



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN  
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**“DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA MEDIANTE  
ESTRUCTURAS DE {ZnO-N, CdS-N}/OG IMPURIFICADAS  
MEDIANTE UN PLASMA DE NITRÓGENO”**

**PRESENTADO POR**

**M.C. ARMANDO RAMOS CORONA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR DE TESIS:**

**DR. JOSÉ RICARDO RANGEL SEGURA**

**MORELIA, MICHOACAN, DICIEMBRE DEL 2021**



## RESUMEN

# DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA MEDIANTE ESTRUCTURAS DE {ZnO-N, CdS-N}/OG IMPURIFICADAS MEDIANTE UN PLASMA DE NITRÓGENO

Por

Armando Ramos Corona

Diciembre, 2021

Doctor en ciencias en Ingeniería Química

**Dirigida por:** Dr. José Ricardo Rangel Segura

Centrado en la necesidad de proporcionar medios para degradar derivados lignocelulósicos y basado en el potencial de los compuestos de CdS y ZnO que se pueden usar para ese propósito; en el presente trabajo se reporta la producción de compuestos CdS-N/OG y ZnO-N/OG altamente eficientes. Los compuestos sintetizados se utilizaron en un proceso fotocatalítico para estudiar la degradación de las moléculas de lignina y azul de metileno (AM) bajo irradiación de energía UV y visible (Vis). La relevancia de este trabajo consiste en el estudio de la impurificación con nitrógeno de los compuestos CdS y ZnO utilizando un sistema de descarga para generar plasma de nitrógeno y en la incorporación de óxido de grafeno (OG) como soporte catalítico.

El OG se preparó mediante una variación del método Hummers y la síntesis de los compuestos de ZnO y CdS se prepararon mediante síntesis hidrotérmica asistida por calentamiento de microondas. Las propiedades de los compuestos se determinaron mediante DRX, EDS, MEB, XPS, espectroscopía UV-Vis, espectroscopía Raman y espectroscopía FTIR.

El seguimiento de las degradaciones se realizó mediante espectros de absorción. El porcentaje de degradación de AM bajo irradiación de energía UV utilizando los compuestos

de CdS-N/OG y ZnO-N/OG alcanzaron el 100% de degradación en 30 min de irradiación. Bajo irradiación de energía Vis, el 100% de degradación se alcanzó en 40 min. La degradación de lignina utilizando energía UV como fuente de irradiación alcanzó más del 90% en 90 min. Bajo irradiación de energía Vis la remoción fue del 90% aproximadamente en 90 min. Además, los compuestos soportados mostraron estabilidad después de realizar varios ciclos de reacción. La eficiencia mejorada de los sistemas CdS-N/OG y ZnO-N/OG es atribuida a la respuesta extendida al régimen de absorción de energía y el efecto sinérgico entre las partículas de CdS-N, ZnO-N y el OG.

**Palabras clave:**

Semiconductores, impurificación con nitrógeno, radiación visible, óxido de grafeno, calentamiento por microondas.

## ABSTRACT

### PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF LIGNIN THROUGH {ZnO-N, CdS-N}/GO DOPED STRUCTURES BY A NITROGEN PLASMA

By

**Armando Ramos Corona**

December, 2021

Doctor of Science in Chemical Engineering

**Directed by:** Dr. José Ricardo Rangel Segura

Focused on the need to provide means to degrade lignocellulosic derivatives and based on the potential of CdS and ZnO compounds that can be used for that purpose; In the present work, the production of highly efficient CdS-N/GO and ZnO-N/GO compounds is reported. The synthesized compounds were used in a photocatalytic process to study the degradation of lignin and methylene blue (MB) molecules under UV and visible (Vis) energy irradiation. The relevance of this work consists in the study of the nitrogen doping of the CdS and ZnO compounds using a discharge system to generate nitrogen plasma and in the incorporation of graphene oxide (GO) as a catalytic support.

The GO was prepared by a variation of the Hummers method and the synthesis of the ZnO and CdS compounds were prepared by microwave heating assisted hydrothermal synthesis. The properties of the compounds were determined by XRD, EDS, SEM, XPS, UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy and FTIR spectroscopy.

The degradation was monitored using absorption spectra. The percentage of degradation of MB under UV energy irradiation using the CdS-N/GO and ZnO-N/GO compounds reached 100% degradation in 30 min of irradiation. Under Vis energy irradiation, 100% degradation was achieved in 40 min. The degradation of lignin using UV energy as the irradiation source reached more than 90% in 90 min. Under Vis energy irradiation the

removal was 90% approximately in 90 min. Furthermore, the supported compounds showed stability after performing several reaction cycles. The improved efficiency of the CdS-N/GO and ZnO-N/GO systems is attributed to the extended response to the energy absorption regime and the synergistic effect between the CdS-N, ZnO-N particles and GO.

## DEDICATORIA

Primero y, antes que nada, dar gracias a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio. Gracias por la familia que me has dado ya que con ella tengo la dicha de ver al mundo lleno de oportunidades; a mis padres, J. Refugio y María; a mis hermanos Leonardo, Héctor y mi cuñada María Josefina, por siempre creer en mí y apoyarme en los buenos momentos, y sobre todo en los malos. A mis sobrinitas Pilar y Sofía, por ser un motivo más para seguir adelante.

A mi persona favorita y ahora esposa Aline, por siempre insistir en mi superación, por su apoyo, amor, paciencia y comprensión que me brinda día a día para alcanzar mis metas tanto profesionales como personales. A su familia, gracias.

A mi abuelita Pilar Q.E.P.D. que siempre me ha cuidado y acompañado. A mi abuelita Mari por su apoyo incondicional, gracias.

A todos mis tíos, especialmente a mi tía Rosa María y mi tío Marco, por su gran apoyo durante estos años. A mi tío Rafael y mi tía Rosita, muchas gracias.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al director de esta investigación, mi asesor, Dr. Ricardo Rangel Segura, gracias por su tiempo, paciencia, confianza, apoyo y por la sabiduría que me transmitió en el desarrollo de mi formación profesional y personal, por haber guiado el desarrollo de este trabajo de doctorado y llegar a la culminación del mismo, mi eterno agradecimiento, muchas gracias.

A mis sinodales, por tomarse el tiempo de revisar mi trabajo, gracias por sus aportaciones, sus comentarios y por legarme un poquito de su gran conocimiento. Dra. Verónica J. Cedeño, Dra. Mariana Ramos, Dr. Juan José Alvarado y Dr. Jaime Espino, gracias.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y a la división de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química. A todos los profesores de esta hermosa casa de estudios, por el conocimiento brindado, gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca brindada, gracias.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados-IPN Unidad Mérida, por darme la oportunidad de fortalecer mi conocimiento a través de las estancias de investigación, por todas las facilidades brindadas en el uso de equipos. Especialmente al Dr. Pascual Bartolo por sus atenciones y apoyo en la técnica de XPS. A la Dra. Patricia Quintana, y al M.C. Daniel Héctor Aguilar Treviño por su apoyo técnico en el análisis de DRX. Al Ing. Wilian Cauich, por el apoyo técnico en los análisis XPS y MEB. Al Dr. Juan José Alvarado y a su excelente equipo de trabajo, M.C. José Bante Guerra, Dr. Fernando Cervantes y Dr. Daniel Macías, por permitirme el acceso al laboratorio de espectroscopía óptica. A la M.C. Gabriela Chan y M.C. Mareny Fernández por toda la ayuda brindada, gracias. A todos ellos, agradezco su tiempo, consejos y atenciones.

A la Universidad Autónoma de Yucatán, por permitirme el acceso a sus laboratorios. Especialmente al Dr. Rudy Trejo, por la atención y apoyo obtenido durante las estancias realizadas en la universidad.

A mis amigos y compañeros desde la maestría Edson, Fernando y Jorge, gracias por su valiosa amistad, por su apoyo y ayuda brindada, que este aprecio sea infinito.

A mis amigos y compañeros de laboratorio, ahora Doctores, Verónica y José Luis, por brindarme su amistad y por compartirme sus conocimientos de manera desinteresada, gracias.

A la M.C. Laura García y al Ing. Francisco Ramírez, por su apoyo en el uso del reactor de microondas.

A todos los que de una u otra manera contribuyeron en el logro del presente trabajo de investigación, y que pido a la vida sea venidero de muchos otros, mi agradecimiento por siempre.

**Mis más sinceros agradecimientos**

**Armando Ramos Corona**

ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>DEDICATORIA</b> .....	vii
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	viii
<b>ÍNDICE</b> .....	1
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	4
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	7
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	9
<b>1.1. ANTECEDENTES</b> .....	11
<b>1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	13
<b>1.3. JUSTIFICACIÓN</b> .....	14
<b>1.4. HIPÓTESIS</b> .....	15
<b>1.5. OBJETIVO GENERAL</b> .....	15
<b>1.6. OBJETIVOS PARTICULARES</b> .....	15
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	16
<b>2.1. SEMICONDUCTORES</b> .....	16
<b>2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA</b> .....	18
<b>2.3. CARACTERÍSTICAS DEL ZnO</b> .....	19
<b>2.4. CARACTERÍSTICAS DEL CdS</b> .....	20
<b>2.5. CARACTERÍSTICAS DEL ÓXIDO DE GRAFENO</b> .....	21
<b>2.6. IMPURIFICACIÓN CON NITRÓGENO</b> .....	23
<b>2.7. LIGNINA</b> .....	25
<b>2.8. SÍNTESIS HIDROTÉRMICA</b> .....	26
<b>2.9. MICROONDAS</b> .....	27
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	29
<b>3.1. SÍNTESIS DE ZnO</b> .....	30
<b>3.2. SÍNTESIS DE CdS</b> .....	31
<b>3.3. SÍNTESIS DEL OG</b> .....	32

3.4. IMPURIFICACIÓN CON NITRÓGENO MEDIANTE PLASMA DE NITRÓGENO.....	33
3.5. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS SOPORTADOS.....	35
3.6. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA .....	35
3.7. AZUL DE METILENO.....	36
3.8. LIGNINA .....	37
3.9. CARACTERIZACIÓN .....	37
4. RESULTADOS .....	41
4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) .....	41
4.1.1. ÓXIDO DE ZINC.....	41
4.1.2. SULFURO DE CADMIO .....	43
4.1.3. SULFURO DE CADMIO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO .....	44
4.1.4. ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON NITRÓGENO .....	45
4.1.5. ÓXIDO DE GRAFENO.....	46
4.1.6. ZnO-N/OG .....	48
4.1.7. CdS-N/OG.....	49
4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	50
4.2.1. ÓXIDO DE GRAFENO.....	51
4.2.2. SULFURO DE CADMIO, CdS-N y CdS-N/OG.....	52
4.2.3. ÓXIDO DE ZINC, ZnO-N Y ZnO-N/OG .....	54
4.3. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X.....	57
4.3.1. ÓXIDO DE ZINC.....	57
4.3.2. SULFURO DE CADMIO .....	59
4.3.3. ÓXIDO DE GRAFENO .....	60
4.3.4. ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON NITRÓGENO .....	62
4.3.5. SULFURO DE CADMIO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO .....	68
4.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER .....	72
4.4.1. ÓXIDO DE GRAFENO.....	72
4.4.2. ÓXIDO DE ZINC Y ZnO-N/OG .....	73
4.4.3. SULFURO DE CADMIO Y CdS-N/OG .....	74

<b>4.5. ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN REFLECTANCIA DIFUSA.....</b>	<b>76</b>
<b>4.6. ESPECTROSCOPIA RAMMAN.....</b>	<b>78</b>
<b>4.6.1. ÓXIDO DE GRAFENO.....</b>	<b>78</b>
<b>4.6.2. SULFURO DE CADMIO Y CdS-N/OG.....</b>	<b>79</b>
<b>4.6.3. ÓXIDO DE ZINC Y ZnO-N/OG.....</b>	<b>80</b>
<b>4.7. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA.....</b>	<b>82</b>
<b>4.7.1. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AM BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA UV.....</b>	<b>83</b>
<b>4.7.2. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA UV.....</b>	<b>87</b>
<b>4.7.3. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AM BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA VISIBLE.....</b>	<b>90</b>
<b>4.7.4. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA VISIBLE.....</b>	<b>93</b>
<b>4.7.5. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD FOTOCATALÍTICA DE AM BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA VISIBLE.....</b>	<b>96</b>
<b>4.8. DISCUSIÓN.....</b>	<b>97</b>
<b>4.9. CONCLUSIONES.....</b>	<b>99</b>
<b>4.10. PROPUESTAS Y TRABAJO A FUTURO.....</b>	<b>101</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>102</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>113</b>
<b>APÉNDICE I: Productos.....</b>	<b>113</b>

ÍNDICE DE FIGURAS

**Fig. 2.1.** Esquema de bandas en un semiconductor..... 16

**Fig. 2.2.** Diferencias energéticas entre un **a)** conductor, **b)** semiconductor y **c)** aislante. ... 17

**Fig. 2.3.** Esquema general del proceso de fotocatalisis..... 18

**Fig. 2.4.** Estructuras cristalinas del ZnO, **a)** wurtzita **b)** cúbica y **c)** cúbica centrada en las caras..... 20

**Fig. 2.5.** Estructuras cristalinas del CdS, **a)** wurtzita, **b)** cúbica y **c)** cúbica centrada en las caras..... 21

**Fig. 2.6.** **a)** Estructura bidimensional del grafeno y **b)** estructura del OG. .... 23

**Fig. 2.7.** Representación esquemática de los niveles de energía, **a)** nivel de aceptor tipo p con impurificación metálica y **b)** nivel de donante tipo n con impurificación metálica y **c)** nueva formación de banda de valencia por impurificación no metálica. .... 24

**Fig. 2.8.** Estructura de la lignina. .... 26

**Fig. 2.9.** Interacción dipolar. .... 28

**Fig. 2.10.** Conducción iónica. .... 28

**Fig. 2.11.** Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000..... 28

**Fig. 3.1.** Metodología. .... 29

**Fig. 3.2.** Diagrama para la síntesis de ZnO obtenido mediante un método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas..... 30

**Fig. 3.3.** Diagrama de la síntesis del CdS obtenido mediante un método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas..... 31

**Fig. 3.4.** Diagrama de la síntesis del OG obtenido por el método Hummers modificado.... 32

**Fig. 3.5.** Sistema experimental para la generación del plasma de Nitrógeno..... 33

**Fig. 3.6.** Espectro de emisión registrado a una presión de  $3.0 \times 10^{-1}$  y una fuente de potencia de 100W. Las especies están identificadas en la figura..... 34

**Fig. 3.7.** Diagrama para la síntesis de los materiales soportados. .... 35

**Fig. 3.8.** **a)** Lámpara de mercurio, **b)** lámpara de halógeno y **c)** espectrofotómetro UV-Vis. .... 36

**Fig. 3.9.** Bosquejo de la disposición experimental del proceso de degradación fotocatalítica. .... 36

**Fig. 4.1.** Fotomicrográficas de MEB del ZnO **a)** 1000X, **b)** 5000X, **c)** 20000X y **d)** 20000X. .... 42

**Fig. 4.2.** Análisis químico por EDS para el ZnO. .... 42

**Fig. 4.3.** Fotomicrografías de MEB de CdS **a)** 5000X, **b)** 10000X, **c)** 20000X y **d)** 50000X. .... 43

**Fig. 4.4.** Análisis químico por EDS para el CdS..... 44

**Fig. 4.5.** Fotomicrografías de MEB de CdS-N **a)** 5000X, **b)** 10000X, **c)** 20000X y **d)** 50000X. .... 45

**Fig. 4.6.** Fotomicrografías de MEB del ZnO-N **a)** 5000X, **b)** 10000X, **c)** 20000X y **d)** 50000X. .... 46

**Fig. 4.7.** Fotomicrografías de MEB del OG **a)** 5000X, **b)** 10000X, **c)** 20000X y **d)** 20000X. .... 47

**Fig. 4.8.** Análisis químico por EDS para el OG. .... 47

**Fig. 4.9.** Fotomicrografías de MEB del sistema ZnO-N/OG, **a)** 250X, **b)** 500X, **c)** 100000X y **d)** 100000X..... 48

**Fig. 4.10.** Fotomicrografías de MEB del sistema ZnO-N/OG, **a)** 200X, **b)** 250X, **c)** 400X y **d)** 500X..... 49

**Fig. 4.11.** Difractograma de rayos X para el OG y difractograma del grafito. .... 52

**Fig. 4.12.** Difractograma de rayos X **a)** compuesto de CdS, **b)** Compuesto de CdS-N, **c)** compuesto de OG y **d)** compuesto de CdS-N/OG..... 53

**Fig. 4.13.** Reflexiones (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) pertenecientes al CdS y CdS-N..... 54

**Fig. 4.14.** Difractograma de rayos X **a)** compuesto de ZnO, **b)** compuesto de ZnO-N, **c)** compuesto de ZnO-N/OG y **d)** compuesto de OG. .... 55

**Fig. 4.15.** Reflexiones (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) pertenecientes al ZnO y ZnO-N..... 57

**Fig. 4.16.** Análisis general de XPS del ZnO. .... 58

**Fig. 4.17.** Ventana de energía de alta resolución de la señal O 1s del ZnO. .... 58

**Fig. 4.18.** Análisis general de XPS, **a)** CdS y **b)** ventana de energía de alta resolución de la señal Cd 3d. .... 59

**Fig. 4.19.** Ventana de energía de la señal S 2p del CdS..... 60

**Fig. 4.20.** Análisis de XPS del OG y ventana de energía del S 2p..... 61

**Fig. 4.21.** Ventanas de energía de la señal del C1s del OG. .... 62

**Fig. 4.22.** Tratamiento de plasma para el polvo de ZnO, a) muestra de ZnO antes del tratamiento de plasma, b) generación del plasma y c) muestra de ZnO después del tratamiento de plasma. .... 63

**Fig. 4.23.** **a)** Espectro general de XPS de ZnO-N, **b)** espectro de alta resolución de la señal N 1s y **c)** procedimiento de deconvolución. .... 64

<b>Fig. 4.24.</b> Espectro de alta resolución de la señal O 1s. ....	65
<b>Fig. 4.25.</b> Espectros de alta resolución de la señal Zn 2p para a) ZnO y b) ZnO-N. ....	66
<b>Fig. 4.26.</b> a) Espectro XPS para el compuesto ZnO-N/OG, b) escaneo de alta resolución del pico Zn 2p del compuesto ZnO-N/OG, y c) escaneo de alta resolución del pico Zn 3p del compuesto ZnO-N. ....	67
<b>Fig. 4.27.</b> Tratamiento de plasma para el polvo de CdS, a) muestra de CdS antes del tratamiento de plasma, b) generación del plasma y c) muestra de CdS después del tratamiento de plasma. ....	68
<b>Fig. 4.28.</b> a) Espectro general de XPS de CdS-N, b) espectro de alta resolución de la señal N1s y c) espectro de alta resolución de N1s d) procedimiento de deconvolución. ....	69
<b>Fig. 4.29.</b> Espectros de alta resolución de la señal Cd 3d para a) CdS y b) CdS-N. ....	70
<b>Fig. 4.30.</b> a) Espectro XPS para el compuesto CdS-N/OG, b) escaneo de alta resolución del pico Cd 3d del compuesto CdS-N/OG, y c) escaneo de alta resolución del pico Cd 3d del CdS compuesto. ....	71
<b>Fig. 4.31.</b> Espectro FTIR del OG. ....	72
<b>Fig. 4.32.</b> Espectro FTIR de a) ZnO, b) OG y c) ZnO-N/OG. ....	74
<b>Fig. 4.33.</b> Espectro FTIR de a) CdS, b) OG y c) CdS-N/OG. ....	75
<b>Fig. 4.34.</b> a) Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y b) Curva típica de absorbancia vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la $E_g$ del ZnO. ....	77
<b>Fig. 4.35.</b> a) Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y b) Curva típica de absorbancia vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la $E_g$ del CdS-N. ....	77
<b>Fig. 4.36.</b> a) Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y b) Curva típica K-M vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la $E_g$ del ZnO-N. ....	78
<b>Fig. 4.37.</b> a) Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y b) Curva típica K-M vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la $E_g$ del CdS-N. ....	78
<b>Fig. 4.38.</b> Espectro Raman de OG. ....	79
<b>Fig. 4.39.</b> Espectros Raman a) CdS, b) OG y c) CdS-N/OG. ....	80
<b>Fig. 4.40.</b> Espectro Raman a) ZnO, b) OG y c) ZnO-N/OG. ....	81
<b>Fig. 4.41.</b> Fotólisis de AM y lignina bajo irradiación de energía UV. ....	82
<b>Fig. 4.42.</b> Perfil de absorbancia UV-vis de a) AM a 664 nm y b) lignina a 290 nm para el catalizador CdS-N/OG ensayado bajo irradiación vis. ....	83
<b>Fig. 4.43.</b> Cambio en la concentración de AM bajo irradiación de energía UV. ....	84

**Fig. 4.44.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV. .... 86

**Fig. 4.45.** Valor  $\kappa$  de la degradación de AM en presencia de a) ZnO, ZnO-N, y ZnO-N/OG b) CdS, CdS-N y CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV. .... 87

**Fig. 4.46.** Cambio en la concentración de lignina bajo irradiación de energía UV. .... 88

**Fig. 4.47.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV. .... 89

**Fig. 4.48.** Valor  $\kappa$  de la degradación de lignina en presencia de a) ZnO, ZnO-N, ZnO-N/OG y b) CdS, CdS-N, CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV. .... 90

**Fig. 4.49.** Cambio en la concentración de AM bajo irradiación de energía Vis. .... 91

**Fig. 4.50.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis..... 92

**Fig. 4.51.** Valor  $\kappa$  de la degradación de AM en presencia de a) ZnO, ZnO-N, ZnO-N/OG y b) CdS, CdS-N, CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis. .... 93

**Fig. 4.52.** Cambio en la concentración de lignina bajo irradiación de energía Vis..... 94

**Fig. 4.53.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis..... 95

**Fig. 4.54.** Valor  $\kappa$  de la degradación de lignina en presencia a) ZnO, ZnO-N, ZnO-N/OG y b) CdS, CdS-N, CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis. .... 95

**Fig. 4.55.** Pruebas de estabilidad para la degradación de AM bajo irradiación de energía UV utilizando a) ZnO-N/OG y b) CdS-N/OG..... 96

**ÍNDICE DE TABLAS**

**Tabla 3.1.** Energías de ionización de especies de plasma N<sub>2</sub> de átomos y moléculas. .... 34

**Tabla 4.1.** Parámetros a, c y volumen de celda para el CdS y CdS-N. .... 54

**Tabla 4.2.** Parámetros a, c y volumen de celda para el ZnO y ZnO-N..... 56

**Tabla 4.3.** Valores de porcentaje atómico de análisis XPS para OG..... 61

**Tabla 4.4.** Valores de porcentaje atómico de análisis XPS para compuestos ZnO, ZnO-N, y ZnO-N/OG..... 67

**Tabla 4.5.** Valores de porcentaje atómico de análisis XPS para compuestos CdS, CdS-N, y CdS-N/OG. .... 71

**Tabla 4.6.** Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM..... 85

**Tabla 4.7.** Porcentaje de degradación  $\eta$  de lignina. .... 88

**Tabla 4.8.** Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM..... 91

**Tabla 4.9.** Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM y lignina bajo irradiación de energía visible. .... 94

**Tabla 4.10.** Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM de las pruebas de estabilidad (100 ppm).97

## 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la producción mundial total estimada de biomasa lignocelulósica es de  $200 \times 10^{11}$  toneladas/año [1]. En general, la biomasa lignocelulósica consiste principalmente de celulosa (40-50% en peso), hemicelulosa (10-25%) y lignina (25-40%) [2]. El porcentaje típico de estos tres componentes varía según el tipo de planta [3]. Así, la lignina es la segunda macromolécula más abundante en la madera y es el segundo biopolímero aromático natural más abundante en la tierra, con una macromolécula altamente reticulada tridimensional compuesta por unidades de oxi-fenilpropanoide [4]. La lignina es uno de los principales subproductos en las industrias de papel y pulpa, y actualmente se producen entre 50 y 70 millones de toneladas anualmente en instalaciones de pulpa y papel en todo el mundo [3], es considerada como un subproducto de desperdicio producido en grandes cantidades, tiene una estructura compleja y no muestra varias propiedades notables. Es la causante principal de la coloración de los efluentes residuales en este tipo de industrias y es una de las principales fuentes de la demanda química de oxígeno (DQO) [5], afectando el medio ambiente y alterando los procesos fotosintéticos [6].

Por lo tanto, el estudio de degradación de la lignina es de interés ambiental importante y debe eliminarse del efluente antes de ser liberada al medio ambiente o realizar una degradación controlada para obtener una lignina con una estructura uniforme que pueda ser utilizada para fabricar productos de alto valor comercial [7]. Actualmente se están haciendo esfuerzos para estudiar los procesos de degradación de este tipo de compuestos y se desarrollan metodologías analíticas para la evaluación de los mismos.

Algunas de las técnicas utilizadas para la degradación de este tipo de moléculas es la biodegradación. Como su nombre indica, la eliminación se produce por medio de microorganismos vivos, por ejemplo: bacterias u hongos. Estos tratamientos se basan en una primera etapa que comprende el tratamiento anaeróbico y elimina la coloración de las aguas residuales. Sin embargo, durante el proceso de degradación, se forman aminas aromáticas peligrosas, por lo que es necesario un segundo paso para el tratamiento aeróbico y mineralizar completamente estos subproductos [8].

Otro tipo de procesos son los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), en los que los fuertes oxidantes basados en oxígeno (por ejemplo:  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) se forman a partir del agua y el oxígeno presente en el medio de reacción y con la ayuda de una fuente oxidante. Estos oxidantes reciben el nombre de radicales y se utilizan para degradar moléculas por completo. Los PAO que utilizan un tratamiento que involucra radiación de energía los cuales generan radicales y que se forman mediante la irradiación de un oxidante por ejemplo:  $\text{H}_2\text{O}_2$  [9] o el uso de un catalizador heterogéneo, generalmente ZnO o  $\text{TiO}_2$  (Fotocatálisis) [10].

La fotocatalisis resulta ser un método efectivo y medioambientalmente amigable al descomponer los compuestos orgánicos en dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) y compuestos de bajo peso molecular [11]. Los primeros estudios fotocatalíticos en la degradación de lignina fue investigado por Kobayakawa et al. (1989) utilizando  $\text{TiO}_2$ , informando que la lignina puede descomponerse completamente en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  [12]. En otro estudio, Ohnishi et al. (1989) demostraron que la lignina disuelta en soluciones acuosas se descompone eficientemente por medio de un proceso fotocatalítico en presencia de algunos semiconductores como el ZnO,  $\text{TiO}_2$ , CdS,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [13].

Sin embargo, las aplicaciones fotocatalíticas están restringidas al uso de energía intensiva y costosa como la radiación UV. No obstante, en años recientes las investigaciones en degradación fotocatalítica mediante el uso de la energía visible como fuente de irradiación ha tomado gran importancia ya que puede resultar un tema más interesante para la aplicación práctica [14]–[16].

La impurificación de semiconductores se considera un método prometedor para lograr reducir el intervalo de la banda prohibida ( $E_g$ ), y cambiar su espectro de absorción a un nivel de energía más bajo. Por otra parte, también se han realizado investigaciones para mejorar la conductividad eléctrica de algunos semiconductores (ZnO, CdS,  $\text{CeO}_2$ ) a través de la combinación con otros componentes, como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$  [5], algunos metales nobles [17] o materiales basados en carbón, como el óxido de grafeno (OG) [18]. El OG no es electroactivo y exhibe propiedades electrocatalíticas solo en combinación con otros materiales como los óxidos metálicos [19], y a diferencia del grafeno, posee grupos funcionales que contienen oxígeno anclados a lo largo de su superficie (grupos hidroxilo,

epoxi y carboxilo) [20], que le brindan propiedades únicas más allá de las del grafeno, con enormes oportunidades para una mayor funcionalización química lo que con lleva a muchas aplicaciones potenciales [21], incluyendo la fotocatalisis [18]. Además de eso, la estructura 2D del OG también puede eliminar los casos de recombinación que sufre un semiconductor, ya que la estructura atómica de OG garantiza la rápida transferencia de portadores a la superficie, dejando así más portadores a disposición que pueden ser consumidos sucesivamente por las moléculas aceptoras para impulsar las reacciones redox deseadas.

Por otra parte, la síntesis hidrotérmica asistida por un calentamiento vía microondas ha atraído mucha la atención como un novedoso modelo de calentamiento en el procesamiento de materiales, debido a sus diversas ventajas, entre las que se incluye, corto tiempo de reacción, calentamiento rápido, baja temperatura de reacción y transmisión térmica homogénea [22].

### 1.1. ANTECEDENTES

La fotocatalisis heterogénea, hoy en día, es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica internacional, en la cual, la investigación sobre nanomateriales de carbono, particularmente el grafeno y sus precursores, han experimentado un gran crecimiento en la última década [23]. La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes empleando la radiación solar como fuente primaria de energía, lo cual le otorga un importante y significativo valor medioambiental; por lo tanto, el proceso constituye un claro ejemplo de tecnología sostenible. El OG como un material bidimensional (2D) de reciente estudio, posee muchas propiedades intrigantes, que incluyen estabilidad mecánica, electrónica, óptica. Dichas características pueden dar lugar al diseño de materiales compuestos, dispositivos de energía limpia, biología, electroquímica y química [23]. Sin embargo, son relativamente pocos los artículos que se han publicado sobre la aplicación de OG en el campo de la fotocatalisis [23].

Las posibles aplicaciones de los materiales basados en el grafeno y sus precursores en la fotocatalisis se refieren esencialmente a la degradación de contaminantes orgánicos.

Como ejemplo, Yu H. [24] y col. en el año 2013 prepararon el fotocatalizador ZnO-OG. El sistema fue utilizado en la fotodegradación de azul de metileno (AM) bajo la energía de la región ultravioleta (UV). El catalizador ZnO-OG exhibió eficiencia fotocatalítica notablemente mejorada en comparación con partículas de ZnO puro. Este buen comportamiento fotocatalítico del compuesto ZnO-OG lo atribuyeron a que se evitó la recombinación de electrones y la mejoró el transporte masivo de los mismos.

En 2017 Shu H. [25] y col. sintetizaron el fotocatalizador de ZnO impurificado con Cu y soportado en óxido de grafeno reducido (ZnO-Cu/OGR) mediante una síntesis hidrotérmica. La actividad fotocatalítica se evaluó midiendo la fotodegradación de AM. El fotocatalizador ZnO-Cu/OGR mejoró la respuesta de la luz visible debido al estrechamiento de la banda prohibida del ZnO y las funciones del OGR para reducir la recombinación debido a la excelente conductividad eléctrica.

Además, en el año 2018 Zhu L. [26] y col. sintetizaron ZnO-Grafeno (ZnO-G) para emplearlo en la fotodegradación de Rodamina B. Los compuestos exhibieron una eficiencia superior en la degradación fotocatalítica en comparación con el ZnO. Los resultados experimentales indican que los compuestos ZnO-G tienen un área de superficial específica grande, una recolección de luz mejorada en la región de la energía visible, una mejor eficacia de separación y una tasa de transferencia rápida de portadores fotogenerados.

Por otra parte, el CdS ha sido objeto de varios estudios con el fin de incorporar nuevos materiales en el campo de la fotocatalisis. Huang Y. [27] y col. sintetizaron microesferas huecas de CdS. Tales esferas mostraron alta actividades fotocatalítica en la fotodegradación de AM en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bajo irradiación de energía visible.

En otro estudio, Khan M. [28] y col. sintetizaron compuestos híbridos de CdS-Grafeno mediante un método de precipitación química. Los resultados mostraron la capacidad de degradación fotocatalítica, la cual se evaluó mediante la degradación de diferentes tipos de colorantes bajo irradiación con energía visible. El rendimiento fotocatalítico significativamente mejorado del nanocompuesto CdS-Grafeno se atribuyó a los

efectos sinérgicos del comportamiento mejorado de absorción de energía y la alta conductividad de electrones de las nanopartículas de CdS y las láminas de grafeno, lo que facilita la separación de carga y alarga la vida de los huecos y electrones fotogenerados al reducir la tasa de recombinación.

Kumar S. [29] y col. en el 2016 utilizaron un sencillo método de síntesis hidrotérmico para sintetizar nanopartículas de OGR-CdS, las cuales fueron utilizadas en un proceso fotocatalítico para la degradación del colorante de AM bajo irradiación con energía UV. En el estudio argumentaron la disminución de la intensidad de las bandas de emisión de los nanocompuestos OGR-CdS que sugiere la transferencia eficiente de electrones desde las nanopartículas de CdS a las hojas OGR, lo que restringe la recombinación del par  $e^-h^+$  en comparación con el CdS, lo cual implicó un aumento de la eficiencia fotocatalítica.

De acuerdo con lo anterior y centrado en la necesidad de proporcionar medios para degradar contaminantes orgánicos, se propusieron sistemas fotocatalíticos diferentes a los comúnmente utilizados: CdS-N/OG y ZnO-N/OG. Los compuestos sintetizados se utilizaron para estudiar la degradación de lignina y AM en solución acuosa bajo irradiación de energía UV y Vis. La relevancia de este trabajo consiste en el estudio de la impurificación con nitrógeno de los compuesto CdS y ZnO utilizando una fuente de plasma de nitrógeno a partir de gas  $N_2$ . La finalidad de la impurificación con N fue mejorar la absorción de energía radiante para promover la formación de los pares  $e^-h^+$ . Además, al soportar los compuestos impurificados en el OG significó un aumento en la conductividad de electrones, reprimiendo la recombinación del par  $e^-h^+$  fotogenerado mejorando el proceso fotocatalítico.

### 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Compuestos orgánicos son utilizados en gran cantidad de procesos o son resultados de estas aplicaciones industriales, lo que significa que con frecuencia se encuentran en las aguas residuales asociadas a esos procesos. Un método de degradación, es a través del uso de los PAO. Los PAO emplean semiconductores eficientes como el  $TiO_2$ , sin embargo, cuando se trata de degradar moléculas complejas como la lignina el rendimiento de los semiconductores puede mermarse considerablemente.

Algunos estudios mencionan que los principales factores que afectan las propiedades fotocatalíticas de un semiconductor se pueden resumir en tres categorías: morfología, fase cristalina e impurificación o modificación de la superficie [30]. La morfología, tiene diferentes implicaciones en la actividad de un fotocatalizador, por ejemplo: el área superficial, el tamaño de cristal, el tamaño de partícula. Asimismo, los semiconductores pueden presentar diferentes estructuras cristalinas. Algunas de ellas son consideradas más activas en procesos fotocatalíticos que otras, por ejemplo, el  $\text{TiO}_2$  puede sintetizarse en tres fases cristalinas (anatasa, rutilo y broquita) y se considera la fase cristalina anatasa la más activa. Por otra parte, el ancho de banda prohibida del semiconductor limita enormemente sus posibles aplicaciones en el campo de la fotocatalisis. Un método típico para superar esa limitación consiste en modificar la superficie o su estructura cristalina con elementos metálicos, no metálicos o con algún soporte. Estas modificaciones pueden mejorar la respuesta de absorción de energía, la separación y el transporte de los electrones fotogenerados.

### 1.3. JUSTIFICACIÓN

El agua residual de la industria papelera contiene impurezas como por ejemplos, la lignina, compuesto que no se puede eliminar en su totalidad de los cuerpos de agua a través de los tratamientos convencionales. Un método para lograr su degradación, es a través del uso de los procesos avanzados de oxidación, los cuales emplean fotocatalizadores eficientes tales como  $\text{ZnO}$  o  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, la degradación lograda a través de estos procesos es muy baja cuando se trata de modificar moléculas complejas como la lignina. Por lo anterior, se pretende mediante el desarrollo del presente proyecto sintetizar compuestos soportados en óxido de grafeno (OG), tales como,  $\text{ZnO-N/OG}$  y  $\text{CdS-N/OG}$  los cuales serían impurificados mediante un plasma de nitrógeno, promoviendo que sean capaces de activarse con energía característica de la región visible del espectro electromagnético, degradando eficientemente a la lignina. Lo cual daría lugar a una alternativa para mejorar la calidad de las aguas residuales provenientes de las industrias productoras de papel.

#### **1.4. HIPÓTESIS**

Fotocatalizadores ZnO y CdS, los cuales serán impurificados mediante un plasma de nitrógeno producido dentro de un sistema eléctrico que emplea corriente alterna, diseñado para tal efecto, y posteriormente soportados en óxido de grafeno. Con base a la sinergia generada entre los semiconductores impurificados y la transferencia de carga generada por la conductividad del óxido de grafeno, será posible degradar a la lignina eficientemente.

#### **1.5. OBJETIVO GENERAL**

Degradar eficientemente la lignina a través de los sistemas {ZnO-N, CdS-N}/OG preparados mediante síntesis hidrotérmica asistida por calentamiento de microondas e impurificados con un de plasma de nitrógeno.

#### **1.6. OBJETIVOS PARTICULARES**

- Obtener fotocatalizadores de ZnO y CdS preparados mediante una síntesis hidrotérmica asistida por calentamiento de microondas e impurificados mediante un plasma de nitrógeno y los cuales serán soportados en óxido de grafeno.
- Comprobar si el nitrógeno introducido a través el sistema de descarga pudo ser introducido en sitios intersticiales o se encuentra en la superficie de los compuestos, mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).
- Determinar las propiedades fisicoquímicas de los compuestos sintetizados empleando diferentes técnicas de caracterización a fin de correlacionar estas propiedades con su reactividad química.
- Determinar el mejor fotocatalizador en términos de su eficiencia en la degradación de la lignina.

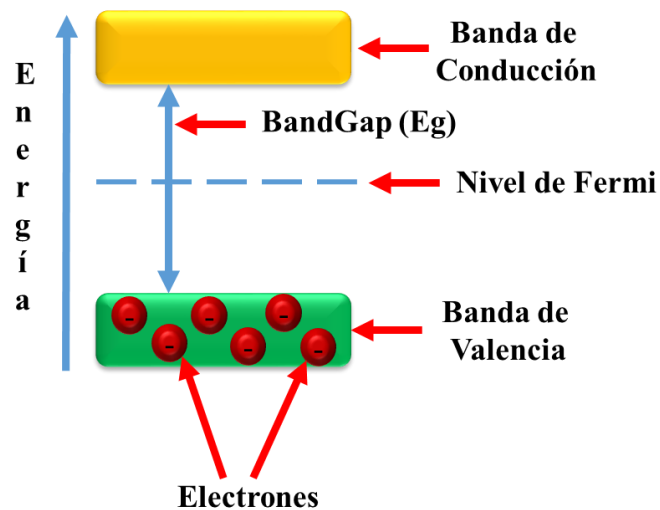
## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. SEMICONDUCTORES

Para comprender las diferencias entre un conductor, un semiconductor y un aislante conviene conocer algunos conceptos (**Fig. 2.1**):

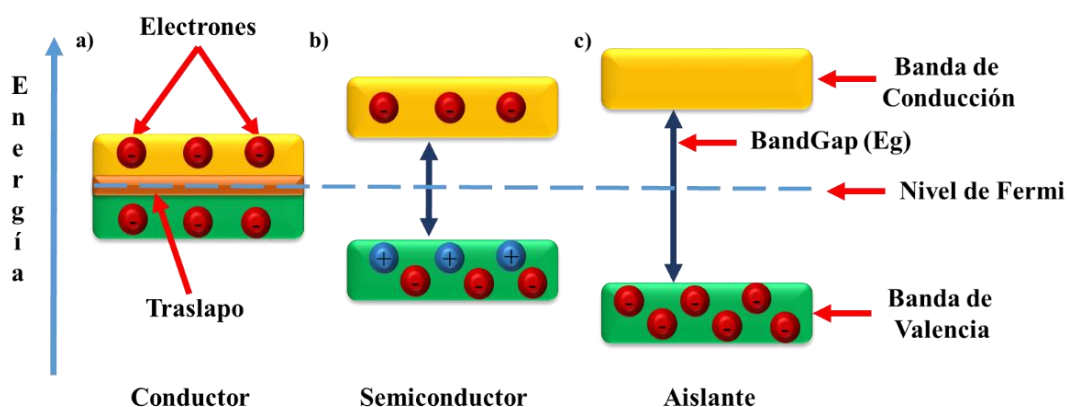
- La existencia de dos tipos de bandas; la Banda de Valencia (BV) y la Banda de Conducción (BC). Estas bandas surgen a partir de la interacción entre dos orbitales atómicos que conducen a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace.
- Los electrones de valencia; son los electrones que se encuentran en la capa de mayor nivel de energía del átomo y están unidos al átomo más débilmente que los electrones ubicados más cercanos al núcleo.
- Y un concepto llamado nivel de Fermi; es el nivel de energía máximo de ocupación por electrones en un sólido.

Estas características son determinantes en los comportamientos de los materiales, por ejemplo: la longitud de onda de energía que puede ser emitida u absorbida por un material.



**Fig. 2.1.** Esquema de bandas en un semiconductor.

Así, las propiedades aislantes o conductoras están determinadas por la posición del nivel de Fermi y la estructura de bandas electrónicas. En el caso de los materiales conductores, el nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción permitiendo que los electrones se muevan libremente, lo cual permite la conducción por electrones (**Fig. 2.2a**). En los materiales semiconductores y aislantes, el nivel de Fermi se sitúa en la separación entre la BV y la BC denominada banda de energía prohibida ( $E_g$ ). En los aislantes, la  $E_g$  es ancha en su nivel energético y los semiconductores presentan una  $E_g$  menos ancha energéticamente (**Fig. 2.2(b-c)**). El valor de  $E_g$  relativamente bajo en los semiconductores permite el salto de  $e^-$  desde la BV hasta la BC dejando partículas cargadas positivamente ( $h^+$ ), generando el par  $e^-h^+$ . Este fenómeno necesita cierta energía térmica u óptica para que los  $e^-$  superen la  $E_g$ ; si la energía que proviene de los fotones es mayor o igual que la  $E_g$ , se genera una deficiencia de electrones en la BV y una acumulación de los mismos en la BC. Sin embargo, el par  $e^-h^+$  tiene una vida media que oscila alrededor de los nanosegundos llevándose a cabo la recombinación del par fotogenerado [31].

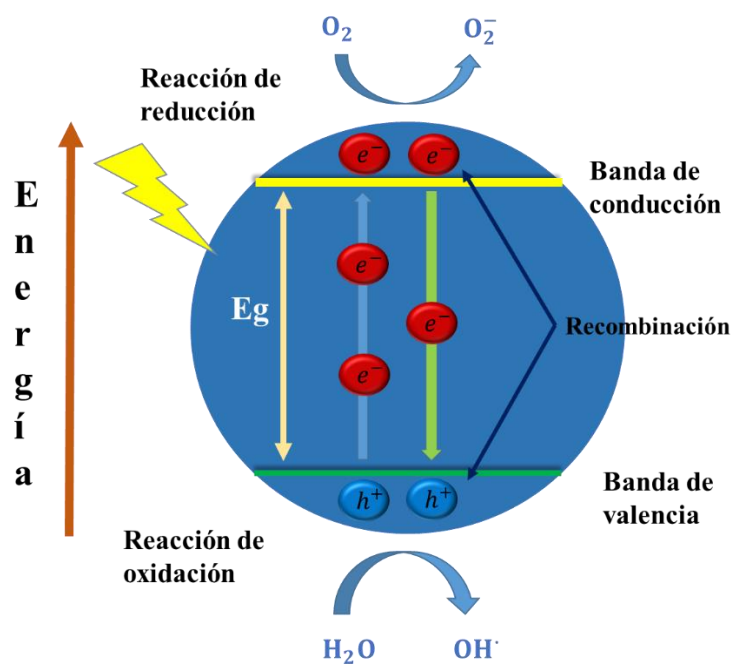


**Fig. 2.2.** Diferencias energéticas entre un a) conductor, b) semiconductor y c) aislante.

De esta manera, la eficiencia de un proceso fotocatalítico se relaciona con el número de eventos por fotón absorbido, y se puede reducir por la recombinación de los pares  $e^-h^+$  generados; unos se recombinan en el seno del material y otros llegarán a la superficie y es ahí donde servirán como centros activos para que se lleve a cabo el proceso fotocatalítico [10].

## 2.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis fue descrita por primera vez en 1972 por Fujishima y Honda [32] y entre sus principales aplicaciones se encuentra la purificación del agua y el aire [10]. Kurusvuran [33] y col. enuncian que la fotocatalisis heterogénea es un proceso que radica en fotoexcitar con energía (fotones, por ejemplo) los  $e^-$  en la BV del semiconductor y promoverlos hacia la BC, dejando una vacancia electrónica o  $h^+$ ; estas especies fotogeneradas pueden reaccionar directamente con la superficie de la molécula orgánica adsorbida o por oxidación indirecta por la formación de radicales. Durante el proceso hay reacciones tanto de oxidación, como de reducción (**Fig. 2.3**).



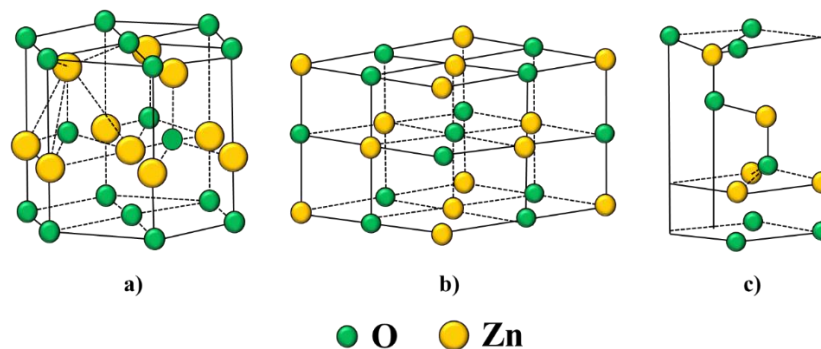
**Fig. 2.3.** Esquema general del proceso de fotocatalisis.

En general, se ha informado de que las reacciones fotocatalíticas proceden principalmente por las contribuciones de especies basadas en oxígeno, tales como el radical hidroxilo ( $OH^\bullet$ ), el radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) y el hidropéroxilo ( $HO_2^\bullet$ ). Entre ellos, el radical  $OH^\bullet$  es una especie extremadamente importante al ser asignado con frecuencia como el reactivo principal responsable de la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos.

### 2.3. CARACTERÍSTICAS DEL ZnO

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor tipo II-VI con una  $E_g$  directa de 3.37 eV[31]. A partir de su  $E_g$ , se infiere que la longitud de onda que permite la activación es del orden de los 368 nm, valor en el rango del UV cercano ( $300 \leq \lambda < 400$ ). El ZnO es un sólido de color blanco, no tóxico, sin aroma, insoluble en agua, posee un alto punto de fusión (1975 °C), un peso molecular de 81.38 g/mol, densidad de 5.606 g/ml, cuenta con una excelente estabilidad térmica y química, una constante piezoeléctrica grande, y una conductividad eléctrica que se puede modificar [25]. Debido a estas propiedades, el ZnO se utiliza en diversas aplicaciones funcionales como transistores, dispositivos para almacenamiento de energía, sensores químicos, emisores de campo, emisor de luz UV en dispositivos, fotocatalisis, entre otras [34].

Sin embargo, el ZnO utilizado como fotocatalizador no está exento de limitaciones. Como se mencionó, la absorción de energía radiante del ZnO ocurre en la región UV del espectro electromagnético, limitando su aplicación bajo irradiaciones de menor nivel energético. Además, aunque el ZnO genera una cantidad sustancial de pares  $e^-$ - $h^+$  tras la irradiación de energía, la recombinación de los pares generados es demasiado rápida, alrededor de los nanosegundos, de modo que los  $e^-$  y los  $h^+$  a menudo no tienen tiempo suficiente para alcanzar la superficie y reaccionar directamente con los contaminantes o con el oxígeno y el agua presente en el medio de reacción [25]. El ZnO se puede sintetizar en tres estructuras cristalinas, la fase wurtzita hexagonal, la cúbica y la cúbica centrada en las caras (**Fig. 2.4**). En condiciones ambientales de temperatura y presión, la fase termodinámicamente más estable es la wurtzita hexagonal. La estructura cúbica se puede estabilizar solamente por el crecimiento sobre sustratos cúbicos, y la estructura cúbica centrada en las caras se puede obtener a presiones relativamente altas [35].



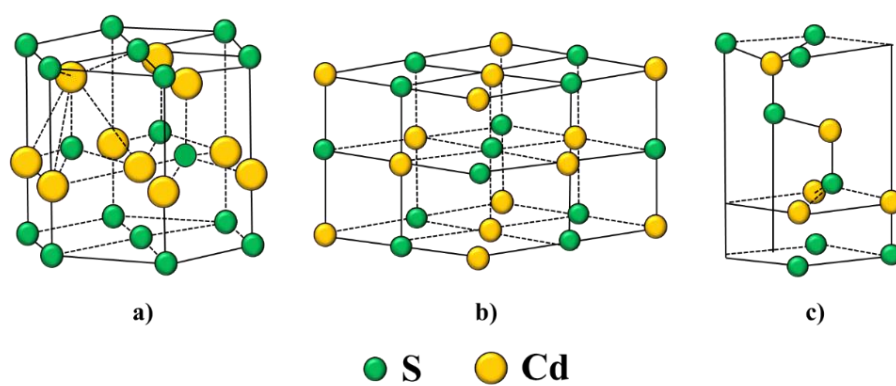
**Fig. 2.4.** Estructuras cristalinas del ZnO, a) wurtzita b) cúbica y c) cúbica centrada en las caras.

La estructura hexagonal pertenece al grupo espacial  $P6_3mc(C_{6v}^4)$ , y se puede describir como una combinación alternada de planos de átomos oxígeno y de planos de átomos de zinc apilados a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento entre ellos de  $0.38c$ , siendo  $c$  su parámetro de red en la dirección vertical. Los valores de los parámetros de red del ZnO en condiciones normales de presión y temperatura son  $a = 3.253 \text{ \AA}$  y  $c = 5.213 \text{ \AA}$  [34].

## 2.4. CARACTERÍSTICAS DEL CdS

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor del grupo II-VI con excelentes oportunidades de aplicación en procesos fotocatalíticos, teniendo como mejor ventaja su  $E_g$  directa de 2.42 eV [27]. De acuerdo al valor de  $E_g$ , el CdS absorbe longitudes de onda con un nivel de energía por debajo de los 516 nm que representa entre el 20% y 25% del espectro emitido por la radiación solar. El CdS presenta una gran estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua, posee un alto punto de fusión (1750 °C) lo cual permite ser sintetizado por medios químicos. Tiene un peso molecular de 144.47 g/mol y una densidad  $4.82 \text{ g/cm}^3$ . Sus propiedades permiten potenciales aplicaciones como fotosensores, filtros de radiación, celdas solares y películas delgadas [27], [36], [37]. Además, el CdS ha sido utilizado como fotocatalizador en la degradación de colorantes en aguas residuales bajo irradiación de energía visible, por lo cual ha atraído un gran interés en los últimos años [29], [38]. No obstante, todavía hay inconvenientes para el uso del CdS, como la tasa de transferencia de portadores de carga y la recombinación del par  $e^-h^+$  [28].

Para disipar estos inconvenientes, se han desarrollado estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del CdS sintetizando semiconductores heterogéneos con  $\text{TiO}_2$  o materiales a base de carbono como el OG [28]–[30]. El CdS sintetiza en dos estructuras cristalinas estables, la wurtzita hexagonal y la zinc blenda cubica, y una menos estable, llamada roca de alta presión (**Fig. 2.5**) [39]. Se ha reconocido que la estructura hexagonal es mucho más activa que la cúbica a pesar que ambos tienen una brecha directa [40]. La estructura cristalina hexagonal presenta constantes de red de  $a = 4.14 \text{ \AA}$  y  $c = 6.71 \text{ \AA}$  [27].



**Fig. 2.5.** Estructuras cristalinas del CdS, a) wurtzita, b) cúbica y c) cúbica centrada en las caras.

## 2.5. CARACTERÍSTICAS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Actualmente, la investigación sobre compuestos de grafeno ha adquirido una importancia creciente en los últimos años. Desde su aislamiento en 2004 [41], el grafeno se ha convertido en un material de gran interés debido a sus propiedades físicas y químicas proporcionadas por su estructura hexagonal bidimensional. El grafeno es un material con una estructura 2D de átomos de C en una red hexagonal fuertemente cohesionados con enlaces  $sp^2$  y de un solo átomo de espesor, lo que lo convierte en el material más delgado conocido (**Fig. 2.6a**). Entre sus propiedades excepcionales se encuentran su excelente resistencia intrínseca de  $\sim 130 \text{ GPa}$ , alta transparencia óptica de  $\sim 97.7\%$ , movilidad de portadores de carga a alta temperatura de  $\sim 2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , alta conductividad térmica de  $\sim 5000 \text{ W m}^{-1}$

$1\text{K}^{-1}$ , presenta un buen módulo de Young ( $\sim 1100\text{ GPa}$ ) y una gran superficie específica (valor teórico de  $2,630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) [15], [20].

Una derivación específica de la investigación del grafeno se centra en el OG, que ha recibido una atención creciente al poseer propiedades similares al grafeno. La estructura del OG puede describirse como láminas de grafeno o átomos de carbono hibridados mediante enlaces  $\text{sp}^2$  y, en menor medida, carbonos hibridados mediante enlaces  $\text{sp}^3$ . Las regiones hibridadas con enlaces  $\text{sp}^3$  pueden entenderse como regiones oxidadas creadas durante la síntesis que alteran la red  $\text{sp}^2$  a través de grupos oxigenados (principalmente grupos hidroxilo y epoxi) que están unidos covalentemente a los átomos de carbono (**Fig. 2.6b**) [18], [21].

Estos grupos oxigenados se adhirieron al azar por encima y por debajo del plano basal en las hojas del OG, y son los responsables de expandir la distancia entre las capas de grafito y brindarle enormes oportunidades para una mayor funcionalización química, lo que lleva a su uso como biosensores [42] y electrocatálisis [43]. Asimismo, estos grupos funcionales proveen al OG una naturaleza hidrofílica que permite su dispersabilidad en agua. Esta dispersibilidad permite potenciales aplicaciones en soluciones acuosas como la fotocatalisis [29]. Además, los grupos funcionales oxigenados facilitan en gran medida su combinación con fotocatalizadores semiconductores [26]. El OG no es electroactivo y exhibe propiedades electrocatalíticas solo en combinación con otros materiales como los óxidos metálicos [19]. Estas propiedades permiten potenciales aplicaciones [21], incluyendo procesos fotocatalíticos [18].

La disposición 2D del OG puede eliminar los casos de recombinación de portadores de carga que se han generado en un semiconductor, ya que la estructura atómica del OG puede garantizar la rápida transferencia de los  $\text{e}^-$  a la superficie, impedir la recombinación, aumentar su disposición y permitir que puedan ser consumidos sucesivamente para impulsar las reacciones redox deseadas acrecentando el rendimiento fotocatalítico [23]. Por lo tanto, la velocidad de recombinación de los portadores de carga puede suprimirse de manera efectiva, dando como resultado la producción de especies más activas durante las reacciones redox posteriores [25], [26], [28], [44]. Por otra parte, Putri et al. informó en referencia [23], sobre el número de publicaciones de grafeno y sus derivados entre 2004 y 2014,

estableciendo que no hay artículos de revisión publicados sobre la aplicación del OG en el campo de la fotocatalisis, por lo que representa un importante tema de investigación.

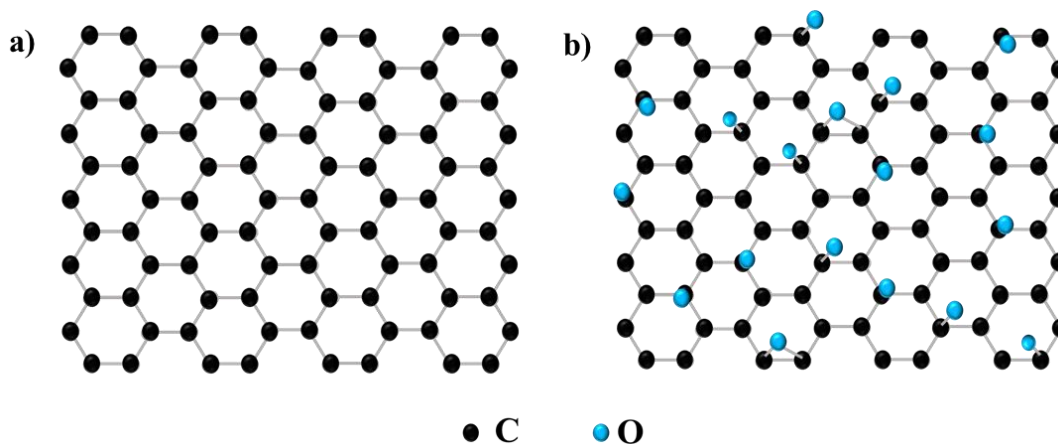


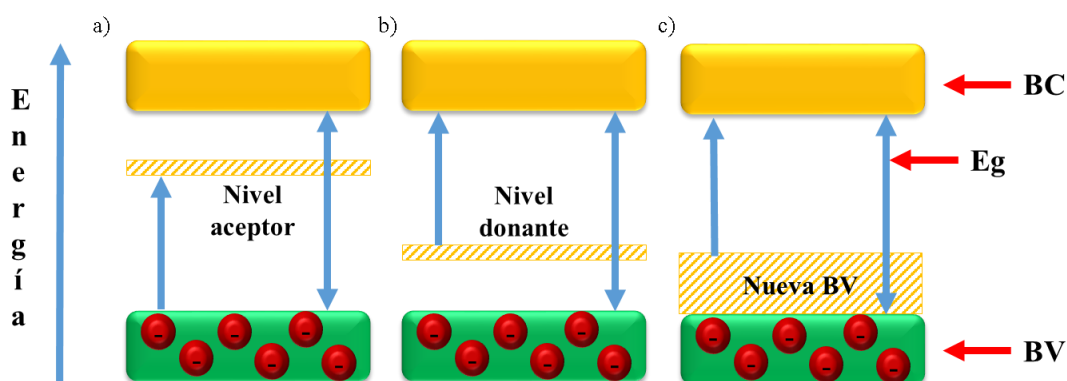
Fig. 2.6. a) Estructura bidimensional del grafeno y b) estructura del OG.

## 2.6. IMPURIFICACIÓN CON NITRÓGENO

La impurificación proporciona un método que a menudo se utiliza para mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de un semiconductor, lo que conduce a una serie de cambios como la transparencia, el ferromagnetismo a temperatura ambiente, la piezoelectricidad, las propiedades magneto-ópticas, y el valor de la banda prohibida  $E_g$ . La mayoría de los estudios se han centrado en iones metálicos, especialmente en metales de transición, como Ag, Cd, Au, Cu, La y algunos átomos no metálicos, como N y S [25].

La  $E_g$  se puede reducir mediante la impurificación mediante tres enfoques principales: i) la reducción al mínimo de la BC, ii) la elevación al máximo de la BV y iii) la introducción de un nuevo nivel de energía localizado dentro de la  $E_g$  [45]. La Fig. 2.7a muestra la impurificación tipo p con iones metálicos como aceptadores de electrones, que introduce un nivel por debajo de la BC original en el intervalo de la  $E_g$ . Además, la impurificación tipo n de iones metálicos como donante de electrones crea un nivel por encima de la BV (Fig. 2.7b). Estos nuevos estados son capaces de absorber la energía radiante con longitudes de onda más largas. Aunque los niveles creados por la impurificación metálica extienden la absorción de

energía, los nuevos niveles pueden actuar como centros de recombinación de carga deteriorando la actividad fotocatalítica. En el caso de impurificación con elementos no metálico, como se muestra en la **Fig. 2.7c**, la impurificación crea un nuevo nivel o estado por encima de la BV, que conduce a un estrechamiento de  $E_g$  elevando el máximo la BV. Por lo tanto, a diferencia de la impurificación metálica, la impurificación no metálica es menos probable que forme centros de recombinación [45]. Por lo tanto, la impurificación con aniones resulta ser más efectiva para mejorar la separación de la carga fotogenerada y mejorar la absorción de energía radiante a longitudes de onda de menor nivel energético como la radiación visible, otorgándole un significativo valor medio ambiental y siendo el método más efectivo la impurificación con nitrógeno [46].



**Fig. 2.7.** Representación esquemática de los niveles de energía, **a)** nivel de aceptor tipo p con impurificación metálica y **b)** nivel de donante tipo n con impurificación metálica y **c)** nueva formación de banda de valencia por impurificación no metálica.

La impurificación con nitrógeno ha llamado la atención desde que Fujishima reportó la síntesis  $\text{TiO}_2$  impurificado con N y encontró que el  $\text{TiO}_2\text{-N}$  tenía una excelente respuesta de absorción de energía en la región UV y Vis [47]. En el mismo sentido, Asahi [16] y col. impurificaron exitosamente  $\text{TiO}_2$  utilizando aniones de N, C, S, P y F. Entre los elementos utilizados, la impurificación con N resultó ser más efectiva. Asahi propone que la impurificación con N en el  $\text{TiO}_2$  desplaza el borde de absorción del  $\text{TiO}_2\text{-xNx}$  a una energía más baja, incrementando la actividad fotocatalítica en la región Vis a causa de la reducción de  $E_g$ . En el mismo sentido, en el caso del  $\text{ZnO-N}$  los orbitales p del N son los responsables del estrechamiento al hibridarse con los estados 2p del O. Este orbital híbrido forma la parte superior de la banda de valencia, mientras que la parte inferior de la banda de conducción

está formada por orbitales de zinc vacíos. La energía potencial del orbital híbrido es mayor que la de un orbital 2p de oxígeno en un óxido, lo que resulta en una menor energía de  $E_g$  [48]. Igualmente, Burda [49] y col. mencionan que los orbitales p del nitrógeno, colaboran en el estrechamiento de la banda prohibida, mezclándose con los orbitales 2p del oxígeno, dando como resultado una mayor actividad fotocatalítica bajo la irradiación de la energía Vis. Además, indican que la impurificación con aniones, en específico con N, es estable debido a su tamaño similar al átomo de oxígeno, formando un centro metaestable con pequeña energía de ionización en el caso del  $TiO_2$  y el  $ZnO$ .

## 2.7. LIGNINA

La biomasa lignocelulósica consiste principalmente de hemicelulosa, lignina y celulosa. La lignina es el biopolímero aromático más abundante después de la celulosa en la tierra, y dependiendo del tipo de madera la lignina ocupando entre 15%-40% de la biomasa lignocelulósica. La lignina se encuentra en las paredes celulares de las plantas y junto a la hemicelulosa actúan como una matriz de cementación o agente aglutinante dentro de la estructura de la madera llenando el espacio entre la hemicelulosa y la celulosa para combinarlas estrechamente. Además, la presencia de lignina en la planta promueve la defensa patogénica y el transporte de agua. Entre los biopolímeros, la lignina tiene una de las estructuras complejas y muestra varias propiedades notables; específicamente, la insolubilidad en el ambiente acuoso. En general, hay cuatro tipos principales de lignina que se pueden extraer directamente de pastos o maderas; lignina organosolv, lignina kraft, lignosulfonato y lignina gaseosa.

Químicamente, la lignina es un polímero lineal y amorfo compuesto de una red aleatoria de unidades monoméricas de fenilpropano; a saber, alcohol coniferílico (G), sinapil (S), alcoholes p-cumarilo (H) y monolignols primarios. Estas unidades están unidas entre sí a través de enlaces C-C como  $\beta$ -1, 5-5',  $\beta$ - $\beta$  y aril éter que cuentan  $\beta$ -O-4, 4-O-5 y dibenzodioxocina. En general,  $\beta$ -O-4 es el enlace principal (45-50%), mientras que más del 12% de los enlaces son enlaces de hexilcumarano  $\beta$ -5 [22]. Los patrones de unión habituales en la lignina son, por lo tanto, típicamente enlaces C-O-C, que existen como éteres o como



rápido, uniforme y volumétrico. Estas características se puede traducir en una reducción significativa en el tiempo de reacción para la obtención de los productos.

## 2.9. MICROONDAS

Las microondas son ondas electromagnéticas compuestas de un campo eléctrico y otro magnético y para propósitos relacionados con el calentamiento, el campo eléctrico es el importante. Para el caso de los materiales magnéticos, las interacciones con el campo magnético también tienen relevancia. La utilización de radiación por microondas para la síntesis de sólidos inorgánicos presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesamiento, mayor rendimiento, procedimiento económico y es amigable con el medio ambiente. En un proceso de síntesis asistido por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos convencionales; el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía [51], [52].

Existen dos efectos principales de la irradiación con microondas:

- Efectos térmicos resultado de la polarización dipolar y conducción iónica.
- Efectos electrostáticos polares que llevan a interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas dipolares y las cargas del campo eléctrico. Este fenómeno es el origen de efectos no térmicos específicos de microondas.

La componente del campo eléctrico provoca calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La interacción del campo eléctrico con moléculas polares es llamada mecanismo de polarización dipolar (**Fig. 2.9**). Cuando las moléculas son expuestas a frecuencias de microondas, los dipolos moleculares se alinean con respecto al campo eléctrico aplicado. A medida que el campo eléctrico oscila, el campo dipolar intenta seguir estas oscilaciones y hay pérdida de energía en forma de calor a través de la fricción molecular. La cantidad de calor generado por este proceso es directamente proporcional a la habilidad de la molécula

de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para realinearse o la reorientación es demasiado lenta no ocurre calentamiento.



**Fig. 2.9.** Interacción dipolar.

El segundo mecanismo de generación de calor es la conducción iónica (**Fig. 2.10**), en la cual los iones oscilan de arriba hacia abajo por la influencia del campo eléctrico. Estos colisionan con moléculas y átomos vecinos causando agitación o movimiento, creando calor. El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar con respecto a la capacidad generadora de calor. Es por esto que un medio que contiene iones es calentado más eficientemente por microondas que solamente empleando solventes polares [52].



**Fig. 2.10.** Conducción iónica.

La síntesis de los compuestos de ZnO y CdS se realizaron mediante un método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas. El equipo para la síntesis pertenece a la marca Anton Paar, modelo Synthos 3000 (**Fig. 2.11**). La potencia fijada en el reactor fue de 600 W.



**Fig. 2.11.** Reactor de microondas marca Anton Paar modelo Synthos 3000.

### 3. METODOLOGÍA

La **Fig. 3.1** muestra el diagrama con la metodología que se siguió en el proyecto. En el diagrama se pueden identificar dos pasos fundamentales; la obtención de los materiales propuestos y la impurificación con nitrógeno de los mismos. En caso de no obtener los compuestos propuestos y con la fase deseada, se repite el procedimiento de síntesis y se modifican las condiciones utilizadas en un principio. Una vez sintetizados los compuestos correctamente, se impurifican mediante el sistema de descarga y se analizan las muestras mediante XPS para confirmar la presencia de N. En caso negativo, se cambian las condiciones en el sistema de descarga. En caso afirmativo, se procede a soportar los compuestos impurificados en el OG y se caracterizan, para finalmente llevar a cabo las pruebas de degradación fotocatalítica.

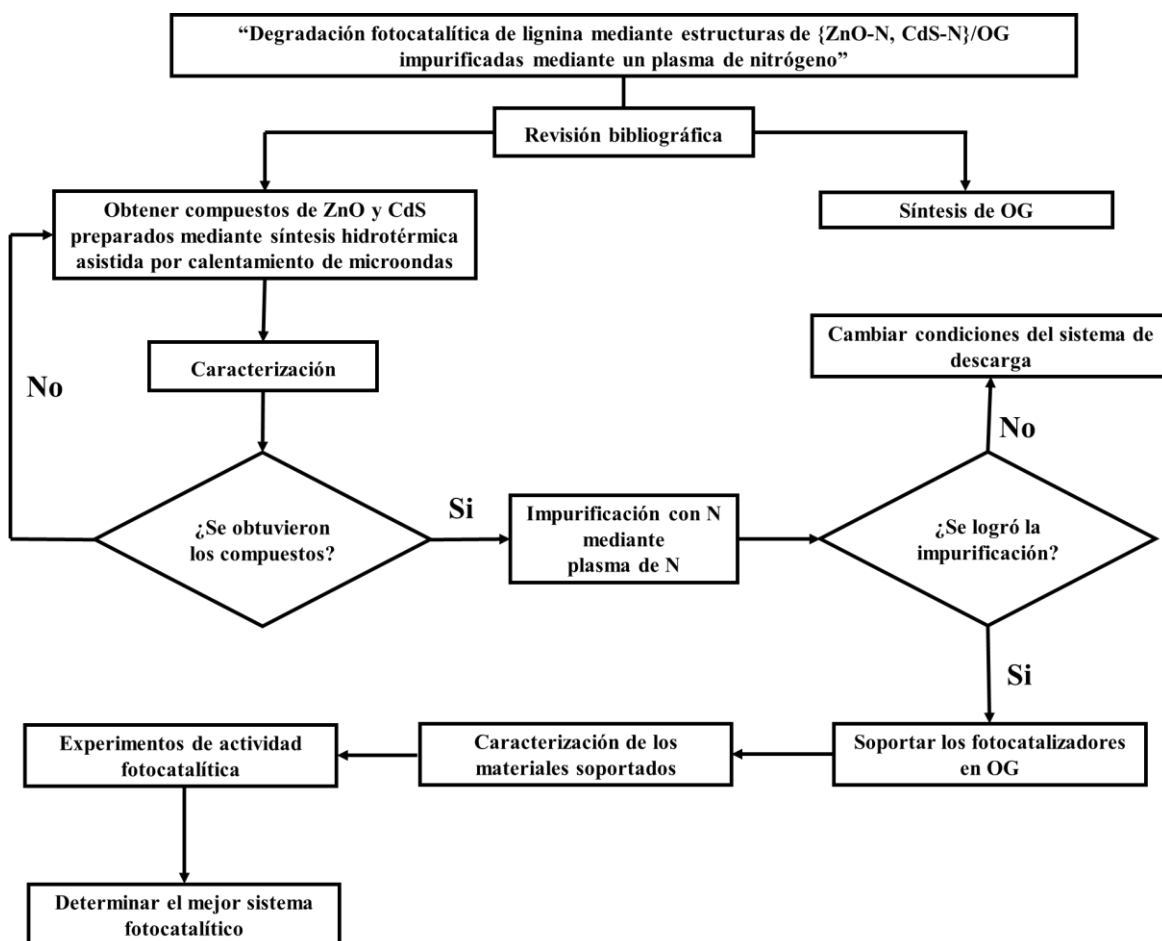


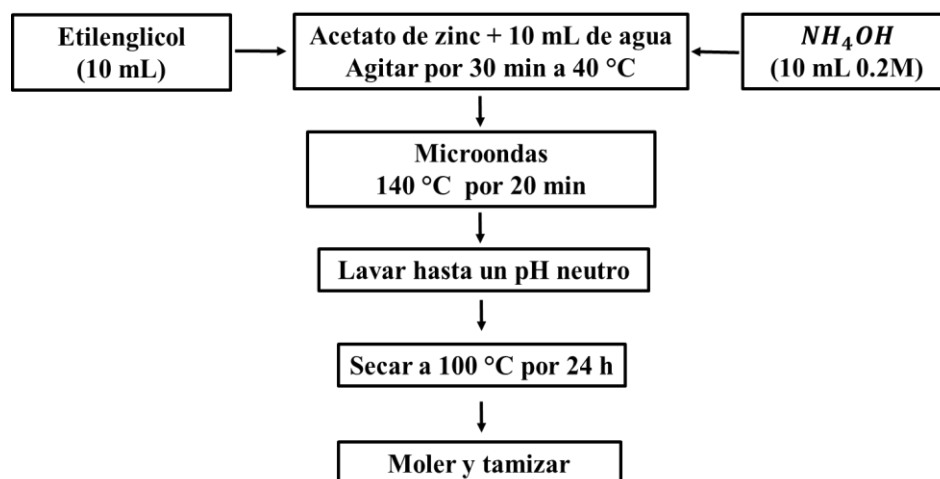
Fig. 3.1. Metodología.

### 3.1. SÍNTESIS DE ZnO

Para la preparación del ZnO se empleó acetato de zinc ( $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ ). En un vaso de precipitado se disolvieron 5.95 g de acetato de zinc en 20 mL de agua destilada. La solución se calentó a 40 °C con agitación constante en una plancha de calentamiento (thermo scientific). Durante la agitación se agregó el agente formador de estructuras (NaOH, 10 mL 0.2M) y la solución se dejó por un lapso de 40 min. La mezcla se sometió a un calentamiento para complementar la reacción en un equipo hidrotérmico de alta presión, calentado por microondas. Las condiciones utilizadas fueron las siguientes:

- Temperatura: 140 °C
- Tiempo: 20 min
- Rampa de temperatura: 10 °C/min

Terminado el tiempo de reacción, se dejó la solución en reposo para posteriormente recoger el precipitado blanco por centrifugación. El precipitado recuperado se lavó por varios ciclos con agua y alcohol isopropílico y se secó a 100 °C durante 24 h para posteriormente ser sometidos a un proceso de molienda y tamizado. El método se resume en la **Fig. 3.2**.



**Fig. 3.2.** Diagrama para la síntesis de ZnO obtenido mediante un método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas.

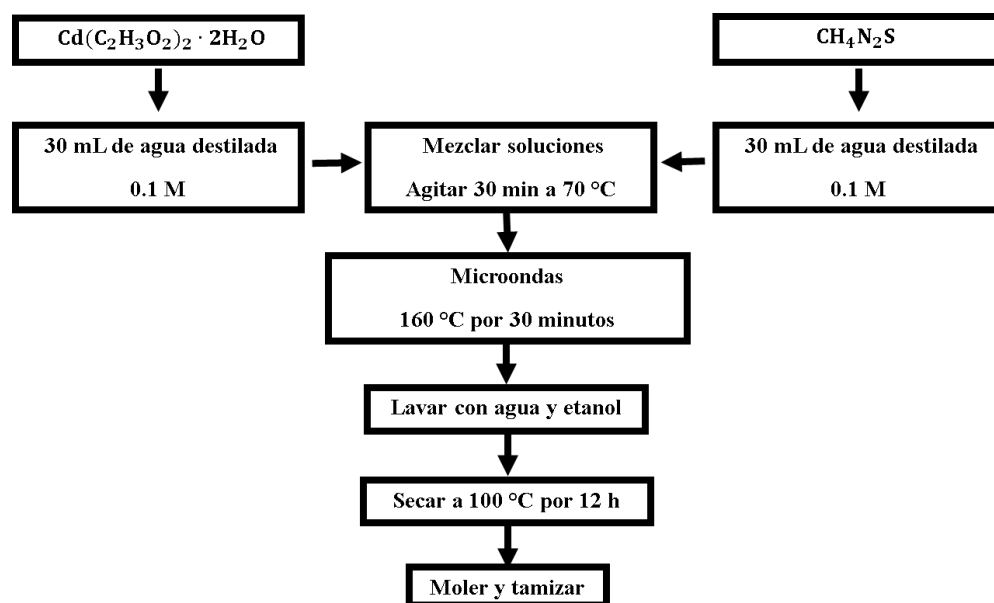
### 3.2. SÍNTESIS DE CdS

Para la síntesis de Sulfuro de Cadmio (**Fig. 3.3**), se mezcló acetato de cadmio ( $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ ) en 30 mL de agua destilada para formar una solución 0.1 M. Simultáneamente, en 30 mL de agua destilada se agregó Tiourea ( $CH_4N_2S$ ) para formar una solución 0.1 M.

Posteriormente, ambas soluciones fueron mezcladas bajo agitación constante por 30 min a 70 °C. La solución resultante se transfirió a un reactor calentado mediante microondas para completar la reacción bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura: 160 °C
- Tiempo: 30 min
- Rampa de calentamiento: 10 °C/min

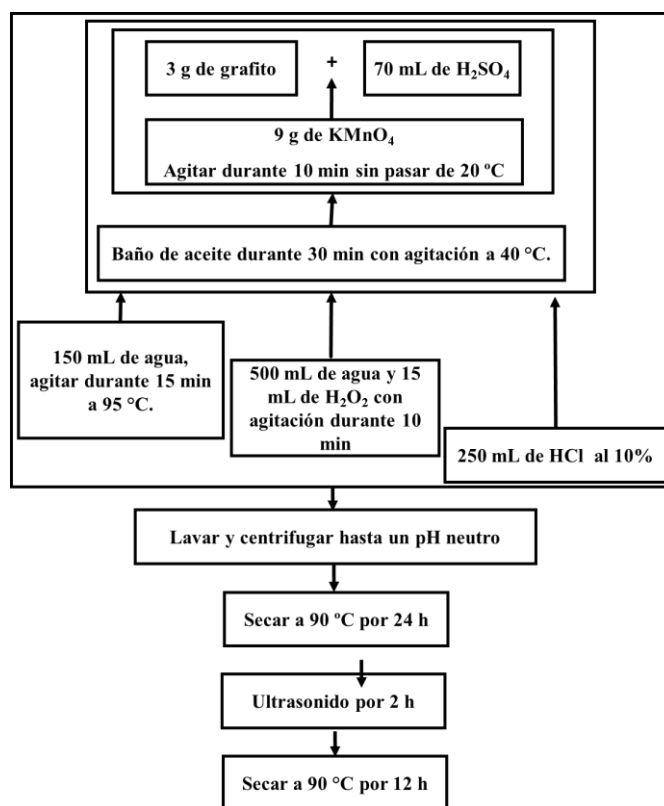
La solución obtenida se dejó reposar y enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente se recogió el precipitado color naranja por centrifugación y se lavó varias sucesivamente con agua destilada y etanol, para posteriormente someterse a secado a 100 °C por 12 h. Finalmente el producto obtenido se sometió a un procedimiento de molienda y tamizado.



**Fig. 3.3.** Diagrama de la síntesis del CdS obtenido mediante un método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas.

### 3.3. SÍNTESIS DEL OG

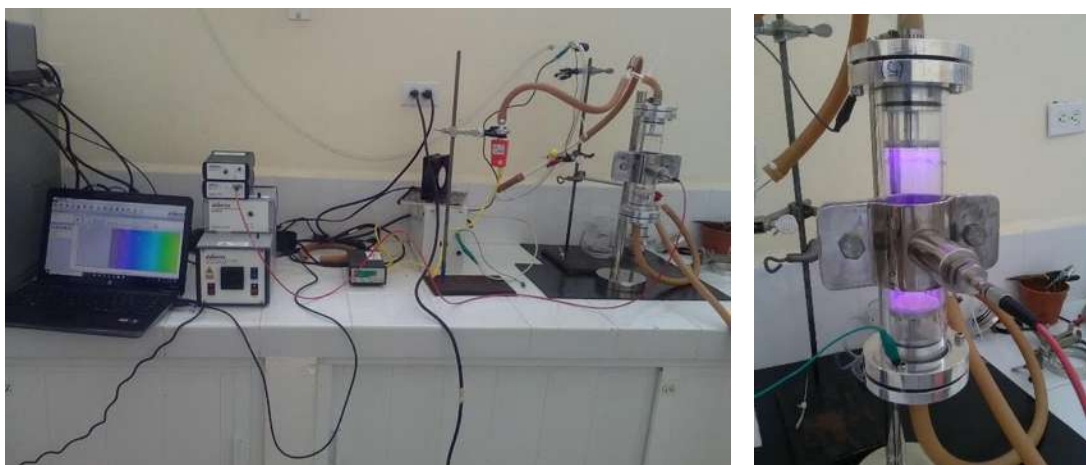
La síntesis del OG se realizó por oxidación química a partir de grafito por medio del método de Hummers modificado (**Fig. 3.4**) [53]. Se agregaron 3 g de grafito en 70 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 98%, posteriormente se añadieron 9 g de  $\text{KMnO}_4$  (en un baño frío) sin que la mezcla excediera los  $20\text{ }^\circ\text{C}$  y se dejó agitar durante 10 min a 200 rpm. A continuación, la mezcla se dejó en agitación en un baño de aceite durante 30 min a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Transcurrido el tiempo, se añadieron 150 mL de agua (color marrón) y se agitó durante 15 min a  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . Subsiguientemente, se adicionaron lentamente 500 mL de agua, 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% y la solución resultante se dejó agitar la solución resultante durante 10 min. Finalmente se neutralizó la solución con 250 mL de  $\text{HCl}$  al 10%. Esta mezcla se dejó reposar. El producto obtenido se recuperó por centrifugación y se lavó por varios ciclos con agua destilada hasta obtener un pH neutro. El producto obtenido se secó a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h. Posteriormente, el producto obtenido fue dispersado en agua y se sonificó suavemente por 2 h para finalmente ser secado a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h.



**Fig. 3.4.** Diagrama de la síntesis del OG obtenido por el método Hummers modificado.

### 3.4. IMPURIFICACIÓN CON NITRÓGENO MEDIANTE PLASMA DE NITRÓGENO

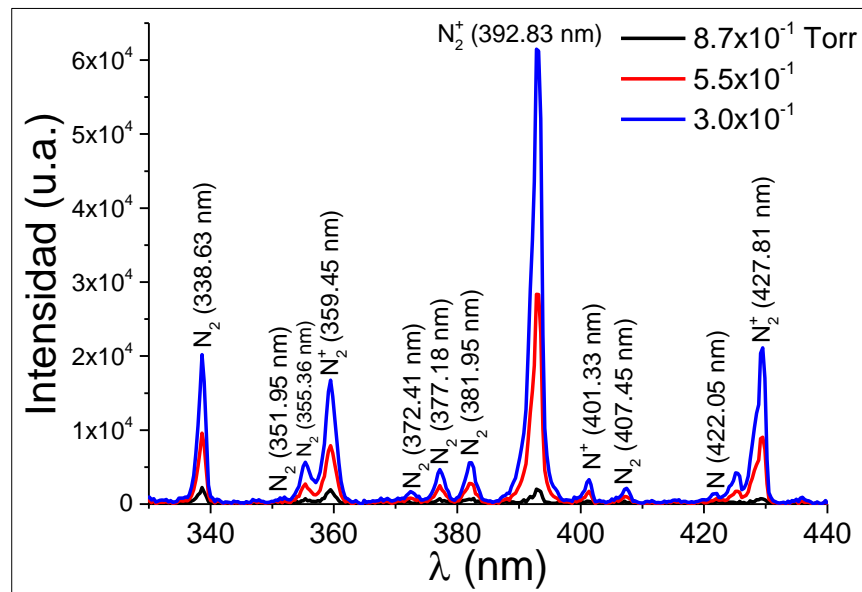
Para impurificar los compuestos de ZnO y CdS con nitrógeno, se implementó un sistema de descarga para producir un plasma de nitrógeno (**Fig. 3.5**). El conjunto experimental consiste en un tubo de vidrio Pyrex de 2 pulgadas de diámetro. En los extremos de la cámara de vidrio se colocaron dos electrodos de aluminio. Para producir la evacuación de gases se utilizó una bomba de vacío (Edwards, Mod. E2M0.7), un generador eléctrico de 100 W (Advanced Energy Cesar), un tanque de N<sub>2</sub> (99,99%) y un par de manómetros. La muestra a tratar se colocó en la parte superior del electrodo inferior. Para la generación del plasma, en una primera etapa se evacúa el sistema de  $7.6 \times 10^2$  Torr a  $4.2 \times 10^{-1}$  Torr utilizando la bomba de vacío. En una segunda etapa, se introduce gas de N<sub>2</sub> en la cabina hasta alcanzar  $3.0 \times 10^{-1}$  Torr de presión. En la tercera etapa se genera el plasma encendiendo el generador de energía. En los experimentos se utiliza una potencia de 100 W y un tiempo de exposición de 1.5 h. Además, se adaptó una doble cámara de vidrio, con la finalidad de acortar la distancia entre los electrodos y concentrar el plasma en un volumen reducido.



**Fig. 3.5.** Sistema experimental para la generación del plasma de Nitrógeno.

Iniciado el proceso de generación de plasma, se activa un sistema que consta de espectroscopía de emisión óptica para determinar las especies activas que se generan en el plasma en función de la presión en la cámara de vidrio. El principio de detección mediante esta técnica se basa en que la intensidad de la luz emitida a longitudes de onda particulares desde un estado excitado es proporcional a su densidad de especies, en el mismo. En la

descarga luminosa, el plasma de nitrógeno contiene especies atómicas de N y N<sup>+</sup>, así como especies moleculares de N<sub>2</sub> y N<sub>2</sub><sup>+2</sup> excitadas electrónicamente y vibracionalmente, que contienen electrones con energía superior a sus estados fundamentales. Las especies de plasma están sujetas a colisiones con electrones y con otras especies de plasma. Dichas colisiones de excitación y las posteriores desintegraciones emiten fotones característicos de las especies del plasma que pueden detectarse registrando su espectro. Por lo tanto, la medición de sus intensidades, proporciona un indicador cualitativo de la concentración de especies involucradas en la emisión óptica. Las líneas espectrales que corresponden a las especies de átomos, moléculas y de los iones, respecto a la presión en la cámara, se muestran en la **Fig. 3.6**, mientras que el proceso de ionización de estas especies se muestra en la imagen **Tabla 3.1**. Estas especies altamente reactivas pueden afectar la superficie y, por lo tanto, la química de deposición [54].



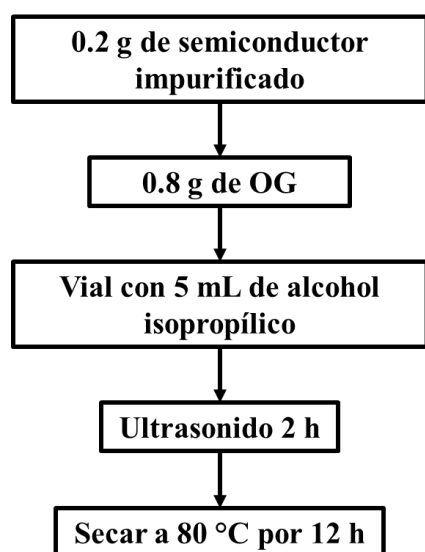
**Fig. 3.6.** Espectro de emisión registrado a una presión de  $3.0 \times 10^{-1}$  y una fuente de potencia de 100W. Las especies están identificadas en la figura.

**Tabla 3.1.** Energías de ionización de especies de plasma N<sub>2</sub> de átomos y moléculas.

Especie	Proceso de ionización	Energía de ionización (eV)
N <sub>2</sub>	$N_2 + e \rightarrow N_2^+ + 2e$	15.57
N <sub>2</sub>	$N_2 + e \rightarrow N^+ + N + 2e$	24.5
N	$N + e \rightarrow N^+ + 2e$	14.5

### 3.5. PREPARACIÓN DE LOS SISTEMAS SOPORTADOS

El soporte de los sistemas fotocatalíticos se realizó por sonificación. Los compuestos se soportaron en un porcentaje en peso de 20% del semiconductor impurificado y 80% de OG. Para la preparación del sistema soportado, se pesó 0.2 g del semiconductor impurificado, 0.8 g de OG y se mezclaron en un vial con 5 mL de alcohol isopropílico. El vial se colocó en el equipo de ultrasonido por un tiempo de 2 h y transcurrido el tiempo, se procedió a secar el producto resultante a 80 °C por 12 h. El método se ilustra en la **Fig. 3.7**.



**Fig. 3.7.** Diagrama para la síntesis de los materiales soportados.

### 3.6. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Los estudios de la actividad fotocatalítica se realizaron en dos partes; primeramente, con AM (319.85 g/mol) debido a que es un colorante ampliamente utilizado como un estándar para estudios de degradación fotocatalítica al ser una molécula relativamente simple; en una segunda parte se empleó lignina sintética (28000 g/mol). Las degradaciones mediante radiación UV se llevaron a cabo utilizando una lámpara de 200 W, la cual posee un pico de emisión en los 250 nm (**Fig. 3.8a**). Para la degradación en presencia de energía visible se utilizó una lámpara de halógeno de 12 V y 50 W (**Fig. 3.8b**). Para determinar la absorbancia

se usó un espectrofotómetro UV-Vis (AvaSpec-2048) con una lámpara de deuterio-halógeno (Mod Avalight DH-S-BAL) (Fig. 3.8c). El bosquejo experimental se presenta en la Fig. 3.9.

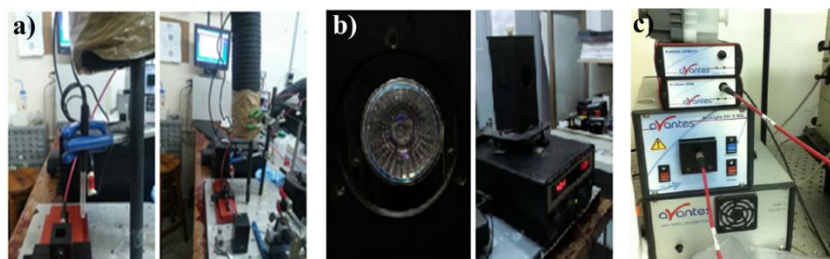


Fig. 3.8. a) Lámpara de mercurio, b) lámpara de halógeno y c) espectrofotómetro UV-Vis.

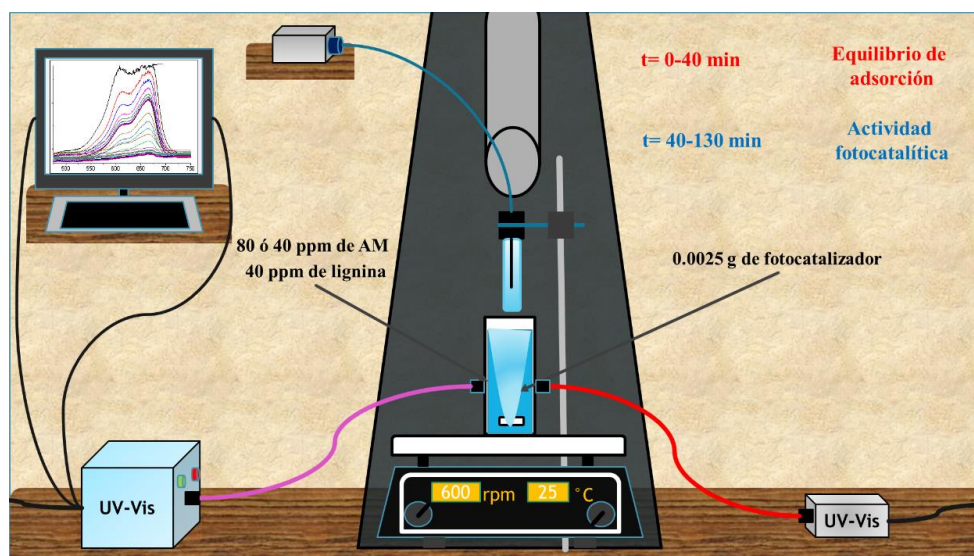


Fig. 3.9. Bosquejo de la disposición experimental del proceso de degradación fotocatalítica.

### 3.7. AZUL DE METILENO

El azul de metileno (AM), se preparó en concentraciones de 40 ppm y 80 ppm. A 20 mL de estas soluciones se les agregó el fotocatalizador (0.0025 g) y se agitó durante 40 min a 200 rpm en ausencia de algún tipo de energía radiante, para determinar el equilibrio de adsorción del colorante en la superficie del fotocatalizador. Transcurrido dicho tiempo, se irradió la solución de AM y el fotocatalizador, en experimentos diferentes, con energía UV

o Vis. En total se registraron 27 lecturas, cada una de ellas, en intervalos de 5 min. Una lectura inicial ( $t=0$ ), seguida de 8 lecturas, para determinar el equilibrio de adsorción y finalmente 18 lecturas bajo irradiación de energía UV o Vis. Las lecturas de absorción se tomaron a una longitud de onda de 664 nm.

### **3.8. LIGNINA**

La solución de lignina fue preparada agregando 0.04 g de lignina sintética en 5 mL de una solución de NaOH (0.05 M). Después de algunos minutos bajo agitación magnética, se aforó a 1 L con agua desionizada y el pH se ajustó a 8, mediante la solución de NaOH. Los estudios de degradación fotocatalítica se llevaron a cabo utilizando 20 mL de la solución de lignina y 0.0025 g del fotocatalizador. La solución se dejó agitar durante 40 min a 200 rpm en ausencia de algún tipo de energía radiante. Transcurrido el tiempo, se irradió la solución con energía UV o Vis. En total se registraron 27 lecturas, cada una de ellas, en intervalos de 5 min. Una lectura inicial ( $t=0$ ), seguida de 8 lecturas, para determinar el equilibrio de adsorción y finalmente 18 lecturas bajo irradiación de energía UV o Vis. Las lecturas de absorción se tomaron a una longitud de onda de 290 nm.

### **3.9. CARACTERIZACIÓN**

Una vez preparados los catalizadores se procedió a realizar la caracterización mediante las técnicas que se describen a continuación:

Los estudios de morfología y las composiciones químicas de los catalizadores se obtuvieron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un sistema JEOL JSM 5300, acoplado con un analizador dispersivo de energía operando a un voltaje de 20 kV y  $10^{-6}$  Torr de presión. La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del microscopio y retirar todo el aire que se encuentra dentro de ella. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través

del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones. Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes dirigen al haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba abajo mientras que un detector cuenta el número de electrones secundarios de baja energía emitidos por cada punto de la superficie dando morfología y topografía a la superficie de estudio. Estos electrones se originan debido a las colisiones elásticas entre electrones primarios (del haz de electrones) y los electrones débilmente ligados en la banda de conducción o con los electrones fuertemente ligados en la banda de valencia. La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, también abreviada EDX o XEDS) es una técnica analítica que permite la caracterización química. Una muestra excitada por una fuente de energía como el haz de electrones de un microscopio electrónico, disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

Los análisis por difracción rayos x se obtuvieron mediante un difractómetro analítico Philips X'Pert empleando radiación de un ánodo de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm). Previo al análisis los catalizadores son molidos en un mortero de ágata y pasados por malla 100, serie Tyler. Esta técnica permite identificar la fase cristalina de las muestras y adicionalmente permite de manera indirecta, determinar el tamaño de cristal por medio de la ecuación de Scherrer. El fundamento de esta técnica se debe a la ley de William Bragg para interferencias constructivas. Bragg desarrolló una explicación de lo que sucedía cuando un haz monocromático de rayos-X llegaba a un cristal. Cuando un haz de rayos-X incide con un ángulo  $\theta$  en una estructura ordenada la ley establece que para que las ondas reflejadas estén en concordancia de fase, y por tanto den lugar a una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Estas observaciones se traducen matemáticamente en la **Ecuación (1)**:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

En donde:  $d$  es la distancia interplanar.

$n$  un número entero que representa el orden de difracción y

$\lambda$  la longitud de onda de la fuente de rayos-X.

Los sólidos que poseen suficiente orden periódico son cristalinos y por tanto dan lugar a patrones de difracción bien definidos. Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como “huella única” del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina.

Mediante la técnica de espectroscopía UV-Vis en reflectancia difusa se empleó para determinar el valor de la  $E_g$ . Los espectros de reflectancia difusa se registraron utilizando un espectrofotómetro AvaSpec-2048 equipado con una lámpara de deuterio halógeno Mod Avalight-DH-S-BAL y una esfera integradora Ocean Optics, Mod ISP-50-8-R-GT. Primeramente, se calibró el espectro de reflectancia con un blanco y posteriormente se colocaron 0.01 g de los compuestos en un portamuestras y se ajustó la esfera de integración para finalmente obtener los espectros de reflectancia.

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) permitió determinar los estados de oxidación de los elementos en los compuestos. Se utilizó un equipo de espectroscopía K-Alpha Thermo Scientific con una fuente de rayos X proveniente de un monocromador de  $AlK\alpha$  y un área de análisis  $400 \mu m^2$ . Antes de iniciar el análisis, se realizó una limpieza de la muestra con una erosión de la superficie con iones de argón de 1 kV por 15 seg para eliminar impurezas superficiales. Para la calibración de la energía se tomó el pico C 1s en 284.6 eV. En la espectroscopia XPS los fotones procedentes de la fuente de excitación transfieren su energía a electrones de niveles profundos de los átomos sobre los que inciden, emitiéndose fuera del átomo desde su nivel original. La radiación empleada para la fotoexcitación de los electrones de niveles internos requiere fotones con energía típica de rayos-X, monocromática y de energía conocida, de forma que registrando la distribución de energía de los electrones emitidos se puede obtener el espectro de emisión fotoelectrónica. La radiación excitatriz puede penetrar en la materia de 1 a  $10 \mu m$ , pero los electrones arrancados a esa profundidad disipan su energía mediante colisiones

inelásticas. La inmensa mayoría de los electrones que salen del sólido son aquellos que no han perdido energía cinética en choques con otros electrones o átomos. Estos electrones poseen recorridos libres entre 0.5 nm y 4 nm, por lo que la espectroscopia fotoelectrónica tiene un carácter eminentemente superficial, proporcionando información química de las 5-10 primeras capas del sólido.

La técnica de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) es aplicable a una amplia variedad de aplicaciones químicas. Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la huella molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales que los analistas pueden usar para identificar el material.

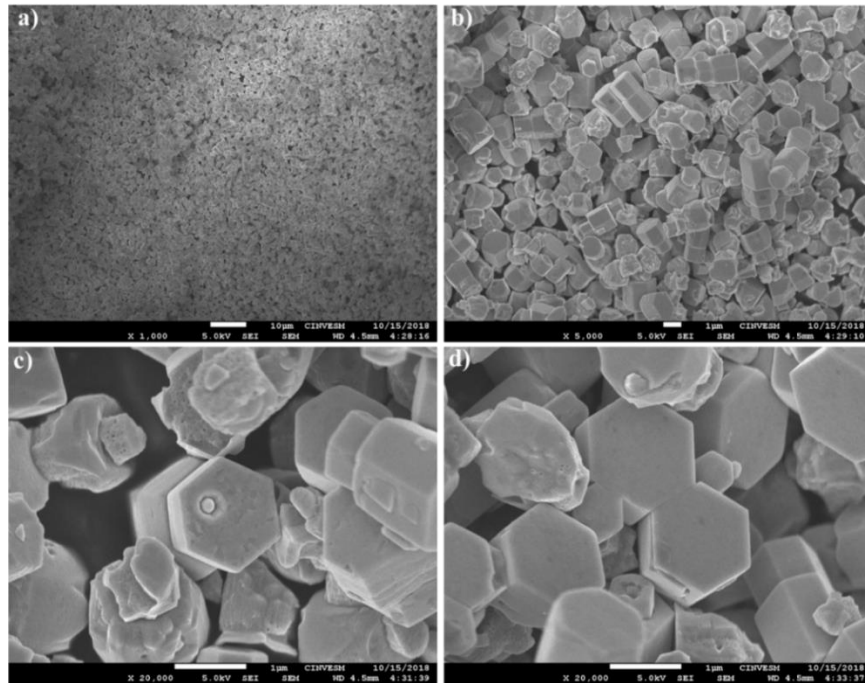
Los análisis de espectroscopía Raman se realizaron en un equipo Witec Alpha 300, utilizando un láser como fuente de iluminación (633 nm) y un detector CCD enfriado eléctricamente. El equipo está acoplado a un microscopio con una magnificación de 100x. Esta técnica se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz cuando interactúan en la interacción entre los fotones y las moléculas. Debido a la extrema sensibilidad de esta técnica con respecto a las fases cristalinas de un sólido, puede generar información adicional y complementaria respecto a otras metodologías, como DRX.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

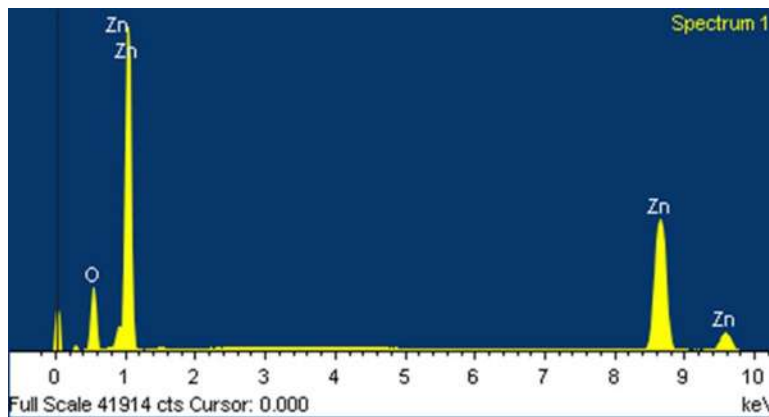
#### 4.1.1. ÓXIDO DE ZINC

En la **Fig. 4.1** se muestran las fotomicrografías de ZnO. Las imágenes se exponen con un aumento de 1000-20000X. En la **Fig. 4.1a** se puede observar un material distribuido con tamaños de partículas similares. La **Fig. 4.1b** muestra partículas en forma de hexágonos y la presencia de algunas partículas fracturadas. Al realizar una amplificación (**Fig. 4.1(c-d)**) se puede observar más nítidamente los hexágonos de la estructura del ZnO, además, las partículas fracturadas nos permiten observar la presencia de poros, los cuales son beneficiosas para los procesos fotocatalíticos. Se utilizó el software Lince para medir la distribución del tamaño de partícula. Se midieron los tamaños de partículas individuales definiendo los tamaños de píxeles de acuerdo a la longitud conocida de la barra de escala en las fotomicrografías. Se realizaron 30 mediciones en diferentes ubicaciones y se encontraron hexágonos con tamaños promedio de 1.25  $\mu\text{m}$ . Morfologías variadas de ZnO pueden obtenerse dependiendo del método de síntesis utilizado, tiempos de reacción y precursores manejados. Varghese [55] y col. reportaron la síntesis de nanobarras de ZnO por un método hidrotérmico. Para obtener los productos se utilizaron rangos de temperatura de 200 °C-330 °C, y un tiempo de reacción de 20 h. También, Reza y col. reportó la síntesis de partículas con morfología en forma de semi-hongo. Las partículas de ZnO se prepararon por hidrólisis y oxidación. De igual forma, la síntesis de partículas de ZnO utilizando la técnica de calentamiento por microondas ha permitido la producción de diferentes morfologías, nanorods [22], nanoflowers y nanopartículas esféricas [56].



**Fig. 4.1.** Fotomicrografías de MEB del ZnO a) 1000X, b) 5000X, c) 20000X y d) 20000X.

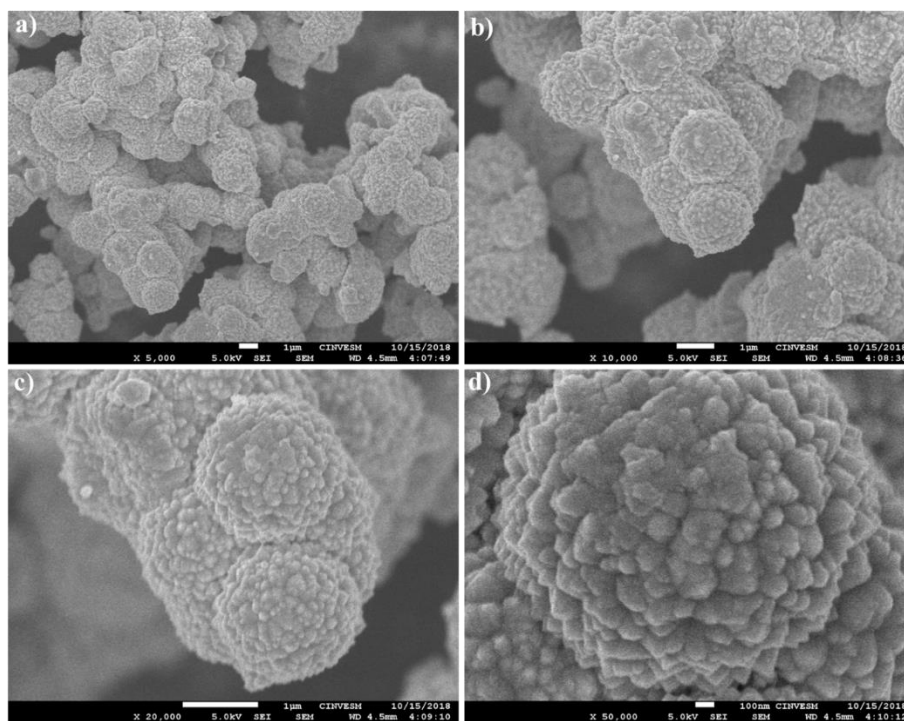
El espectro EDS del compuesto de ZnO se presenta en la **Fig. 4.2**. El espectro mostró las energías de rayos X de las capas K y L ubicadas en 0.52 keV y 1.02 keV correspondiente al O y Zn respectivamente. También se observaron las energías a 8.64 keV y 9.57 keV, que son emisiones adicionales de los niveles del Zn [57].



**Fig. 4.2.** Análisis químico por EDS para el ZnO.

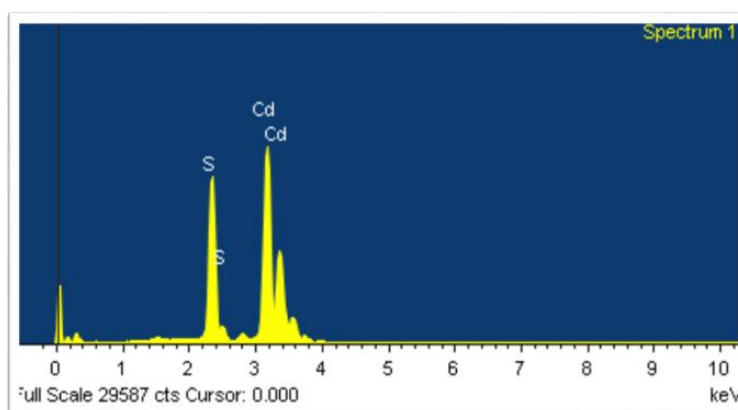
#### 4.1.2. SULFURO DE CADMIO

En la **Fig. 4.3** se muestran las fotomicrografías de CdS. Las imágenes se exponen a diferentes ampliaciones (5000x, 20000x, 50000x y 100000x). Las fotomicrografías revelan partículas uniformes aglomeradas formando esferas que tienen una textura rugosa. Se utilizó el software Lince para medir la distribución del tamaño de partícula. Se realizaron 30 mediciones en diferentes ubicaciones y se encontraron esferas con tamaños de  $2.19 \pm 0.35$   $\mu\text{m}$ . Morfologías similares han sido obtenidas anteriormente, por otros autores. Por ejemplo, Bayan y col. [39] reportaron la síntesis de microsferas de CdS con tamaños de partículas de 0.6  $\mu\text{m}$ . Las microsferas con la estructura hexagonal fueron obtenidas mediante un método hidrotérmico con condiciones de reacción de 160 °C y 12 h. Similarmente, Majeed y col. [40] obtuvieron partículas esféricas de Au/CdS con estructura cúbica y hexagonal, y tamaños de partícula promedio de 15 nm y 105 nm, respectivamente. Las nanopartículas se sintetizaron por el método de sol-gel.



**Fig. 4.3.** Fotomicrografías de MEB de CdS a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X y d) 50000X.

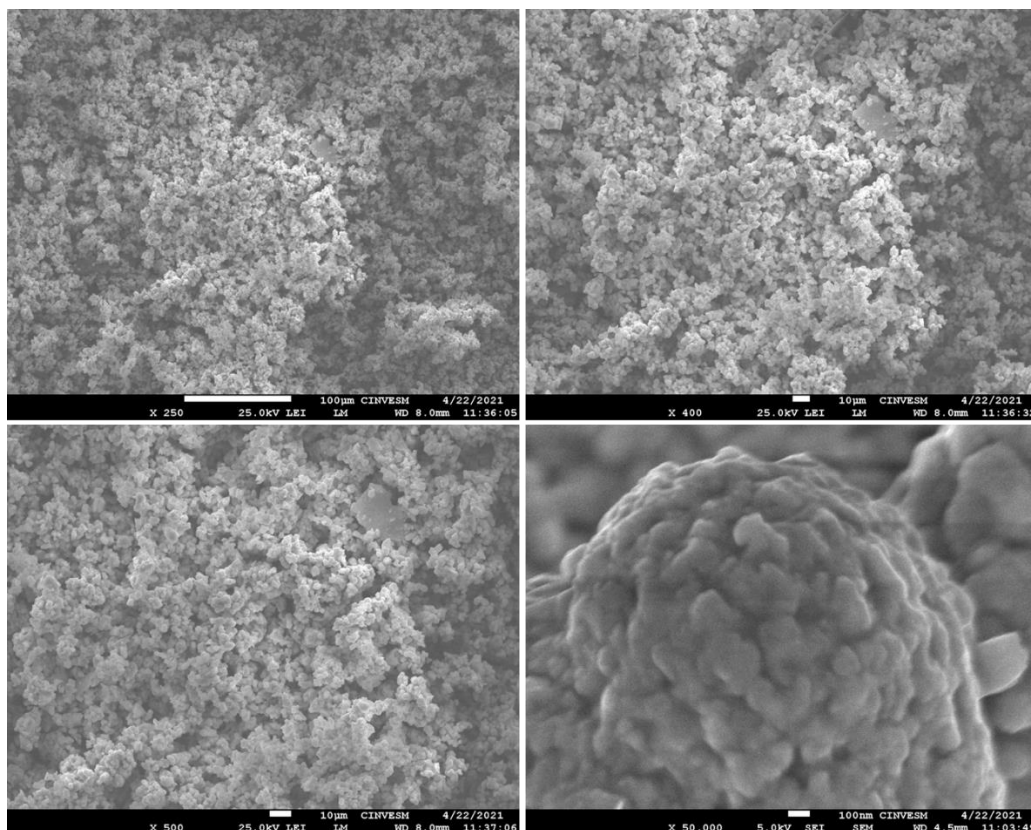
El estudio de composición química mediante la técnica EDS se presenta en la **Fig. 4.4**. El análisis corroboró la presencia de Cd y S en la muestra de CdS. Las señales de Cd estuvieron entre 2.8 keV y 3.8 keV, presentando las señales de mayor intensidad a 3.2 keV y 3.37 keV asociadas con las capas  $L_{\alpha 1}$  y  $L_{\beta 1}$  respectivamente. La señal más energética para el S se originó en 2,38 keV, señal asignada a la capa  $K_{\alpha 1}$  [39].



**Fig. 4.4.** Análisis químico por EDS para el CdS.

#### 4.1.3. SULFURO DE CADMIO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

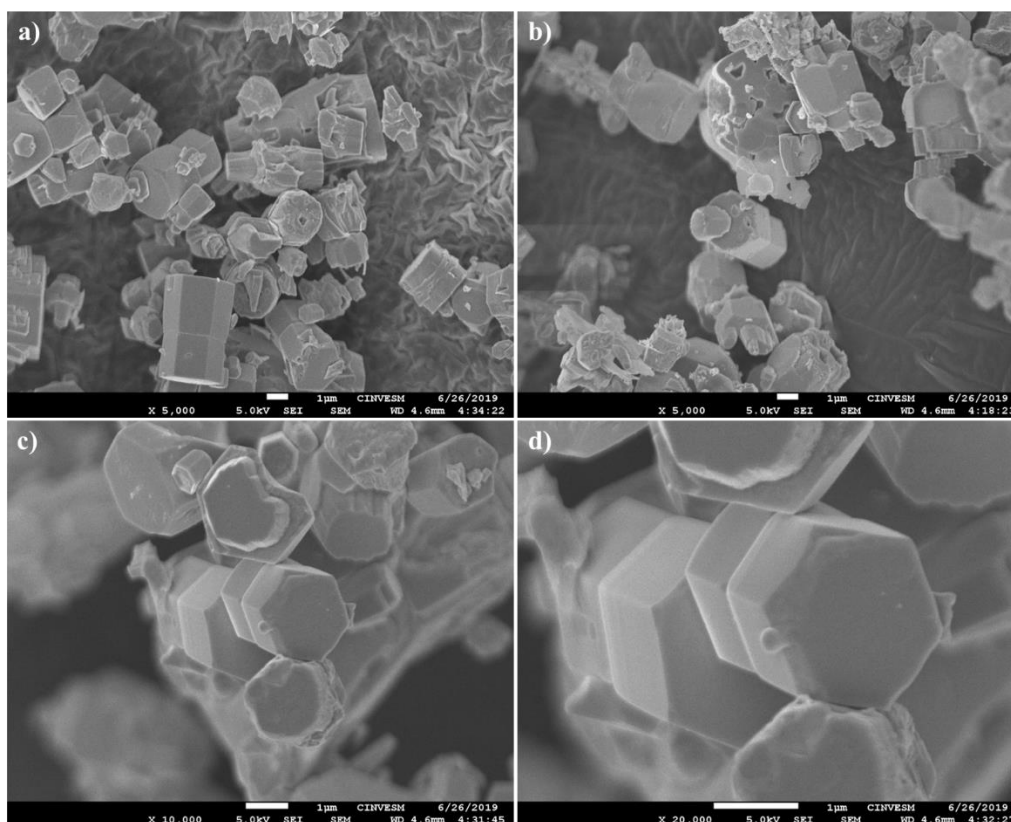
Las micrografías correspondientes al CdS después del tratamiento con plasma se presenta en la **Fig. 4.5**. Las micrografías se presentan con un aumento de 250X, 400X, 500X y 50000X. Después del tratamiento de plasma, se pudo observar que las partículas conservan una superficie rugosa pero más erosionada respecto al CdS. El tamaño de partícula es aproximado a 2  $\mu\text{m}$ .



**Fig. 4.5.** Fotomicrografías de MEB de CdS-N a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X y d) 50000X.

#### 4.1.4. ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

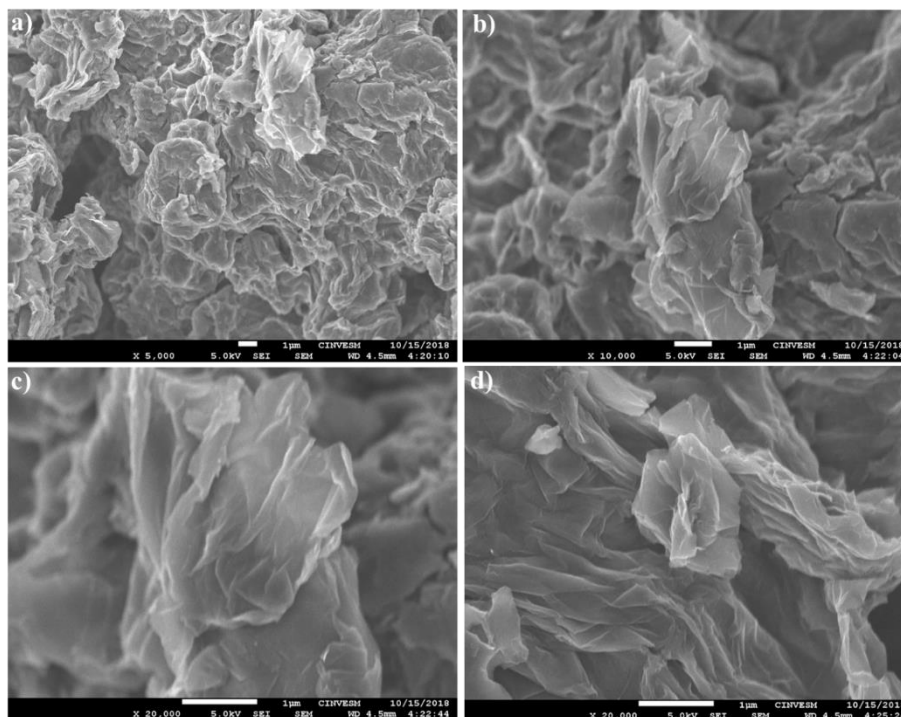
En la **Fig. 4.6** se presentan las micrográficas de las partículas de ZnO tratadas con el sistema de plasma. En la **Fig. 4.6** se presentan dichas imágenes obtenidas con una amplificación de 5000X, 1000X y 20000X en la cual se puede observar partículas con morfología hexagonal bien definida; algunas partículas con fracturas y erosiones. No se observan cambios significativos respecto a las imágenes obtenidas del compuesto de ZnO sin tratamiento de plasma. Por lo que se considera que el plasma de nitrógeno no llega a deformar las estructuras de forma macrosópica.



**Fig. 4.6.** Fotomicrografías de MEB del ZnO-N a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X y d) 50000X.

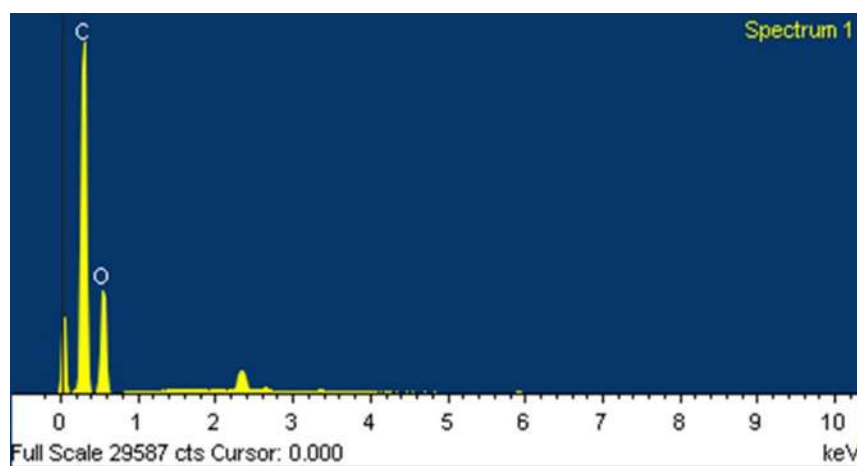
#### 4.1.5. ÓXIDO DE GRAFENO

En la **Fig. 4.7** se muestran las imágenes de MEB del OG. Las ampliaciones se muestran a 5000X, 10000X y 20000X. En las imágenes se pueden observar que el material posee una morfología laminar 2D; las cuales se encuentran apiladas mostrando regiones dobladas, irregularidades o depresiones en forma de pliegues. Estas observaciones superficiales podrían explicarse por los carbonos  $Sp^3$  y la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno en los planos basales y varios defectos estructurales del OG [58]. Esta morfología permite el contacto y hace posible la interacción electrónica entre los semiconductores y el OG, además de mejorar la separación de la carga y la actividad fotocatalítica [18]. Las láminas poseen tamaños de  $4 \times 4 \mu\text{m}$  aproximadamente. Morfologías similares han sido reportadas por Georgitsopoulou [59] y Mungse [58].



**Fig. 4.7.** Fotomicrografías de MEB del OG a) 5000X, b) 10000X, c) 20000X y d) 20000X.

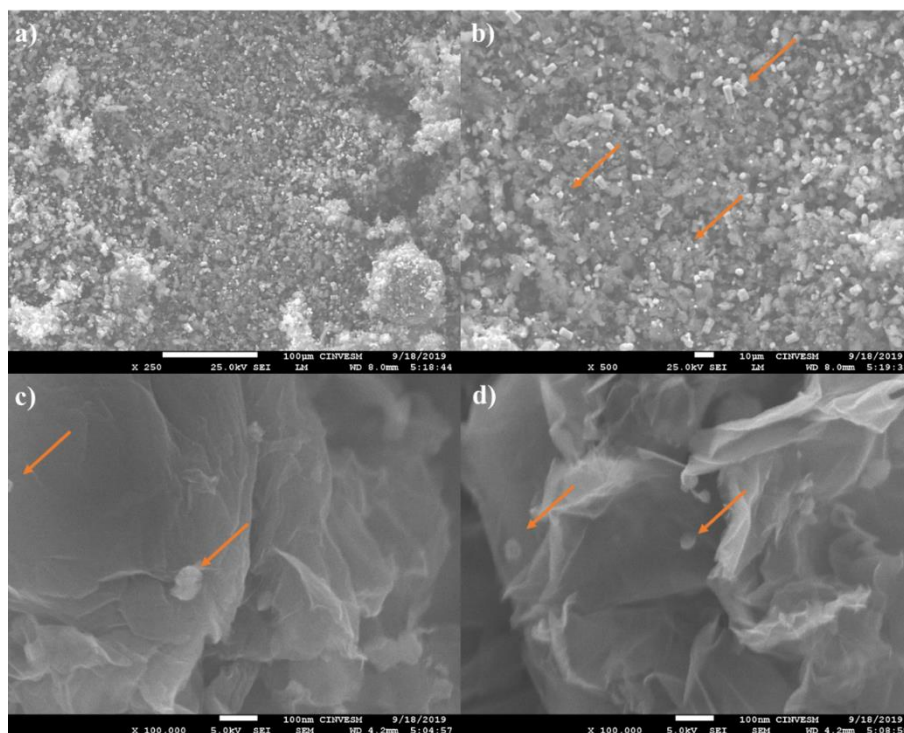
El espectro de EDS para el compuesto de OG se muestra en la **Fig. 4.8**. El OG presentó señales fuertes a 0.28 keV y 0.52 keV pertenecientes a la capa K del C [60] y la capa K del O [57], respectivamente.



**Fig. 4.8.** Análisis químico por EDS para el OG.

#### 4.1.6. ZnO-N/OG

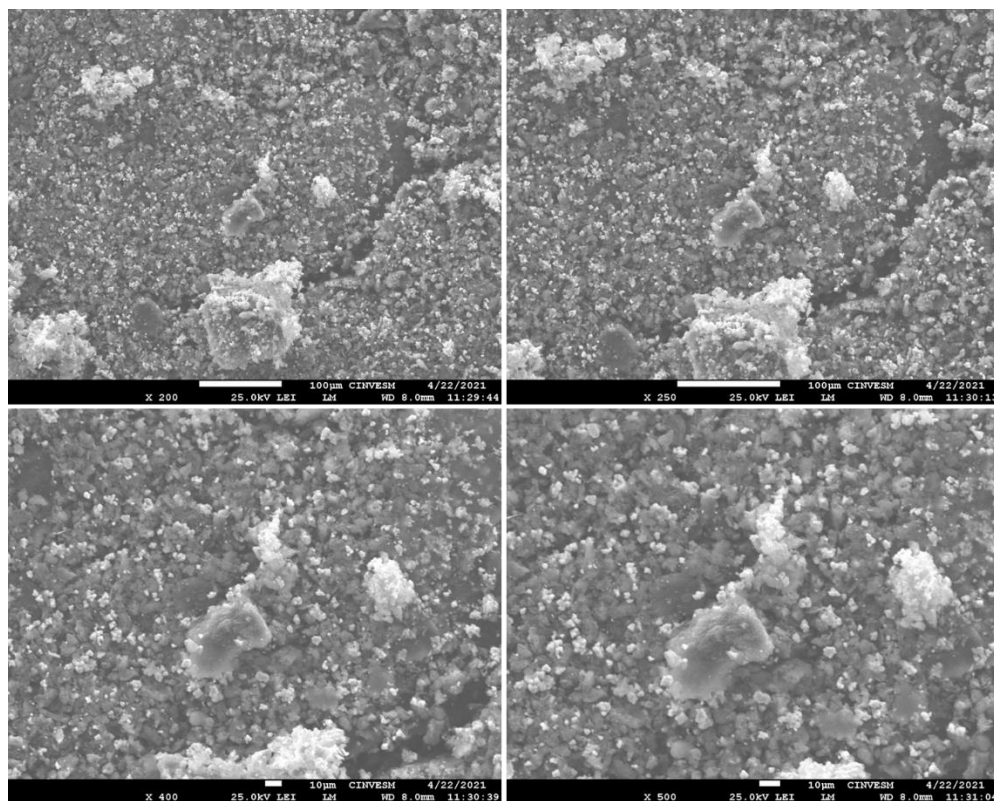
En la **Fig. 4.9** se pueden observar las microfotografías del compuesto de ZnO-N/OG. En la **Fig. 4.9a** y **4.9b** se presenta el compuesto a una magnificación de 250X y 500X respectivamente, ambas imágenes fueron obtenidas a una energía de 25 keV. A esta energía se ofrece una imagen de superficie de menor resolución. La ventaja de la técnica consiste en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. En las imágenes se pueden distinguir dos materiales distintos, ZnO-N y OG. Las fotomicrografías en las **Fig. 4.9c** y **4.9d** fueron obtenidas a una magnificación de 100000X a 5 keV obteniendo una imagen de la topografía de la muestra a blanco y negro con una mayor resolución. En las fotomicrografías se pueden observar una morfología diferente a la del OG (ver **Fig. 4.7**), decoradas con las partículas de ZnO-N. El análisis confirma que el método de sonicación resultó ser un método efectivo para la distribución del material sobre la superficie del OG.



**Fig. 4.9.** Fotomicrografías de MEB del sistema ZnO-N/OG, **a)** 250X, **b)** 500X, **c)** 100000X y **d)** 100000X.

#### 4.1.7. CdS-N/OG

En la **Fig. 4.10.** se presentan las micrografías del compuesto de CdS-N/OG a un aumento de 200X, 250X, 400X y 500X del compuesto CdS-N/OG. En la micrografía se puede confirmar la dispersión homogénea de las partículas de CdS-N sobre las capas OG. Los resultados mostraron la formación del compuesto CdS-N/OG.



**Fig. 4.10.** Fotomicrografías de MEB del sistema ZnO-N/OG, a) 200X, b) 250X, c) 400X y d) 500X.

## 4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Se llevaron a cabo estudios de DRX para determinar la fase cristalina de los materiales sintetizados. Los análisis de DRX fueron usados para medir el tamaño de los cristales; se calcularon por el método de ensanchamiento de línea de rayos X utilizando la **Ecuación de Scherrer (2)** [22]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

en donde:

**D** es el tamaño de los cristales,

$\lambda = 0.15406 \text{ nm}$  es la longitud de onda de la radiación Cu  $K_{\alpha}$

**K** es la constante morfológica (0.9),

$\beta$  es la anchura total a la mitad del pico máximo (FWHM) en radianes

$\theta$  es el ángulo de difracción con mayor intensidad.

En la estructura hexagonal, el espaciamiento plano **d** está relacionado con las constantes de red **a**, **c** y los **índices de Miller** por la siguiente relación (**Ecuación 3**):

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

El parámetro **a** para el plano (1 0 0) es calculado a partir de la **Ecuación 4**:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta} \quad (4)$$

El parámetro **c** se calcula a partir del plano (0 0 2) y la **Ecuación 5**:

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (5)$$

El volumen de la celda unitaria se calcula mediante la **Ecuación 6**:

$$V = \left( \frac{\sqrt{3}}{2} \right) a^2 c \quad (6)$$

### 4.2.1. ÓXIDO DE GRAFENO

En la **Fig. 4.11.** se muestra el patrón de difracción del OG y el grafito. El grafito exhibe un pico intenso en  $2\theta = 26.46^\circ$  correspondiente al plano (002), denotando la fase cristalina del grafito hexagonal [20]. En el patrón DRX del OG se puede observar que el pico cristalino del grafito en  $2\theta = 26^\circ$  decrece, debido a la relación C/O en la muestra del OG, lo cual provoca una distorsión de la red propiciado por la fuerte oxidación del grafito logrado por el método de Hummers modificado. La oxidación lograda da surgimiento a un nuevo pico en  $2\theta=12^\circ$  correspondiente al plano (002) y otro en un valor de  $2\theta =43^\circ$  referente a la reflexión del OG correspondiente al plano (100) [15], [18]. Estos picos de difracción indican fuertemente que las funcionalidades de oxígeno se han unido a ambos lados de la red hexagonal durante la oxidación del grafito y la formación del OG tiene lugar como se muestra en los espectros.

A partir del ángulo de difracción de la señal correspondiente a los planos (002) puede obtenerse el parámetro  $d$  relacionado con la distancia interplanar de las muestras. La **Ecuación (7)** nos relaciona esa distancia  $d$  con la longitud de onda de la fuente de Rayos X (tubo de cobre 0.154 nm) y el ángulo  $\theta$  de difracción:

$$d = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (7)$$

La separación calculada entre las capas OG debido a la introducción de grupos funcionales oxigenados es de  $\sim 0.77$  nm, el cual es mayor que el que corresponde a las láminas de grafito ( $\sim 0.37$  nm).

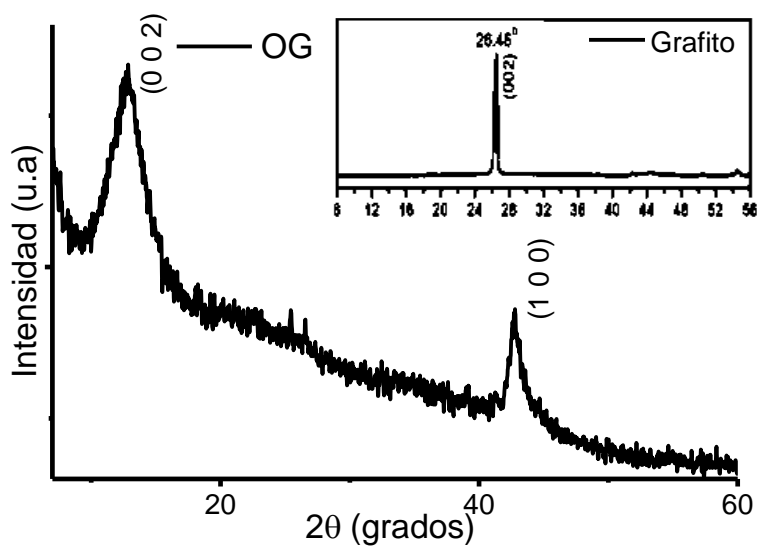
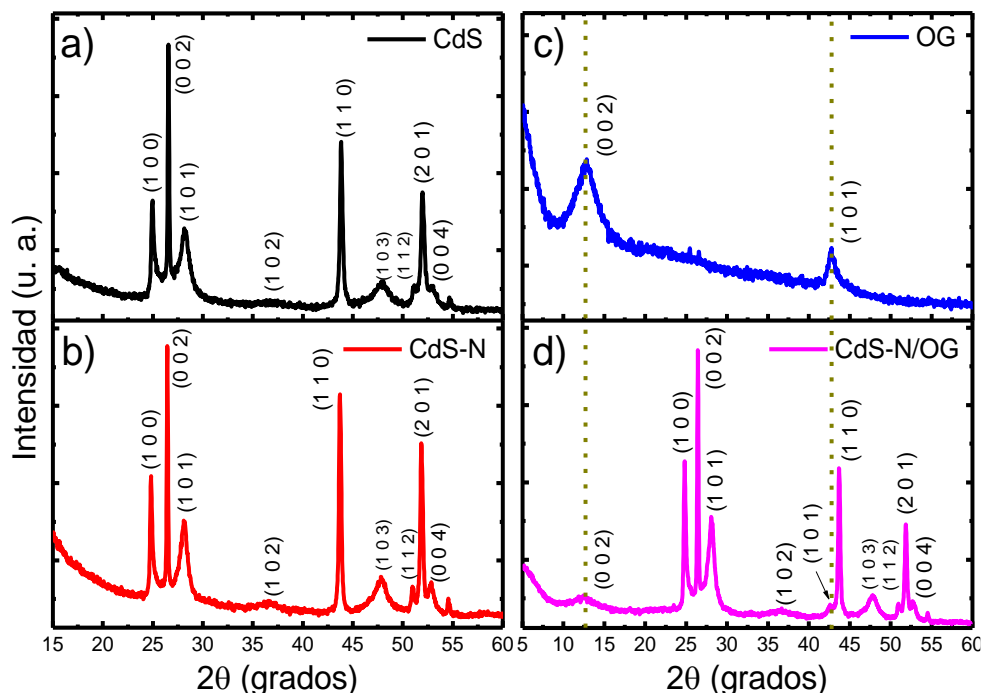


Fig. 4.11. Difractograma de rayos X para el OG y difractograma del grafito.

#### 4.2.2. SULFURO DE CADMIO, CdS-N y CdS-N/OG

En la **Fig. 4.12a** se observan los patrones de difracción del compuesto sintetizado de CdS. Los picos se compararon con la tarjeta de datos estándar JCPDS 77-2306 para la fase hexagonal [39]. El pico de reflexión más intenso se observó en  $2\theta = 26.62^\circ$  correspondiente al plano (0 0 2). Los otros picos se indexaron a  $24.9^\circ$ ,  $28.1^\circ$ ,  $36.7^\circ$ ,  $43.8^\circ$ ,  $47.8^\circ$ ,  $51.0^\circ$ ,  $51.9^\circ$ ,  $53.0^\circ$  y los planos se marcaron como (1 0 0), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2), (2 0 1) y (0 0 4), respectivamente.



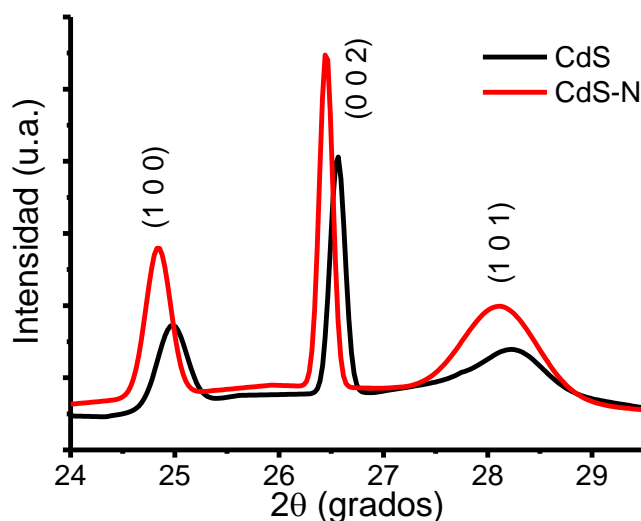
**Fig. 4.12.** Difractograma de rayos X **a)** compuesto de CdS, **b)** Compuesto de CdS-N, **c)** compuesto de OG y **d)** compuesto de CdS-N/OG.

La **Fig. 4.12b.** muestra el patrón de difracción del CdS-N. Se puede observar que se conserva la fase hexagonal después del tratamiento con plasma, sin embargo, el patrón de difracción mostró líneas más intensas, probablemente debido a la exposición a un aumento de la temperatura durante la nitruración, lo que significó un aumento en el tamaño de cristalito. Además, se pudo observar que el espectro CdS-N presentó pequeños desplazamientos en sus líneas de difracción de  $0.15^\circ$  hacia la izquierda, lo que sugiere una expansión del volumen de celda debido probablemente a la impurificación (**Fig. 4.13**). Los datos de los patrones de difracción se usaron para calcular el tamaño promedio de cristalito ( $D$ ) mediante la ecuación de Scherrer (**Ecuación 2**). Al realizar el cálculo promedio de cristal, se obtuvieron valores de 53 nm y 57 nm para el CdS y CdS-N, respectivamente. Los parámetros de red  $a$  y  $c$  para la estructura hexagonal del CdS y CdS-N se calcularon a partir de las **Ecuaciones 4** y **5** respectivamente. El volumen de la celda unitaria se calculó usando la **Ecuación 6**. Los valores de los parámetros  $a$ ,  $c$  y el volumen de celda se muestran en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1.** Parámetros  $a$ ,  $c$  y volumen de celda para el CdS y CdS-N.

	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
<b>CdS</b>	4.1124	6.7049	98.2039
<b>CdS-N</b>	4.1373	6.7368	99.8712

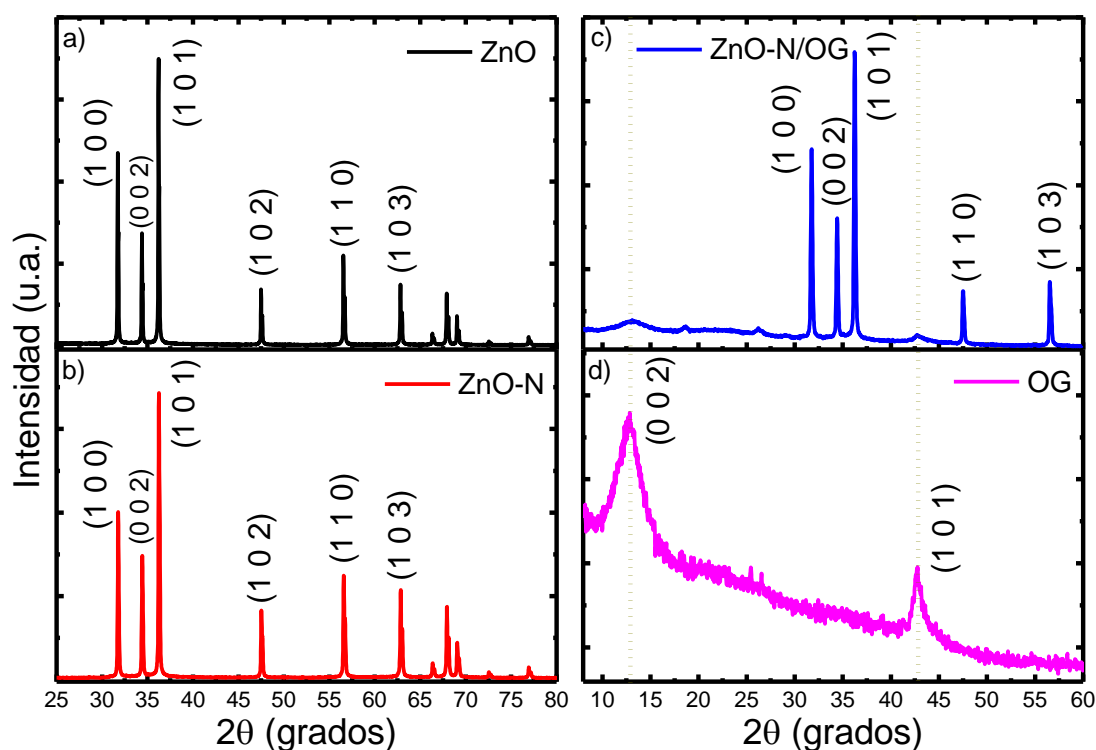
Con propósitos de comparación; en la **Fig. 4.12c** se muestra el patrón de difracción del OG. En la **Fig. 4.12d** se presenta el patrón de difracción del compuesto soportado CdS-N/OG. El patrón de XRD muestra los picos característicos de la estructura hexagonal wurtzita correspondiente al CdS-N. Asimismo, en el difractograma se puede apreciar los picos de difracción alrededor de  $2\theta=12^\circ$  y  $2\theta=43^\circ$  pertenecientes a las hojas de OG. Se puede apreciar que la reflexión del OG disminuyen notablemente, lo que puede indicar que la estructura de capas regular del OG se destruyó parcialmente y se formaron láminas de OG exfoliadas debido al tratamiento de sonicación [61]. Además, se pueden observar el surgimiento de un pico en  $2\theta = 18^\circ$  que apunta una reducción parcial del OG [15].

**Fig. 4.13.** Reflexiones (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) pertenecientes al CdS y CdS-N.

#### 4.2.3. ÓXIDO DE ZINC, ZnO-N Y ZnO-N/OG

Los patrones de difracción de rayos X del compuesto de ZnO sintetizado a través del método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas se muestran en la **Fig.**

**4.14a.** Se exponen los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) correspondientes a los picos  $2\theta$  en  $31.61^\circ$ ,  $34.27^\circ$ ,  $36.10^\circ$ ,  $47.40^\circ$ ,  $56.46^\circ$ , y  $62.74^\circ$ , respectivamente. Con esto se corrobora que todas las líneas de difracción concuerdan con la fase de wurtzita hexagonal del ZnO, de acuerdo a los datos cristalográficos con el patrón de referencia JCPDS 36-1451 [22], lo que demuestra que el polvo blanco sintetizado se encuentra solamente en su fase más estable. Por otra parte, en la **Fig. 4.14b** se presenta el patrón de difracción del ZnO-N. Se puede observar que el patrón de difracción no presentó cambios significativos en la estructura cristalina hexagonal del ZnO, sin embargo, después de considerar las reflexiones (1 0 1), (1 0 2) y (1 1 0) se aprecian pequeños desplazamientos hacia valores más altos en  $2\theta$  ( $0.07^\circ$ ) y picos más anchos en comparación con el ZnO (**Fig. 4.15**).



**Fig. 4.14.** Difractograma de rayos X **a)** compuesto de ZnO, **b)** compuesto de ZnO-N, **c)** compuesto de ZnO-N/OG y **d)** compuesto de OG.

La evidencia de impurificación con nitrógeno también ha sido reportada por otros autores y refuerza nuestras observaciones. La impurificación con nitrógeno por sustitución también se puede seguir a través de la técnica de difracción de rayos X observando el desplazamiento que tiene lugar en el eje  $2\theta$  [62]–[64]. Como se mencionó, las reflexiones se

mueven hacia valores más altos como evidencia de impurificación de nitrógeno. Si se analiza que el radio iónico del nitrógeno se espera que sea ligeramente mayor que el del oxígeno, entonces el volumen de la celda debería aumentar. Sin embargo, hay estudios que demuestran que la nitrogenación tiende a aumentar el número de vacancias provocando el efecto contrario [65]. Al realizar el cálculo promedio de cristal mediante la **Ecuación 2**, se obtuvieron valores de 59 nm y 48 nm para el ZnO y ZnO-N, respectivamente. Los parámetros de red **a** y **c** para la estructura hexagonal del ZnO y ZnO-N se calcularon a partir de las **Ecuaciones 4** y **5**, respectivamente. El volumen de la celda unitaria se calculó usando la **Ecuación 6**. Los valores de los parámetros **a**, **c** y el volumen de celda se muestran en la **Tabla 4.2**.

**Tabla 4.2.** Parámetros **a**, **c** y volumen de celda para el ZnO y ZnO-N.

	<b>a</b> (Å)	<b>c</b> (Å)	<b>V</b> (Å <sup>3</sup> )
<b>ZnO</b>	3.2559	5.2132	47.8634
<b>ZnO-N</b>	3.2488	5.2045	47.5761

La **Fig. 4.14c** muestra los patrones de DRX del compuesto soportado ZnO-N/OG. En la **Fig. 4.14c** se pueden observar los picos de difracción en  $2\theta = 31.61^\circ$ ,  $34.27^\circ$ ,  $36.10^\circ$ ,  $47.40^\circ$  y  $56.46^\circ$  correspondientes a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2) y (1 1 0), respectivamente, confirmando la presencia de partículas de ZnO-N consistentes con la fase wurtzita hexagonal. Asimismo, en el difractograma se puede apreciar los picos de difracción alrededor de  $2\theta = 12^\circ$  y  $2\theta = 43^\circ$  pertenecientes a las hojas OG como se puede observar en la **Fig. 4.14d**. Además, en la **Fig. 4.14d** se puede apreciar que las reflexiones características del OG disminuyen notablemente, lo que puede indicar que la estructura de capas regular del OG se han destruido en parte formando láminas de OG exfoliadas [61]. Además, se pueden observar el surgimiento de dos picos en  $2\theta = 18^\circ$  que sugieren la presencia de capas de grafeno sugiriendo una reducción parcial del OG [15].

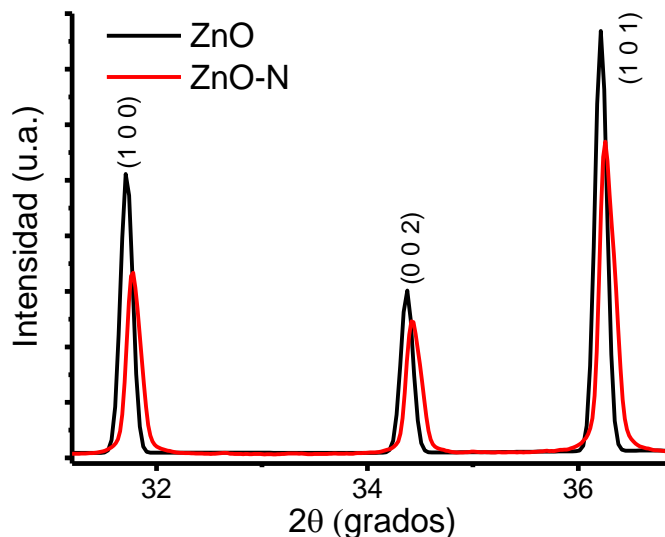
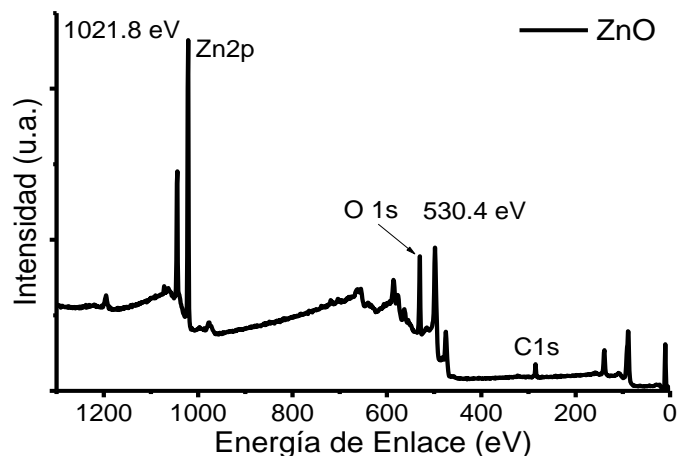


Fig. 4.15. Reflexiones (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1) pertenecientes al ZnO y ZnO-N.

### 4.3. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X

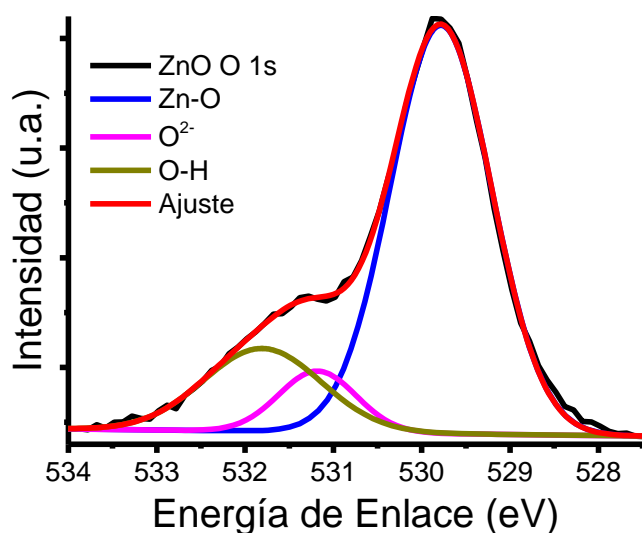
#### 4.3.1. ÓXIDO DE ZINC

Se realizaron estudios de XPS para confirmar la presencia de los elementos principales en la superficie del compuesto de ZnO. Los elementos que expusieron señales en sus diferentes niveles electrónicos fueron el Zn y O. Al analizar el espectro de XPS del ZnO se hace relevancia en la posición de los picos en los niveles 2p del Zn y en el estado O 1s del O. Los valores de energía de enlace para el nivel 2p se posicionó en 1021.08 eV, valor que indica la presencia de cationes  $Zn^{2+}$  enlazados a aniones de  $O^{2-}$ . Asimismo, una posición de energía de enlace en 530.08 eV en el nivel del O 1s confirmó la presencia de iones  $O^{2-}$  enlazados a cationes de  $Zn^{2+}$  [66]. El análisis general de XPS del ZnO se presenta en la Fig. 4.16.



**Fig. 4.16.** Análisis general de XPS del ZnO.

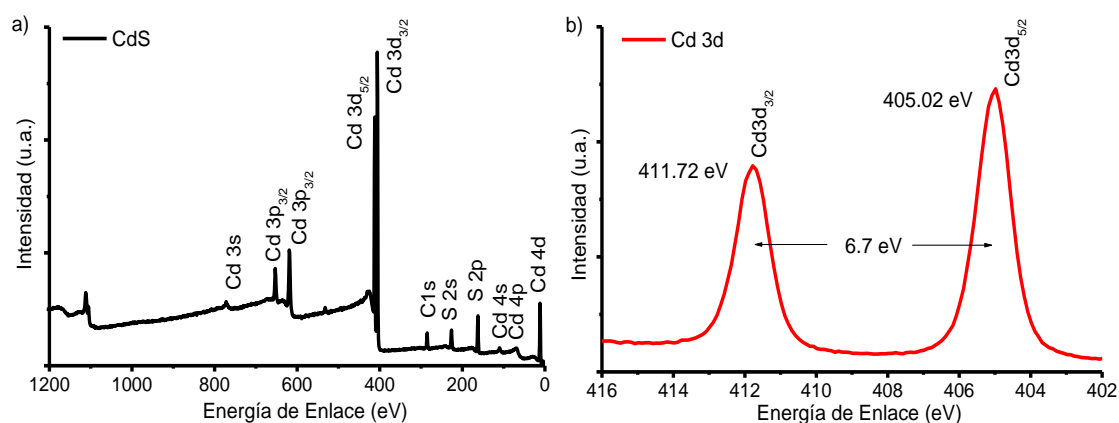
En la **Fig. 4.17** se muestra la ventana de alta resolución del nivel O 1s. Después del procedimiento de deconvolución se pudieron observar tres contribuciones. La contribución de mayor área (529.8 eV) se atribuye a la existencia de enlaces Zn-O. La contribución con mayor energía de enlace (532.2 eV) se asocia a la existencia de enlaces O-H y la contribución de menor área y centrada en 531.3 eV esta relaciona con vacancias de oxígeno ( $O^{2-}$ ) en la red cristalina del ZnO. La presencia de este tipo de especies y defectos puede mejorar la eficiencia fotocatalítica. Se sabe que algunas especies como el grupo hidroxilo en la superficie de ZnO reacciona con los  $h^+$  fotogenerados para formar radicales  $OH^{\bullet}$  y las vacancias de oxígeno pueden reducir la recombinación del par  $e^-$  [25].



**Fig. 4.17.** Ventana de energía de alta resolución de la señal O 1s del ZnO.

### 4.3.2 SULFURO DE CADMIO

El análisis de XPS en la muestra de CdS se presenta en la **Fig. 4.18a**. En el análisis se observó los niveles correspondientes a los estados electrónicos del Cd 3d, S 2p, C 1s, además de una pequeña señal de O 1s que se podría atribuir a la formación de algún óxido de cadmio o de azufre. Para descartar la formación de este tipo de compuesto se procedió a realizar ventanas de alta resolución en los estados 3d del Cd y 2p del S. La energía de enlace para el estado 3d del Cd se localizaron en 405.02 eV y 411.72 eV correspondientes a los estados  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ , respectivamente (**Fig. 4.18b**). Se pueden observar picos simétricos y bien definidos que no dan indicios de formación de algún óxido. Además, un valor de 405.02 eV en el nivel  $3d_{5/2}$  cerciora la presencia de  $Cd^{2+}$  solamente; asimismo una diferencia de energía de 6.7 eV entre los niveles  $3d_{5/2}$  y el  $3d_{3/2}$  garantiza la presencia de  $Cd^{2+}$  sin presencia de algún tipo de óxido [38], [39].



**Fig. 4.18.** Análisis general de XPS, a) CdS y b) ventana de energía de alta resolución de la señal Cd 3d.

Para confirmar la presencia de S en su estado  $S^{2-}$  se realizó una ventana de alta resolución en el estado 2p (**Fig. 4.19**). El pico presentó un valor de energía de enlace en 161.58 eV y se puede observar que no presenta una simetría precisa; se observa la presencia de un hombro bien definido, que asume la presencia de una señal secundaria. Se realizó un procedimiento de deconvolución que mostró dos contribuciones espectrales centradas en 162.58 eV y 161.38 eV, atribuidas a los estados  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ , respectivamente, confirmando la presencia de iones  $S^{2-}$  [38], [39]. Se puede descartar la presencia de óxidos de azufre (167-

169 eV) o picos notorios de azufre elemental (164 eV) [39]. El análisis confirma la presencia de iones  $S^{2-}$  y descarta la formación de óxidos en el compuesto de CdS. Por lo tanto, la presencia de O se puede atribuir a humedad en el compuesto [67].

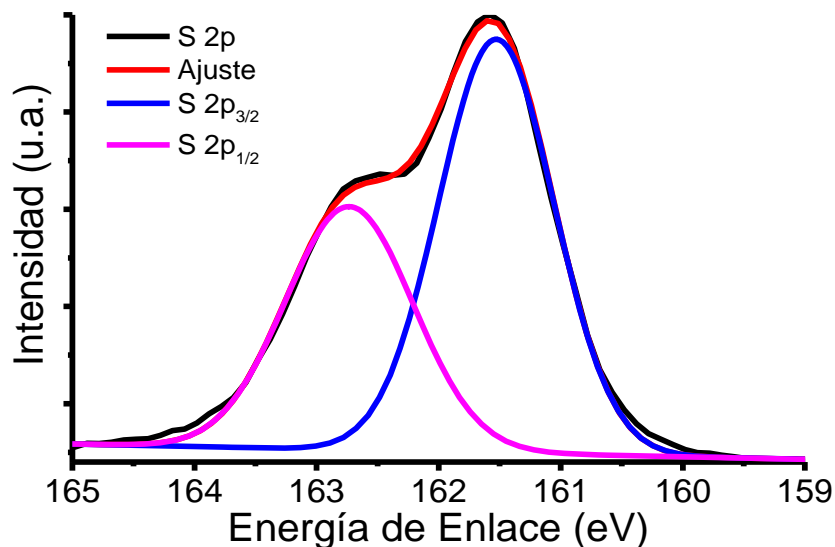


Fig. 4.19. Ventana de energía de la señal S 2p del CdS.

### 4.3.3. ÓXIDO DE GRAFENO

En la Fig. 4.20 se presenta el análisis general de XPS del OG. Los niveles electrónicos detectados corresponden a los elementos del C, O y una pequeña señal de S asociado a residuos de la síntesis. El nivel 1s correspondiente al C y al O se detectó en 285 eV y 533 eV, respectivamente. El nivel 2p asociado al S arrojó dos picos centrados en 168.4 eV y 164 eV. La señal de mayor nivel energético se atribuye a óxidos de azufre y la señal centrada en 164 eV corresponde a S elemental [39].

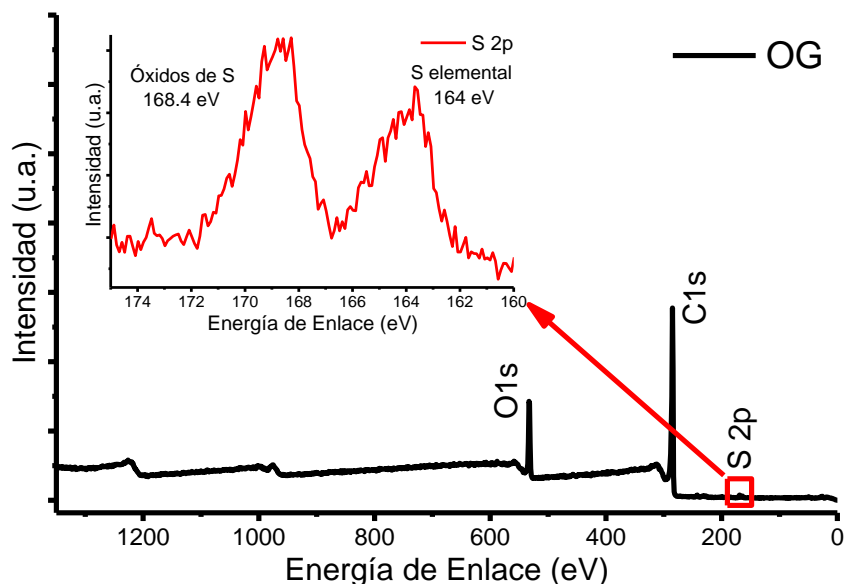


Fig. 4.20. Análisis de XPS del OG y ventana de energía del S 2p.

La cuantificación de los elementos presentes en el compuesto de OG se muestra en la **Tabla 4.3**.

**Tabla 4.3.** Valores de porcentaje atómico de análisis XPS para OG.

Compuesto	Elemento (at, %)			
	S	N	C	O
OG	1.26	-	83.34	15.4

Se realizó una ventana de alta resolución al nivel 1s del C con la finalidad de investigar el grado de oxidación y el tipo de especies ancladas en la superficie de la red hexagonal de átomos de carbono. Después del ajuste matemático se mostraron cinco contribuciones (**Fig. 4.21**), indicando un grado de oxidación considerable. Las contribuciones se atribuyen a los átomos de carbono en varios grupos funcionales: C = C ( $sp^2$ , 284.8 eV), C-OH (grupos hidroxilo, 285.86 eV), O-C-O (grupos epoxi, 286.8 eV), C = O (grupos carbonilo, 287.5 eV) y COOH (grupos carboxilo, 289.2 eV) en un porcentaje de 66.66%, 14.81%, 8.73%, 5.25% y 4.53% respectivamente. Los valores expuestos de energía de enlace después de la deconvolución están dentro del rango típico de estos grupos [66], [68].

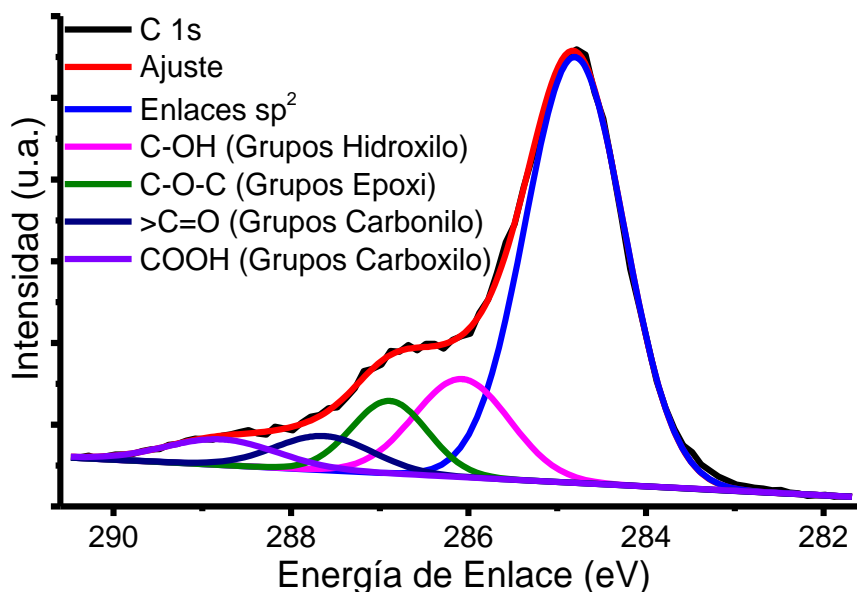


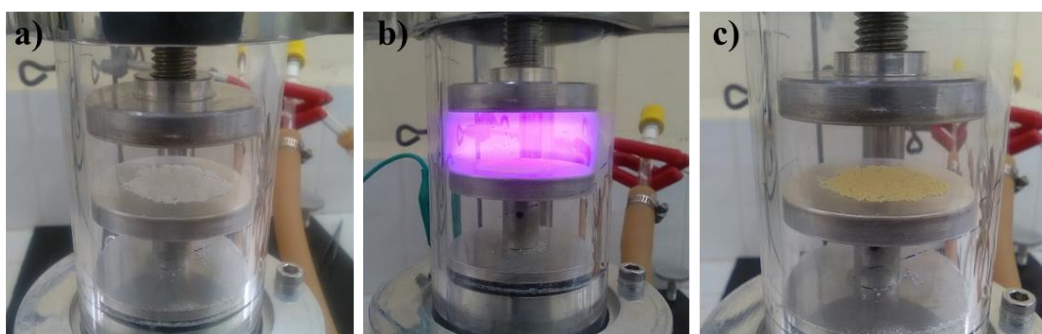
Fig. 4.21. Ventanas de energía de la señal del C1s del OG.

Algunos modelos utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) aplicados al OG y apoyados en evidencia experimental mencionan la importancia de los grupos funcionales en los procesos fotocatalíticos. Los resultados revelan que los grupos funcionales que pueden activar el comportamiento fotocatalítico son principalmente los grupos:  $-OH$ , epoxi y sus mezclas [69]. Además, se menciona que la combinación moderada de grupos hidroxilo y epoxi inducen la formación de estados alrededor del nivel de Fermi, dando un modelo de carácter metálico al OG. En consecuencia, el orbital molecular ocupado más alto de los átomos de carbono y el orbital molecular desocupado más bajo en los átomos de oxígeno es una característica clave para facilitar la separación de electrones del par  $e^-h^+$  fotogenerado. Este comportamiento, como se mencionó, se rige fundamentalmente por la presencia y una cierta cantidad de grupos funcionales específicos.

#### 4.3.4. ÓXIDO DE ZINC IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

La primera observación visual del ZnO después del tratamiento de plasma es un cambio en el color del polvo. El ZnO presentó un cambio de color de blanco a amarillo claro durante la etapa de tratamiento con plasma (Ver Fig. 4.22). El cambio de tonalidad puede

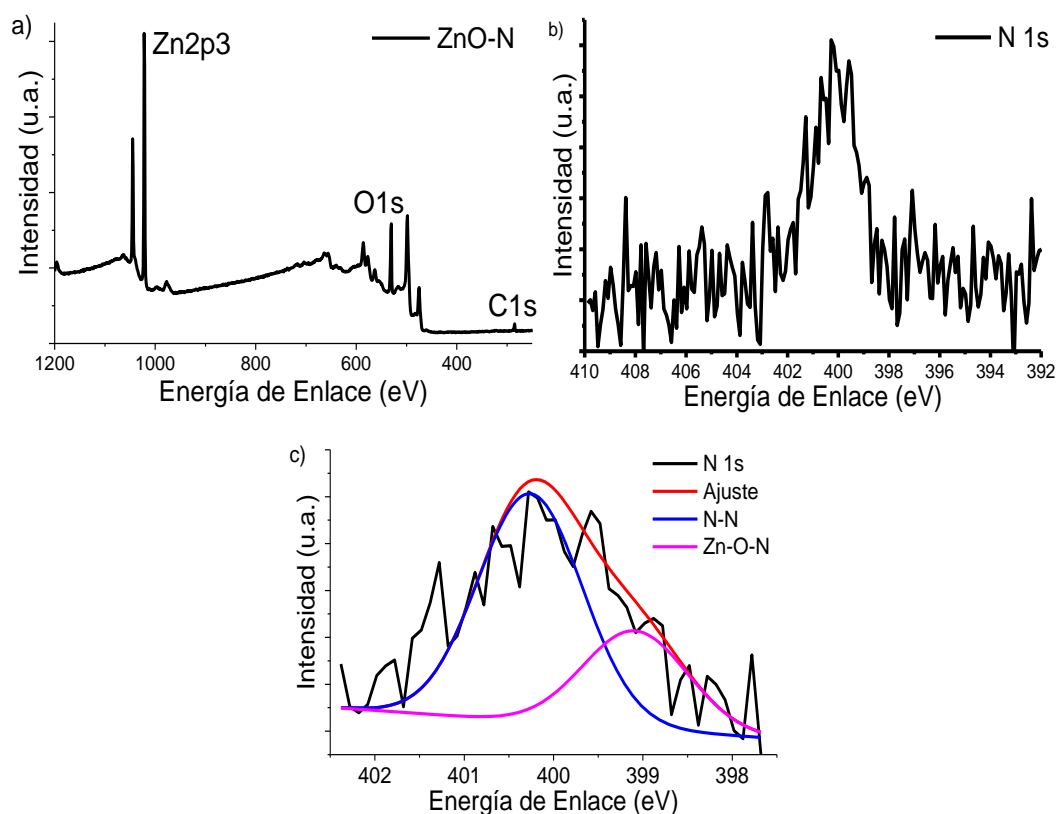
derivarse a la impurificación con N, sin embargo, en los primeros análisis de XPS no se detectó la presencia de este elemento. Estudios previos confirman que estos cambios de color se originan por las vacancias de oxígeno generadas por el gas de plasma en el  $\text{TiO}_2$  [70]. Así mismo, hay estudios que demuestran que la nitrogenación en el ZnO tiende a aumentar el número de vacancias. Por lo anterior, se podrían inferir que las muestras en las que no se detecta la presencia de nitrógeno, pero se observa un cambio en el color de la muestra puede derivarse a las vacancias de oxígeno generadas y al bajo porcentaje atómico de N incorporado que está por debajo del límite de detección de la técnica de XPS.



**Fig. 4.22.** Tratamiento de plasma para el polvo de ZnO, a) muestra de ZnO antes del tratamiento de plasma, b) generación del plasma y c) muestra de ZnO después del tratamiento de plasma.

Se realizó un análisis de XPS para determinar las principales especies químicas en los polvos de ZnO impurificados mediante el análisis del plasma de nitrógeno. En la **Fig. 4.23a** se muestran el espectro general de XPS del ZnO-N. Al igual que en el análisis de XPS del ZnO, se detectaron las señales correspondientes al Zn 2p y al O 1s, niveles centrados en 1021.08 eV y 530.08 eV, respectivamente. No se detectó la presencia de señal de nitrógeno. Por consiguiente, se realizó un análisis de alta resolución, con la finalidad de verificar la impurificación con nitrógeno. Se enfatiza que la técnica de XPS es una técnica estándar que se ha utilizado con frecuencia para demostrar la presencia de nitrógeno en compuestos impurificados con nitrógeno, incluyendo  $\text{TiO}_2$  [71], ZnO [72] y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  [6]. En la **Fig. 4.23b**, se presenta la región de contenido de nitrógeno, la cual se extiende desde 397 eV hasta 403 eV, y centrado en un valor de 400.5 eV, demostrando la existencia de nitrógeno en la muestra ZnO-N. La composición química (at, %) presente en los compuestos ZnO y ZnO-N se presenta en la **Tabla 4.4**, donde se observa el aumento de la concentración de nitrógeno de 0% a 0.45%, después del tratamiento con plasma. Se realizó un ajuste matemático en la

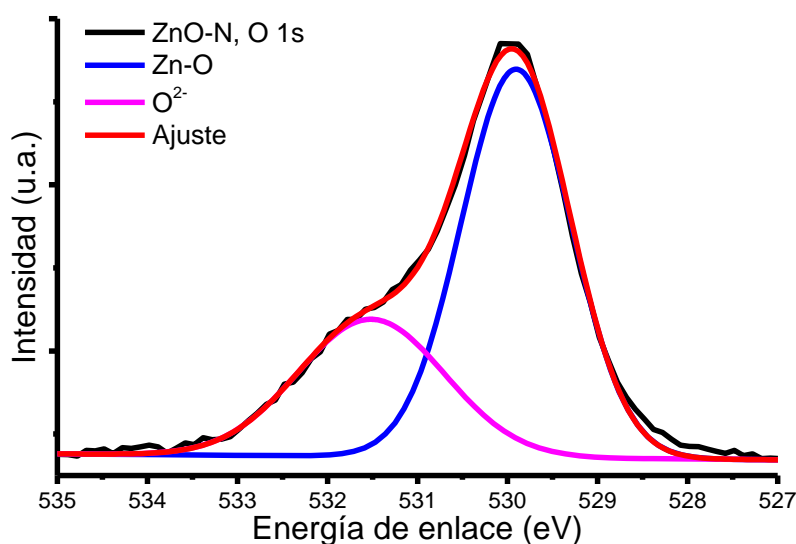
ventana de alta resolución para determinar la naturaleza de los enlaces químicos presentes (**Fig. 4.23c**). Se determinaron dos contribuciones espectrales. El pico de energía de enlace más alto en  $399.9 \pm 0.2$  eV es un valor típico de energía de N en aminas [71], aunque otros reportes lo asocian a enlaces N-C y N-N en la superficie del catalizador [14], [72]. Mientras que el segundo pico de menor energía de enlace centrado en aproximadamente  $399.2 \pm 0.2$  eV atribuido al N aniónico en el enlace O-Zn-N [14], [71]–[73], esto demuestra una sustitución genuina del nitrógeno en la red cristalina de ZnO.



**Fig. 4.23.** a) Espectro general de XPS de ZnO-N, b) espectro de alta resolución de la señal N 1s y c) procedimiento de deconvolución.

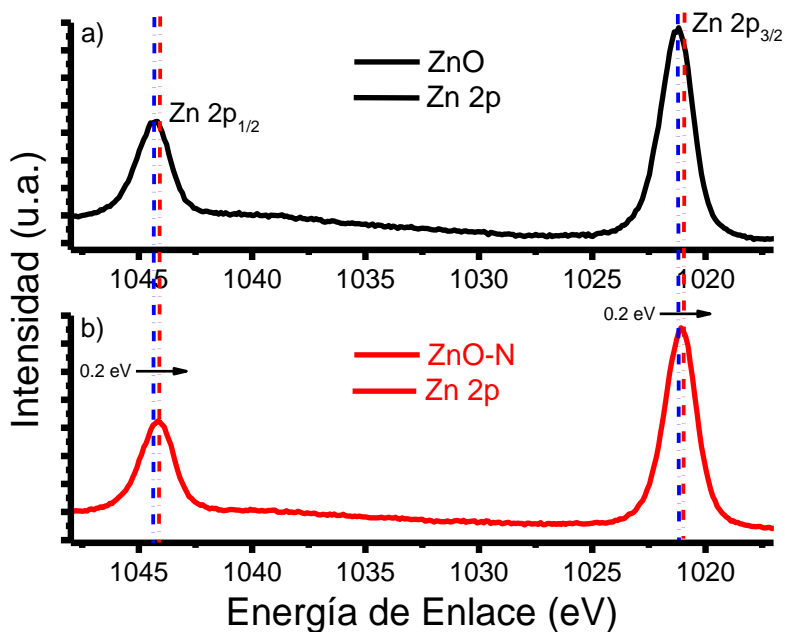
La ventana de alta resolución del nivel 1s para el oxígeno se muestra en la **Fig. 4.24**. Se puede observar que después del procedimiento de deconvolución se presentan dos contribuciones espectrales. La contribución más dominante en el valor de 529.8 eV es atribuido a los enlaces Zn-O y la de menor contribución, en 531.3 eV, se atribuye a las vacancias de oxígeno. En comparación con el estado O 1s del ZnO puro (**ver Fig. 4.17**), en la **Fig. 4.24** se puede verificar la desaparición de los enlaces O-H en la superficie de la

muestra ZnO-N debido probablemente a la baja presión y la alta temperatura generada en la cámara de vidrio durante el tratamiento de plasma. Asimismo, se puede observar un incremento en las vacancias de  $O^{2-}$  después de la impurificación. Estos resultados concuerdan con los resultados de DRX. Además, este incremento de vacancias de oxígeno podría generar la tonalidad amarillenta observada en la muestra después del tratamiento.



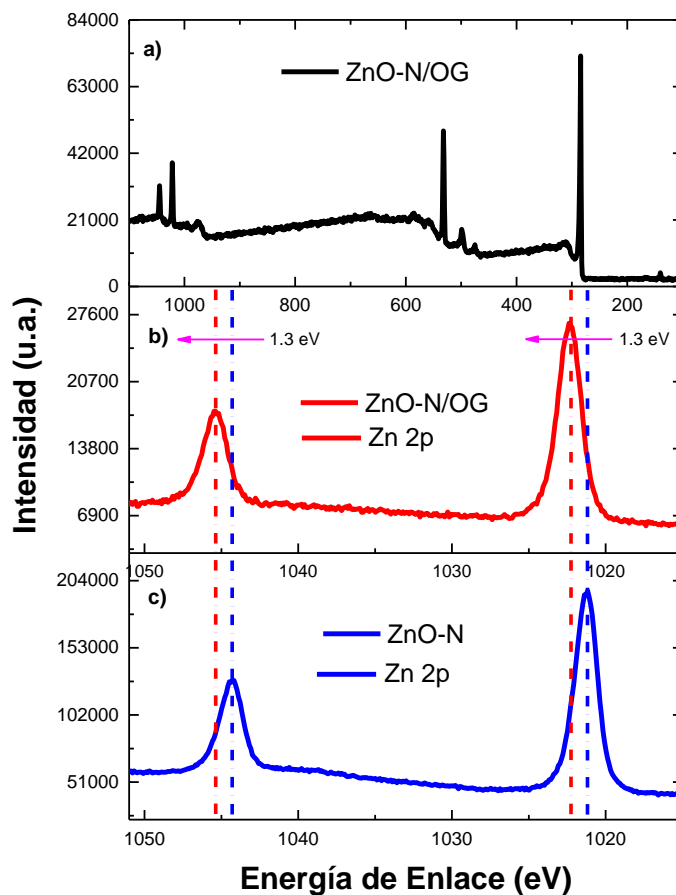
**Fig. 4.24.** Espectro de alta resolución de la señal O 1s.

En la **Fig. 4.25** se muestran los espectros de alta resolución en la región Zn 2p del ZnO y el ZnO-N. Los espectros revelan dos picos típicos de la unión energías de los electrones Zn  $2p_{1/2}$  y  $2p_{3/2}$ . En el ZnO puro, el pico  $2p_{3/2}$  aparece en 1021.28 eV y en el ZnO-N el pico  $2p_{3/2}$  aparece en 1021.08 eV. El tratamiento con plasma dio como resultado un cambio de las señales Zn 2p a energías más bajas (0.2 eV) como se observa en la **Fig. 4.25**, lo que indica que las energías de unión de los electrones de Zn 2p son menores en el ZnO-N que en el ZnO [73].



**Fig. 4.25.** Espectros de alta resolución de la señal Zn 2p para a) ZnO y b) ZnO-N.

El espectro XPS del compuesto ZnO-N/OG se presenta en la **Fig. 4.26a**. En la se muestran las principales señales de los elementos correspondientes a O 1s, Zn 2p y C 1s. La cuantificación de los elementos en el compuesto ZnO-N/OG expresados en porcentaje atómico se presenta en la **Tabla 4.4**. Los análisis generales no permitieron identificar la presencia de N en una primera instancia. Se realizaron barridos en alta resolución en las señales Zn 2p y O 1s, y se encontró que las señales son consistentes con la presencia de iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . En la **Fig. 4.26b** se presenta el espectro de alta resolución de la señal Zn 2p de la muestra ZnO-N/OG. Se pueden observar dos señales en 1045.38 eV y 1022.38 eV asignadas a Zn 2p<sub>1/2</sub> y 2p<sub>3/2</sub>, respectivamente. Esos picos se desplazan 1.3 eV con respecto a la señal Zn 2p del compuesto de ZnO-N (ver **Fig. 4.25b** y **Fig. 4.25c**), lo que confirma la interacción entre las partículas ZnO-N y las hojas de OG [74]. Asimismo, en la **Fig. 4.25b** se puede observar una disminución en la intensidad de los picos de Zn 2p para la muestra de ZnO-N/OG en comparación con la señal de Zn 2p del compuesto ZnO-N. Este efecto es causado por la proporción de OG utilizado en el compuesto ZnO-N/OG y posiblemente porque las hojas de OG podrían estar cubriendo las partículas de ZnO-N durante el análisis [75].



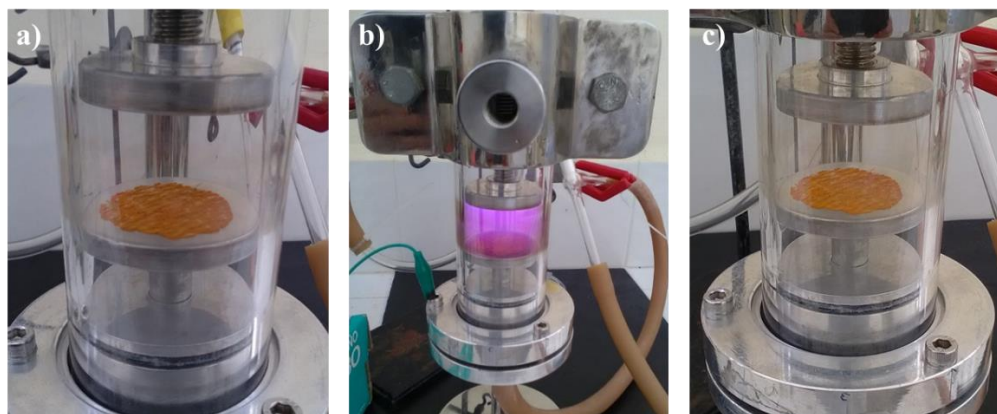
**Fig. 4.26.** a) Espectro XPS para el compuesto ZnO-N/OG, b) escaneo de alta resolución del pico Zn 2p del compuesto ZnO-N/OG, y c) escaneo de alta resolución del pico Zn 3p del compuesto ZnO-N.

**Tabla 4.4.** Valores de porcentaje atómico de análisis XPS para compuestos ZnO, ZnO-N, y ZnO-N/OG.

Compuesto	Elemento (at, %)			
	Zn	O	N	C
ZnO	51.27	48.73	-	-
ZnO-N	53.19	46.36	0.45	-
ZnO-N/OG	6.98	16.98	-	76.03

#### 4.3.5. SULFURO DE CADMIO IMPURIFICADO CON NITRÓGENO

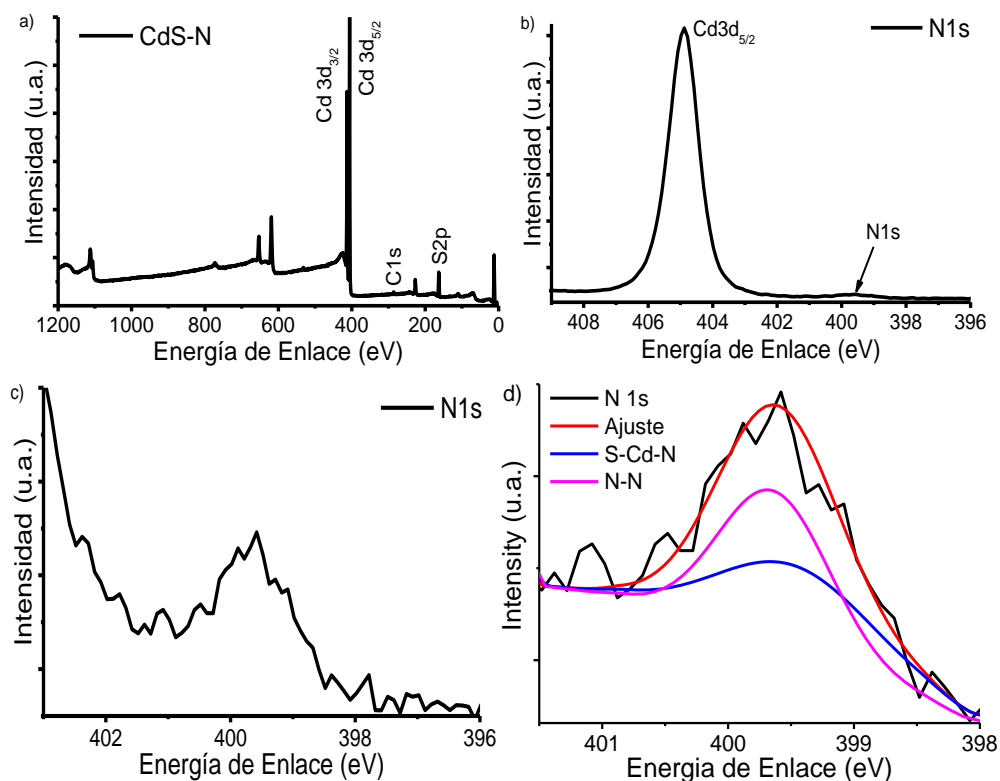
Después del tratamiento con plasma de nitrógeno, el CdS presentó pequeñas tonalidades más claras que su tonalidad original como se puede observar en la **Fig. 4.27**. Para detectar la presencia de nitrógeno se realizaron estudios de XPS después de cada tratamiento.



**Fig. 4.27.** Tratamiento de plasma para el polvo de CdS, a) muestra de CdS antes del tratamiento de plasma, b) generación del plasma y c) muestra de CdS después del tratamiento de plasma.

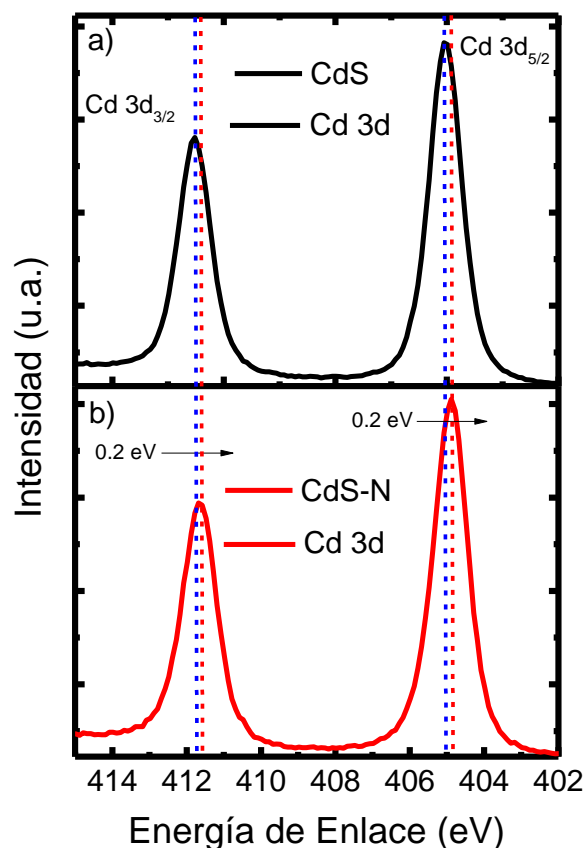
El análisis general de XPS de CdS-N se presentan en la **Fig. 4.28a**. Se observaron las señales correspondientes a los estados del Cd, S y C. Las energías para el nivel 3d del Cd se localizaron en 411.72 eV y 405.02 eV correspondientes a las señales 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub>, respectivamente. La presencia de azufre en su estado S<sup>2-</sup> fue confirmado por las energías de enlace en 162.58 eV y 161.38 eV que corresponden a los niveles S 2p<sub>3/2</sub> y S 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. La presencia de N 1s se demostró mediante un análisis de alta resolución. En la **Fig. 4.28b** y **4.28c**, se puede observar la presencia de la señal del Cd 3d<sub>5/2</sub> y la señal correspondiente al N 1s, respectivamente. Al realizar una amplificación de la señal, se puede observar un pico bien definido del nivel 1s que pertenece al N, demostrando la existencia de nitrógeno en la muestra CdS-N. Se realizó un ajuste matemático en la ventana de alta resolución del nivel N 1s para determinar la naturaleza de los enlaces presentes (**Fig. 4.28d**). Se determinaron dos contribuciones, el pico de energía de enlace más alto en 399.9 ± 0.2 eV lo asocian a enlaces N-N en la superficie del catalizador [14], [72] y el segundo pico de menor energía de enlace centrado en 399.2 ± 0.2 eV atribuido al N dentro de la estructura cristalina [71]–[73]. La composición química (at, %) presente en los compuestos CdS y CdS-N se

presenta en la **Tabla 4.5**, donde se observa el aumento de la concentración de nitrógeno, el cual cambia de 0% a 4.56%, después del tratamiento con plasma.



**Fig. 4.28.** a) Espectro general de XPS de CdS-N, b) espectro de alta resolución de la señal N1s y c) espectro de alta resolución de N1s d) procedimiento de deconvolución.

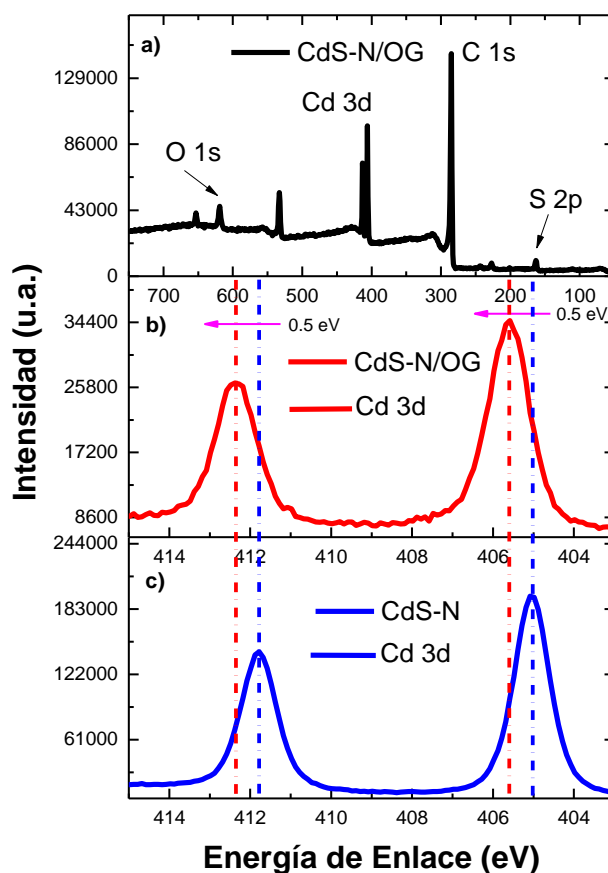
En la **Fig. 4.29** se presentan los espectros de alta resolución de las señales 3d del Cd de las muestras de CdS y CdS-N. Como se mencionó en la **sección 4.3.2**, la energía de enlace del nivel Cd 3d<sub>5/2</sub> se centra en 405.08 eV. Después del tratamiento con plasma, las señales del nivel Cd 3d en la muestra de CdS-N se desplazaron 0.2 eV hacia valores de energía de enlace más bajas, como se puede observar en la **Fig. 4.29**. Este mismo efecto se presentó en las muestras de ZnO después del tratamiento de plasma, indicando que las energías de enlace de los electrones en Cd 3d son menores en el CdS-N que en el CdS.



**Fig. 4.29.** Espectros de alta resolución de la señal Cd 3d para a) CdS y b) CdS-N.

El espectro XPS del compuesto CdS-N/OG se presenta en la **Fig. 4.30**. En la **Fig. 4.30a** se muestra las principales señales de los elementos correspondientes a O 1s, Cd 3d, C 1s y S 2p. Los análisis generales no permitieron identificar la presencia de N. La cuantificación de los elementos en el compuesto CdS-N/OG expresados en porcentaje atómico se presenta en la **Tabla 4.5**. Se realizaron barridos en alta resolución en las señales Cd 3d y S 2p, y se encontró que las señales son consistentes con la presencia de iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ . En la **Fig. 4.30b** se presenta el escaneo de alta resolución de la señal Cd 3d de la muestra CdS-N/OG. Se pueden observar dos señales en 405.58 eV y 412.28 eV asignadas a Cd  $3d_{5/2}$  y Cd  $3d_{3/2}$ , respectivamente. Esos picos se desplazan 0.7 eV con respecto a la señal Cd 3d del compuesto CdS-N (ver **Fig. 4.29b** y **Fig. 4.29c**), lo que confirma la interacción entre las partículas CdS-N y las hojas de OG [74]. Asimismo, en la **Fig. 4.30b** se puede observar una disminución en la intensidad de los picos de Cd 3d para la muestra de CdS-N/OG en comparación con la señal de Cd 3d del compuesto CdS-N. Este efecto es causado por la

proporción de OG utilizado en el compuesto CdS-N/OG y posiblemente porque las hojas de OG podrían estar cubriendo las partículas de CdS-N durante el análisis [75].



**Fig. 4.30.** a) Espectro XPS para el compuesto CdS-N/OG, b) escaneo de alta resolución del pico Cd 3d del compuesto CdS-N/OG, y c) escaneo de alta resolución del pico Cd 3d del CdS compuesto.

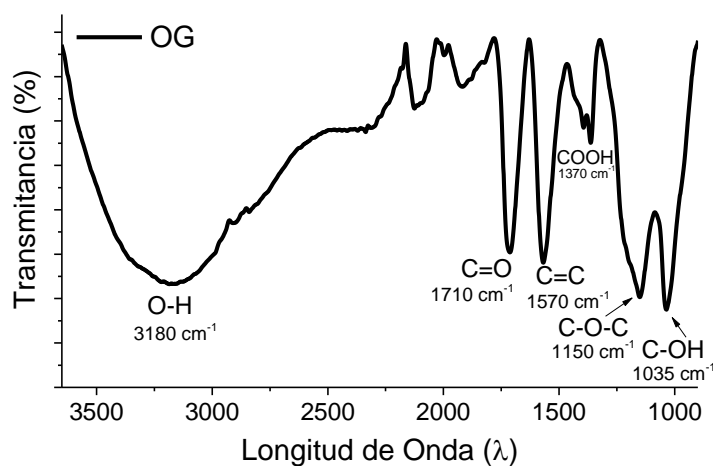
**Tabla 4.5.** Valores de porcentaje atómico de análisis XPS para compuestos CdS, CdS-N, y CdS-N/OG.

Compuesto	Elemento (at, %)				
	Cd	S	N	C	O
CdS	52.04	47.96	-	-	-
CdS-N	40.2	55.24	4.56	-	-
CdS-N/OG	3.68	4.86	-	82.35	10.11

## 4.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

### 4.4.1. ÓXIDO DE GRAFENO

Mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se corroboró la presencia de los diferentes grupos funcionales presentes en el plano del OG. El espectro FTIR se presenta en la **Fig. 4.31**. Se puede observar una amplia banda de absorción a  $3000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , que es característica de las vibraciones de estiramiento de los grupos O-H [26]. Además, la banda en aproximadamente  $1710\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la absorción o vibración de estiramiento de los grupos carbonilo (C=O), que están en el borde del OG. El pico ubicado en  $1570\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de estiramiento  $sp^2$  (C=C) [20]. La banda observada a  $1370\text{ cm}^{-1}$  es la vibración de estiramiento del grupo carboxilo (COOH) [76]. La banda en  $1150\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la vibración de los grupos epoxi (C-O-C) [77]. La banda en la vecindad de  $1035\text{ cm}^{-1}$  es generada por la vibración de estiramiento C-OH [68]. Todas las bandas de absorción mencionadas anteriormente se deben a los grupos que contienen oxígeno en el OG los cuales concuerdan con los resultados de XPS. La presencia de estos grupos funcionales polares en la superficie del OG facilitan la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua, razón por la cual es tan hidrófilico [68].



**Fig. 4.31.** Espectro FTIR del OG.

#### 4.4.2. ÓXIDO DE ZINC Y ZnO-N/OG

En la **Fig. 4.32a** se muestra el espectro FTIR del ZnO. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente y en un rango de frecuencia de 500-5000  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro se observan las banda de absorción en el rango de 547  $\text{cm}^{-1}$  y 675  $\text{cm}^{-1}$ , que se puede asignar a la vibración de estiramiento del Zn-O [48]. La pequeña señal en 1345  $\text{cm}^{-1}$  puede atribuirse al estiramiento C-O de los grupos carboxilo (COOH). Además, el espectro FTIR revela la presencia de los enlaces vibracionales de H-C-H (1405  $\text{cm}^{-1}$ ) y C-H (1560  $\text{cm}^{-1}$ ) [78]. También se observa una pequeña señal de CO<sub>2</sub> (2330  $\text{cm}^{-1}$ ) adsorbido en la muestra [79]. La banda ancha alrededor de 3360  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de estiramiento O-H de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del catalizador [48]. En la **Fig. 4.32b** se presenta el espectro FTIR del OG por motivos de comparación con la **Fig. 4.32c**. En la **Fig. 4.32c** se presenta el espectro correspondiente al compuesto de ZnO-N/OG. Se puede observar el pico correspondiente a la vibración de estiramiento del Zn-O. Asimismo, el espectro todavía muestra la presencia de los grupos funcionales correspondientes C=O, COOH, C-O-C, C-OH pero con una menor intensidad. Se puede observar que la intensidad de las vibraciones de estiramiento C=C en la red hexagonal del OG se conserva en 1570  $\text{cm}^{-1}$ .

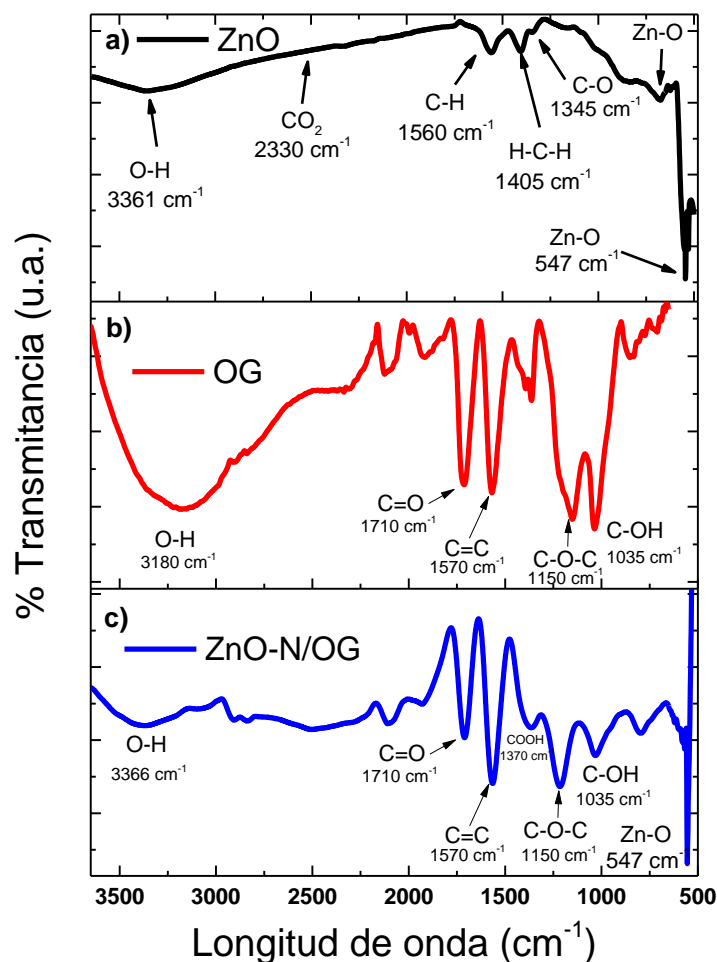


Fig. 4.32. Espectro FTIR de a) ZnO, b) OG y c) ZnO-N/OG.

#### 4.4.3. SULFURO DE CADMIO Y CdS-N/OG

Mediante espectroscopia FTIR se identificó la presencia de los diferentes grupos funcionales presentes en el CdS. En la **Fig. 4.33a** se puede observar el espectro FTIR del CdS. Se puede observar una banda en  $631\text{ cm}^{-1}$  asociada con la frecuencia del enlace Cd-S [80]. Por otro lado, la banda a  $1099\text{ cm}^{-1}$  probablemente debido a las vibraciones de estiramiento del grupo sulfato [81]. Además, la banda de absorción a  $1370\text{ cm}^{-1}$  se debe a los iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) [82]. También fue posible detectar la banda asociada con el  $\text{CO}_2$  a  $2344\text{ cm}^{-1}$ , probablemente al  $\text{CO}_2$  en el ambiente durante el análisis [79], y a  $3180\text{ cm}^{-1}$  se

detectó una señal débil correspondiente a la banda de absorción característica de los grupos OH [26]. Por motivos de comparación, en la **Fig. 4.33b** se presenta el espectro FTIR del OG. El espectro FTIR correspondiente al compuesto CdS-N/OG se presenta en la **Fig. 4.33c**. Se puede observar la presencia de grupos funcionales oxigenados (C=O, COOH, C–O–C, C–OH) pertenecientes al OG; sin embargo, se observa una disminución en la intensidad de las señales después de la hibridación del CdS-N con el OG. Asimismo, se puede observar que la señal de intensidad de las vibraciones de estiramiento se conserva a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los enlaces C=C. El pico observado en los  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  indica las bandas de estiramiento de metal-azufre para CdS [79]. En el espectro también se detectó la señal de vibración, correspondiente al  $\text{CO}_2$ .

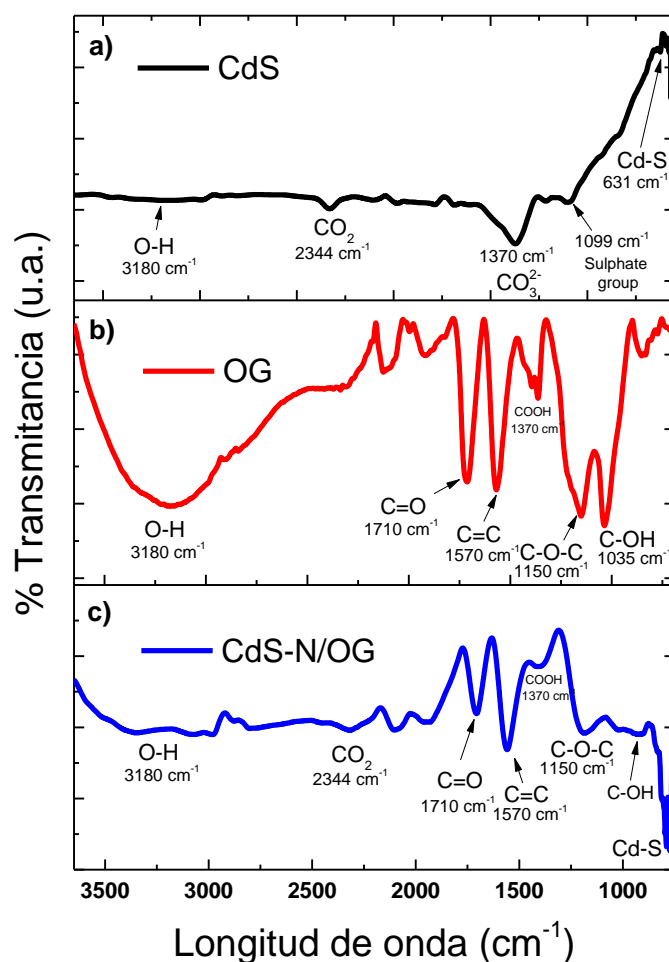


Fig. 4.33. Espectro FTIR de a) CdS, b) OG y c) CdS-N/OG.

#### 4.5. ESPECTROSCOPIA UV-VIS EN REFLECTANCIA DIFUSA

El estudio de las propiedades ópticas de las muestras de ZnO, CdS y los compuestos impurificados se llevaron a cabo utilizando espectros de reflectancia difusa ( $R$ ). En los espectros de reflectancia difusa se puede observar la zona de mayor absorción óptica. Aun cuando los espectros de reflectancia difusa muestran la zona de mayor absorción óptica, no se puede concluir que es el punto donde se encuentra el ancho de la banda energética, debido a que la radiación incidente sobre la muestra parte es reflejada ( $IR$ ), absorbida ( $IK$ ), transmitida ( $IT$ ) y dispersada ( $IS$ ). Por lo tanto, es necesario aplicar una función matemática que considere estos cuatro fenómenos a los valores de reflectancia difusa que permita hallar la absorbancia de las muestras. Para el cálculo del ancho de banda se utilizó la **Ecuación (8)** de Kubelka-Munk ( $K-M$  o  $F(R)$ ) [70]:

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (8)$$

En donde  $S$ , y  $K$  se denominan “coeficientes de dispersión  $K - M$ ” y “absorción”, respectivamente. La ecuación es a menudo reportada como la absorbancia de las muestras ( $K/S = abs$ ), aunque no es una absorbancia verdadera, pero es una buena aproximación. Esta relación se aplica a materiales altamente dispersantes de luz y partículas altamente absorbentes en una matriz. Por otra parte, la relación entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del fotón viene dada por la **Ecuación (9)** [26]:

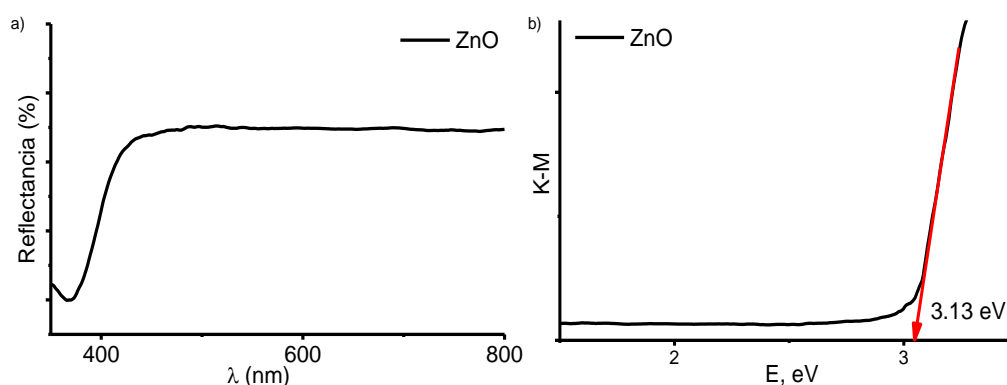
$$\alpha \hbar\nu = C_1(\hbar\nu - E_g)^n \quad (9)$$

En donde,  $\alpha = const. \times F(R)$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $C_1$  es una constante de proporcionalidad. Los valores de  $n$  están determinados por el tipo de transición que ocurre en el semiconductor y puede representar transiciones permitidas y prohibidas,  $n=1/2$  para la transición directa permitida,  $n=2$  para la transición indirecta permitida,  $n=3/2$  para la transición directa prohibida y  $n=3$  para la transición indirecta prohibida [56]. En esta situación, podemos obtener la **Ecuación (10)**:

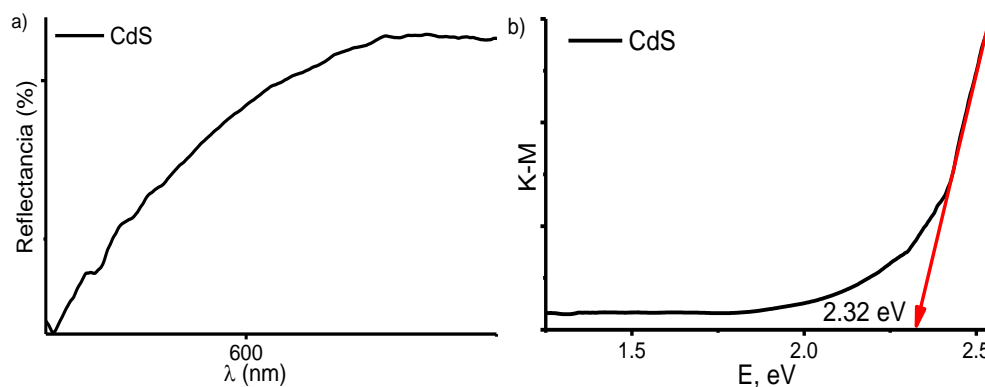
$$[F(R)\hbar\nu]^2 = C_2(\hbar\nu - E_g) \quad (10)$$

El  $E_g$  se calcula ajustando una línea recta en el borde de absorción más intenso y extrapolando los valores hasta la intersección de la línea recta ajustando con el eje de las X ( $h\nu$ ) con valores de energía en unidades de eV.

La **Fig. 4.34(a-b)** y **4.35(a-b)** muestran curvas típicas de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y curvas de absorbancia vs energía (E) en eV y sus respectivos ajustes de línea recta en el borde absorción para el cálculo de la banda prohibida para el ZnO y CdS respectivamente. El valor al aplicar la relación la ecuación Kubelka-Munk es de 3.18 eV para el ZnO y 2.3 eV para el CdS, que están de acuerdo con los datos reportados en la bibliografía [22], [38]–[40].



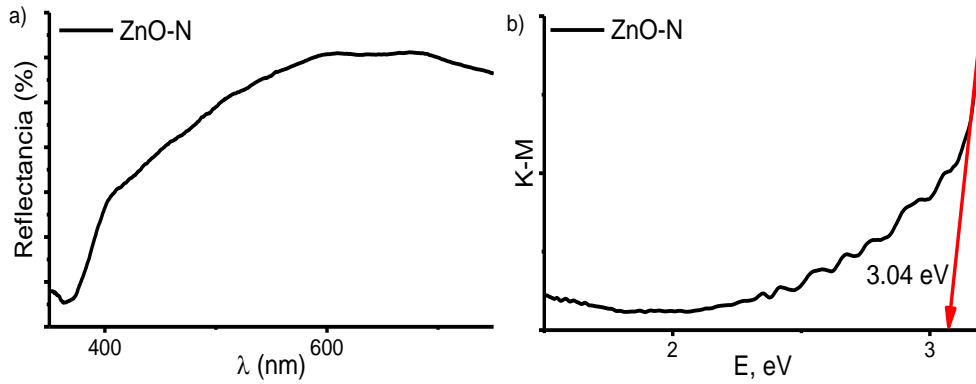
**Fig. 4.34.** a) Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y b) Curva típica de absorbancia vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la  $E_g$  del ZnO.



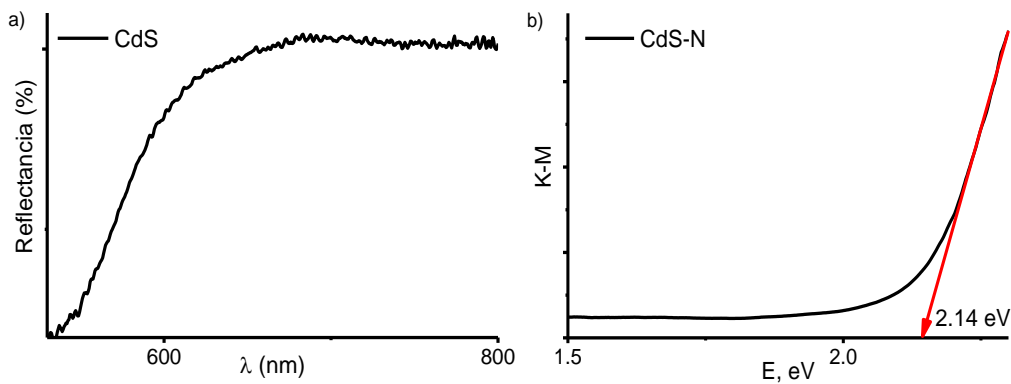
**Fig. 4.35.** a) Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y b) Curva típica de absorbancia vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la  $E_g$  del CdS-N.

Las curvas de reflectancia y los valores de  $E_g$  de los compuestos impurificados se muestran en la **Fig. 4.36(a-b)** y **4.37(a-b)**. Se pudo comprobar una disminución del valor de

$E_g$  en ambos casos, el valor calculado para el ZnO-N es de 3.04 eV y 2.14 eV para el CdS-N. La disminución de la  $E_g$  puede ser atribuido a la incorporación de nitrógeno.



**Fig. 4.36. a)** Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y **b)** Curva típica K-M vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la  $E_g$  del ZnO-N.



**Fig. 4.37. a)** Curva típica de reflectancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ) y **b)** Curva típica K-M vs energía (E) y ajuste lineal en el borde absorción para el cálculo de la  $E_g$  del CdS-N.

## 4.6. ESPECTROSCOPIA RAMMAN

### 4.6.1. ÓXIDO DE GRAFENO

El espectro Raman del polvo de OG se muestra en la **Fig. 4.38**. El espectro muestra las bandas características del OG; la banda D situada en  $\sim 1337.91 \text{ cm}^{-1}$  y la banda G en  $\sim 1598.94 \text{ cm}^{-1}$ . El pico más preponderante de la banda D está asociado a las imperfecciones estructurales creadas por los grupos oxigenados en el plano basal de los átomos de carbono

y es una característica común para los defectos  $sp^3$  en el C [25], [44], [83], [84]. La banda G, que es característica de todas las redes de carbono hibridadas  $sp^2$ , se origina a partir de la dispersión de primer orden de los modos de grafito  $E_{2g}$  en el centro de la zona de Brillouin [21]. Por lo tanto, la relación de intensidad integrada de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) indica el grado de oxidación y el tamaño de los grupos de anillos  $sp^2$  en una red de carbono unido a  $sp^3$  y  $sp^2$ . A medida que el valor de  $I_D/I_G$  disminuye, mayor será la regularidad [68]. El valor  $I_D/I_G$  calculado en la muestra de OG es  $\sim 1$ .

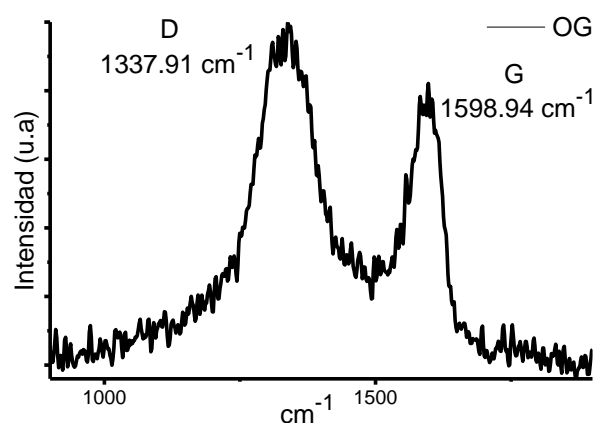


Fig. 4.38. Espectro Raman de OG.

#### 4.6.2. SULFURO DE CADMIO Y CdS-N/OG

El espectro Raman del compuesto de CdS se presenta en la Fig. 4.39a. La señal en el CdS está dominada por dos picos definidos en  $290.8\text{ cm}^{-1}$  y  $588\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuyen al modo de fonón óptico longitudinal de primer orden (1LO) en modo de vibración (E1) y al modo longitudinal de segundo orden LO (E2) [85]. Además, en la Fig. 4.39a, la señal del análisis presenta una pendiente, un ejemplo de ruido en este tipo de análisis asociado a fluorescencia en el material. El espectro Raman del polvo de OG se muestra en la Fig. 4.39b. El espectro muestra las bandas características de OG; la banda D situada en  $\sim 1337.91\text{ cm}^{-1}$  y la banda G en  $\sim 1598.94\text{ cm}^{-1}$  y se adjunta por motivos de comparación. En la Fig. 4.39c se muestra el espectro Raman del compuesto CdS-N/OG. El espectro contiene dos bandas Raman características de CdS a  $290.53$  y  $588.53\text{ cm}^{-1}$ , junto con las bandas características D y G pertenecientes al OG. Las bandas Raman a  $290.53$  y  $588\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos

de fonón óptico longitudinal (LO) de primer orden (1LO) y de segundo orden (2LO) de CdS. Se puede observar que estas dos bandas se desplazan hacia el lado inferior del número de onda que podría deberse a la presencia de las hojas de OG y el cambio en la posición de la banda D puede deberse a la distorsión de la red causada por la incorporación de CdS sobre las hojas de OG [29]. Por lo tanto, la presencia de bandas gráficas características con bandas características de CdS confirma la formación del compuesto CdS-N/OG.

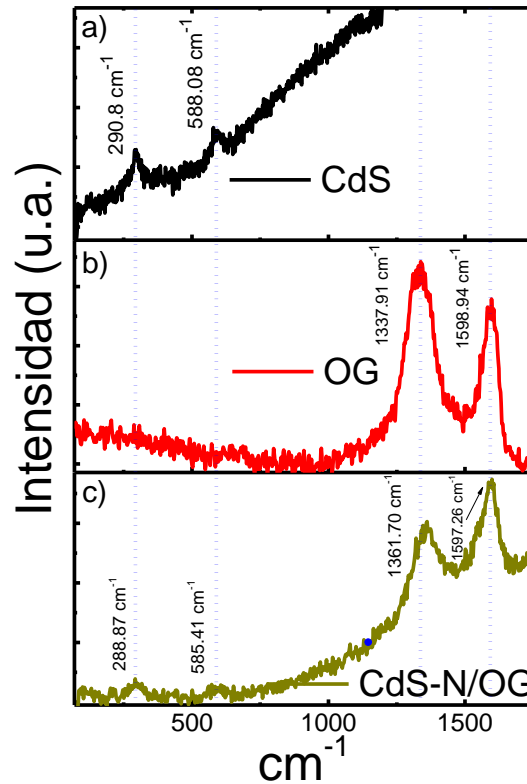
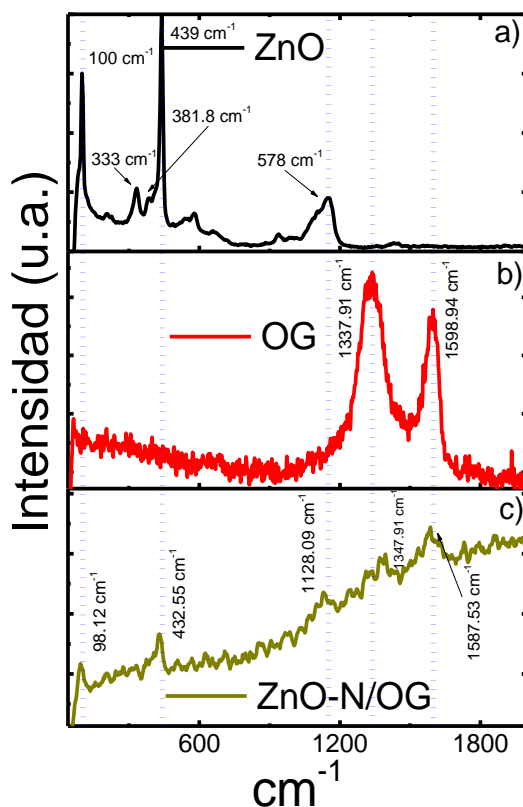


Fig. 4.39. Espectros Raman a) CdS, b) OG y c) CdS-N/OG.

#### 4.6.3. ÓXIDO DE ZINC Y ZnO-N/OG

La Fig. 4.40a muestra el espectro Raman de la muestra de ZnO. Se puede ver los modos Raman de la estructura wurtzita de ZnO,  $E_2^{low}$ ,  $E_2^{high}$ ,  $E_2^{high} - E_2^{low}$  ubicado a  $100\text{ cm}^{-1}$ ,  $439\text{ cm}^{-1}$  y  $333\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [86]. Además, los modos A1 de fonón transversal (TO) y longitudinal (LO) se detectaron en  $578\text{ cm}^{-1}$  [A1 (LO)] y  $381.8\text{ cm}^{-1}$  [A1 (TO)] [55], [87]. Por lo general, se entiende que las señales Raman por debajo de  $300\text{ cm}^{-1}$  surgen de las

vibraciones de la sub-red de Zn y las superiores se deben a las vibraciones de los átomos de oxígeno [86]. El espectro Raman del polvo de OG se muestra en la **Fig. 4.40b**. El espectro muestra las bandas características de OG; la banda D situada en  $\sim 1337.91 \text{ cm}^{-1}$  y la banda G en  $\sim 1598.94 \text{ cm}^{-1}$ . En la **Fig. 4.40c** se presenta el espectro Raman del compuesto ZnO-N/OG. El espectro muestra las bandas G y D pertenecientes al OG. Se detectaron pequeños desplazamientos de las bandas G ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ) y D ( $-11 \text{ cm}^{-1}$ ) hacia el rojo y el azul, respectivamente. Estos desplazamientos pueden atribuirse a la interacción química entre el ZnO-N y el OG [88]. Además, el espectro muestra los modos característicos más intensos  $E_2^{\text{low}}$  ( $98 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $E_2^{\text{high}}$  ( $432 \text{ cm}^{-1}$ ) del ZnO que indican una fuerte adherencia de las partículas de ZnO en la superficie del OG [15].

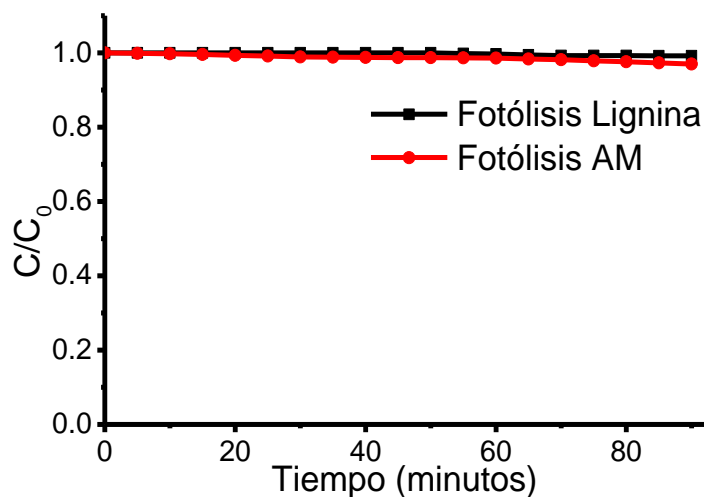


**Fig. 4.40.** Espectro Raman a) ZnO, b) OG y c) ZnO-N/OG.

#### 4.7. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA

La degradación fotocatalítica de lignina y AM se utilizó para evaluar el rendimiento fotocatalítico de los compuestos de ZnO, CdS, ZnO-N, CdS-N, ZnO-N/OG y CdS-N/OG. Las degradaciones se llevaron a cabo bajo irradiación de energía UV y energía Vis. El procedimiento para efectuar las degradaciones, y la preparación de las soluciones de AM y lignina se describen en la **sección 3.6, 3.7 y 3.8**, respectivamente.

En primer lugar, se realizaron las pruebas de fotólisis, es decir, la evaluación de la degradación de las moléculas de AM y lignina bajo irradiación de energía UV sin presencia de fotocatalizador. En la **Fig. 4.41** se muestran las gráficas de degradación de AM y lignina por efecto de la radiación. Se observa que la concentración de lignina y AM se reduce escasamente bajo irradiación de energía UV. La lignina presentó 0.1% de degradación y el AM el 3%. Por lo tanto, el porcentaje de degradación en los experimentos posteriores fueron atribuidos al efecto fotocatalítico, es decir, a la interacción entre la energía radiante y los fotocatalizadores.



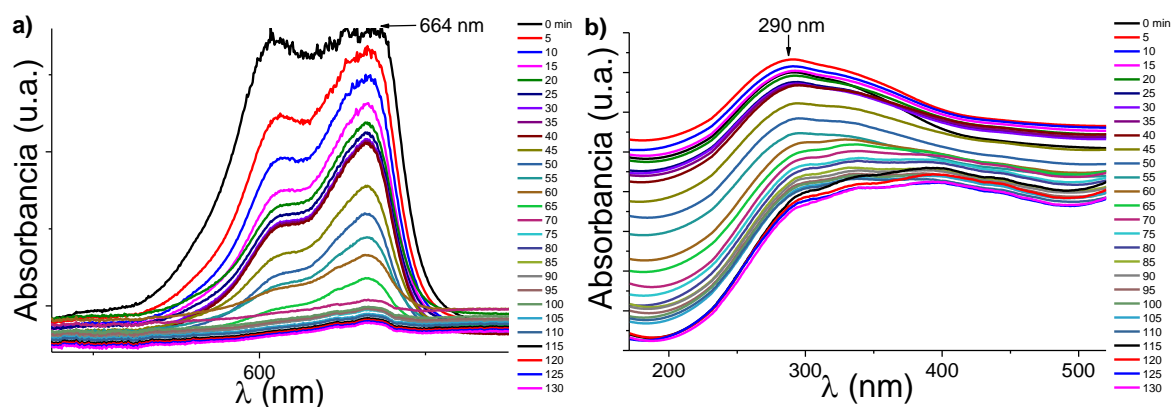
**Fig. 4.41.** Fotólisis de AM y lignina bajo irradiación de energía UV.

Cabe mencionar que en todos los experimentos se realizó una agitación magnética durante los primeros 40 min sin presencia de algún tipo de energía radiante, con la finalidad de alcanzar las condiciones de equilibrio adsorción-desorción en la superficie del fotocatalizador. El seguimiento de las degradaciones se realizó mediante espectros de

absorción y las mediciones se realizaron cada 5 min. Como se muestra en la **Fig. 4.42**, el pico de absorción UV-vis de la lignina y el AM se registraron en 290 nm y 664 nm, respectivamente.

En la **Fig. 4.42a** y **Fig. 4.42b** se puede observar una disminución gradual en la intensidad de pico de la lignina y el AM con el aumento del tiempo de irradiación. Para determinar el porcentaje de degradación  $\eta$  se hizo uso de la **Ecuación (11)**:

$$\eta = \left(1 - C/C_0\right) \times 100\% \quad (11)$$



**Fig. 4.42.** Perfil de absorbanca UV-vis de a) AM a 664 nm y b) lignina a 290 nm para el catalizador CdS-N/OG ensayado bajo irradiación vis.

#### 4.7.1. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AM BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA UV

En la **Fig. 4.43** se presentan los resultados de degradación de la molécula de AM bajo irradiación de energía UV utilizando los compuestos ZnO y CdS; los compuestos impurificados ZnO-N y CdS-N; y los materiales soportados ZnO-N/OG y CdS-N/OG. El ZnO y el CdS demostraron adsorción y actividad fotocatalítica en la degradación de AM. Alrededor del 93% y 89% de remoción se logró en 130 min. La influencia de la impurificación con N se vio reflejada positivamente en la reacción de fotodegradación. Bajo las mismas condiciones, el CdS-N alcanzó el 100% de degradación de AM en 130 min y el ZnO-N fue capaz de degradar el AM al 95% en 70 min. Por otra parte, los materiales

soportados no fueron evaluados a 40 ppm debido a la fuerte absorción presentada en los primeros minutos, y se optó por utilizar una concentración de 80 ppm. Con la introducción del OG la capacidad de adsorción de AM se incrementó fuertemente. Informes anteriores han demostrado que los grupos funcionales presentes en el OG mejoran la capacidad de adsorción del AM. Este comportamiento se atribuye a las interacciones iónicas entre los grupos catiónicos contenidos en el AM y los grupos oxigenados cargados negativamente en el OG [89], [90].

Los compuestos ZnO-N/OG y CdS-N/OG registraron una adsorción aproximada del 40% durante los primeros 40 min y una fotodegradación total en los 30 min posteriores. La mejora de la actuación fotocatalítica debe atribuirse principalmente al aumento de la adsorción del colorante, al incremento en la absorción de la energía radiante con la presencia de los compuestos impurificados y a la alta eficiencia en la migración de electrones fotoinducidos debido a la introducción del OG, que inhibió favorablemente la recombinación de los portadores de carga [90]. Los resultados se resumen en la **Tabla 4.6**.

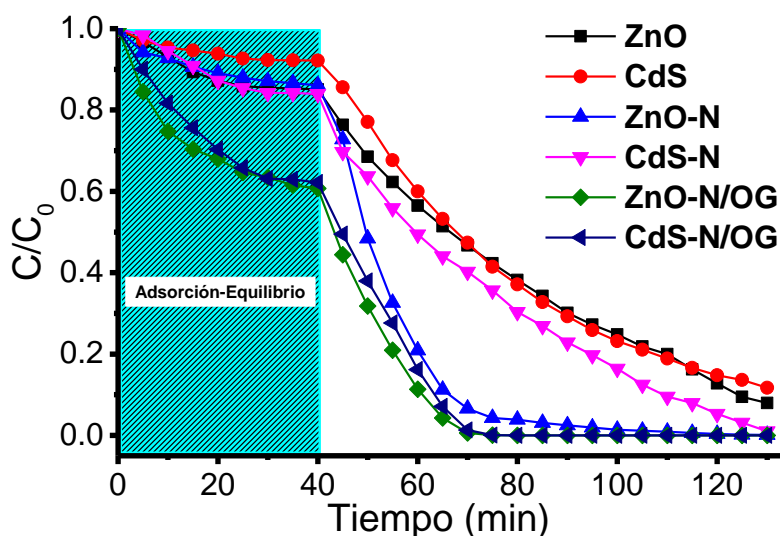


Fig. 4.43. Cambio en la concentración de AM bajo irradiación de energía UV.

Tabla 4.6. Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM.

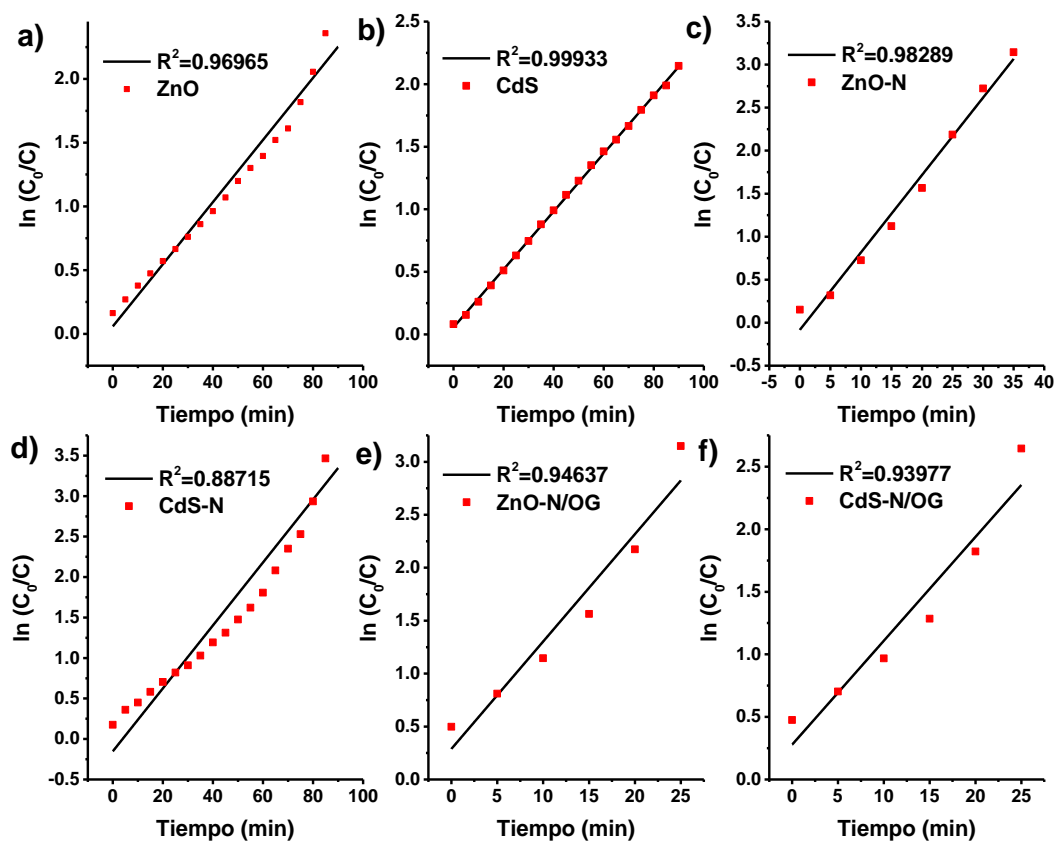
	40 ppm	80 ppm	40 ppm	80 ppm	40 ppm	80 ppm
Material	Adsorción	Adsorción	% $\eta$	% $\eta$	Total	Total
ZnO	15%		78%		93%	
CdS	8%		81%		89%	
ZnO-N	14%		86%		100%	
CdS-N	14%		86%		100%	
CdS-N/OG		40%		60%		100%
ZnO-N/OG		38%		62%		100%

El cálculo de la cinética química de reacción se realizó siguiendo un modelo cinético de primer orden de Langmuir-Hinshelwood (**Ecuación 12**):

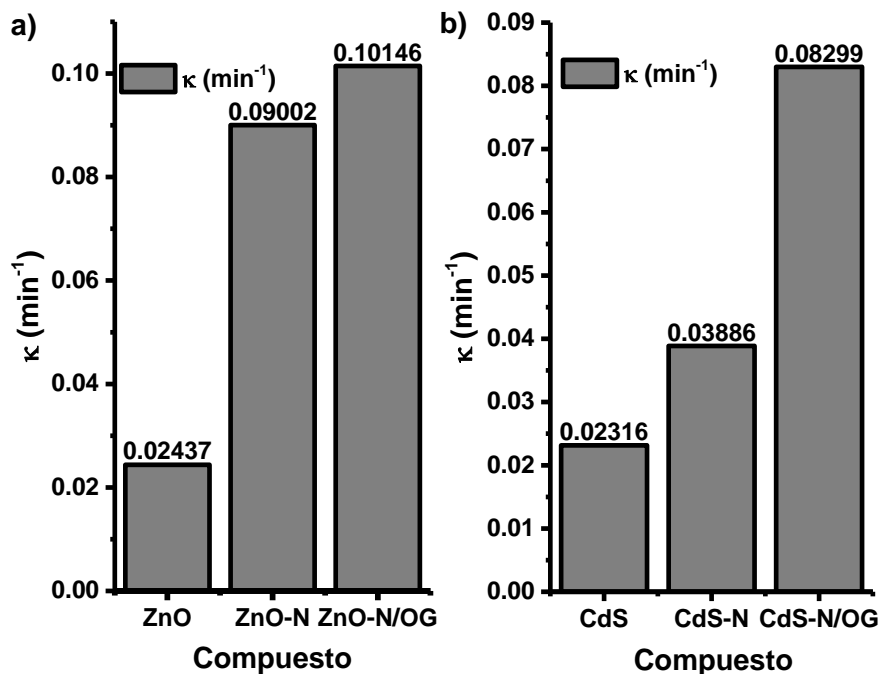
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = \kappa t \quad (12)$$

en donde  $\kappa$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de reacción,  $t$  (min) es el tiempo de reacción y como se mencionó anteriormente,  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones de las soluciones antes y después de la exposición de la energía radiante respectivamente. La gráfica  $\ln(C_0/C_t)$  frente al tiempo de irradiación ( $t$ ), y el mejor ajuste lineal de los valores obtenidos al aplicar la **Ecuación 5** se muestra en la **Fig. 4.44(a-f)**. Los ajustes muestran una reacción de primer orden probablemente. Los coeficientes de regresión ( $R^2$ ) de los ajustes lineales tienen valores de entre 0.88715-0.99933. Esto indica que la **Ecuación (12)** puede representar la tasa fotocatalítica del colorante. La constante de velocidad calculada de la reacción de desintegración fotocatalítica para los diferentes compuestos se organizaron como diagramas de barras en la **Fig. 4.45 (a-b)**, recordando que un valor de  $\kappa$  más alto indica un rendimiento fotocatalítico más rápido. En la **Fig. 4.45a** se muestra el valor  $\kappa$  para los compuestos de ZnO. Se puede observar que la velocidad de la reacción es mayor en el compuesto de ZnO-N ( $0.09002 \text{ min}^{-1}$ ) en comparación con el ZnO ( $0.02437 \text{ min}^{-1}$ ) puro, aproximadamente 2.7 veces mayor. Al incorporar OG al ZnO-N, y a pesar de la concentración diferente utilizada (80 ppm) la constante de velocidad calculada fue  $0.10146 \text{ min}^{-1}$ . Los valores de la constante de velocidad de reacción  $\kappa$  para los compuestos de CdS se presentan en la **Fig. 4.45b**. Los compuestos de CdS y CdS-N fueron evaluados con la misma concentración de AM, la  $\kappa$  del CdS-N ( $0.03886 \text{ min}^{-1}$ ) es aproximadamente 0.7 veces mayor que la  $\kappa$  del CdS ( $0.02316 \text{ min}^{-1}$ ).

1). El compuesto de CdS-N/OG se evaluó en una solución de 80 ppm de AM. La pendiente  $\kappa$  obtenida del ajuste lineal fue  $0.08299 \text{ cm}^{-1}$ , constante mayor que los compuestos de CdS sin soportar. Esto significa que la fusión de CdS-N con OG dio una degradación mejorada del colorante de AM durante un período de tiempo estándar.



**Fig. 4.44.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV.



**Fig. 4.45.** Valor  $\kappa$  de la degradación de AM en presencia de a) ZnO, ZnO-N, y ZnO-N/OG b) CdS, CdS-N y CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV.

#### 4.7.2. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA UV

En la **Fig. 4.46** muestran los cambios de concentración de lignina bajo irradiación de energía UV utilizando los compuestos ZnO, CdS, ZnO-N, CdS-N y los materiales soportados de ZnO-N/OG y CdS-N/OG. Las pruebas de actividad fotocatalítica se evaluaron a 40 ppm. En la **Fig. 4.46** se puede observar que todos los compuestos presentaron un porcentaje de adsorción de lignina en los primeros minutos. Después de 90 min de iluminación, se alcanzó una eliminación fotocatalítica de lignina para el ZnO, CdS, ZnO-N, CdS, CdS-N, ZnO-N/OG y CdS-N/OG de 61%, 55%, 71%, 67%, 98% y 91%, respectivamente. Se puede observar que los materiales impurificados ZnO-N y CdS-N lucieron una mayor remoción de lignina respecto a sus homólogos no impurificados. De igual manera, los resultados de degradación de los materiales soportados tuvieron una actividad fotocatalítica mayor. Los resultados se resumen en la **Tabla 4.7**.

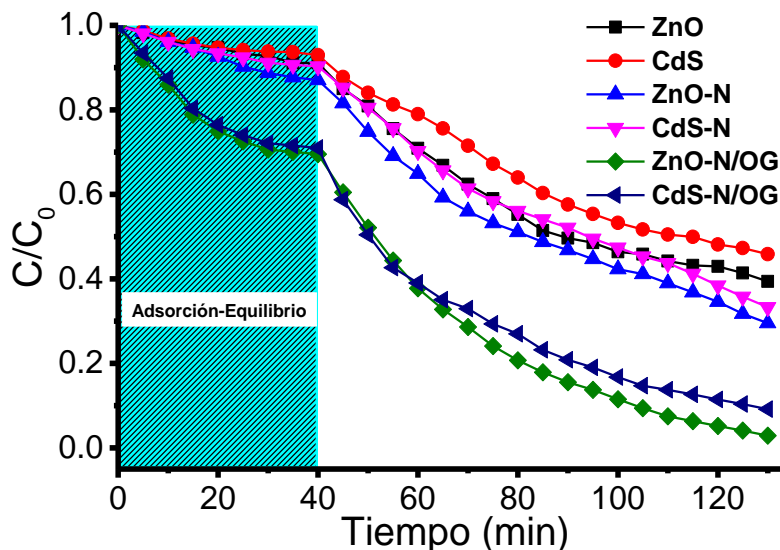


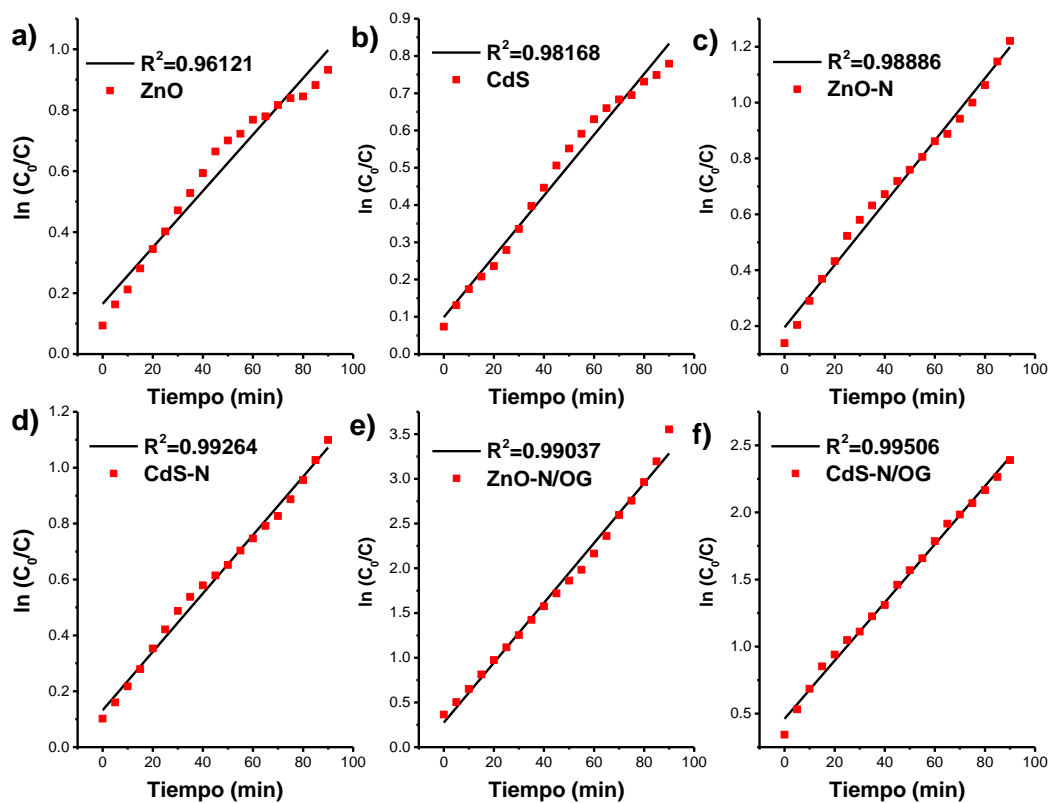
Fig. 4.46. Cambio en la concentración de lignina bajo irradiación de energía UV.

Tabla 4.7. Porcentaje de degradación  $\eta$  de lignina.

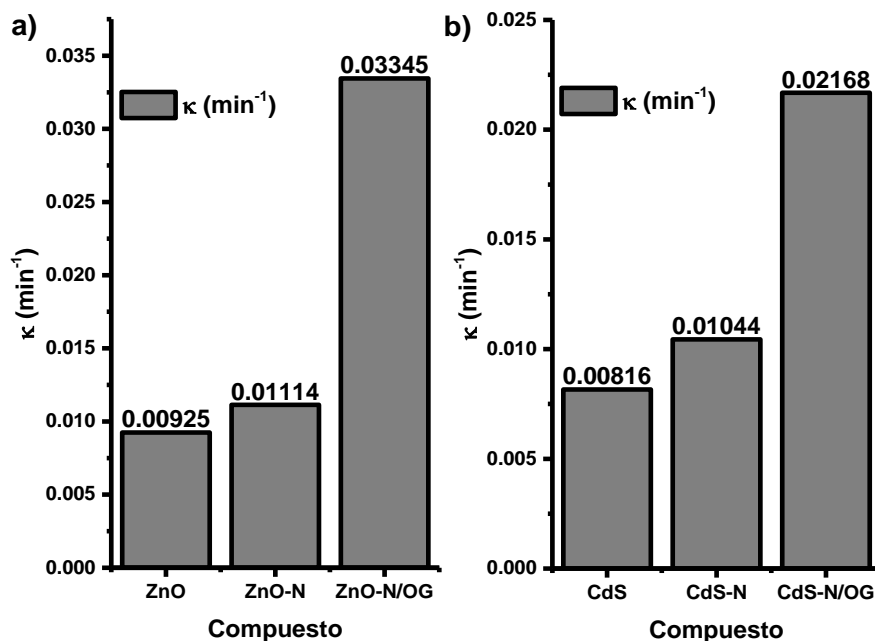
Material	Adsorción	% fotocatalítico	$\eta$ total
ZnO	9%	52%	61%
CdS	7%	42%	55%
ZnO-N	13%	64%	71%
CdS-N	10%	57%	67%
ZnO-N/OG	31%	60%	91%
CdS-N/OG	30%	68%	98%

Al hacer uso de la **Ecuación 12** se pudo corroborar que las reacciones se ajustan probablemente a un modelo cinético de primer orden. La **Fig. 4.47** muestra los datos experimentales de la aplicación de la **Ecuación 12** y el mejor ajuste lineal. Los valores  $R^2$  de los ajustes lineales son mayores a 0.96121, y los valores  $\kappa$  obtenidos en los experimentos se obtuvieron con base a la pendiente de sus curvas cinéticas, y se resumen la gráfica de barras en la **Fig. 4.48**. El valor  $\kappa$  del compuesto de ZnO-N/OG es más alta, aproximadamente 2 y 2.6 veces que el ZnO-N y ZnO, respectivamente. La  $\kappa$  calculada de los compuestos de CdS, CdS-N y CdS-N/OG fueron  $0.00816 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.01044 \text{ min}^{-1}$  y  $0.02168 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Como se puede observar, el valor  $\kappa$  del compuesto CdS-N/OG es aproximadamente 1 y 1.65

veces mayor que el CdS-N y CdS, respectivamente. Estos resultados indican que los compuestos CdS-N/OG y ZnO-N/OG muestra el mejor rendimiento fotocatalítico frente a la degradación de la lignina en condiciones idénticas de evaluación.



**Fig. 4.47.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV.



**Fig. 4.48.** Valor  $\kappa$  de la degradación de lignina en presencia de a) ZnO, ZnO-N, ZnO-N/OG y b) CdS, CdS-N, CdS-N/OG bajo irradiación de energía UV.

### 4.7.3. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AM BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA VISIBLE

Los compuestos sintetizados fueron probados bajo irradiación de energía Vis, con la finalidad de observar un efecto en las degradaciones debido a la impurificación con nitrógeno. Los resultados de los estudios de degradación respecto al tiempo irradiación de energía Vis se presentan en la **Fig. 4.49**. En la **Fig. 4.49** se puede observar que la actividad fotocatalítica se vio reflejada negativamente principalmente en el ZnO. Bajo irradiación de energía UV se obtuvo 93% de remoción, mientras que con irradiación Vis se removió 49% del colorante. Este cambio significativo se debe probablemente al mayor valor de  $E_g$  del ZnO, que se ve afectado por el cambio de irradiación. El Compuesto de CdS exhibió un mayor porcentaje de remoción que el ZnO, sin embargo, también se notó una disminución en el porcentaje de degradación respecto al estudio bajo irradiación de energía UV, registrando una disminución del 23%. Este mayor rendimiento comparado con el ZnO se vio reflejado por el menor valor de  $E_g$  del CdS. Por otra parte, los compuestos impurificados CdS-N y

ZnO-N presentaron mayor actividad que sus homólogos sin impurificar, registrando 73% y 85% de remoción, respectivamente. La impurificación con N repercutió de manera positiva en la actividad fotocatalítica, permitiendo una actividad considerable bajo irradiación de menor nivel energético. Los compuestos CdS-N/OG y ZnO-N/OG tuvieron un comportamiento similar en la degradación de AM respecto cuando se utilizó irradiación de energía UV. En este caso, se logró la remoción total de la concentración de AM en un tiempo aproximado de 40 min después de la irradiación. Por lo tanto, el cambio del tipo de irradiación no afectó de manera significativa la actividad fotocatalítica en la degradación de AM. Los resultados se resumen en la **Tabla 4.8**.

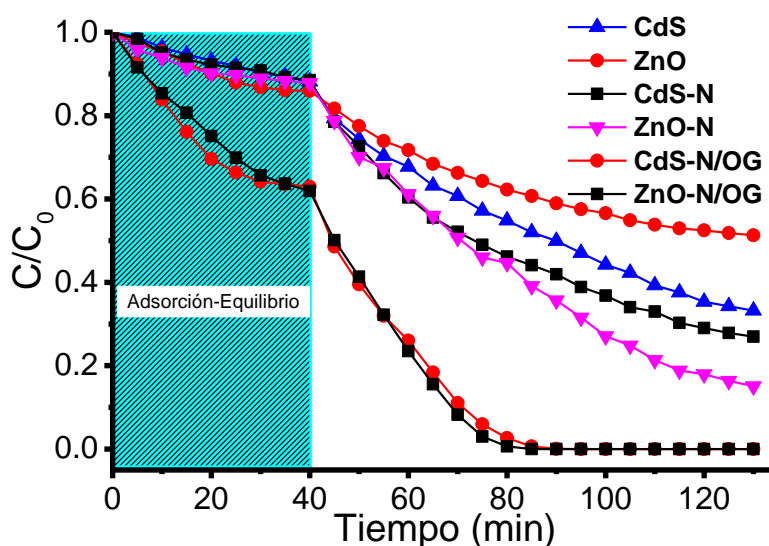
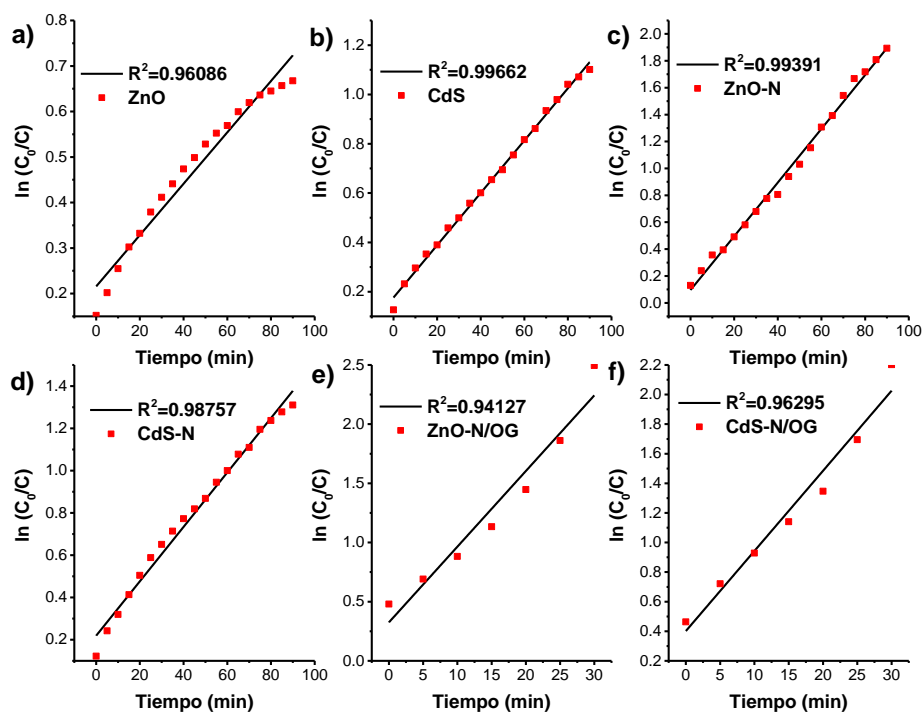


Fig. 4.49. Cambio en la concentración de AM bajo irradiación de energía Vis.

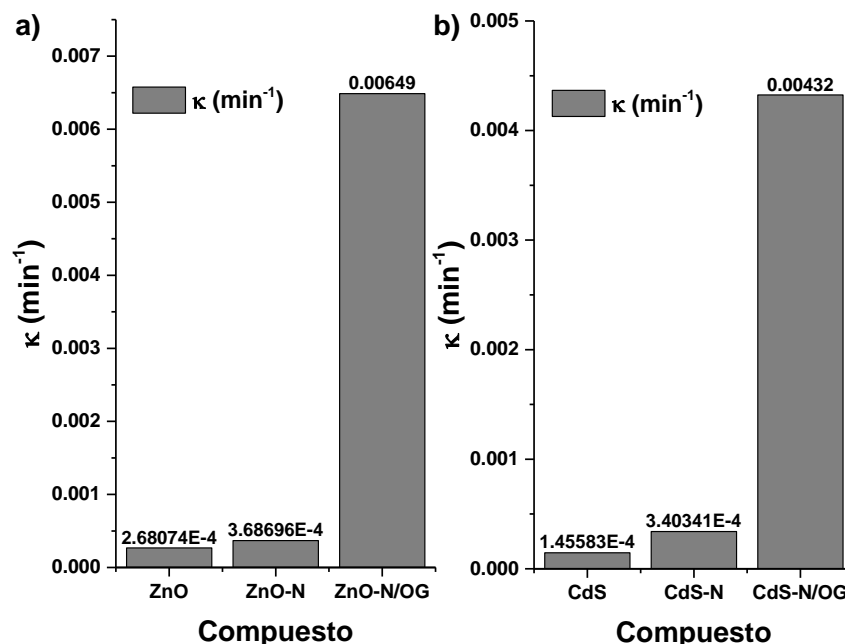
Tabla 4.8. Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM.

	40 ppm	80 ppm	40 ppm	80 ppm	40 ppm	80 ppm
Material	Adsorción	Adsorción	% $\eta$	% $\eta$	Total	Total
ZnO	15%		34%		49%	
CdS	12%		55%		67%	
ZnO-N	13%		72%		85%	
CdS-N	12%		60%		73%	
CdS-N/OG		37%		63%		100%
ZnO-N/OG		38%		62%		100%

Los valores  $R^2$  y los ajustes lineales de las reacciones de actividad fotocatalítica de AM bajo irradiación de energía Vis se presentan en la **Fig. 4.50**. Los coeficientes de regresión  $R^2$  se encuentran entre 0.94127-0.99391. En la **Fig. 4.51(a-b)** se presentan las constantes de velocidad calculadas para las diferentes reacciones de desintegración fotocatalítica de AM bajo irradiación de energía Vis. En la **Fig. 4.51a** los valores  $\kappa$  obtenidos para el ZnO, ZnO-N y ZnO-N/OG fueron  $2.6807 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ,  $3.68696 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , y  $0.00649 \text{ min}^{-1}$  respectivamente. En comparación con el ZnO, el ZnO-N presentó una velocidad de reacción un poco mayor, levemente 0.3 veces mayor. A pesar de la diferente concentración con la que se probó el compuesto ZnO-N/OG, la velocidad de reacción resultó ser 16.6 y 23.2 veces mayor que la del ZnO-N y ZnO, respectivamente. En la **Fig. 4.51b** se presentan en gráficas de barra los valores de la constante de velocidad de reacción  $\kappa$  para los compuestos de CdS. Los compuestos de CdS y CdS-N fueron evaluados con la misma concentración de AM, la  $\kappa$  del CdS-N ( $3.40341 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ) es aproximadamente 1.33 veces mayor que la  $\kappa$  del CdS ( $1.45583 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ). La pendiente  $\kappa$  obtenida del ajuste lineal para el compuesto CdS-N/OG fue  $0.00432 \text{ min}^{-1}$ , constante mayor que los compuestos de CdS sin soportar, aproximadamente 28.6 y 11.6 veces que el CdS y CdS-N, respectivamente.



**Fig. 4.50.** a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis.



**Fig. 4.51.** Valor  $\kappa$  de la degradación de AM en presencia de a) ZnO, ZnO-N, ZnO-N/OG y b) CdS, CdS-N, CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis.

#### 4.7.4. ESTUDIOS DE DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LIGNINA BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA VISIBLE

Los cambios de concentración de lignina bajo irradiación de energía Vis se presentan en la **Fig. 4.52**. La tasa de remoción de lignina después de 130 min para ZnO, ZnO-N, CdS, CdS-N, ZnO-N/OG y CdS-N/OG fue 27%, 56%, 37%, 40%, 89% y 93%, respectivamente. Los resultados muestran una disminución considerable en la tasa de remoción respecto a las pruebas con irradiación UV. El ZnO presentó una disminución del 34% y el CdS del 18%, mientras que los compuestos impurificados CdS-N y ZnO-N presentaron disminuciones del 27% y 15%, correspondientemente. A pesar de los menores porcentajes de degradación, la impurificación con N se vio reflejada en un mayor porcentaje de remoción. La actividad fotocatalítica de los materiales soportados siguió siendo mayor bajo este tipo de irradiación y se vio levemente afectada en el porcentaje total después de 130 min. En la **Tabla 4.9** se resumen los resultados.

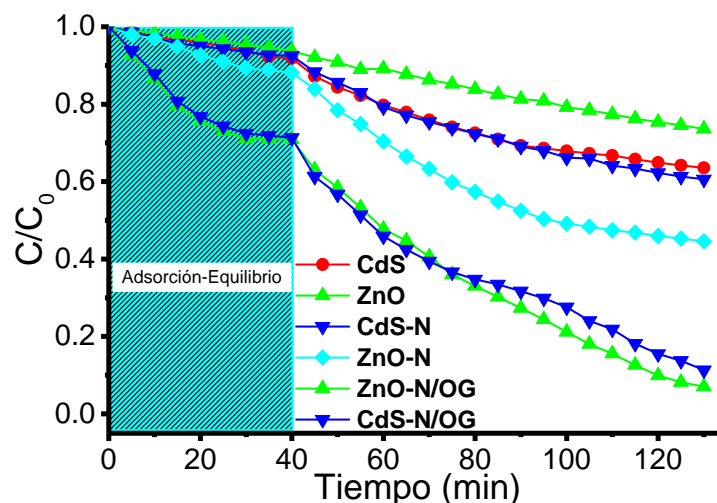


Fig. 4.52. Cambio en la concentración de lignina bajo irradiación de energía Vis.

Tabla 4.9. Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM y lignina bajo irradiación de energía visible.

Compuesto	Adsorción	% fotocatalítico	$\eta$ total
CdS	8%	29%	37%
ZnO	7%	20%	27%
CdS-N	8%	32%	40%
ZnO-N	12%	44%	56%
ZnO-N/OG	30%	63%	93%
CdS-N/OG	28%	61%	89%

Los ajustes matemáticos se presentan en la Fig. 4.53. Los datos recabados de las degradaciones en los seis compuestos se ajustaron a una reacción de primer orden con valores de  $R^2 > 0.94961$ . Con el ajuste lineal fue posible obtener los valores  $\kappa$  en cada una de las reacciones de degradación. Los valores obtenidos fueron menores que las de sus homólogos bajo irradiación de energía UV. Las constantes de velocidad se muestran en la Fig. 4.54. Bajo las mismas condiciones, la constante calculada para el compuesto ZnO-N/OG fue  $0.02466 \text{ min}^{-1}$ ,  $0.00774 \text{ min}^{-1}$  para el ZnO-N y  $0.00269 \text{ min}^{-1}$  para el ZnO (Fig. 4.54a). Por otra parte, en la Fig. 4.54b puede verse que la  $\kappa$  del CdS-N/OG es aproximadamente 3.6 veces mayor que la  $\kappa$  del CdS-N y 2.9 veces que la  $\kappa$  de CdS-N.

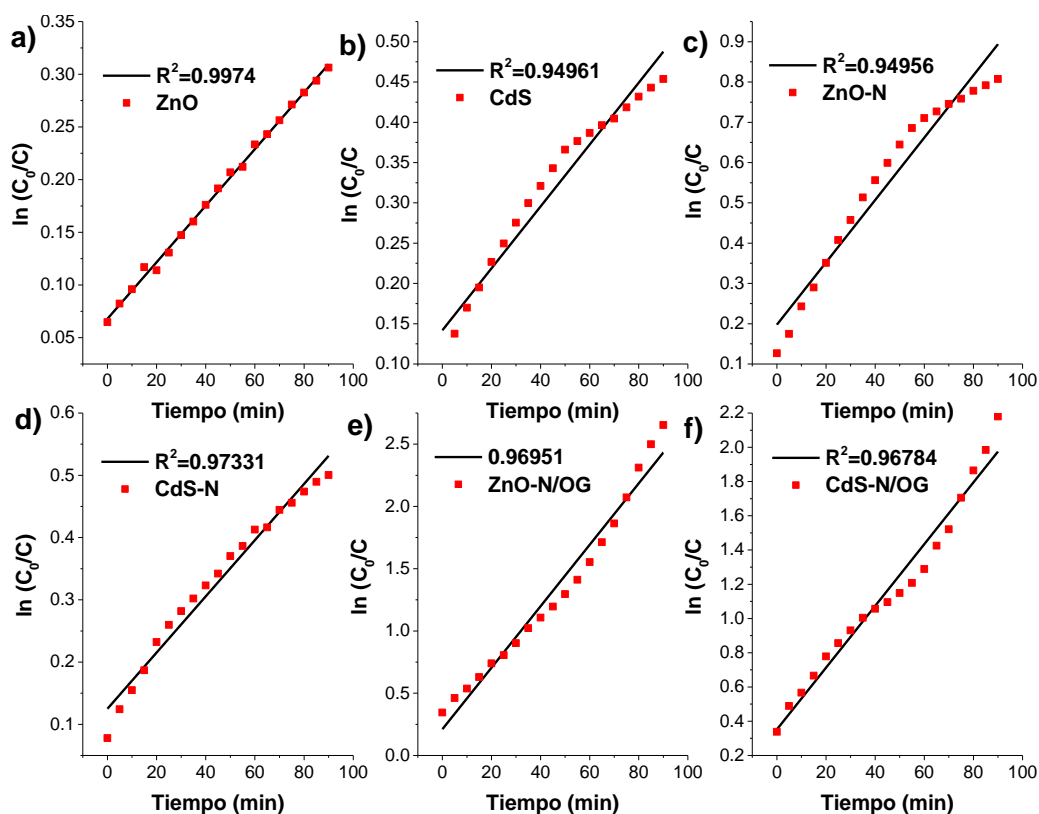


Fig. 4.53. a) Curvas de las cinéticas de reacción de primer orden para los compuestos a) ZnO, b) CdS, c) ZnO-N, d) CdS-N, e) ZnO-N/OG y f) CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis.

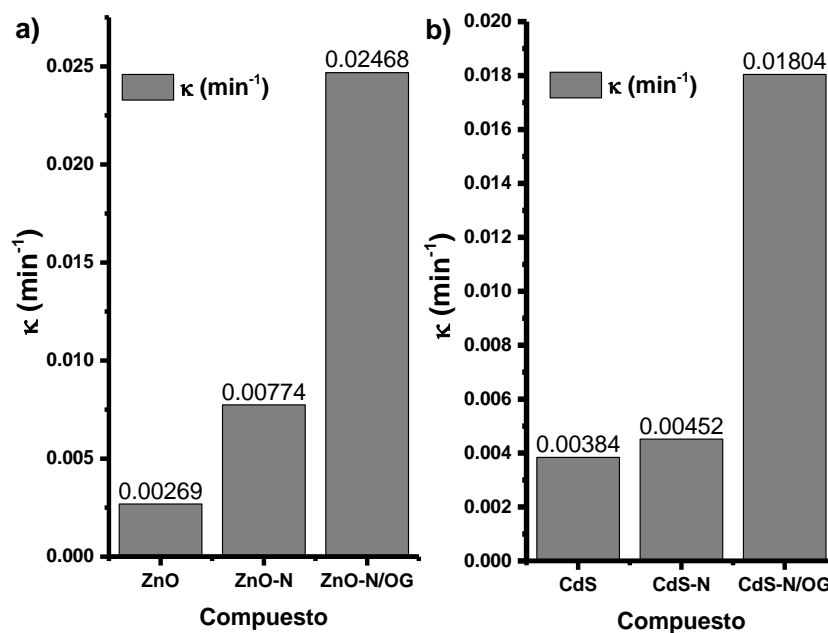
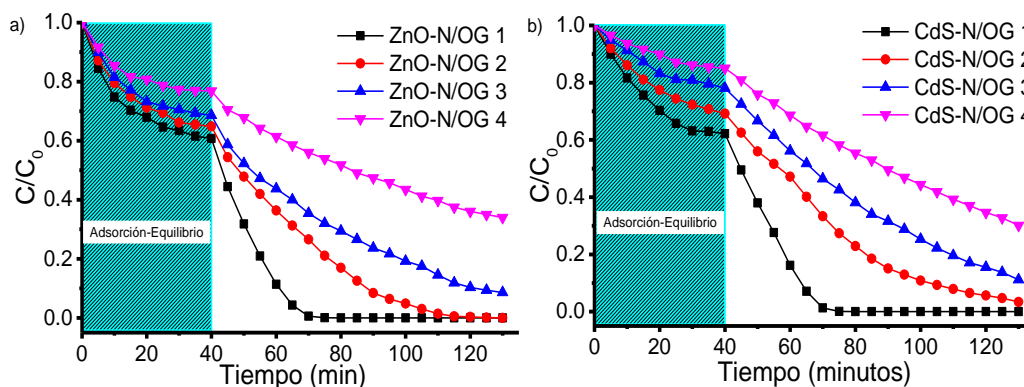


Fig. 4.54. Valor  $\kappa$  de la degradación de lignina en presencia a) ZnO, ZnO-N, ZnO-N/OG y b) CdS, CdS-N, CdS-N/OG bajo irradiación de energía Vis.

#### 4.7.5. ESTUDIOS DE ESTABILIDAD FOTOCATALÍTICA DE AM BAJO IRRADIACIÓN DE ENERGÍA VISIBLE

Para las pruebas de estabilidad, los compuestos ZnO-N/OG y CdS-N/OG fueron elegidos en base al criterio de que mostraron el mejor rendimiento fotocatalítica en los experimentos discutidos anteriormente. Se probaron en las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente. Después de completar una ejecución experimental, los catalizadores ZnO-N/OG y CdS-N/OG se separaron de la solución de AM mediante un proceso de centrifugación, se lavaron con agua destilada y se secaron a 80 °C durante 8 h, para comenzar una nueva ejecución. Todo el ciclo experimental se llevó a cabo 4 veces. Los resultados se muestran en la **Fig. 4.55**. Como se puede ver en la **Fig. 4.55**, se aprecia un desplazamiento progresivo hacia la derecha que se puede entender considerando que algunas especies reactivas o los subproductos están bloqueando cierta cantidad de sitios activos. El resultado es una reducción de la conversión para la segunda, la tercera y la cuarta prueba realizada. Un estudio adicional podría mostrar si la desactivación del fotocatalizador se puede retrasar con una mejora de la metodología del proceso de regeneración (lavado y secado) o al estudiar los subproductos que se forman en la superficie, lo que eventualmente podría envenenar el catalizador.



**Fig. 4.55.** Pruebas de estabilidad para la degradación de AM bajo irradiación de energía UV utilizando a) ZnO-N/OG y b) CdS-N/OG.

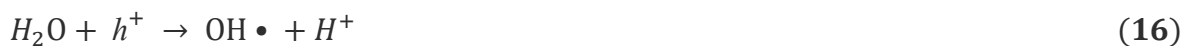
Los valores de degradación de las pruebas de estabilidad de ambos compuestos se muestran en la **Tabla 4.10**.

**Tabla 4.10.** Porcentaje de degradación  $\eta$  de AM de las pruebas de estabilidad (100 ppm).

Material	Adsorción				Degradación Fotocatalítica				Total			
	1ra	2da	3ra	4ta	1ra	2da	3ra	4ta	1ra	2da	3ra	4ta
ZnO-N/OG	40%	36%	32%	24%	60%	64%	60%	43%	100%	100%	92%	67%
CdS-N/OG	38%	31%	22%	15%	68%	66%	67%	55%	100%	97%	89%	70%

#### 4.8. DISCUSIÓN

La impurificación mediante un plasma de gas de nitrógeno permitió una mejora en la absorción de energía radiante y por lo tanto en la actividad fotocatalítica de los compuestos impurificados de CdS-N y ZnO-N. El CdS presentó una absorción cercana en 538 nm y el CdS-N exhibió una absorción en 578 nm; dichos valores se ubican valores dentro del intervalo visible del espectro electromagnético. Por otra parte, el ZnO y el ZnO-N presentaron absorción en longitudes de onda cercanas a 389 nm y 407 nm, respectivamente. Los valores calculados permitieron la actividad fotocatalítica en valores dentro de los intervalos de energía UV y Vis del espectro electromagnético. Este aumento en la absorción de longitudes de onda más largas, significó una disminución en el valor de la brecha energética ( $E_g$ ), efecto atribuido a la impurificación de las estructuras. La incorporación del OG potencializó la actividad de degradación. Los compuestos CdS-N/OG y ZnO-N/OG sintetizados exhibieron una alta tasa de degradación de la lignina y MB, bajo irradiación de energía UV y Vis en comparación con los compuestos de ZnO, CdS, ZnO-N y CdS-N. El aumento significativo de la degradación fotocatalítica de los catalizadores soportados se puede atribuir a la excitación de estos semiconductores, promovida por la irradiación de luz UV o Vis, que permitió la formación de  $e^-$  y  $h^+$  fotogenerados (**Ecuación 13**), seguido de la rápida transferencia de electrones a la superficie a través de las hojas OG, que permitió una separación efectiva de la carga fotogenerada (**Ecuación 14**). Por consiguiente, los  $h^+$  y  $e^-$  libres pueden reaccionar y degradar moléculas orgánicas adsorbidas en la superficie del fotocatalizador o por oxidación indirecta después de formar radicales oxigenados (por ejemplo,  $OH \cdot$ ,  $O_2 \cdot^-$ ) que provienen del  $O_2$  y  $H_2O$  presentes en el medio [62], de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (véanse las **Ecuaciones 13-20**).



La lignina alcalina, al contener unidades fenilpropanoides se pueden considerar, por simplicidad, que está formada principalmente por enlaces  $\beta$ -O-4. El radical  $OH \bullet$  al ser altamente reactivo, inicia la reacción de degradación restando hidrógeno o uniendo el anillo aromático, produciendo radicales en  $\alpha$ -C, que posteriormente se reordenan en  $\alpha$ -C= $\beta$ -C, mientras simultáneamente se lleva a cabo la eliminación del radical fenolato. La unidad de fenolato se reordena en un resto de quinina. La formación de radicales  $O_2 \bullet^-$ , en esta etapa, provoca la apertura del anillo, lo que lleva a la degradación completa de la lignina, liberando  $CO_2$  y productos de bajo peso molecular [91].

También, para la reacción con AM se puede suponer que la decoloración de la solución de tinte se produce debido a la formación de los radicales activos generados durante el proceso fotoquímico en presencia del fotocatalizador. La unión de CdS-N y ZnO-N a las láminas de OG permite un rendimiento fotocatalítico mejorado en comparación con los compuestos sin soportar, principalmente debido a: i) adsorción mejorada del colorante, ii) separación y transporte eficientes de la carga, iii) rango extendido de absorción de la energía. El OG actúa como adsorbente del AM, aceptor de electrones y fotosensibilizador originando una fotodescomposición mejorada del tinte. La adsorción de las moléculas en la superficie

de los catalizadores soportados disminuyó la concentración en la solución, propiciando una mejor dispersión de la energía radiante en el medio de reacción en los minutos posteriores y por consiguiente permitiendo una mejor interacción entre la energía luminosa y el fotocatalizador. Ashok [92] y col. demostraron el mecanismo de la actividad fotocatalítica del colorante de AM. Siguiendo las **Ecuaciones 13-20**, un  $e^-$  y un  $h^+$  se generan en la banda de conducción y de valencia, respectivamente. Algunos de estos pares generados pueden migrar a la superficie del catalizador donde degradan las moléculas orgánicas adsorbidas directamente o después de oxidar el agua para producir el radical hidroxilo  $OH^\bullet$ , y reducir el oxígeno por el electrón en la banda de conducción para promover la formación de radicales  $O_2^{\bullet -}$ .

#### 4.9. CONCLUSIONES

Compuestos de CdS y ZnO se sintetizaron con éxito mediante un método hidrotérmico asistido por un calentamiento de microondas. La impurificación con nitrógeno de los compuestos de ZnO y CdS se llevó a cabo utilizando un sistema para generar plasma de nitrógeno. Para potenciar la reacción de degradación, se incorporó OG como soporte fotocatalítico para formar estructuras compuestas de CdS-N/OG y ZnO-N/OG. La síntesis del OG se llevó a cabo mediante una variación del método Hummers.

Con respecto a los objetivos trazados en esta investigación se puede comentar lo siguiente:

La estructura cristalina de los productos ha sido verificada por la técnica de DRX, confirmando la fase hexagonal para el ZnO y CdS. Se pudo verificar que la estructura cristalina hexagonal se conservó después del tratamiento de plasma. El valor del tamaño de cristal se determinó mediante la fórmula de Debye Scherrer. Al realizar el cálculo promedio de cristal, se obtuvieron valores de 53 nm, 57 nm, 59 nm y 48 nm para el CdS, CdS-N, ZnO y ZnO-N, respectivamente. Además, se pudo observar a través de los difractogramas que el compuesto CdS-N presentó pequeños desplazamientos en sus líneas de difracción de  $0.15^\circ$  hacia la izquierda, lo que sugiere una expansión del volumen de celda debido probablemente

a la impurificación. Por otra parte, el difractograma del compuesto de ZnO-N evidenció presencia de reflexiones hacia valores más altos de  $2\theta$ , sugiriendo una contracción de la celda, provocado por la impurificación y la generación de vacancias en la estructura.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido permitió observar la presencia de partículas hexagonales de ZnO; el CdS presentó partículas con una morfología esférica con superficie rugosa. Los compuestos impurificados no presentaron cambios significativos en la morfología después del tratamiento de plasma. La dispersión de las partículas ZnO-N y CdS-N en el OG fue colaborada por los análisis MEB. La composición elemental de los compuestos sintetizados y la impurificación con nitrógeno fue verificada por análisis XPS. El análisis XPS confirmó la presencia y los estados de oxidación de los elementos principales en la superficie de los compuestos.

El estudio de las propiedades ópticas se realizó mediante espectroscopia UV-Vis. El análisis de los espectros de reflectancia permitió determinar el valor de  $E_g$  y observar una disminución en el valor de  $E_g$  en los compuestos impurificados. El efecto se atribuyó a la incorporación de nitrógeno. Los valores obtenidos de  $E_g$  fueron 3.18 eV, 3.04 eV, 2.3 eV y 2.14 eV para el ZnO, ZnO-N, CdS y CdS-N, respectivamente.

La actividad fotocatalítica se ensayó en la reacción de degradación de la lignina y AM, bajo irradiación de energía UV y Vis. La experimentación demostró la eficiencia de los sistemas ZnO-N/OG y CdS-N/OG para llevar a cabo este proceso. El porcentaje de degradación de AM bajo irradiación de energía UV utilizando los compuestos de CdS-N/OG y ZnO-N/OG alcanzaron el 100% de degradación en 30 min de irradiación. Bajo irradiación de energía Vis, el 100% de degradación se alcanzó en 40 min. En el caso de la de lignina utilizando energía UV como fuente de irradiación se alcanzó más del 90% de remoción en 90 min. Bajo irradiación de energía Vis la remoción alcanzó el 90% aproximadamente en 90 min. En forma general se puede afirmar que los sistemas soportados han mostrado ser eficientes para su uso en procesos fotocatalíticos. Estos resultados pueden motivar el estudio posterior en sistemas de cuerpos de aguas que contengan contaminantes orgánicos.

#### 4.10. PROPUESTAS Y TRABAJO A FUTURO

Una vez alcanzados los objetivos propuestos, se puede recomendar las siguientes propuestas para obtener resultados complementarios.

- Estudiar el método de impurificación presentado en este trabajo con el fin de mejorar la incorporación de nitrógeno. Cambiar algunas condiciones del sistema de descarga, como por ejemplo la potencia utilizada.
- Experimentar el método de impurificación con otros semiconductores.
- Evaluar los fotocatalizadores sintetizados con otro tipo de contaminantes o evaluarlos con algún tipo de agua residual proveniente de la industria papelera o textil.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. U. Khan and B. K. Ahring, “Lignin degradation under anaerobic digestion: Influence of lignin modifications -A review,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 128, no. January, p. 105325, 2019, doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105325.
- [2] H. Li, Z. Lei, C. Liu, Z. Zhang, and B. Lu, “Photocatalytic degradation of lignin on synthesized Ag-AgCl/ZnO nanorods under solar light and preliminary trials for methane fermentation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 175, pp. 494–501, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.143.
- [3] D. S. Bajwa, G. Pourhashem, A. H. Ullah, and S. G. Bajwa, “A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 139, no. June, p. 111526, 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111526.
- [4] M. Haghghi, F. Rahmani, F. Kariminejad, and R. Akbari Sene, “Photodegradation of lignin from pulp and paper mill effluent using TiO<sub>2</sub>/PS composite under UV-LED radiation: Optimization, toxicity assessment and reusability study,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 122, pp. 48–57, 2019, doi: 10.1016/j.psep.2018.11.020.
- [5] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, “Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed degradation of lignin,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 153, no. 1–2, pp. 412–417, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.091.
- [6] R. Rangel, V. Cedeño, J. Espino, P. Bartolo-Pérez, G. Rodríguez-Gattorno, and J. Alvarado-Gil, “Comparing the Efficiency of N-Doped TiO<sub>2</sub> and N-Doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Photo Catalysts for MB and Lignin Photodegradation,” *Catalysts*, vol. 8, no. 12, p. 668, Dec. 2018, doi: 10.3390/catal8120668.
- [7] R. Ma, M. Guo, and X. Zhang, “Recent advances in oxidative valorization of lignin,” *Catal. Today*, vol. 302, no. May 2017, pp. 50–60, 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.101.
- [8] E. A. Cristovao, R. O; Tavares, A. P. M.; Loureiro, J. M; Boaventura, R. A. R; & Macedo, “Optimisation of reactive dye degradation by laccase using Box–Behnken

- design,” *Environ. Technol.*, vol. 72, no. 12, pp. 1357–1364, 2008.
- [9] F. H. Abdullah, M. A. Rauf, and S. S. Ashraf, “Photolytic oxidation of Safranin-O with  $H_2O_2$ ,” *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 3, pp. 349–352, 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.09.015.
- [10] W. Baran, E. Adamek, and A. Makowski, “The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of  $TiO_2$  aqueous suspension,” *Chem. Eng. J.*, vol. 145, no. 2, pp. 242–248, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2008.04.021.
- [11] C. Fernández, M. S. Larrechi, and M. P. Callao, “An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 29, no. 10, pp. 1202–1211, 2010, doi: 10.1016/j.trac.2010.07.011.
- [12] K. Kobayakawa, Y. Sato, S. Nakamura, and A. Fujishima, “Photodecomposition of Kraft Lignin Catalyzed by Titanium Dioxide,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 62, no. 11, pp. 3433–3436, Nov. 1989, doi: 10.1246/bcsj.62.3433.
- [13] H. Ohnishi, M. Matsumura, H. Tsubomura, and M. Iwasaki, “Bleaching of Lignin Solution by a Photocatalyzed Reaction on Semiconductor Photocatalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 719–724, 1989, doi: 10.1021/ie00090a012.
- [14] R. Rangel *et al.*, “Tailoring surface and photocatalytic properties of ZnO and nitrogen-doped ZnO nanostructures using microwave-assisted facile hydrothermal synthesis,” *Appl. Phys. A*, vol. 123, no. 8, p. 552, Aug. 2017, doi: 10.1007/s00339-017-1137-5.
- [15] S. Liu, H. Sun, A. Suvorova, and S. Wang, “One-pot hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites using Zn powders for enhanced photocatalysis,” *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 533–539, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.06.063.
- [16] N. Strataki, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, and P. Lianos, “Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures using a Pt-CdS- $TiO_2$  photocatalyst,” *Catal. Today*, vol. 151, no. 1–2, pp. 53–57, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2010.03.036.

- [17] H. R. Mardani, M. Forouzani, M. Ziari, and P. Biparva, "Visible light photodegradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 141, pp. 27–33, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.01.034.
- [18] L. Kashinath, K. Namratha, and K. Byrappa, "Microwave assisted facile hydrothermal synthesis and characterization of zinc oxide flower grown on graphene oxide sheets for enhanced photodegradation of dyes," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1849–1856, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.09.072.
- [19] M. Gocyla, M. Pisarek, M. Holdynski, and M. Opallo, "Electrochemical detection of graphene oxide," *Electrochem. commun.*, vol. 96, no. October, pp. 77–82, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.10.004.
- [20] P. Chamoli, M. K. Das, and K. K. Kar, "Temperature dependence green reduction of graphene oxide by urea," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 217–222, 2017, doi: 10.5185/amlett.2017.6559.
- [21] D. Chen, H. Feng, and J. Li, "Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 11, pp. 6027–6053, 2012, doi: 10.1021/cr300115g.
- [22] K. Ocakoglu, S. A. Mansour, S. Yildirimcan, A. A. Al-ghamdi, and F. El-tantawy, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods," *Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 148, pp. 362–368, 2015, doi: 10.1016/j.saa.2015.03.106.
- [23] L. K. Putri, L. L. Tan, W. J. Ong, W. S. Chang, and S. P. Chai, "Graphene oxide: Exploiting its unique properties toward visible-light-driven photocatalysis," *Appl. Mater. Today*, vol. 4, pp. 9–16, 2016, doi: 10.1016/j.apmt.2016.04.001.
- [24] Y. H. Kim and H. C. Choi, "ZnO on thiolated graphene oxide as efficient photocatalyst for degradation of methylene blue," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 12, pp. 3586–3590, 2013, doi: 10.5012/bkcs.2013.34.12.3586.

- [25] S. H. Hsieh and J. M. Ting, "Characterization and photocatalytic performance of ternary Cu-doped ZnO/Graphene materials," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 465–475, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.176.
- [26] L. Zhu, Z. Liu, P. Xia, H. Li, and Y. Xie, "Synthesis of hierarchical ZnO & Graphene composites with enhanced photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 849–856, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.009.
- [27] Y. Huang *et al.*, "Photochemical preparation of CdS hollow microspheres at room temperature and their use in visible-light photocatalysis," *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 3, pp. 644–648, 2011, doi: 10.1016/j.jssc.2011.01.012.
- [28] J. Kavil, A. Alshahrie, and P. Periyat, "CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst," *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, pp. 24–30, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.03.011.
- [29] S. Kumar and A. K. Ojha, "In-situ synthesis of reduced graphene oxide decorated with highly dispersed ferromagnetic CdS nanoparticles for enhanced photocatalytic activity under UV irradiation," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 126–136, 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.12.008.
- [30] P. Zhou, Z. Le, Y. Xie, J. Fang, and J. Xu, "Studies on facile synthesis and properties of mesoporous CdS/TiO<sub>2</sub> composite for photocatalysis applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 692, pp. 170–177, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.09.039.
- [31] P. K. Jimenez-Gonzalez, A. and Nair, "Photosensitive ZnO Thin Films Prepared by the Chemical Deposition Method SILAR," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 9, pp. 1277–1281, 1995.
- [32] K. H. A. Fujishima, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [33] E. Kusvuran, O. Gulnaz, S. Irmak, O. M. Atanur, H. I. Yavuz, and O. Erbatur, "Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of

- Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 109, no. 1–3, pp. 85–93, 2004, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.03.009.
- [34] R. Yogamalar and A. Bose, “Synthesis, Dopant Study and Device Fabrication of Zinc Oxide Nanostructures: Mini Review,” *Prog. Nanotechnol. ...*, vol. 2, pp. 1–20, 2013, [Online]. Available: <http://www.academicpub.org/pnn/paperInfo.aspx?paperid=2678>.
- [35] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 88, pp. 428–448, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
- [36] K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, S. K. Deb, and S. N. Behera, “Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 262, no. 1–2, pp. 31–39, 1999, doi: 10.1016/S0921-4526(98)00474-8.
- [37] P. Kumar, P. K. Singh, and B. Bhattacharya, “Study of nano-CdS prepared in methanolic solution and polymer electrolyte matrix,” *Ionics (Kiel)*, vol. 17, no. 8, pp. 721–725, Nov. 2011, doi: 10.1007/s11581-011-0570-2.
- [38] J. Kavil, A. Alshahrie, and P. Periyat, “CdS sensitized TiO<sub>2</sub> nano heterostructures as sunlight driven photocatalyst,” *Nano-Structures & Nano-Objects*, vol. 16, pp. 24–30, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.nanoso.2018.03.011.
- [39] B. S. M. Al *et al.*, “Hydrothermal synthesis of CdS sub-microspheres for photocatalytic degradation of pharmaceuticals,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 457, no. June, pp. 559–565, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.06.286.
- [40] I. Majeed *et al.*, “On the role of metal particle size and surface coverage for photocatalytic hydrogen production: A case study of the Au/CdS system,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 266–276, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.039.
- [41] K. S. Novoselov *et al.*, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005, doi: 10.1073/pnas.0502848102.
- [42] D. Chen, L. Tang, and J. Li, “Graphene-based materials in electrochemistry,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 8, p. 3157, 2010, doi: 10.1039/b923596e.

- [43] H. Li, J. Chen, S. Han, W. Niu, X. Liu, and G. Xu, "Electrochemiluminescence from tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-graphene-Nafion modified electrode," *Talanta*, vol. 79, no. 2, pp. 165–170, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.03.020.
- [44] S. H. Hsieh, W. J. Chen, and T. H. Yeh, "Effect of various amounts of graphene oxide on the degradation characteristics of the ZnSe/graphene nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 358, pp. 63–69, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.220.
- [45] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, "Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis," *Thin Solid Films*, vol. 605, pp. 2–19, 2016, doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.064.
- [46] M. Mrowetz, W. Balcerski, A. J. Colussi, and M. R. Hoffmann, "Oxidative power of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible illumination," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 45, pp. 17269–17273, 2004, doi: 10.1021/jp0467090.
- [47] FUJISHIMA, AKIRA and K. HONDA, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37–38, 1972.
- [48] S. Ramachandran, A. Sivasamy, and B. D. Kumar, "Nitrogen doped nanocrystalline semiconductor metal oxide: An efficient UV active photocatalyst for the oxidation of an organic dye using slurry Photoreactor," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 134, pp. 445–454, 2016, doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.01.022.
- [49] C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout, and J. L. Gole, "Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *Nano Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1049–1051, 2003, doi: 10.1021/nl034332o.
- [50] K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology," *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 53, no. 2, pp. 117–166, 2007, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001.
- [51] R. Gedye, "Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 19, pp. 4729–4729, 1999, doi: 10.1021/ja9856046.

- [52] C. O. Kappe, “Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, no. 46, pp. 6250–6284, Nov. 2004, doi: 10.1002/anie.200400655.
- [53] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, Mar. 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [54] A. Qayyum, S. Zeb, S. Ali, A. Waheed, and M. Zakauallah, “Optical emission spectroscopy of abnormal glow region in nitrogen plasma,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 25, no. 5, pp. 551–564, 2005, doi: 10.1007/s11090-005-4999-9.
- [55] N. Varghese, L. S. Panchakarla, M. Hanapi, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, “Solvothetical synthesis of nanorods of ZnO, N-doped ZnO and CdO,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 42, no. 12, pp. 2117–2124, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.01.017.
- [56] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A. R. Daud, N. Tabet, and Y. Al-Douri, “XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 3, pp. 2283–2292, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.08.075.
- [57] L. Tong, Y. Liu, H. Rong, and L. Gong, “Microwave-assisted synthesis of hierarchical ZnO nanostructures,” *Mater. Lett.*, vol. 112, pp. 5–7, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.08.119.
- [58] H. P. Mungse and O. P. Khatri, “Chemically Functionalized Reduced Graphene Oxide as a Novel Material for Reduction of Friction and Wear,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 26, pp. 14394–14402, Jul. 2014, doi: 10.1021/jp5033614.
- [59] S. Georgitsopoulou, O. Petrai, and V. Georgakilas, “Highly conductive functionalized reduced graphene oxide,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 16, no. May, pp. 152–156, 2019, doi: 10.1016/j.surfin.2019.05.010.
- [60] M. Handayani *et al.*, “Synthesis of graphene oxide from used electrode graphite with controlled oxidation process,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 541, p. 012032,

- Jul. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/541/1/012032.
- [61] B. Li, T. Liu, Y. Wang, and Z. Wang, “ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 377, no. 1, pp. 114–121, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.03.060.
- [62] H. Qin, W. Li, Y. Xia, and T. He, “Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on ZnO and N-Doped ZnO,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 3152–3156, Aug. 2011, doi: 10.1021/am200655h.
- [63] M. Zheng, Z. Wang, J. Wu, and Q. Wang, “Synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites with one-dimensional structure and their catalytic activity for ammonium perchlorate decomposition,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 12, no. 6, pp. 2211–2219, Aug. 2010, doi: 10.1007/s11051-009-9787-7.
- [64] M. Zheng and J. Wu, “One-step synthesis of nitrogen-doped ZnO nanocrystallites and their properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 11, pp. 5656–5661, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.10.091.
- [65] F. Stavale, L. Pascua, N. Nilius, and H. J. Freund, “Luminescence properties of nitrogen-doped ZnO,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 25, pp. 13693–13696, 2014, doi: 10.1021/jp5035536.
- [66] L. Liu, C. Dong, K. Wu, Y. Ye, and X. Wei, “Synthesis of nitrogen-doped graphene–ZnO nanocomposites with improved photocatalytic activity,” *Mater. Lett.*, vol. 129, pp. 170–173, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.048.
- [67] S. Wang, B. Zhu, M. Liu, L. Zhang, J. Yu, and M. Zhou, “Direct Z-scheme ZnO/CdS hierarchical photocatalyst for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, pp. 19–26, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.019.
- [68] W. D. Yang, Y. R. Li, and Y. C. Lee, “Synthesis of r-GO/TiO<sub>2</sub> composites via the UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, pp. 249–256, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.118.
- [69] C. A. Celaya *et al.*, “Exploring the potential of graphene oxide as a functional material

- to produce hydrocarbons via photocatalysis: Theory meets experiment,” *Fuel*, vol. 271, no. March, p. 117616, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117616.
- [70] R. Trejo-Tzab, J. J. Alvarado-Gil, P. Quintana, and P. Bartolo-Pérez, “N-doped TiO<sub>2</sub> P25/Cu powder obtained using nitrogen (N<sub>2</sub>) gas plasma,” *Catal. Today*, vol. 193, no. 1, pp. 179–185, 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2012.01.003.
- [71] A. M. Ferrari-Lima, R. P. De Souza, S. S. Mendes, R. G. Marques, M. L. Gimenes, and N. R. C. Fernandes-Machado, “Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO<sub>2</sub> and ZnO catalysts,” *Catal. Today*, vol. 241, no. PA, pp. 40–46, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.03.042.
- [72] S. G. Kumar and K. S. R. K. Rao, “Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 5, pp. 3306–3351, 2015, doi: 10.1039/c4ra13299h.
- [73] N. P. Herring, L. S. Panchakarla, and M. S. El-Shall, “P-Type nitrogen-Doped ZnO nanostructures with controlled shape and doping level by facile microwave synthesis,” *Langmuir*, vol. 30, no. 8, pp. 2230–2240, 2014, doi: 10.1021/la404593w.
- [74] M. E. Khan, M. M. Khan, and M. H. Cho, “CdS-graphene Nanocomposite for Efficient Visible-light-driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Applications,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 482, pp. 221–232, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.07.070.
- [75] M. Zubair, E. M. M. Vanhaecke, I.-H. Svenum, M. Rønning, and J. Yang, “Core-shell particles of C-doped CdS and graphene: A noble metal-free approach for efficient photocatalytic H<sub>2</sub> generation,” *Green Energy Environ.*, vol. 5, no. 4, pp. 461–472, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.gee.2020.10.017.
- [76] D. Luo *et al.*, “An improved method to synthesize nanoscale graphene oxide using much less acid,” *Mater. Today Phys.*, vol. 9, no. xxxx, p. 100097, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.mtphys.2019.100097.
- [77] S. H. Hsieh, W. J. Chen, and T. H. Yeh, “Degradation of methylene blue using ZnSe-graphene nanocomposites under visible-light irradiation,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 10,

- pp. 13759–13766, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.08.052.
- [78] B. M. Rajbongshi, A. Ramchiary, and S. Samdarshi, “Influence of N-doping on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under visible light irradiation,” *Mater. Lett.*, vol. 134, pp. 111–114, 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.07.073.
- [79] D. Ayodhya and G. Veerabhadram, “Facile fabrication, characterization and efficient photocatalytic activity of surfactant free ZnS, CdS and CuS nanoparticles,” *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 4, no. 3, pp. 381–391, 2019, doi: 10.1016/j.jsamd.2019.08.006.
- [80] M. H. Habibi and M. H. Rahmati, “Fabrication and characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 133, pp. 13–18, 2014, doi: 10.1016/j.saa.2014.04.110.
- [81] K. P. Tiwary, K. Sharma, N. Bala, and F. Ali, “Microwave assisted synthesis of undoped and Cu doped CdS nanoparticles and their structural, morphological and optical characterization,” *Mater. Today Proc.*, vol. 18, pp. 1380–1387, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.06.604.
- [82] V. D. Moreno-Regino *et al.*, “Structural, optical, electrical and morphological properties of CdS films deposited by CBD varying the complexing agent concentration,” *Results Phys.*, vol. 13, no. February, p. 102238, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102238.
- [83] R. Yousefi, H. R. Azimi, M. R. Mahmoudian, and W. J. Basirun, “The effect of defect emissions on enhancement photocatalytic performance of ZnSe QDs and ZnSe/rGO nanocomposites,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 435, pp. 886–893, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.11.183.
- [84] O. Akhavan, “Graphene Nanomesh by ZnO Nanorod Photocatalysts,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 4174–4180, Jul. 2010, doi: 10.1021/nn1007429.
- [85] E. Rani, A. A. Ingale, and A. K. Sinha, “Interaction between CdS nanocrystals and PVP leading to co-operative growth of CdS-PVP nanocomposites: A Raman and AFM

- mapping study,” *J. Alloys Compd.*, vol. 729, pp. 597–602, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.191.
- [86] A. Mondal *et al.*, “Raman spectroscopic analysis on Li, N and (Li,N) implanted ZnO,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 80, no. February, pp. 111–117, 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.02.026.
- [87] H. Yu, H. Fan, X. Wang, and J. Wang, “Optik Synthesis and characterization of ZnO microstructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis process,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 125, no. 3, pp. 1461–1464, 2014, doi: 10.1016/j.ijleo.2013.09.009.
- [88] T. Xu, L. Zhang, H. Cheng, and Y. Zhu, “Environmental Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study,” *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 101, no. 3–4, pp. 382–387, 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.10.007.
- [89] T.-D. Nguyen-Phan *et al.*, “The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 226–232, May 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.03.060.
- [90] S. Thangavel and G. Venugopal, “Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels,” *Powder Technol.*, vol. 257, pp. 141–148, May 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.02.046.
- [91] K. Asha and S. K. Badamali, “Highly efficient photocatalytic degradation of lignin by hydrogen peroxide under visible light,” *Mol. Catal.*, vol. 497, no. September, p. 111236, 2020, doi: 10.1016/j.mcat.2020.111236.
- [92] A. K. Singh and U. T. Nakate, “Microwave Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles,” *Adv. Nanoparticles*, vol. 02, no. 01, pp. 66–70, 2013, doi: 10.4236/anp.2013.21012.

## APÉNDICE

## APÉNDICE I: Productos

Chemosphere 236 (2019) 134368



Contents lists available at ScienceDirect

F.I. 7.086 Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Photocatalytic performance of nitrogen doped ZnO structures supported on graphene oxide for MB degradation

A. Ramos-Corona <sup>a</sup>, R. Rangel <sup>a,\*</sup>, J.J. Alvarado-Gil <sup>b</sup>, P. Bartolo-Pérez <sup>b</sup>, P. Quintana <sup>b</sup>, G. Rodríguez-Gattorno <sup>b</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Z.P. 58030, Morelia, Michoacán, México

<sup>b</sup> Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Z.P. 97330, Mérida, Yucatán, México

### HIGHLIGHTS

- N–ZnO/GO structures achieves high photocatalytic performance for MB degradation.
- Nitrogen doping is efficiently carried out through thiourea and microwave heating.
- GO in N–ZnO/GO systems acts as a collector and electron transporter preventing their recombination.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 March 2019

Received in revised form

6 July 2019

Accepted 13 July 2019

Available online 13 July 2019

Handling Editor: Jun Huang

#### Keywords:

Graphene oxide  
Nitrogen doped-ZnO  
Methylene blue  
Vis irradiation  
UV irradiation

### ABSTRACT

In the present work, the photocatalytic efficiency of a novel system based on ZnO doped with nitrogen (ZT) and supported on graphene oxide (GO) is investigated. ZnO synthesis and their N doping were carried out in a microwave reactor using thiourea as nitrogen source, while the GO was prepared through a variation of the Hummers' method. Structural, morphological and photochemical characterization of the developed material was performed by X-ray diffraction (XRD), UV–Vis spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), analysis by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. The compounds were used to photodegrade the methylene blue molecule, which confirms the efficiency of nitrogen doped supported system compared to pristine ZnO. The degradation percentage of MB under UV energy using nitrogen-doped ZnO/GO, in a time of 35 min, reached 98% degradation; while using visible light 93% of degradation was reached.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Organic compounds are used in a large number of industrial processes, which means that these are often found in industrial wastewater. The presence of that type of compounds for instance, dyes, has dangerous effects on human health and in the environment. Approximately the production of dyes on the planet is about 10,000 tons per year and it is considered that about 1%–2% are lost along with the manufacturing procedures; while approximately 1%–10% is wasted during their use in manufacturing (Forgacs et al.,

2004). Derived from these losses, occurring along with the different involved stages, the dyes can cause enormous environmental contamination, taking place serious risk factors to human health, besides promoting aesthetically unacceptable issues in the ecosystems, mainly aquatic.

A promising treatment for the total oxidation of dangerous organic compounds is the use of advanced oxidation processes (AOP) (Al Bahushi et al., 2018; Kavil et al., 2018). Those are the fastest, cleanest and most efficient degradation processes, because they oxidize organic compounds to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (Kavil et al., 2018; Thiebaud et al., 2008). The efficiency of these systems is based on the production of oxidizing species such as the hydroxyl radical (OH•), which are produced *in situ*, being highly reactive and non-selective (Bahrini et al., 2010). Although TiO<sub>2</sub> is the most used

\* Corresponding author.

E-mail address: [rrangel@umich.mx](mailto:rrangel@umich.mx) (R. Rangel).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.134368>

0045-6535/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

MRS Advances © 2019 Materials Research Society  
DOI: 10.1557/adv.2019.406



## F.I. 0.79

### PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF ZnO/N-rGO FOR LIGNIN DEGRADATION UNDER VIS LIGHT ENERGY

A. Ramos-Corona<sup>a</sup>, R. Rangel<sup>a</sup>, J. J. Alvarado-Gil<sup>b</sup>, E. Adem<sup>c</sup>

<sup>a</sup> *División de Estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Gral. Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, Z.P. 58030 Morelia, Michoacán, México.*

<sup>b</sup> *Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Z.P. 97310, Mérida, Yucatán, México.*

<sup>c</sup> *Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Z. C. 04510, México City, México*

#### ABSTRACT

*The present work describes a simple method to produce zinc oxide nanoparticles supported in nitrogen-doped reduced graphene oxide, ZnO/N-rGO. The rGO structures were nitrogen-doped using hydrazine as nitrogen source (N-rGO) with the purpose of enhancing the rGO capability to promote the electrons transport along their surface. Thus, ZnO/N-rGO catalytic systems were tested as photocatalyst to degrade methylene blue and lignin molecules under ultraviolet (UV) and visible (Vis) light irradiation. N-doping of rGO was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Photocatalytic degradation studies confirm better performance of the ZnO/N-rGO in comparison to ZnO. The percentage of lignin degradation for the ZnO/N-rGO compound under UV was 59%, while using visible energy it was achieved 46% in a time of 70 min.*

#### INTRODUCTION

In recent years, research on carbon-based materials has drawn attention to the photocatalytic treatment of organic pollutants in wastewater [1][2]. Particularly, graphene and its derivatives (GO, rGO) have experienced growth in their research due to their outstanding physical and chemical properties [3]. Its noticeable features include

## ARTICLE IN PRESS

Catalysis Today xxx (xxxx) xxx



Contents lists available at ScienceDirect  
**F.I. 6.766** Catalysis Today

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cattod](http://www.elsevier.com/locate/cattod)

## High-yield of Lignin degradation under N-ZnO/Graphene oxide compounds

A. Ramos-Corona<sup>a</sup>, R. Rangel<sup>a,\*</sup>, J. Espino<sup>a</sup>, J. Lara<sup>a</sup>, R. Nuñez<sup>b</sup>, P. Bartolo-Pérez<sup>c</sup>, J. J. Alvarado-Gil<sup>c</sup>

<sup>a</sup> División de Estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Gral. Francisco J. Mújica S/N, Ciudad Universitaria, Z.P. 58000, Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>b</sup> Departamento de Matemáticas, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, 83000, Hermosillo, Sonora, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Z.P. 97310, Mérida, Yucatán, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Nitrogen doped-ZnO  
 Lignin  
 Graphene oxide  
 Vis-irradiation  
 Microwave-heating

## ABSTRACT

The present work reports the results of the lignin molecule degradation studies using nitrogen-doped ZnO photocatalysts supported on graphene oxide. Three different nitrogen precursors were used to achieve the nitrogen doping in ZnO, namely urea, ethylenediamine, and thiourea, using a microwave-assisted hydrothermal method. Our purpose is to demonstrate that different nitrogen precursors give rise to different amounts of doping in ZnO, which in turn, favorably affects their photocatalytic behavior. The synthesized compounds were tested on the lignin degradation reaction, under visible (Vis) and ultraviolet (UV) energy irradiation. Structural and physicochemical properties of prepared samples were investigated to provide explanation of the photocatalytic behavior observed in samples. XPS analyses were developed to determine differences in nitrogen content, as well to determine the proportion of N-N or O-Z-N binding in samples. Remarkable structural and photocatalytic differences were found for every sample as effect of the nitrogen precursor. Photocatalytic activity tests revealed that the percentage of lignin degradation under UV irradiation was 80 %, while using Vis energy the degradation value was 61 %.

## 1. Introduction

More than  $200 \times 10^{11}$  tons of lignocellulosic biomass are currently produced each year due to the increased demand for raw materials [1]. The molecular structure of lignocellulosic biomass consists mainly of aromatic and carbohydrate polymers, and their components vary according to the specific source of wood used. Approximately, 50 % of their structure consists of cellulose, 35 % lignin, and a lower proportion of hemicellulose (15 %) [2,3]. Therefore, lignin is the second most abundant macromolecule in wood and on the planet. Its chemical structure is not usually repeated and consists mainly, of highly cross-linked three-dimensional oxyphenyl-propanoid units, in addition to three types of monolignols [4]. It is well known that lignin is one of the main by-products in the paper and pulp industries. 50–70 million tons of lignin are produced every year from those industries, being the main coloration source and usually associated to chemical oxygen demand (COD) in wastewater effluents, causing serious environmental damage and significantly altering photosynthetic processes [5,6].

Therefore, the degradation of lignin is an important issue from an environmental perspective. It must be processed before discarding in water bodies. It could also be chemically decomposed to obtain lignin, having specific structure, useful in manufacturing of high-quality products with high commercial value and, it is an issue currently addressed [7].

Heterogeneous photocatalysis, among the possible degradation methods, is an efficient and environmentally friendly method to degrade organic compounds into carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and water (H<sub>2</sub>O), in addition to low molecular weight compounds [8]. The first photocatalytic studies on lignin degradation date back to 1989 which were carried out by Kobayakawa [9] using TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, reporting the complete degradation of lignin to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. In the same year, Ohnishi et al., demonstrated the photocatalytic efficiency of a variety of metal oxides. They concluded that lignin, dissolved in aqueous solution, is efficiently decomposed in the presence of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub> compounds. Among the tested semiconductors, ZnO showed the best photocatalytic performance in degradation studies [10].

\* Corresponding author.

E-mail address: [rrangel@umich.mx](mailto:rrangel@umich.mx) (R. Rangel).

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.022>

Received 7 November 2020; Received in revised form 11 March 2021; Accepted 24 April 2021

Available online 27 April 2021

0920-5861/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: A. Ramos-Corona, Catalysis Today, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.022>

# Novel nitrogen plasma doping on CdS/GO compounds and their photocatalytic assessment

## F.I. 3.874

A Ramos-Corona<sup>1</sup>, R Rangel<sup>1</sup> , J Lara<sup>1</sup>, R Trejo-Tzab<sup>2</sup>, P Bartolo<sup>3</sup> and J J Alvarado-Gil<sup>3</sup>

<sup>1</sup>División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Gral. Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, Z.P. 58030 Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería Química, UADY. Mérida, Yucatán, Mexico

<sup>3</sup>Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Mérida, Z.P. 97310, Mérida, Yucatán, Mexico

E-mail: [rrangel@umich.mx](mailto:rrangel@umich.mx)

Received 2 September 2021, revised 11 October 2021

Accepted for publication 22 October 2021

Published 12 November 2021



## Abstract

Nitrogen-doping of cadmium sulfide nanostructured compounds was carried out under a nitrogen plasma source to produce CdS-N compounds. Once prepared, it was supported on graphene oxide sheets for producing CdS-N/GO photocatalysts, which were tested in the degradation of lignin and methylene blue (MB) molecules. Photocatalytic reactions were carried out under UV and visible (vis) energy irradiation. To provide insight on the catalytic behavior the CdS, CdS-N, GO, and CdS-N/GO compounds were characterized using different techniques including x-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman, and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy. X-ray photoelectron spectroscopy allowed determining the chemical composition in samples. It was observed an outstanding performance in photocatalytic activity tests, attributed to the extended response towards the visible light regime, and the synergistic effect between CdS-N and GO particles. The catalytic activity tests, reveal that the CdS-N/GO compound achieved over 90% lignin degradation and 100% of MB degradation. In addition, a remarkable performance is observed in the CdS-N/GO compound which exhibited stability after performing several reaction cycles.

Keywords: CdS, nitrogen plasma, doping, lignin degradation, photocatalysis

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Cationic or anionic doped semiconductor structures have become relevant in the treatment and degradation of organic compounds through photocatalytic processes. The purpose for achieving doping in semiconductor materials is to improve their photo response and to shift their absorption of radiant energy towards the visible region of the electromagnetic spectrum, which is of great importance for practical applications [1]. N-doping has been carried out on a variety of semiconductors using different methods and precursors. For instance, Kumari *et al* [2] reported the doping of ZnO by a

chemical precipitation approach using ammonium acetate as a nitrogen precursor. Rangel *et al* [3] reported the nitrogen doping of TiO<sub>2</sub> using ethylenediamine in a continuous reflux system, while Rodríguez *et al* [4] describe efficient N-doping of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> by a hydrothermal method assisted by microwave heating using hydrazine as nitrogen source. Although doping with metal atoms allows absorption of wavelengths in a lower energy region, metal doping in semiconductors is more likely to induce the formation of defect states that can serve as recombination centers for electrons and photo-generated holes, marginalizing their photocatalytic degradation activity [5]. In contrast, doping with non-metallic atoms