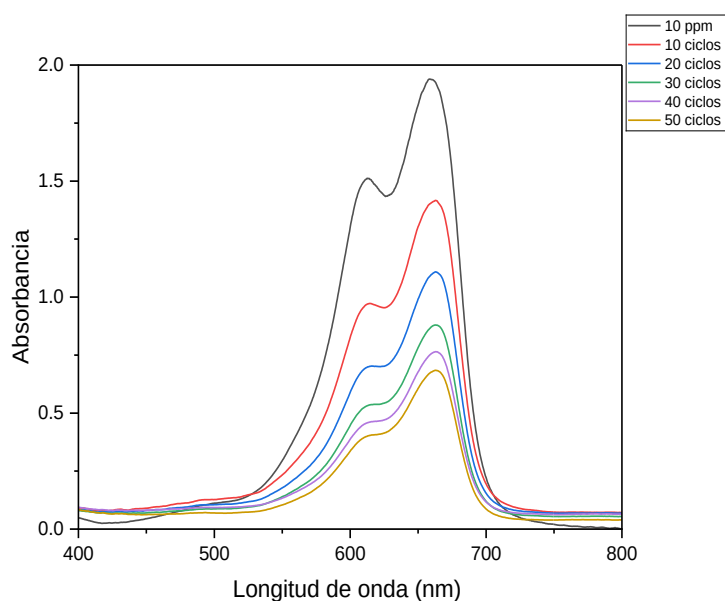


Figura 22. Espectro de remoción de azul de metileno con 4 esferas a 50 ciclos.

Se observó que la intensidad máxima de absorción del colorante está en 665 nm y se distingue como disminuyó gradualmente con el aumento de ciclos a los que era expuesta la solución del colorante. En la Figura 23 se muestra una gráfica de la concentración de azul de metileno en la solución como función del número de ciclos. Los resultados obtenidos corresponden al experimento realizado con cuatro esferas a 50 ciclos utilizando como adsorbente cuatro esferas tratadas a 450 °C por 5 h, con este experimento se puede observar cómo disminuye gradualmente la concentración del colorante hasta tener una concentración menor a la inicial; logrando así un porcentaje de remoción del 64.95 %.

En esta misma Figura 23 se observa que se encuentra el sistema que se utilizó para la remoción del colorante, se distinguen las esferas empacadas en la jeringa de 5 mL y la solución del colorante dentro, así como una fotografía donde se observa la solución antes y después de los ciclos de remoción. Es evidente el cambio de coloración en la solución, lo cual se le puede atribuir a la remoción que se está llevando a cabo con las esferas.

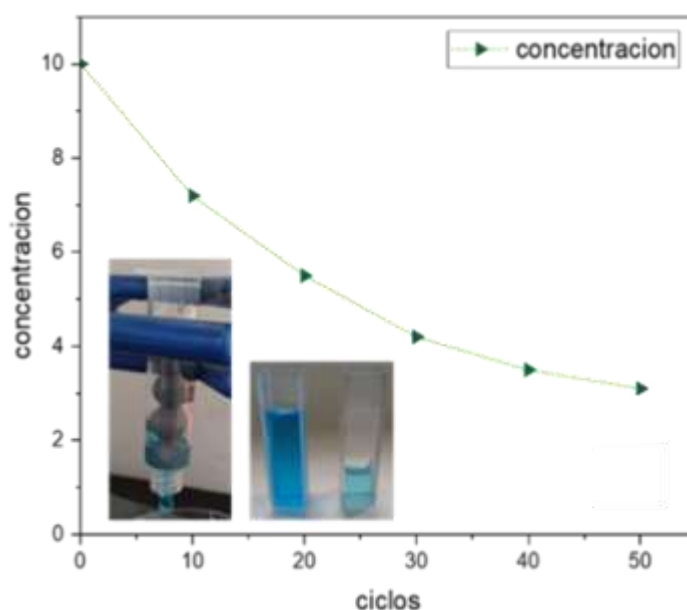


Figura 23. Resultados de la concentración vs ciclos para la remoción de azul de metileno de la muestra con 4 esferas a una exposición de 50 ciclos, representación del método utilizado y fotografía de la solución del colorante antes y después de la remoción.

Una vez obtenidos los resultados anteriores evaluando de 1 a 4 esferas durante 50 ciclos, se decidió correr otro experimento utilizando 4 esferas únicamente, pero la exposición de ciclos aumento, esto con la finalidad de rastrear si había una diferencia en la remoción del colorante. Utilizando 4 esferas diferentes se llevó a cabo el mismo experimento a 80 ciclos. De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia VIS se observó que el grupo cromóforo disminuyo su intensidad significativamente. Cuando se realizó la gráfica de concentración se pudo determinar que hubo un 73.66 % de remoción de colorante utilizando 4 esferas en el experimento a 80 ciclos. Es evidente la disminución de color hasta la aparente desaparición del colorante.

En la figura 24 se muestra la gráfica en donde se observan los porcentajes obtenidos de acuerdo con la remoción del colorante azul de metileno, en esta se aprecia como la remoción

del colorante aumenta con respecto al número de esferas. Además, se aprecia que, con 4 esferas, pero con 80 ciclos aún sigue creciendo el porcentaje de remoción, esto hace suponer que a mayores ciclos respetando las 4 esferas puede haber más remoción y llegar a la saturación del material.

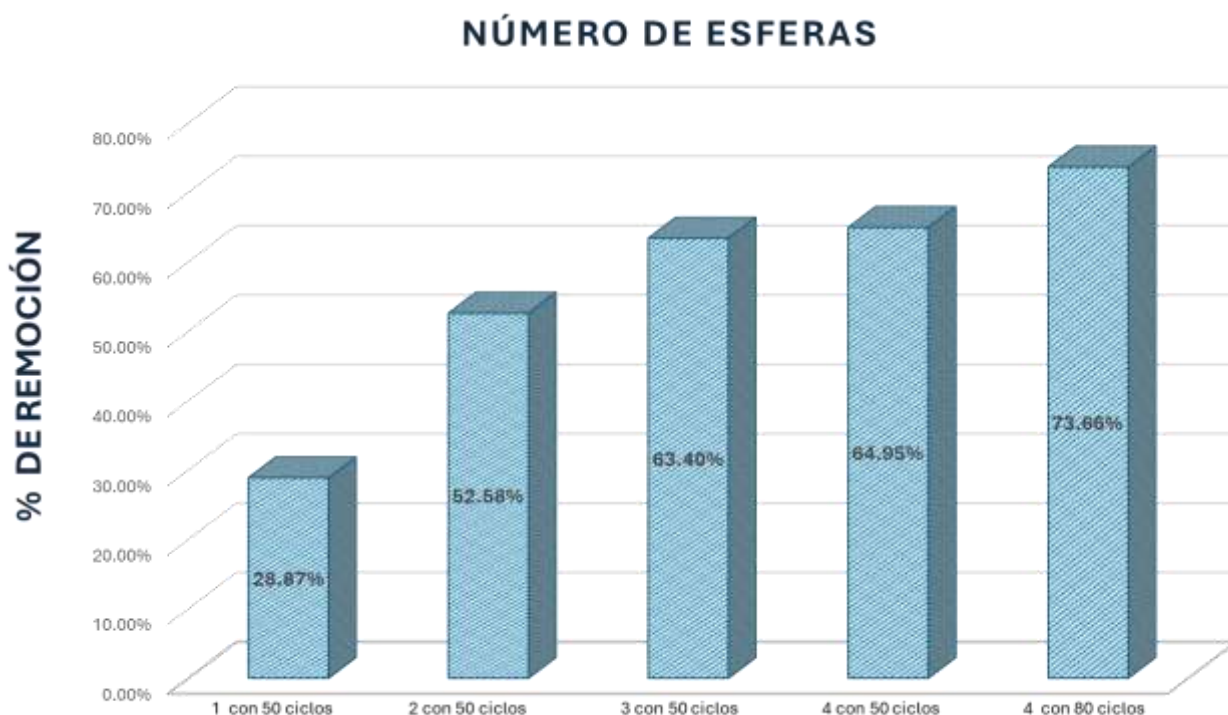


Figura 24. Gráfica de porcentajes de remoción vs número de esferas.

En la Figura 25 se muestra el esquema del mecanismo de la remoción del Azul de Metileno, en el cual las vacancias de oxígeno (V_o) generan sitios activos con carga negativa, atrayendo electrostáticamente al Azul de Metileno (AM^+ catión), para que se genere el proceso de remoción del colorante.

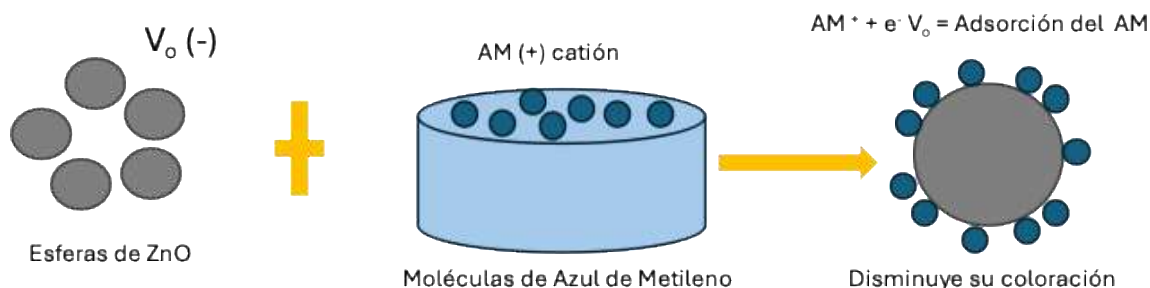


Figura 25. Esquema del mecanismo de la remoción del azul de metileno

De acuerdo con investigaciones realizadas por Zhang et. al en las que se estudia detalladamente el fenómeno de adsorción del colorante azul de metilo (AM) sobre nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), han mostrado una capacidad de adsorción excepcionalmente alta (10.70 ± 0.80 mmol/g). La adsorción fue independiente del pH y la temperatura, lo que indica estabilidad frente a condiciones ambientales variables. Mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS), se identificó que el mecanismo principal de interacción ocurre por enlaces iónicos entre los grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) del AM y los iones Zn^{2+} del ZnO, lo que explica la alta afinidad y selectividad observada. En conjunto, estos resultados posicionan al ZnO como un adsorbente eficaz y selectivo para la remoción de azul de metilo en tratamientos de aguas contaminadas [16].

La técnica desarrollada y propuesta en el presente trabajo, ofrece soluciones competentes para la remoción del azul de metileno, de acuerdo con los resultados se observó que únicamente realizando adsorción se obtienen porcentajes de remoción de 73.66% y permite proponer al ZnO oscuro como un material que tiene futuro dentro de las técnicas de remediación ambiental, esto como resultado de tener vacancias de oxígeno las cuáles crean sitios activos y estos sirven para que las moléculas del colorante azul de metileno se adsorban.

REFERENCIAS

- [1] Atkins, P. W.; De Paula, J.; Keeler, J. *Atkins' physical chemistry*; Oxford University Press, 2018.
- [2] Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A review. *Materials* **2014**, 7 (4), 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [3] Colorado, SA; Colorado, HA. Fabricación de estructuras de óxido de zinc mediante procesos de oxidación térmica como métodos escalables para la fabricación de generadores eléctricos económicos. *Ceramics International* **2017**, 43 (17), 15846–15855. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.156>
- [4] Bueno, C.; Pacio, A.; Osorio, E.; Alvarado, J. A.; Maestre, D.; Cremades, A.; García, J. A.; Flores-Carrasco, G.; Juárez, H. Growth mechanism and optical properties of nano and

microstructures of ZnO obtained by thermal oxidation of zinc powders at atmospheric pressure. *Diffusion and Defect Data, Solid State Data. Part B, Solid State Phenomena/Solid State Phenomena* **2019**, 286, 33–39. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.286.33>

[5] Palumbo, M.; Henley, S. J.; Lutz, T.; Stolojan, V.; Silva, S. R. P. A fast sonochemical approach for the synthesis of solution processable ZnO rods. *Journal of Applied Physics* **2008**, 104 (7). <https://doi.org/10.1063/1.2988295>.

[6] Elias, J.; Bechelany, M.; Utke, I.; Erni, R.; Hosseini, D.; Michler, J.; Philippe, L. Urchin-inspired zinc oxide as building blocks for nanostructured solar cells. *Nano Energy* **2012**, 1 (5), 696–705. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.07.002>.

[7] Shen, G.; Bando, Y.; Lee, C.-J. Synthesis and evolution of novel hollow ZnO urchins by a simple thermal evaporation process. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109 (21), 10578–10583. <https://doi.org/10.1021/jp051078a>.

[8] Gokarna, A.; Parize, R.; Kadiri, H.; Nomenyo, K.; Patriarche, G.; Miska, P.; Lerondel, G. Highly crystalline urchin-like structures made of ultra-thin zinc oxide nanowires. *RSC Advances* **2014**, 4 (88), 47234–47239. <https://doi.org/10.1039/c4ra06327a>.

[9] Hieu, H. N.; Vuong, N. M.; Jung, H.; Jang, D. M.; Kim, D.; Kim, H.; Hong, S.-K. Optimization of a zinc oxide urchin-like structure for high-performance gas sensing. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 22 (3), 1127–1134. <https://doi.org/10.1039/c1jm13696h>.

[10] Vargas-Hernández, C.; Jiménez-García, F. N.; Jurado, J. F.; Granada, V. H. XRD, -Raman and optical absorption investigations of ZnO deposited by SILAR method. *Microelectronics Journal* **2008**, 39 (11), 1347–1348. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.01.057>.

[11] Pan, X., Yang, M.-Q., Fu, X., Zhang, N., & Xu, Y.-J. (2013). Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 5(9), 3601–3614. <https://doi.org/10.1039/C3NR00476G>

[12] Zhuo, R. F.; Feng, H. T.; Liang, Q.; Liu, J. Z.; Chen, J. T.; Yan, D.; Feng, J. J.; Li, H. J.; Cheng, S.; Geng, B. S.; Xu, X. Y.; Wang, J.; Wu, Z. G.; Yan, P. X.; Yue, G. H. Morphology-controlled synthesis, growth mechanism, optical and microwave absorption properties of ZnO nanocombs. *Journal of Physics D Applied Physics* **2008**, 41 (18), 185405. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185405>.

- [13] Calizo, I.; Alim, K. A.; Fonoberov, V. A.; Krishnakumar, S.; Shamsa, M.; Balandin, A. A.; Kurtz, R. Micro-Raman spectroscopic characterization of ZnO quantum dots, nanocrystals and nanowires. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering/Proceedings of SPIE* **2007**, 6481, 64810N. <https://doi.org/10.1117/12.713648>.
- [14] Kanakillam, S. S.; Krishnan, B.; Guzman, S. S.; Martinez, J. A. A.; Avellaneda, D. A.; Shaji, S. Defects rich nanostructured black zinc oxide formed by nanosecond pulsed laser irradiation in liquid. *Applied Surface Science* **2021**, 567, 150858. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150858>.
- [15] Isai, K. A.; Shrivastava, V. S. Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO and 2%Fe-ZnO semiconductor nanomaterials synthesized by sol-gel method: a comparative study. *SN Applied Sciences* **2019**, 1 (10). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1279-5>.
- [16] Zhang, F.; Lan, J.; Yang, Y.; Wei, T.; Tan, R.; Song, W. Adsorption behavior and mechanism of methyl blue on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, 15 (11). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2034-2>

CONCLUSIÓN

El análisis de resultados demuestra que el tratamiento térmico aplicado a las esferas recubiertas con pintura de galvanizado en frío permitió obtener óxido de zinc con diferentes morfologías y propiedades estructurales. Se observó que la variación de la temperatura de oxidación influyó directamente en la formación de nano y microestructuras, pasando de formas tipo erizo de mar a microagujas y microespadas, lo que confirma que las condiciones de síntesis son determinantes en el desarrollo de la morfología final del material.

Los estudios de μ Raman y difracción de rayos X corroboraron la formación de la fase hexagonal tipo wurtzita de ZnO, así como la presencia de vacancias de oxígeno en las muestras tratadas a temperaturas intermedias, lo que dio lugar a la obtención de un ZnO oscuro con propiedades defectuosas asociadas a dichos vacíos. A mayor temperatura, la estequiometría tiende a estabilizarse y el material se asemeja al ZnO blanco, mostrando una disminución en los defectos cristalinos.

Finalmente, la evaluación de adsorción de azul de metileno evidenció que las esferas de ZnO sintetizadas presentan un desempeño significativo en la remoción del colorante, alcanzando porcentajes de hasta 73.66 %. Estos resultados posicionan al ZnO oscuro

obtenido a partir de un método sencillo y económico como un material prometedor para aplicaciones en procesos de remediación ambiental, resaltando el potencial de la pintura de galvanizado en frío como precursor viable para la síntesis de materiales funcionales.

SUGERENCIAS

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente proyecto se sugiere evaluar el número de ciclos en que las esferas pueden funcionar como adsorbente hasta llegar a su capacidad máxima.

Repetir los experimentos hasta saber cuántas veces se pueden someter a remoción las mismas esferas y en qué momento llegan al equilibrio.

Hacer experimentos tanto de adsorción como de fotocatálisis evaluando las 3 muestras de esferas que se sintetizaron.

Realizar un sistema ingenieril en el que las esferas se encuentren empacadas y el flujo del medio acuoso sea continuo y manejado por una bomba.