Naturaleza y TECNOLOGÍA
Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

OXIDACIÓN CONTROLADA DE ZnS PARA LA OBTENCIÓN DE ZnO POROSO CON ALTA DENSIDAD DE SITIOS ACTIVOS FOTOCATALÍTICOS

Yahir Israel Escamilla Rodríguez [a], José Ángel Montenegro Rodríguez [a], Jorge Alexis Álvarez Rodríguez [a], Cesar Alejandro Vidal Domínguez [a], Ángel Emilio García Domínguez [a*], Claudia Martínez Gómez [a*]

[a] *Universidad de Guanajuato – DCNE, Noria Alta S/N; C.P. 36050; Guanajuato, Gto.*
claudia.martinez@ugto.mx.

Resumen

Se evaluó la fotodegradación de 4-nitrofenol (4-NP) empleando sulfuro de zinc (ZnS) y óxido de zinc (ZnO) obtenidos por calcinación en aire. Los ensayos se realizaron en reactores batch con lámparas UV, complementados con UV-Vis DRS y FTIR para caracterización. El ZnO calcinado a 400 °C mostró la mayor eficiencia y constante cinética, mientras que a ≥ 500 °C la oxidación completa redujo la actividad, observándose además la transformación de 4-nitrofenolato (4-NPT) a 4-NP por sitios ácidos del ZnO.

Palabras clave: *4-nitrofenol; fotocatálisis; oxido de zinc; sulfuro de zinc.*

CONTROLLED OXIDATION OF ZNS FOR THE PREPARATION OF POROUS ZNO WITH A HIGH DENSITY OF PHOTOCATALYTIC ACTIVE SITES

Abstract

Photodegradation of 4-nitrophenol was assessed using zinc sulfide (ZnS) and zinc oxide (ZnO) obtained by calcination in air. Experiments were conducted in batch reactors with UV lamps, supported by UV-Vis DRS and FTIR characterization. ZnO calcined at 400 °C exhibited highest efficiency and kinetic constant, whereas at ≥ 500 °C complete oxidation reduced activity, with transformation of 4-nitrophenolate into 4-nitrophenol promoted by acidic ZnO sites.

Keywords: 4-nitrophenol; photocatalysis; zinc oxide, zinc sulfide.

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

1. Introducción

La contaminación del agua por compuestos orgánicos persistentes representa un problema ambiental que ha impulsado el desarrollo de tecnologías de tratamiento más eficientes y sostenibles. Entre ellas, la fotocatálisis heterogénea destaca por utilizar semiconductores capaces de aprovechar la energía luminosa para promover reacciones de oxidación y reducción que permiten degradar diversos contaminantes orgánicos hasta su mineralización, obteniendo productos inocuos como dióxido de carbono y agua **(**Ameta y col., 2018**)**.

Los semiconductores actúan como sensibilizadores de estas reacciones debido a su estructura electrónica. Al absorber radiación con energía suficiente, generan pares electrón-hueco que favorecen la formación de especies reactivas, como los radicales hidroxilos (•OH) y superóxido ($O_2^{\bullet -}$), responsables de la degradación de colorantes, pesticidas, hidrocarburos aromáticos y otros contaminantes presentes en aguas residuales **(**Ameta y col., 2018**)**.

Entre los materiales fotocatalíticos más estudiados se encuentra el óxido de zinc (ZnO), debido a su alta actividad fotocatalítica, estabilidad química, bajo costo y baja toxicidad. Además, se ha demostrado que la porosidad y la elevada densidad de sitios activos incrementan su eficiencia al favorecer la separación de los pares electrón-hueco y aumentar el contacto entre el material y los contaminantes **(**Liu y col., 2021**)**.

En este contexto, la oxidación controlada de sulfuro de zinc (ZnS) representa una estrategia prometedora para obtener ZnO poroso con una alta densidad de sitios activos fotocatalíticos. Por ello, el presente proyecto busca desarrollar un material con mejores propiedades estructurales y fotocatalíticas que contribuya a incrementar la eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos presentes en medios acuosos.

2. Sección experimental

2.1. Obtención de ZnO por oxidación térmica del ZnS

Se empleó sulfuro de zinc (ZnS) como material precursor para la obtención de óxido de zinc (ZnO) mediante un proceso de oxidación térmica. Para ello, se realizaron cinco tratamientos experimentales: una muestra de ZnS sin tratamiento térmico, utilizada como material de referencia, y cuatro muestras sometidas a oxidación en una mufla a temperaturas de 400, 450, 500 y 600

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

°C, respectivamente. Una vez concluido el tratamiento térmico, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de su posterior caracterización.

2.2. Caracterización de las muestras

Con el propósito de verificar la transformación del ZnS hacia ZnO, las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas permitieron evaluar las modificaciones en las propiedades ópticas y estructurales derivadas del proceso de oxidación térmica y corroborar la formación del óxido de zinc.

2.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras se evaluó mediante la degradación de 4-nitrofenol en reactores fotocatalíticos equipados con lámparas de radiación ultravioleta (UV) y agitación constante. Se prepararon cinco sistemas de reacción, correspondientes al ZnS sin oxidar y a las muestras obtenidas a 400, 450, 500 y 600 °C. Cada reactor contenía 200 mL de una solución acuosa de 4-nitrofenol y el catalizador correspondiente a cada tratamiento térmico.

Los cinco sistemas de reacción fueron evaluados de manera simultánea, manteniendo las mismas condiciones experimentales de irradiación, agitación y tiempo de reacción, con el fin de realizar una comparación directa del desempeño fotocatalítico de los materiales obtenidos.

Antes de iniciar la irradiación, las suspensiones permanecieron 30 minutos en oscuridad para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción entre el contaminante y la superficie del catalizador. Posteriormente, los sistemas fueron irradiados con luz ultravioleta durante un tiempo total de 4 horas. Durante el ensayo se recolectaron alícuotas cada 30 minutos, iniciando con la muestra correspondiente al periodo de oscuridad y continuando a intervalos regulares durante la irradiación para monitorear la degradación del 4-nitrofenol.

Al finalizar el proceso fotocatalítico, se determinó el pH de las muestras correspondientes al tiempo inicial (30 minutos en oscuridad) y al tiempo final de reacción (4 horas), con el propósito de evaluar posibles variaciones durante el proceso de degradación.

2.4. Análisis de datos

Las alícuotas recolectadas durante el ensayo fotocatalítico fueron analizadas mediante espectroscopía UV-Vis, con el objetivo de determinar la disminución de la concentración del 4-nitrofenol en función del tiempo de irradiación. Los datos experimentales obtenidos fueron procesados utilizando el software OriginPro 2018.

3. Discusión de resultados

3.1. Caracterización óptica mediante espectroscopía UV-Vis

La **Figura 1** muestra los espectros de absorción UV-Vis de las muestras obtenidas por oxidación térmica del ZnS. Se observó que las muestras con presencia de ZnO presentan un borde de absorción cercano a 380 nm, característico de este semiconductor y asociado a una energía de banda prohibida de aproximadamente 3.2–3.3 eV. El ZnS presentó un ligero desplazamiento del borde de absorción, atribuible a su mayor *band gap*. Estos resultados indican que el tratamiento térmico favoreció la formación de ZnO y la modificación de las propiedades ópticas del material, en concordancia con lo reportado en la literatura.

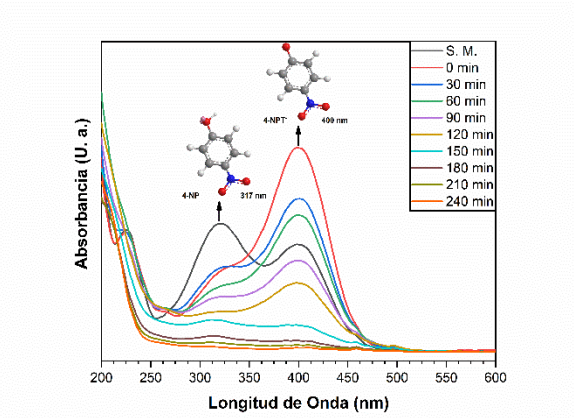


***Figura 1**. Espectros de absorción UV-Vis de las muestras con ZnS.*

Asimismo, en la **Figura 2**, se observó que las muestras tratadas a 400 y 450 °C presentan un *band gap* ligeramente mayor que las obtenidas a temperaturas superiores. Este comportamiento podría atribuirse a la presencia de ZnS residual en la estructura del material, lo que sugiere una oxidación parcial a estas temperaturas. De acuerdo con el análisis termogravimétrico (TGA) reportado en la literatura, la conversión de ZnS a ZnO se favorece significativamente a temperaturas superiores a 500 °C **(**Wu y col., 2019; Zhang y col., 2023**).**

3.2. Caracterización estructural mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se emplearon para identificar los modos vibracionales característicos de las muestras sintetizadas **Figura 3.** Tanto el ZnS como las muestras de ZnO presentan una banda ancha alrededor de 3109 cm^{-1}, atribuida al estiramiento del enlace O–H debido a la presencia de agua fisisorbida sobre la superficie del material **(**Danish & Muneer, 2021**)**.

La muestra de ZnS exhibe una banda aproximadamente a 669 cm^{-1}, correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace Zn–S. Asimismo, se observaron algunas bandas en la región comprendida entre 1000 y 2000 cm^{-1}, las cuales podrían atribuirse a residuos provenientes del proceso de preparación de la muestra, posiblemente asociados a contaminación generada durante la pulverización en un mortero de porcelana en

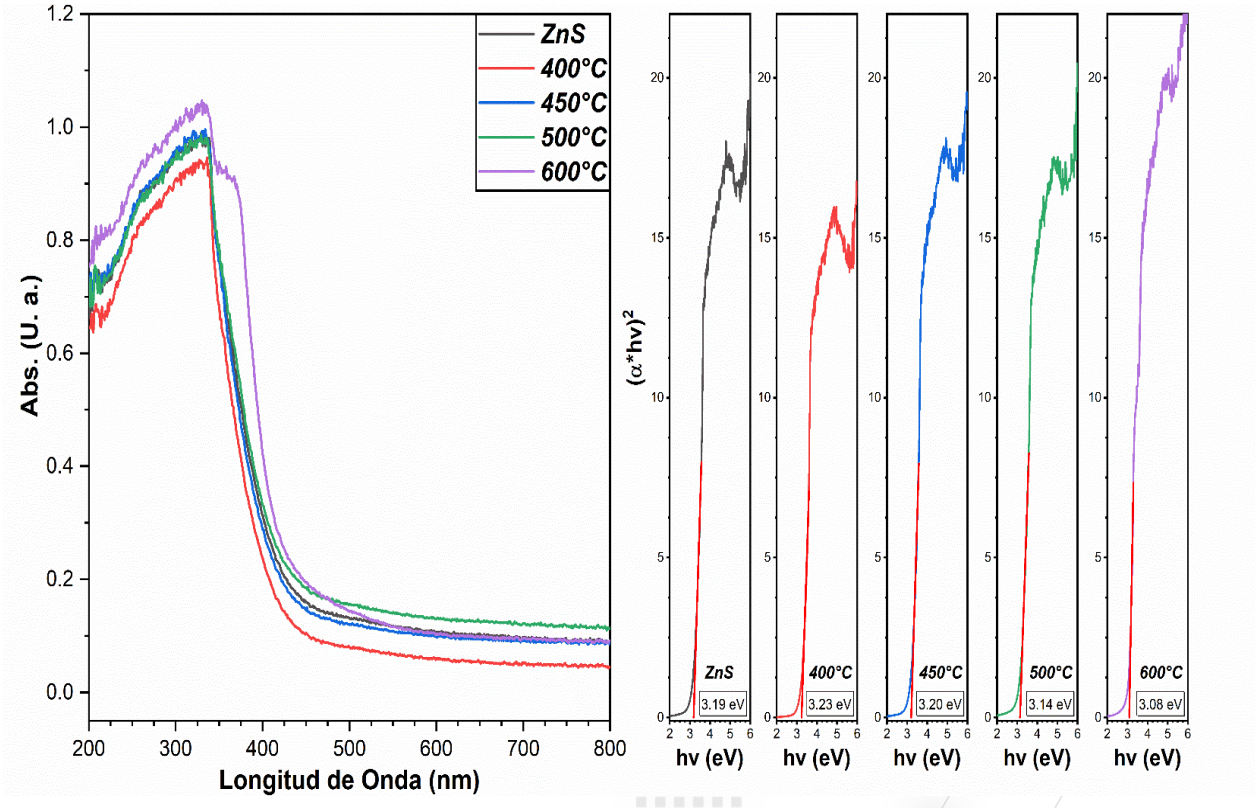


***Figura 2**. Espectros de absorción UV-Vis y cálculo del band gap con el método TAUC, de las muestras de ZnS y ZnO obtenidas a 400, 450, 500 y 600 °C.*

Número Especial "Verano de la Investigación DCNE 2026"
ISSN 2007-672X
Universidad de Guanajuato

lugar de un mortero de ágata **(**Acharya y col., 2013**)**.

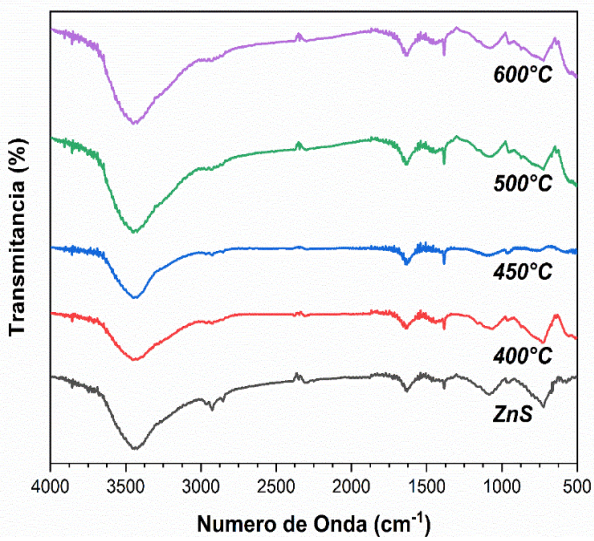


Figura 3. *Espectros FTIR de las muestras de ZnS y ZnO obtenidas mediante oxidación térmica a diferentes temperaturas.*

Por otra parte, las señales registradas entre 400 y 600 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace Zn–O, características de la formación del óxido de zinc. Es importante destacar que esta banda comienza a apreciarse en las muestras tratadas a 400 °C; sin embargo, su intensidad aumenta progresivamente conforme se incrementa la temperatura de oxidación, siendo más evidente en las muestras obtenidas a 500 y 600 °C. Este comportamiento sugiere una mayor conversión del ZnS hacia ZnO a temperaturas elevadas, en concordancia con lo reportado en la literatura **(**Zhao y col., 2013**)**.

3.3. Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-Nitrofenol

La fotodegradación del 4 nitrofenol se llevó a cabo en reactores batch con recirculación, lo que permitió mantener condiciones térmicas homogéneas y minimizar fluctuaciones de temperatura durante la irradiación. Las lámparas UV de inmersión (λ = 254 nm) garantizaron una transmisión eficiente de la radiación, reduciendo pérdidas por refracción y asegurando una exposición uniforme del catalizador.

Tabla 1. *Resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales de ZnS y ZnO en la degradación de 4-NP.*

Material	$-v_i$ ($mg * L^{-1} * min^{-1} * g_{cat}^{-1}$)	Conversión (%)	K (min^{-1})	τ (min)
ZnS	0.09953	85.65365	0.01025	67.63699
400 °C	0.09742	94.57456	0.01523	45.50018
450 °C	0.09973	91.90526	0.01280	54.14378
500 °C	0.09138	77.26962	0.00827	83.77591
600 °C	0.11241	82.74254	0.00924	74.99187

Los resultados muestran que tanto el ZnS como los materiales calcinados presentan actividad fotocatalítica, aunque con diferencias notables según la temperatura de calcinación. El ZnS sin tratamiento térmico alcanzó una conversión del 85.6 %, mientras que el material calcinado a 400 °C mostró la mayor eficiencia (94.6 %) y la constante cinética más alta (K = 0.01523 min^{-1}). Este comportamiento sugiere que la oxidación parcial del ZnS a ZnO a temperaturas

significativamente bajas genera una superficie mixta con sitios activos de distinta naturaleza (sulfuro óxido), favoreciendo la separación de cargas fotogeneradas y la adsorción del 4 nitrofenol. A temperaturas superiores (≥ 500 °C), la oxidación del ZnS es prácticamente completa, lo que disminuye la actividad fotocatalítica. Este efecto puede atribuirse a la mayor presencia de sitios ácidos que conducen el mecanismo hacia un proceso en 2 etapas; primero la transformación del 4-nitrofenolato (presente en solución) hacia 4NP, y posteriormente la degradación únicamente del 4NP.

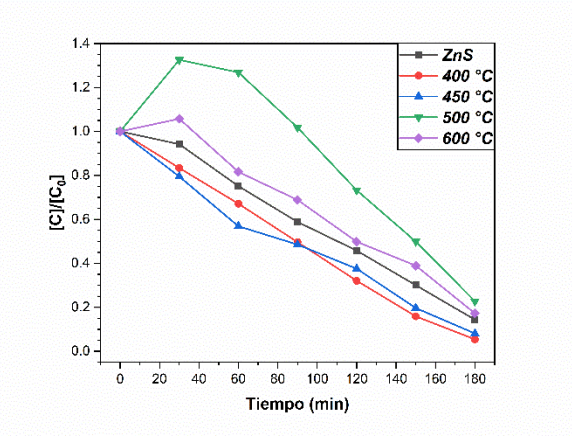


Figura 4. *Perfil de concentración en función del tiempo para las reacciones de fotodegradación de 4-NP para las muestras de ZnS y ZnO.*

En conjunto, los resultados confirman que la temperatura de calcinación modula la composición y estructura del catalizador, afectando directamente la cinética de fotodegradación. La correlación entre la constante K y el tiempo característico τ sugiere un comportamiento de pseudo primer orden, típico de procesos de fotodegradación heterogénea bajo irradiación UV.

4. Conclusiones

La evaluación de la fotodegradación de 4-nitrofenol empleando ZnS y ZnO obtenidos por calcinación en aire permitió establecer la influencia directa de la temperatura de tratamiento sobre la actividad fotocatalítica. El ZnO calcinado a 400 °C mostró la mayor eficiencia y constante cinética, evidenciando que la oxidación parcial del ZnS genera materiales con propiedades óptimas para la separación de cargas y la interacción con la molécula objetivo. A temperaturas superiores (≥ 500 °C), la oxidación completa redujo la actividad, y se identificó además la transformación de 4-nitrofenolato a 4-nitrofenol inducida por sitios ácidos del ZnO, lo que explica los comportamientos anómalos observado. Los resultados sugieren que la calcinación modula la estructura y propiedades del catalizador, afectando directamente la cinética de fotodegradación.

Referencias bibliográficas

Acharya, S.A., Maheshwari, N., Tatikondewar, L., Kshirsagar, A., y Kulkarni, S. K. (2013). Ethylenediamine-Mediated

Wurtzite Phase Formation in ZnS. *Crystal Growth & Design*, *13*(4), 1369–1376. https://doi.org/10.1021/cg301173k

Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S., y Ameta, S. C. (2018). Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment* (pp. 135–175). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.

Danish, M., y Muneer, M. (2021). Excellent visible-light-driven Ni-ZnS/g-C3N4 photocatalyst for enhanced pollutants degradation performance: Insight into the photocatalytic mechanism and adsorption isotherm. *Applied Surface Science*, *563*, 150262. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150262

Liu, F., Liu, X., Liu, W., y Gu, H. (2021). ROMP synthesis of gallol-containing polymer hydrogels for in situ fabrication of AuNPs and AgNPs composites as recyclable catalysts for the degradation of 4-nitrophenol. *Polymer*, *219*, 123539. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123539.

Wu, Z., Chen, X., Liu, X., Yang, X., y Yang, Y. (2019). A Ternary Magnetic Recyclable ZnO/Fe3O4/g-C3N4 Composite Photocatalyst for Efficient Photodegradation of Monoazo Dye. *Nanoscale Research Letters*, *14*(1), 147. https://doi.org/10.1186/s11671-019-2974-2.

Zhang, X., Zhou, L., Tu, X., y Hu, F. (2023). Hydrothermal synthesis of ZnO Crystals: Diverse morphologies and characterization of the photocatalytic properties. *Polyhedron*, *246*, 116668. https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116668..

Zhao, J., Yin, J., y Yang, M. (2013). Controlled synthesis, conversion and photoluminescence properties of hierarchical flower-like ZnS(En)0.5 superstructures, ZnS and ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, *579*, 45–49. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.0