



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

---



**Estudio de la Actividad Fotocatalítica  
de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo  
Irradiación Visible**

**TESIS**

Que para obtener el grado de:

**MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

**Mayra Matamoros Ambrocio**

Asesor de tesis:

**Dr. Alejandro Escobedo Morales**

Coasesor de tesis:

**Dr. Heriberto Hernández Cocoltzi**

**Noviembre 2017**

---

# **AGRADECIMIENTOS**

*A mis padres, por su apoyo incondicional y por todos sus consejos. Por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad y por enseñarme que con esfuerzo, trabajo y dedicación todo se consigue. Mi más grande admiración y respeto.*

*A mis hermanas, hermano y familiares, por su apoyo moral y por sus palabras de aliento para seguir adelante. Especialmente a Daniel, por su compañía y apoyo incondicional.*

*A mi asesor, el Dr. Alejandro Escobedo Morales por su orientación, seguimiento, y apoyo recibido en la realización de este proyecto de investigación.*

*A los miembros de mi comité, al Dr. Heriberto Hernández Cocoletzi, al Dr. Efraín Rubio Rosas y al Dr. Francisco Gerardo Pérez Sánchez agradezco sus recomendaciones y el tiempo dedicado.*

*Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP), al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT-BUAP,) y al Instituto de Física (IFUAP) por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo*

*Finalmente, agradezco a mis compañeros por su amistad y ayuda durante este trayecto.*

***A todos, muchas gracias.***

---

## **RESUMEN**

En este trabajo de investigación se presenta la síntesis y caracterización de nanoestructuras de ZnO que posteriormente se impregnaron con nanopartículas de oro (Au-NPs) utilizando tres métodos de impregnación diferentes: Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo. El soporte de ZnO está constituido por agregados de partículas de forma cuasi-esférica con diámetro de  $\sim 17$  nm, generando a su vez nanoestructuras mesoporosas de  $\sim 90$  nm y área BET de  $19.91 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Por su parte, en las muestras Au/ZnO se observa un aumento del área BET debido a la incorporación de las Au-NPs. El análisis elemental muestra que todos los métodos de impregnación permiten una distribución homogénea de Au-NPs en el soporte. Más entre ellos, el enfoque de Turkevich directo proporciona la mayor carga de metal. Finalmente, los experimentos fotocatalíticos revelan que el método de impregnación determina el rendimiento de los catalizadores obtenidos en la degradación de soluciones de RhB. Como se esperaba, la formación de heterouniones Au-ZnO mejora la actividad fotocatalítica bajo iluminación con luz UV. Sin embargo, y contrariamente a la mayoría de los informes, no se observó sensibilización a la luz visible usando nanopartículas plasmónicas.

---

# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>9</b>
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b> .....	<b>11</b>
1.1 EFLUENTES TEXTILES .....	12
1.1.1 RODAMINA B .....	14
1.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES .....	16
1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA .....	20
1.4 ÓXIDO DE ZINC.....	23
1.5 NANOCOMPOSITOS TIPO METAL/SEMICONDUCTOR .....	28
1.6 NANOPARTÍCULAS DE ORO .....	30
1.6.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO .....	31
<b>CAPÍTULO II. METODOLOGÍA</b> .....	<b>33</b>
2.1 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES DE ESTUDIO.....	34
2.1.1 SÍNTESIS DEL SOPORTE DE ZnO .....	34
2.1.2 OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES Au/ZnO NANOESTRUCTURADOS .....	35
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES .....	37
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X .....	37
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS-X .....	40
2.2.3 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE.....	42
2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	44
2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN .....	46
2.2.6 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N <sub>2</sub> .....	48

---

2.2.7 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	52
2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	54
2.3.1 OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN .....	55
2.3.2 PRUEBA EN OBSCURO .....	56
2.3.3 PRUEBA DE FOTÓLISIS.....	56
2.3.4 PRUEBA DE FOTOCATÁLISIS .....	56
<b>CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>58</b>
3.2 COMPOSICIÓN ELEMENTAL .....	61
3.3 MORFOLÓGIA.....	64
3.4 PROPIEDADES DE TEXTURA .....	67
3.5 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	70
3.6 MECANISMOS DE REACCIÓN Y CRECIMIENTO .....	72
3.7 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	74
3.7.1 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: ILUMINACIÓN ULTRAVIOLETA .....	75
3.7.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: ILUMINACIÓN VISIBLE.....	82
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>90</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representación esquemática de los efectos directos e indirectos de las aguas residuales textiles en los ecosistemas.....	13
<b>Figura 2:</b> (a) Estructura molecular del xanteno y (b) los colorantes del grupo de las Rodaminas.....	15
<b>Figura 3:</b> Estructura molecular de la Rodamina.....	16
<b>Figura 4:</b> Representación esquemática de bandas electrónicas en materiales sólidos semiconductores .....	21
<b>Figura 5:</b> Representación esquemática del proceso de fotocátalisis que se lleva a cabo en un material semiconductor.....	22
<b>Figura 6:</b> Celdas unitarias de las estructuras del ZnO: (a) estructura cúbica tipo NaCl, (b) estructura cúbica tipo blenda de zinc y (c) estructura hexagonal tipo wurtzita .....	24
<b>Figura 7:</b> Dimensionalidad de nanoestructuras relacionadas con la actividad fotocatalítica del material .....	27
<b>Figura 8:</b> Diagrama de bandas de energía de contacto metal/semiconductor tipo- <i>n</i> . $E_{vac}$ , energía de vacío; $E_{CB}$ , energía mínima de la BC; $E_{VB}$ , energía máxima de la BV .....	29
<b>Figura 9:</b> Apariencia de colides de Au-NPs de diferente tamaño promedio .....	31
<b>Figura 10:</b> Apariencia del medio de reacción (a) antes y (b) después de la adición de peróxido de hidrógeno, y (c) al finalizar el proceso de irradiación .....	35
<b>Figura 11:</b> Representación esquemática de los mecanismos de reacción empleados en la síntesis de los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados a través de (a) Turkevich directo, (b) Turkevich inverso y (c) Calentamiento progresivo.....	36
<b>Figura 12:</b> Evolución de la apariencia del medio de reacción en la síntesis de los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados .....	37
<b>Figura 13:</b> Ilustración de la ley de Bragg .....	38

---

<b>Figura 14:</b> Arreglo geométrico de un difractómetro de rayos-X y difractómetro Bruker D8 Discover, empleado en la caracterización estructural de las muestras obtenidas.....	<b>39</b>
<b>Figura 15:</b> Interacción del haz de electrones primario con el átomo de una muestra .....	<b>41</b>
<b>Figura 16:</b> Componentes principales y esquema típico de un espectrómetro ICP-OES .....	<b>43</b>
<b>Figura 17:</b> Señales generadas debido a la interacción del haz de electrones con la muestra.	<b>45</b>
<b>Figura 18:</b> Esquema general del microscopio electrónico de barrido.....	<b>46</b>
<b>Figura 19:</b> Esquema de un microscopio electrónico de transmisión .....	<b>47</b>
<b>Figura 20:</b> Clasificación de los tipos de isotermas de adsorción de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada .....	<b>49</b>
<b>Figura 21:</b> Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada .....	<b>51</b>
<b>Figura 22:</b> Comparación entre (a) reflectancia especular (superficies suaves), (b) reflectancia difusa (superficies rugosas) y (c) reflectancia difusa en polvos .....	<b>52</b>
<b>Figura 23:</b> Transiciones electrónicas entre bandas en sólidos. (a) Banda prohibida directa y (b) banda prohibida indirecta.....	<b>54</b>
<b>Figura 24:</b> (a) Espectros de absorción de RhB de concentraciones conocidas y (b) curva de calibración .....	<b>55</b>
<b>Figura 25:</b> (a) Arreglo experimental utilizado en los experimentos de fotocatalisis y monitoreo en tiempo real de las reacciones, (b) en el interior del sistema cerrado el reactor enchaquetado.....	<b>57</b>
<b>Figura 26:</b> Patrones de difracción de rayos-X de (a) soporte de ZnO prístino y soportes impregnados con nanopartículas de oro a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo. En la parte inferior se muestran las intensidades relativas y ángulos de difracción del w-ZnO (JCDPS No. 36-1451) y c-Au (JCDPS No. 04-0748) como referencia.....	<b>59</b>

---

<b>Figura 27:</b> Espectros de energía de rayos-X del (a) soporte de ZnO prístino y (b) muestra Au/ZnO sintetizada a través del método Turkevich directo.....	<b>62</b>
<b>Figura 28:</b> Mapeos elementales EDS de las muestras de Au/ZnO obtenidas a través de: (a) Turkevich directo, (b) Turkevich inverso y (c) Calentamiento progresivo. Todas las barras de escala corresponden a 400 nm .....	<b>63</b>
<b>Figura 29:</b> Micrografías SEM de (a) soporte de ZnO prístino y soportes cargados de nanopartículas de oro a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo. Todas las barras de escala corresponden a 1 $\mu$ m.....	<b>64</b>
<b>Figura 30:</b> Histogramas de distribución de tamaño de partícula con ajustes Gaussianos obtenidos para las muestras: (a) soporte de ZnO prístino y soportes cargados con nanopartículas de oro a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) método de Calentamiento progresivo.....	<b>65</b>
<b>Figura 31:</b> (a) Imagen TEM de soporte de ZnO prístino e histograma de distribución de tamaño de partícula, (b-d) soportes cargados de nanopartículas de oro a través de Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, respectivamente .....	<b>66</b>
<b>Figura 32:</b> Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> correspondientes a: (a) ZnO prístino y soportes cargados de nanopartículas de oro a través de los métodos (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo.....	<b>68</b>
<b>Figura 33:</b> Distribución de tamaño de poro por el método BJH de ZnO y las muestras Au/ZnO.....	<b>69</b>
<b>Figura 34:</b> Espectro de reflectancia difusa del soporte de ZnO prístino y las muestras Au/ZnO obtenidas usando los diferentes métodos de impregnación .....	<b>70</b>
<b>Figura 35:</b> Estimación de la energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) de las muestras obtenidas aplicando el formalismo Kubelka-Munk para: (a) soporte de ZnO prístino y soportes cargados con nanopartículas de oro a través de los métodos de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) método de Calentamiento progresivo.....	<b>72</b>
<b>Figura 36:</b> Ilustración del complejo formado entre la dicarboxi acetona y el cloruro de oro.	<b>73</b>

---

---

<b>Figura 37:</b> Evolución del espectro de absorción óptica de la disolución de RhB durante los experimentos de fotólisis: (a) empleando irradiación UV, y (b) empleando irradiación visible.....	<b>75</b>
<b>Figura 38:</b> Espectros de absorción de RhB empleando luz UV como fuente de irradiación, utilizando como fotocatalizador: (a) soporte de ZnO prístino y las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) método de Calentamiento progresivo.....	<b>76</b>
<b>Figura 39:</b> Curvas de decoloración de RhB empleado los diferentes catalizadores sintetizados irradiados con luz UV .....	<b>77</b>
<b>Figura 40:</b> Cinéticas de degradación de la RhB utilizando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood en los experimentos bajo irradiación UV .....	<b>78</b>
<b>Figura 41:</b> Esquema del mecanismo de separación de carga fotogeneradas de los nanocompuestos Au/ZnO .....	<b>79</b>
<b>Figura 42:</b> Espectros de absorción de RhB empleando luz visible como fuente de irradiación, utilizando como fotocatalizador: (a) soporte de ZnO prístino y catalizadores Au/ZnO sintetizados por los métodos de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo.....	<b>82</b>
<b>Figura 43:</b> Curvas de decoloración de RhB empleado los diferentes catalizadores sintetizados irradiados con luz visible .....	<b>83</b>
<b>Figura 44:</b> Cinéticas de degradación de la RhB la ecuación de Langmuir-Hinshelwood en los experimentos bajo irradiación visible .....	<b>84</b>
<b>Figura 45:</b> Espectro de emisión de lámpara UV (302 nm) y el LED de luz solar, usados como fuentes de irradiación en los experimentos de fotocátalisis. Espectro de absorbancia de RhB y del Au/ZnO obtenido usando el método de Turkevich Directo.....	<b>86</b>
<b>Figura 46:</b> Diagrama esquemático que muestra el mecanismo de separación de carga fotogeneradas del sistema RhB/Au/ZnO .....	<b>87</b>

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Procesos de oxidación avanzada (POA's) empleados en el tratamiento de efluentes de la industria textil .....	<b>19</b>
<b>Tabla 2:</b> Estudios fotocatalíticos en la eliminación de colorantes usando ZnO.....	<b>25</b>
<b>Tabla 3:</b> Parámetros estructurales determinados a partir de la técnica de difracción de rayos-X para las distintas muestras obtenidas .....	<b>61</b>
<b>Tabla 4:</b> Porcentaje en peso de Au determinado mediante EDS e ICP-OES .....	<b>63</b>
<b>Tabla 5:</b> Parámetros texturales obtenidos mediante adsorción-desorción de N <sub>2</sub> .....	<b>69</b>
<b>Tabla 6:</b> Eficiencia y velocidad aparente de la degradación de RhB (5.0 ppm) empleando diferentes catalizadores irradiados con luz UV.....	<b>79</b>
<b>Tabla 7:</b> Eficiencia y velocidad aparente de la degradación de RhB (5.0 ppm) empleando diferentes catalizadores irradiados con luz visible.....	<b>84</b>

# INTRODUCCIÓN

A medida que el crecimiento de la población mundial aumenta, las preocupaciones ambientales han surgido como los principales problemas y desafíos para la humanidad. En ese sentido, debido al continuo deterioro y contaminación de las fuentes de agua como resultado de las actividades agrícolas e industriales, como las del sector textil, han conducido a un incremento continuo en la demanda del suministro de agua en el planeta. En este contexto, la protección de los recursos hídricos naturales y el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento del agua y de los efluentes se han convertido en cuestiones ambientales clave del s. XXI.

Al respecto, se han reportado en la literatura varios enfoques sobre el manejo y descontaminación de efluentes textiles. Sin embargo, los métodos convencionales para el tratamiento de efluentes son ineficaces, o bien no logran la eliminación completa del color. Además, en algunos casos simplemente transfieren los contaminantes a otra fase, que nuevamente implica una problemática de manejo y disposición.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) constituyen unas de las técnicas más prometedoras para tratar los contaminantes del agua potable y los efluentes industriales. Estos procesos implican la generación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), los cuales debido a su potencial oxidante son capaces de degradar diversas sustancias orgánicas, entre estas los colorantes textiles. Entre los POAs, la fotocatalisis heterogénea ha recibido considerable atención como un método prometedor para la degradación de contaminantes. La fotocatalisis utiliza radiación UV cercana para degradar contaminantes orgánicos en presencia de catalizadores, frecuentemente compuestos semiconductores, y el proceso es heterogéneo porque hay dos fases activas, sólida y líquida.

Entre los fotocatalizadores semiconductores conocidos, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ha sido ampliamente estudiado debido a su bajo costo, excelente estabilidad electroquímica y alta movilidad de electrones [1], así como una extensa área específica cuando se fabrica como un nanomaterial [2]. Sin embargo, la rápida recombinación de electrones y huecos

fotoexcitados reduce su eficacia fotocatalítica. No obstante, las propiedades de este semiconductor se pueden modificar mediante la adición de metales nobles en su superficie (impregnación), las cuales proveen propiedades complementarias. Mediante este método, no sólo se logra que las propiedades de los materiales se ajusten con precisión a ciertas especificaciones, sino que también las hace multifuncionales. Actualmente, las nanoestructuras constituidas de metales nobles y semiconductores se han estudiado ampliamente debido a su excelente actividad fotocatalítica [3]. De entre los metales nobles probados, el Au es uno de los más prometedores, debido a su buena estabilidad química y alta conductividad eléctrica [4].

La investigación discutida en los siguientes capítulos se centra en un compuesto que consiste en nanopartículas de oro (Au-NPs) depositadas en la superficie de soportes de ZnO nanoestructurado. Tal sistema muestra propiedades interesantes, que en los materiales prístinos no se observan. El objetivo de esta investigación es estudiar sistemáticamente las características esenciales de fotocatalizadores tipo Au/ZnO, y explorar su capacidad para degradar el colorante RhB, un contaminante nocivo empleado por la industria textil, y por tanto frecuentemente encontrado en las aguas residuales. Para lo anterior los catalizadores obtenidos son irradiados con luz visible, y con fines comparativos se realiza un estudio análogo empleando radiación UV.

En el Capítulo 1, se exponen de manera general las bases teóricas relacionadas con la fotocatalisis heterogénea, las propiedades del compuesto ZnO -incluyendo sus propiedades fotocatalíticas-, además, se mencionan las características de las Au-NPs. En el Capítulo 2, se describen los métodos de síntesis empleados para la obtención del soporte de ZnO nanoestructurado, así como de los diferentes catalizadores Au/ZnO. También, se mencionan las bases teóricas de las técnicas de caracterización que se emplearon para su estudio y los protocolos seguidos para la evaluación de la actividad fotocatalítica. Finalmente, en el Capítulo 3, se presenta el estudio de la microestructura y las propiedades ópticas de los materiales obtenidos, asimismo, se presentan los resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica y se discuten los posibles mecanismos de reacción que tienen lugar.

# CAPÍTULO I.

# ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta información relevante de la problemática alrededor de los efluentes textiles y las tecnologías existentes para su tratamiento. Además, se exponen los conceptos generales relacionados con la fotocatalisis heterogénea, propiedades del compuesto ZnO, incluyendo sus propiedades fotocatalíticas y algunas nanoestructuras empleadas en el saneamiento de agua residuales. Finalmente, se mencionan algunos métodos de síntesis de nanopartículas de oro y las características de las mismas.

## 1.1 EFLUENTES TEXTILES

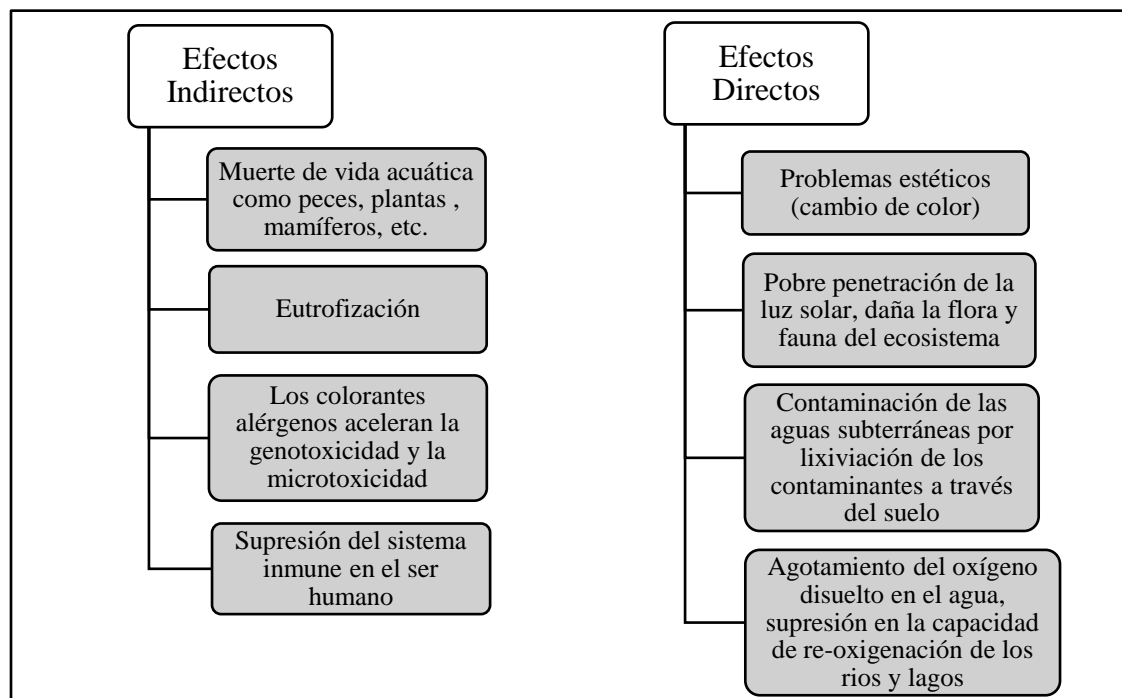
El agua es un recurso natural limitado, cuya disponibilidad continúa disminuyendo progresivamente. Además, dados los índices de pobreza y crecimiento demográfico de los países en vías de desarrollo, estos resultan especialmente vulnerables dada la dificultad en el suministro de este vital líquido a la población. Sin embargo, la presión social originada por la dificultad de acceso de agua potable no solo se debe a factores demográficos y de infraestructura, sino también al continuo deterioro y contaminación de las fuentes de agua como resultado de las actividades antropogénicas [5].

La contaminación del agua es una problemática compleja, tanto desde la perspectiva social como científica. Por ejemplo, muchos de los contaminantes presentes en los cuerpos de aguas subterráneos pueden acumularse por periodos prolongados o también transportarse y diseminarse mediante los efluentes superficiales, siendo para estos últimos, los residuos industriales la fuente principal de contaminación [6].

En México, la industria textil es uno de los sectores productivos más importantes. Actualmente, según cifras de la Secretaría de Economía, hay más de 3 mil 750 plantas maquiladoras. Sin embargo, en términos del impacto ambiental, se estima que el sector textil utiliza más agua que cualquier otro. Así, una industria textil mediana consume alrededor de 200 L kg<sup>-1</sup> de tela procesada [7]. Además, casi todas las aguas descargadas están altamente contaminadas y contienen un número importante de contaminantes de diferente naturaleza, entre los que se destacan los colorantes (tintes y pigmentos).

Los colorantes son ampliamente usados por diversas industrias, como la alimenticia, cosméticos, papelera, cuero y plásticos, no obstante, es la industria textil el principal consumidor. Existen aproximadamente 10,000 diferentes colorantes sintéticos que son utilizados por la industria textil, lo que representa un consumo anual de alrededor de  $7 \times 10^5$  toneladas en todo el mundo [8]. Estos compuestos presentes en las aguas residuales tienen un impacto en la vida acuática, debido a que reducen notoriamente la penetración de luz y el consumo de oxígeno. Además, algunos colorantes y subproductos son carcinógenos y mutágenos, impactando la flora y la fauna del medio, y en las personas, la exposición

esporádica y excesiva a los efluentes con colorantes se asocia a un amplio espectro de problemas inmunológicos, respiratorios, circulatorios y trastornos nerviosos [9]. Algunos de los efectos directos e indirectos de las aguas residuales textiles se resumen en la Figura 1.



**Figura 1.** Representación esquemática de los efectos directos e indirectos de las aguas residuales textiles en los ecosistemas [9].

Los colorantes que se emplean en los diferentes procesos de la industria textil son de diversos tipos, y pueden ser clasificados a partir de la naturaleza del grupo cromóforo y/o auxocromo presente en azo, antraquinona, azufre, indigo, trifenilmetilo y ftalocianina [10]. De igual forma, pueden ser clasificados, según el método de aplicación en ácidos, básicos, directos, reactivos, dispersos, sulfurados, mordentes, de tina, etc. [11]. Entre estos, los colorantes de tipo azo son los más importantes. Aproximadamente corresponden al 70% de los colorantes empleados actualmente para teñir materiales textiles, de piel, cosméticos y alimentos. Estos colorantes son compuestos químicos caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo ( $-N=N-$ ), los cuales forman enlaces covalentes con grupos hidroxilo, aminas o sulfonatos en las fibras de algodón, lana, seda, nailon, etc. Los colorantes se

consideran compuestos xenobióticos recalcitrantes a la biodegradación aerobia, debido a su estabilidad a la luz y al ataque microbiano [12], y bajo condiciones anaerobias se lleva a cabo la reducción del colorante originando subproductos conocidos como metabolitos (aminas aromáticas), algunos de ellos altamente carcinogénicos, por lo que representan un grave problema de toxicidad, además de la severa contaminación de ríos y agua subterránea que conllevan [13].

Las aguas residuales textiles son irregulares y variables en su composición, ya que dependen de la unidad de proceso y la operación que se efectuó. Las industrias textiles son altamente contaminantes en términos de volumen y complejidad de sus efluentes, puesto que cada una de las actividades que realizan genera agua residual de propiedades distintas. No obstante, en general, los efluentes textiles se caracterizan por poseer una amplia gama de pH que varía de acuerdo con el proceso, altos valores de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y sólidos suspendidos, color intenso y turbiedad. Además, un porcentaje importante del colorante (10-40%) permanece sin fijar en su forma hidrolizada [14], lo que significa que el resto del colorante es descargado en las aguas residuales de las plantas de tratamiento o directamente al ambiente.

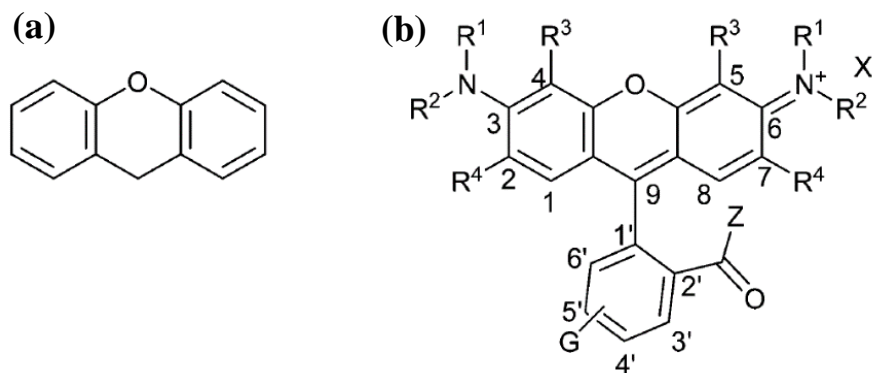
### 1.1.1 RODAMINA B

Como se mencionó anteriormente, los colorantes son el principal componente de las aguas residuales textiles, asimismo, los colorantes azoicos son la clase más importante debido a la variedad de tonos de color, facilidad y rentabilidad en comparación con colorantes naturales.

Entre el conjunto de colorantes azo se encuentra el grupo de las Rodaminas, que pertenecen a la familia de los xantenos; específicamente del subgrupo trifenilmetano (ver Figura 2a) [15]. Debido a su alta fotoestabilidad y propiedades fotofísicas, las Rodaminas se usan para el estudio de flujo de fluidos [16, 17], como colorantes láser [18], pigmentos para el papel y en la industria textil.

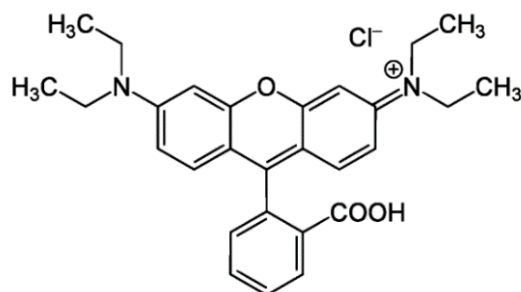
La diferencia entre cada una de las Rodaminas depende de los grupos sustituyentes (ver Figura 2b) R1, R2, R3, R4, G y el ion  $X^-$  (normalmente  $Cl^-$ ,  $Br^-$  o  $ClO_4^-$ ), por lo que el

colorante presentará diferentes propiedades fotofísicas en solución, tales como las características de sus espectros de absorción y emisión. Además, mediante la modificación de los grupos amino del xanteno (posiciones 3 y 6), del anillo carboxifenilo (en las posiciones 4' y/o 5') o del grupo ácido carboxílico (posición 2') se pueden inducir cambios severos en sus propiedades, causando en algunos casos incluso la pérdida total de fluorescencia [19].



**Figura 2.** (a) Estructura molecular del xanteno y (b) los colorantes del grupo de las Rodaminas.

Dentro del grupo de las Rodaminas, la Rodamina B (RhB) o pigmento violeta 11 básico (ver [Figura 3](#)) está entre la más utilizadas como colorante orgánico modelo, y al igual que otros desechos industriales, ésta se cuenta como uno de los tantos contaminantes que la industria textil vierte a los ríos y lagos. Además, la utilización de la RhB ha sido cuestionada desde hace décadas, y de acuerdo con lo señalado por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) en 1998 y la Comunidad Europea, a través de la Agencia Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés), en el 2004 su uso está prohibido; tanto en estudios de dispersión en cuerpos de agua como en alimentos (aditivo), debido a que a concentraciones mayores a 10 ppm esta sustancia es potencialmente tóxica para los diferentes organismos. Esta toxicidad se debe a que la RhB puede reaccionar con diferentes entidades químicas, como el ion nitrito ( $NO_2^-$ ), formando el compuesto cancerígeno di-etilnitrosamina [20,21].



**Figura 3.** Estructura molecular de la Rodamina B.

## 1.2. TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES

El tratamiento de las aguas residuales es una práctica que, si bien se ha realizado desde hace años, actualmente resulta fundamental para garantizar la calidad de vida de la sociedad. Los tratamientos a los que se deben someter los efluentes provenientes de las industrias textiles tienen que garantizar la eliminación o recuperación del compuesto orgánico en el grado requerido por la legislación correspondiente o para garantizar las condiciones mínimas del proceso en el caso de reutilización o recirculación de la corriente para uso interno. El nivel máximo admisible de contaminante puede conseguirse mediante la utilización de diversas técnicas.

En la actualidad una variedad de métodos para la eliminación de contaminantes y la decoloración de las aguas residuales están disponibles, por ejemplo, los métodos físicos, entre los que se incluyen:

- **Coagulación/floculación.** Método basado en la adición de polielectrolitos o floculantes inorgánicos (sales de hierro o aluminio) que forman flóculos con las moléculas del colorante facilitando su eliminación por sedimentación. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de esta técnica es la generación de una gran cantidad de lodos. Además, debido a que el mecanismo del coagulante aplicado para decolorar las aguas residuales todavía no es absolutamente claro, la eliminación del color por coagulación en algunos casos ha fallado completamente [9].

- **Membranas de filtración.** Mediante el empleo de membranas es posible lograr una separación efectiva de las moléculas de colorantes y otros compuestos de tamaño mayor al poro de la membrana utilizada. Los métodos tales como la ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO) son altamente eficientes y se han utilizado para la recuperación y reutilización de agua [22]. Para la elección del filtro y su permeabilidad, es necesario considerar la temperatura y la composición química específica de las aguas residuales. Además, la utilización de membranas proporciona atractivas posibilidades de separar el colorante y algunos productos secundarios empleados en el teñido, reduciendo así la DBO [23]. Sin embargo, los principales inconvenientes de la tecnología de membranas son el alto costo, bloqueo frecuente de la membrana y la generación de otros residuos que contienen colorantes insolubles en agua, que luego requieren de un tratamiento adecuado antes de su eliminación segura al medio ambiente [24].
- **Adsorción.** El proceso está influenciado por factores físicos y químicos, tales como las interacciones colorante-adsorbentes, área superficial de adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto [25]. Los principales criterios para la selección del adsorbente a tomarse en cuenta para la eliminación del color son su alta afinidad y su capacidad de regeneración. Por ejemplo, el carbón activado es un adsorbente eficaz para una amplia gama de colorantes, pero su alto costo y la dificultad de regeneración limita la aplicación para la decoloración [26].

Por otra parte, los métodos biológicos han sido empleados recientemente para el tratamiento de diferentes contaminantes del agua, mostrando resultados notables en la degradación de compuestos complejos. Estos métodos constituyen una serie de procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (principalmente bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables en agua, aprovechando la actividad metabólica de los microorganismos sobre estos componentes. Generalmente, un método biológico consiste en la eliminación de la materia orgánica biodegradable, tanto soluble como coloidal, así como la eliminación de compuestos que contienen elementos con nutrientes para los microorganismos [27]. No obstante, los métodos

biológicos eliminan solamente la materia disuelta en los efluentes textiles, y la eficacia de eliminación está influenciada por parámetros como la relación entre la materia orgánica/colorante, la cantidad de microorganismos, la temperatura y la concentración de oxígeno en el sistema. A pesar de que los métodos biológicos para la degradación de aguas residuales textiles presentan algunas ventajas como menor producción de lodos, amigables con el medio ambiente y, disminución de productos intermedios peligrosos [28], estos presentan algunos inconvenientes, ya que, son procesos lentos que requieren de los nutrientes adecuados para los microorganismos y del control de la población, así como un control preciso de la temperatura. Además, la eficacia de los métodos biológicos para la degradación de efluentes textiles depende en gran medida de la adaptabilidad de los microorganismos seleccionados y de la actividad de las enzimas [29].

Finalmente, los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son una de las alternativas más atractivas para el tratamiento de aguas residuales textiles [30]. Constituyen una familia de procesos que implican la generación de radicales hidroxilo ( $\text{HO}^{\bullet}$ ) en cantidades suficientes para interactuar con los compuestos orgánicos presentes en el medio. Estos radicales tienen un alto potencial de oxidación capaces de romper eficazmente los dobles enlaces conjugados de los grupos cromóforos, así como los anillos aromáticos complejos presentes en los colorantes. Los POAs se diferencian entre sí de acuerdo a la forma en la que se generan los radicales hidroxilo. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), radiación ultravioleta y fotocátalisis [31]. En la [Tabla 1](#) se resumen algunas de las principales características de los POAs más empleados.

**Tabla 1.** Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) empleados en el tratamiento de efluentes de la industria textil [32].

Método	Características
<b>Ozonización en medio alcalino</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Flexibilidad para tratar diferentes caudales y concentraciones</li> <li>✓ Baja solubilidad del ozono en agua</li> <li>✓ Presencia de carbonatos, bicarbonatos y otros neutralizantes de radicales</li> <li>✓ Alto costo involucrado en la generación de ozono</li> </ul>
<b>Ozono/Peróxido de hidrógeno (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Capaz de degradar una gran cantidad de colorantes</li> <li>✓ Tecnología conocida y fácil de aplicar</li> <li>✓ El ozono es alcalino</li> <li>✓ Alto costo del peróxido de hidrógeno</li> </ul>
<b>Ozono/Irradiación ultravioleta (O<sub>3</sub>/UV)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alta velocidad y potencial de oxidación</li> <li>✓ Reutilización del agua ya que los productos de reacción pueden ser CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, etc.</li> <li>✓ El costo de la generación de radiación UV es elevado</li> </ul>
<b>Reactivos Fenton</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Oxidación usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales Fe(II)</li> <li>✓ Efectiva decoloración de colorantes solubles e insolubles</li> <li>✓ Las aguas residuales pueden ser reutilizadas después del tratamiento</li> <li>✓ Problemas inherentes a la producción y manejo de lodos</li> </ul>
<b>Foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Reduce la generación de lodos respecto al método Fenton convencional</li> <li>✓ Velocidad de reacción alta, lo que reduce el tamaño del reactor</li> <li>✓ Costos elevados para la generación de la radiación</li> <li>✓ Requiere control del pH</li> </ul>
<b>Métodos electroquímicos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Los compuestos generados de la descomposición no son peligrosos</li> <li>✓ Evita o reduce la necesidad de reactivos</li> <li>✓ Baja duración de los electrodos</li> <li>✓ Altos costos asociados al consumo de energía eléctrica</li> </ul>
<b>Oxidación avanzada con ultrasonido</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Destrucción del enlace químico por ultrasonido produciendo radicales libres</li> <li>✓ No hay una producción extra de lodos</li> <li>✓ Requiere alta cantidad de oxígeno disuelto</li> <li>✓ Alto costo, tecnología en primeras fases de desarrollo</li> </ul>
<b>Procesos fotocatalíticos (catalizador/UV)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Posibilidad de emplear una fuente de energía limpia (luz solar)</li> <li>✓ Gran cantidad de fotocatalizadores disponibles en la actualidad, así como la manipulación de estos para mejorar su actividad fotocatalítica</li> <li>✓ Posibilidad de combinar con otros procedimientos de oxidación</li> </ul>

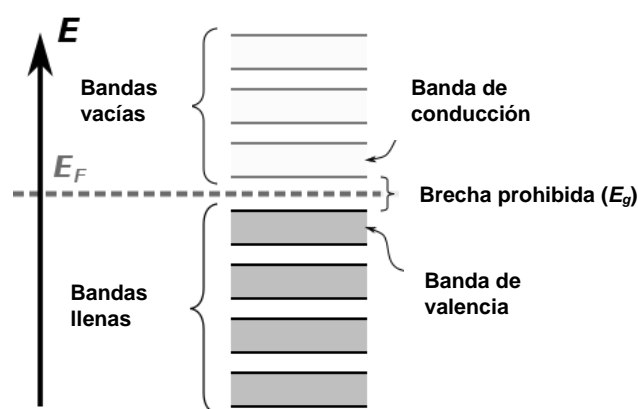
### 1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis se define como: “la reacción química inducida por la fotoabsorción de un material sólido, o fotocatalizador, que permanece sin cambios durante la reacción” [33]. Es un área que incluye una amplia variedad de reacciones como: síntesis orgánica, fotorreducción, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, depósito de metales, acción bactericida, etc. Además, ha sido ampliamente investigada en la degradación de tintes contaminantes como un método alternativo para la purificación de aguas residuales de la industria textil [34-36].

Los materiales fotocatalíticos más representativos y ampliamente investigados en fotocatalisis heterogénea son los semiconductores (óxidos metálicos o calcogenuros), debido principalmente a su estructura electrónica, propiedades de absorción óptica, capacidad para generar portadores carga, etc. [37].

El comportamiento de los semiconductores ha sido explicado por la teoría de bandas de los sólidos. Cuando un gran número de átomos se enlazan para formar un sólido, sus orbitales externos se solapan, de modo que un gran número de niveles electrónicos se agrupan con una separación estrecha, formando una banda continua de niveles de energía. La brecha de energía entre la banda en la que residen los electrones de valencia (banda de valencia; BV) y la siguiente banda de mayor energía (banda de conducción; BC) se denomina brecha prohibida. Por consiguiente, a la diferencia en energía entre el estado de mayor energía de la BV y el de menor energía de la BC se le denomina energía de brecha prohibida,  $E_g$  (ver Figura 4) [38]. Desde este punto de vista, se puede describir cuando un material sólido se comporta como conductor, semiconductor o aislante eléctrico. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el valor de la  $E_g$ . Para los semiconductores, está es menor a 4 eV, mientras que en los aislantes la  $E_g$  es superior a este valor. En los conductores (metales) la BV y la BC forman un continuo, i.e., no existe una brecha de energía prohibida entre la BV y la BC, lo que permite a los electrones adquirir fácilmente cinética bajo la influencia de un campo eléctrico.

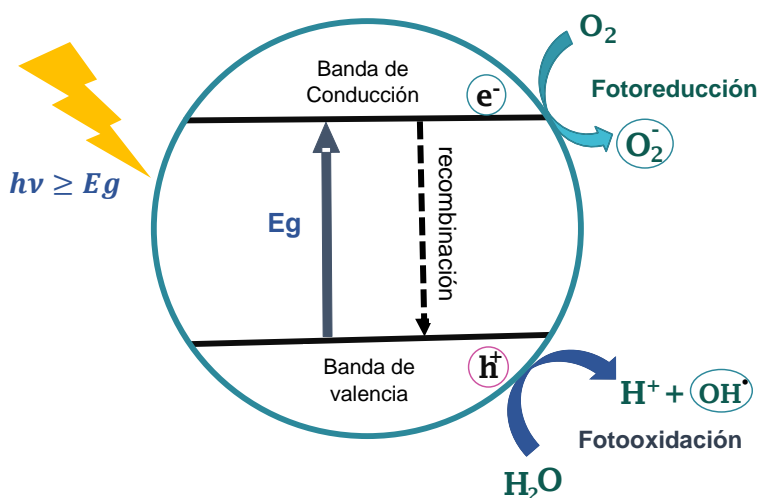
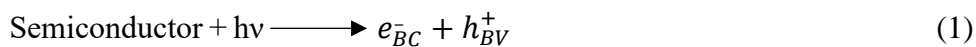
Otro aspecto importante en la teoría de bandas es el nivel de Fermi. A 0 K, los electrones ocupan los orbitales de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli (dos electrones con espín opuesto por orbital), hasta un determinado valor de energía. El nivel de energía ocupado más alto se conoce como nivel de Fermi. La posición de la energía de Fermi ( $E_F$ ) con respecto a la BV y la BC distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los metales, la  $E_F$  se encuentra dentro de la banda de conducción mientras que, para semiconductores y aislantes, ésta reside en la brecha de energía prohibida (ver [Figura 4](#)).



**Figura 4.** Representación esquemática de bandas electrónicas en materiales sólidos semiconductores.

En el tratamiento de agua residuales, las reacciones fotocatalíticas siguen los principios heterogéneos de la catálisis, donde el proceso ocurre en la interfase del sólido (catalizador) y del medio (agua) [39]. Al respecto, se ha sugerido que la fotocatalisis heterogénea ocurre bajo el siguiente mecanismo: cuando el fotocatalizador es irradiado con fotones ( $h\nu$ ) de energía igual o mayor que su  $E_g$ , un electrón excitado es promovido de la BV a la BC, creando un par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ) (ecuación 1), que en lugar de producir energía térmica a través de la recombinación (ecuación 2), migran a la superficie e inician una serie de reacciones químicas con las especies adsorbidas en el catalizador. Para conseguir la degradación fotocatalítica de un contaminante dado, los electrones fotogenerados, al interactuar con aceptores electrónicos como el  $O_2$  adsorbido, producen el radical

superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (ecuación 3) capaz de oxidar la materia orgánica. Por su parte, los huecos fotogenerados que han migrado a la superficie del semiconductor forman radicales hidroxil ( $OH^{\bullet}$ ) a partir de la oxidación de iones hidroxilo o por hidrólisis (ecuaciones 4 y 5) [40]. En la **Figura 5** se muestra un esquema del proceso de fotocatalisis descrito anteriormente.



**Figura 5.** Representación esquemática del proceso de fotocatalisis que se lleva a cabo en un material semiconductor [40].

Las características más importantes de la fotocatalisis heterogénea, y que la hacen atractiva para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados, son que el proceso se lleva a cabo a presión y temperatura ambiente, se logra una oxidación completa de los

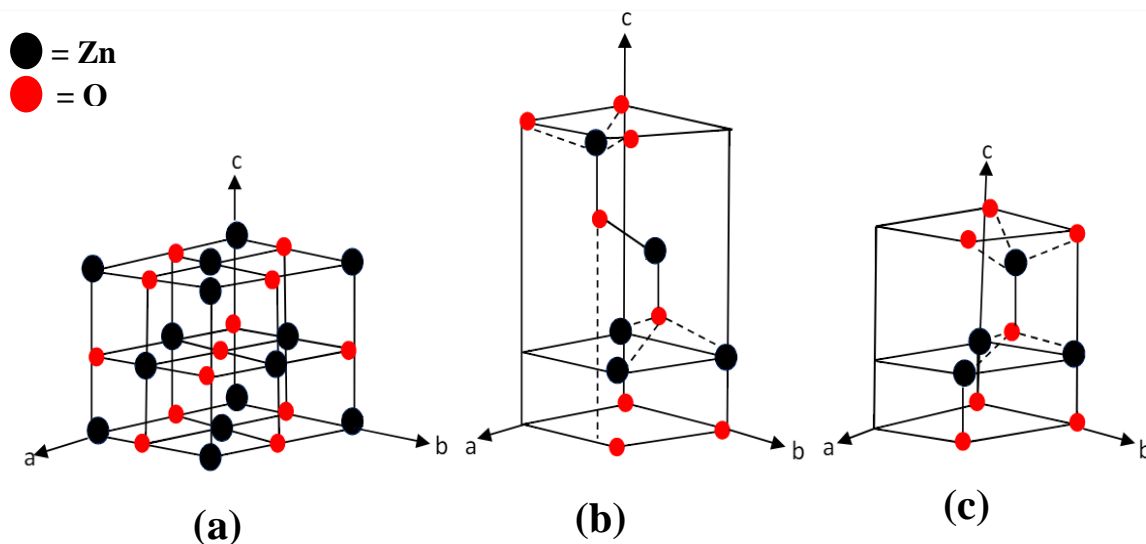
contaminantes en CO<sub>2</sub> y otras especies inorgánicas (mineralización), los catalizadores empleados generalmente son baratos, inocuos y pueden ser reutilizables, el oxígeno necesario para la reacción puede obtenerse directamente de la atmósfera, además, la energía necesaria para la excitación del catalizador puede obtenerse directamente del sol [41].

Es importante mencionar que existen parámetros intrínsecos y extrínsecos al catalizador fotocatalítico que afectan la cinética y los mecanismos de las reacciones involucradas en medios acuosos. Entre los factores intrínsecos se encuentran la fase cristalina, grado de cristalinidad, planos cristalográficos expuestos, tamaño de los cristalitos, entre otros aspectos de la microestructura. Algunos parámetros extrínsecos que pueden mencionarse son el ambiente circundante y las condiciones fotocatalíticas como concentración inicial del reactivo, intensidad de la radiación, masa del catalizador, pH, temperatura de reacción y concentración de oxígeno disuelto [42].

#### 1.4 ÓXIDO DE ZINC

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto semiconductor que posee propiedades interesantes, entre las que se pueden destacar, bajo costo, transparencia óptica en la región visible, alta movilidad de portadores de carga, luminiscencia a temperatura ambiente, y buenas propiedades optoelectrónicas [43], catalíticas y fotocatalíticas [44,45]. Algunas de las aplicaciones emergentes para este compuesto se pueden nombrar la fabricación de electrodos transparentes en pantallas de cristal líquido, celdas solares y dispositivos electrónicos [46].

Como la mayoría de los compuestos semiconductores del grupo II-VI, el ZnO cristaliza en tres estructuras cristalinas: estructura cubica tipo NaCl, blenda de zinc y hexagonal tipo wurtzita (ver Figura 6). En condiciones normales de temperatura y presión (300 K; 1 atm), la fase termodinámicamente estable del ZnO es la fase hexagonal tipo wurtzita. La estructura de ZnO tipo blenda de zinc se puede estabilizar sólo por crecimiento en sustratos cúbicos, mientras que la estructura tipo NaCl es estable únicamente a presiones elevadas [46,47].



**Figura 6.** Celdas unitarias de las estructuras del ZnO: (a) estructura cúbica tipo NaCl, (b) estructura cúbica tipo blenda de zinc y (c) estructura hexagonal tipo wurtzita.

El ZnO de estructura wurtzita tiene una celda unitaria hexagonal (grupo espacial  $P6_3mc$ ) con parámetros de red  $a = 3.2496 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2042 \text{ \AA}$  [48]. Esta estructura se compone de planos apilados alternadamente a lo largo del eje  $c$  compuestos de iones  $O^{2-}$  y  $Zn^{2+}$  coordinados tetraédricamente. En cada plano, un catión de Zn es rodeado por cuatro aniones de O, y viceversa. Debido a que la estructura cristalina del ZnO tipo wurtzita no posee centro de inversión, este compuesto presenta propiedades piezoeléctricas y piroeléctricas [49].

El ZnO es un semiconductor intrínseco tipo- $n$ , es decir dominan los portadores de carga negativa. Esta propiedad se ha atribuido a defectos en la red, y en particular a la formación de vacancias de oxígeno y a zinc intersticial [50]. Asimismo, el ZnO posee brecha prohibida directa de  $\sim 3.3 \text{ eV}$  a 300 K, y su espectro de absorción consiste en un borde posicionado en aproximadamente 380 nm, atribuido a la excitación de electrones de la BV a la BC.

Recientemente, el ZnO se ha convertido en un material atractivo para aplicaciones fotocatalíticas, debido a su combinación única de semi-conductividad y a su alta eficiencia cuántica, especialmente para la producción de peróxidos. En el tratamiento de contaminantes

orgánicos, el ZnO se ha utilizado con éxito en compuestos fenólicos [51,52], compuestos aromáticos [53], productos farmacéuticos [54,55] y colorantes. Algunos resultados han mostrado mejores rendimientos sobre otros materiales fotocatalíticos como el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) [56].

En general, el ZnO como fotocatalizador es eficiente en la degradación de colorantes. Sin embargo, realizar comparaciones directas en la actividad fotocatalítica resulta complicado dada la amplia variedad de condiciones experimentales empleadas en los estudios. No obstante, diferentes autores han evaluado y establecido pautas generales en relación con los parámetros óptimos para incrementar la velocidad de degradación [31,57]. En la [Tabla 2](#) se muestran algunos de los resultados obtenidos empleando ZnO como fotocatalizador en la degradación de diferentes colorantes.

**Tabla 2.** Estudios fotocatalíticos en la eliminación de colorantes usando ZnO.

Fotocatalizador	Colorante	Condiciones experimentales	Resultados	Referencia
ZnO	Verde de Metilo	Se empleo luz visible con una intensidad de 4.8 W m <sup>-2</sup> .	Se observo una eliminación completa de color después de 16 h	[57]
ZnO (sintetizado por sol-gel)	Rojo reactivo 15	Fuente de luz UV 100-280 nm (150 W)	Eliminación de 90.5% de DQO en 90 min de tiempo de irradiación	[58]
ZnO	Azul reactivo 19	Fuente de irradiación: comercial de 125 W, $\lambda > 254$ nm)	Degradación de 98% en 30 min	[59]

**Tabla 2.** Estudios fotocatalíticos en la eliminación de colorantes usando ZnO (Continuación).

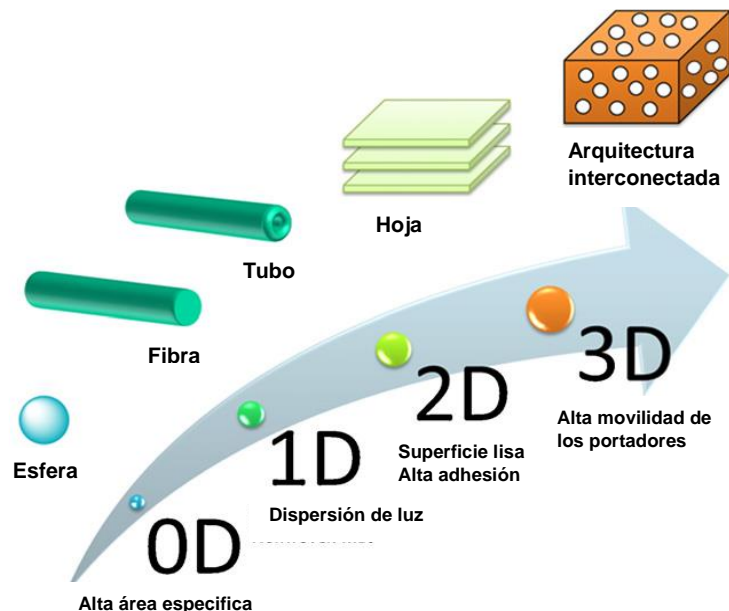
Fotocatalizador	Colorante	Condiciones experimentales	Resultados	Ref.
ZnO	Naranja de metilo y Rodamina 6G	Los experimentos se llevaron a cabo con luz UV (365 nm) y bajo luz solar	Degradación del 90% después de 4 h; observándose mayor actividad del catalizador cuando es irradiado con luz solar	[60]
ZnO (síntesis hidrotermal)	Azul de metileno	Irradiación con una intensidad luminosa de $1060 \text{ W m}^{-2}$	Se alcanzó una degradación del 80% después de 180 min	[61]
ZnO	Naranja II	Irradiación UV	100% de eficiencia de fotodegradación después de 60 min de irradiación	[62]

#### 1.4.1 NANOESTRUCTURAS DE ZnO

En términos generales, una nanoestructura es un arreglo de átomos cuya arquitectura tiene al menos una de sus tres dimensiones en el orden de los nanómetros ( $\times 10^{-9} \text{ m}$ ) [63]. El desarrollo de fotocatalizadores nanoestructurados para aplicaciones catalíticas ha atraído la atención, debido a que en ellas la razón superficie-volumen y/o la manifestación de efectos cuánticos afecta directamente las propiedades del material, tales como las propiedades ópticas y electrónicas [64]. Además, los nanomateriales muestran áreas específicas más grandes que sus contrapartes en bulto, lo que permite adsorber mayor cantidad adsorbatos (e.g. colorantes) y aumentar la superficie de exposición a la luz del fotocatalizador [65].

Desde el punto de vista de las aplicaciones fotocatalíticas, la dimensionalidad estructural afecta el desempeño fotocatalítico e impacta significativamente en las propiedades del material [66]. Como se muestra esquemáticamente en la Figura 7, el tamaño

pequeño de las partículas puede reducir el recorrido desde el sitio de generación de los pares  $e^-/h^+$  a la superficie del catalizador, mejorar la dispersión de la luz, aumentar la movilidad de portadores carga, entre otros factores que favorecen la actividad fotocatalítica.



**Figura 7.** Dimensionalidad de nanoestructuras relacionadas con la actividad fotocatalítica del material [66].

En el caso del ZnO, este compuesto se ha preparado en forma de polvos, fibras y películas mediante diferentes métodos sintéticos, incluyendo métodos hidrotérmal [49], solvotérmal [67], sol-gel [68], síntesis asistida por microondas [69], entre otros. Estos mismos métodos han permitido la obtención de un gran número de nanoestructuras como nanocables, nanorodillos, nanoflores, nanopartículas, nanohojas, etc. Además, se ha demostrado que las propiedades fisicoquímicas y la actividad fotocatalítica están determinadas principalmente por la técnica de preparación utilizada en su producción.

Recientemente, en el campo de la fotocatalisis se ha incrementado el interés en la fabricación de nanoestructuras jerárquicas. Esto para conseguir materiales de mayor eficiencia gracias a sus múltiples ventajas, tales como, alta área específica y estructuras

porosas, que no sólo proporcionan abundantes sitios de adsorción y reacción [70], sino también mejoran la uniformidad en su distribución [71]. Además, los fotocatalizadores estructurados jerárquicamente exhiben una mejoría en la degradación de los colorantes debido a una utilización más eficiente de la luz a través de las múltiples reflexiones ópticas en dichas estructuras [72].

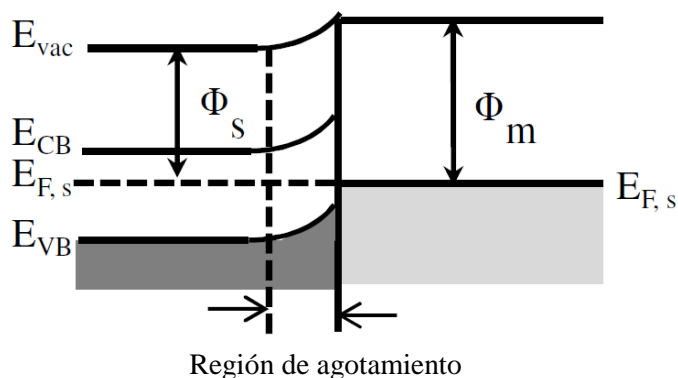
### 1.5 NANOCOMPOSITOS TIPO METAL/SEMICONDUCTOR

Los materiales compuestos son una mezcla de dos o más clases de materiales fabricados para conseguir una combinación de propiedades que no es posible lograr en los materiales constituyentes de forma aislada [73]. A su vez, los nanocompositos son aquellos en los que al menos uno de sus componentes tiene dimensiones en escala nanométrica.

Los nanocompositos formados por un semiconductor y partículas metálicas han llamado la atención en los últimos años, debido a que sus propiedades electrónicas dependen de la forma y el tamaño del componente metálico. En fotocatalisis heterogénea, por ejemplo, a consecuencia de los diversos esfuerzos dedicados a mejorar la eficiencia fotocatalítica, el acoplamiento de semiconductores con metales nobles constituye una de las estrategias más prometedoras, ya que poseen interesantes propiedades como las que a continuación se mencionan:

- La formación de una barrera Schottky, que permite reducir la tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Una barrera Schottky se forma cuando el metal y el semiconductor están en contacto y debido a que los electrones pueden transferirse de un material con una función de trabajo inferior (nivel alto de Fermi) a otro material con una función de trabajo alta (nivel bajo de Fermi). Por ejemplo, la función de trabajo de un semiconductor tipo- $n$  ( $\Phi_S$ ) es menor que la de un metal ( $\Phi_M$ ), como Ag, Au y Pt. Por lo tanto, los electrones se transferirán del semiconductor al metal hasta que se establezca el equilibrio termodinámico entre ellos, es decir, el nivel de Fermi del semiconductor ( $E_{F,S}$ ) y del metal ( $E_{F,M}$ ) en la interfaz sea el mismo. En equilibrio, se establecerá una doble capa en la interfaz metal/semiconductor, donde

el metal está cargado negativamente y el semiconductor está cargado positivamente. Como resultado, la concentración de portadores carga cerca de la superficie del semiconductor se agota en comparación con el bulto. Esta región se denomina región de agotamiento (ver [Figura 8](#)). Además, debido al potencial eléctrico incorporado entre el semiconductor y el metal, los bordes de la banda de energía en el semiconductor se desplazan continuamente, a este fenómeno se le denomina doblamiento de bandas [\[74\]](#).



**Figura 8.** Diagrama de bandas de energía de contacto metal/semiconductor tipo- $n$ .  $E_{vac}$ , energía de vacío;  $E_{CB}$ , energía mínima de la BC;  $E_{VB}$ , energía máxima de la BV [\[74\]](#).

- La Resonancia de Plasmón Superficial (SPR, por sus siglas en inglés) [\[75\]](#). Esta resonancia es la oscilación colectiva de los electrones libres (plasma) en la superficie del metal, provocada por su acoplamiento con el campo eléctrico oscilante de la radiación electromagnética incidente. Debido a esta interacción, las nanopartículas pueden dispersar o absorber luz, lo que las hace aptas para diversas aplicaciones. Como en los fotocatalizadores, cuando éstos son expuestos a la luz visible, los electrones del plasma de los metales nobles son excitados por la absorción de la luz visible, que luego son transferidos desde las nanopartículas metálicas al semiconductor.

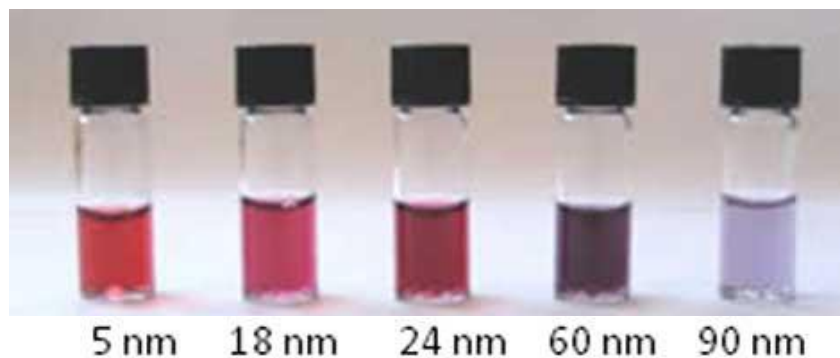
Entre los sistemas nanocompositos más empleados para aplicaciones fotocatalíticas se encuentra el ZnO en combinación con metales nobles que incluyen: platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh), oro (Au) y plata (Ag). Los nanocompositos metal/ZnO se han fabricado depositando, creciendo o uniendo nanopartículas metálicas con la superficie de las nanoestructuras de ZnO prefabricadas. Para este propósito, se han utilizado varios métodos, tales como hidrotermales o solvotérmicos [76], sonoquímica [77], reducción química [78], fotorreducción [79], electrodeposición [80] e irradiación por microondas [81].

Por su parte, los nanocompositos Au-ZnO debido a sus propiedades físicas y químicas distintivas, han encontrado innumerables aplicaciones en celdas solares, fotocátalisis, detección de gas y detección biológica. En fotocátalisis heterogénea los sistemas Au/ZnO son los más comunes, debido a que las Au-NPs tienen la capacidad de actuar como sitios de transferencia de electrones en nanoestructuras debido a su mayor función trabajo.

## 1.6 NANOPARTÍCULAS DE ORO

Por sus excelentes propiedades, el oro ha sido uno de los materiales más preciados por el hombre desde la antigüedad, entre las que destaca su hermoso color y brillo. Este elemento es un metal noble que tiende a encontrarse en estado metálico, presenta estabilidad química y una notable resistencia a la corrosión, además, se encuentra entre los metales más dúctiles y maleables, es un excelente conductor de electricidad y calor, y su baja reactividad lo convierte en el metal más inocuo para la salud humana [82].

En las últimas décadas, el interés por el oro se ha incrementado al encontrar que, en forma de nanopartículas, este presenta fenómenos físicos nuevos que incrementan su potencial tecnológico. Cuando el oro es reducido al tamaño nanométrico, sus propiedades físicas y químicas cambian drásticamente. Por ejemplo, las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro (Au-NPs) están determinadas por su tamaño y morfología. En la [Figura 9](#) se muestran algunos coloides de Au-NPs de diferente tamaño promedio de partícula, en la que se pueden apreciar diferentes colores. El coloide de color rojo, por ejemplo, corresponde a las Au-NPs de tamaño entre 5 y 20 nm [6].



**Figura 9.** Apariencia de colides de Au-NPs de diferente tamaño promedio.

### 1.6.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

La síntesis de las Au-NPs se remonta a los romanos, ello a pesar de que no estaban al tanto de que estaban empleando tales nanomateriales. Para ello, los artesanos mezclaban cloruro de oro con vidrio fundido y obtenía un vidrio de color rojo, que utilizaron para fabricar objetos artísticos y para decorar las ventanas de algunas catedrales europeas [6].

En la actualidad, las Au-NPs pueden ser sintetizadas por diferentes métodos, la mayoría de estos implican la obtención de átomos metálicos a partir de la reducción de iones provenientes de sales. Entre los métodos más empleados se puede destacar la reducción química. La primera síntesis de Au-NPs por este método fue descrita en 1857 por Michael Faraday [83], quien reportó la síntesis de una suspensión de Au-NPs a partir de la reducción de una sal de oro en bisulfato de carbono. Además, Faraday propuso que el color del coloide se debe al tamaño que presentan las partículas de oro presentes.

Posteriormente, en 1951, Turkevich [84] reportó la síntesis de Au-NPs a partir de la reducción de ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) a  $80^\circ\text{C}$  por medio de la adición de citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), obteniendo Au-NPs con un diámetro promedio entre 10 y 20 nm con una dispersión de tamaño del 10%. A su vez, Turkevich propuso un proceso de nucleación, en el cual el agente reductor y los iones de oro forman macromoléculas que, en alguna etapa de la reacción sufren un arreglo molecular para producir partículas de oro metálico acompañado

de subproductos. Por su parte, Frens en 1973 [85] demostró que se pueden obtener nanopartículas de diferentes diámetros, entre 10 y 150 nm utilizando el método de Turkevich y variando únicamente la concentración de citrato de sodio. Desde entonces se han propuesto variantes al protocolo original, cómo el cambio de la relación molar de citrato de sodio con el precursor de oro [86], el control del pH de la solución de reacción [87], cambio en la secuencia de adición de los reactivos [88], entre otros, todos ellos con el objetivo de estudiar cómo estos cambios afectan las características de las Au-NPs obtenidas.

# CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el método de síntesis empleado para la obtención de las nanoestructuras de ZnO empleadas como soporte y los fotocatalizadores Au/ZnO nanoestructurados. Además, se describen las bases teóricas de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de la estructura cristalina, composición elemental, morfología, propiedades de textura y propiedades ópticas de los materiales obtenidos. Finalmente, se describe el protocolo seguido para evaluar la eficiencia fotocatalítica de los distintos fotocatalizadores.

## 2.1 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES DE ESTUDIO

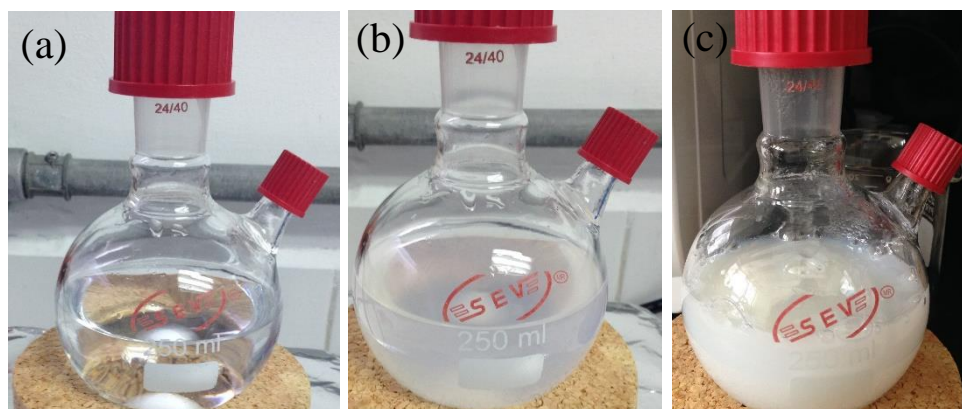
Las síntesis de los fotocatalizadores Au/ZnO estudiados en este proyecto se realizó en dos etapas: 1) obtención de las nanoestructuras de ZnO empleadas como soporte fotocatalítico y 2) impregnación de la superficie del soporte de ZnO con nanopartículas de oro (Au-NPs), empleando para ello tres diferentes métodos de impregnación: Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo.

### 2.1.1 SÍNTESIS DEL SOPORTE DE ZnO

Las nanopartículas de ZnO se obtuvieron a través la descomposición térmica de polvos de peróxido de zinc ( $\text{ZnO}_2$ ) sintetizados por una ruta hidrotermal asistida por microondas. Lo anterior en base a la metodología reportada por A. Escobedo-Morales et al. [89].

Inicialmente, se preparó una solución 33.0 mM de acetato de zinc dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 99.6%; J.T. Baker) disolviendo 0.9872 g en 136.4 mL de agua desionizada (ver [Figura 10a](#)). Después, se adicionó a la solución 13.6 mL de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$  sol. 30 %; J. T. Baker), manteniéndose en agitación magnética durante 15 min (ver [Figura 10b](#)). Posteriormente, la solución fue sometida a irradiación en un microondas doméstico (Daewoo KOR-6LZB; 540 W) durante de 3 min hasta alcanzar una temperatura final de  $\sim 90$  °C. La solución se dejó reposar por un lapso de 1 min antes de iniciar una serie de 10 ciclos de irradiación. Cada ciclo constó de someter la solución a la radiación de microondas por 4 s, dejando un lapso de 1 min de reposo antes de iniciar el siguiente ciclo (el tiempo total de reacción fue de  $\sim 15$  min). Entonces, la solución obtenida (ver [Figura 10c](#)) se dejó enfriar libremente a temperatura ambiente, el precipitado fue separado de la solución por centrifugación (1000 rpm durante 15 min), este se lavó con agua desionizada en repetidas ocasiones y luego secado a una temperatura de 70 °C durante 2 h. Finalmente, el material obtenido se colocó en un crisol de porcelana, el cual fue introducido en un horno tubular de extremos abiertos (Thermocientific Linder Blue M; tubo de trabajo de cuarzo). Enseguida, la temperatura del horno se incrementó paulatinamente hasta 300 °C a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, manteniendo esta temperatura por un periodo

de 2 h. Una vez concluido el tratamiento, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.



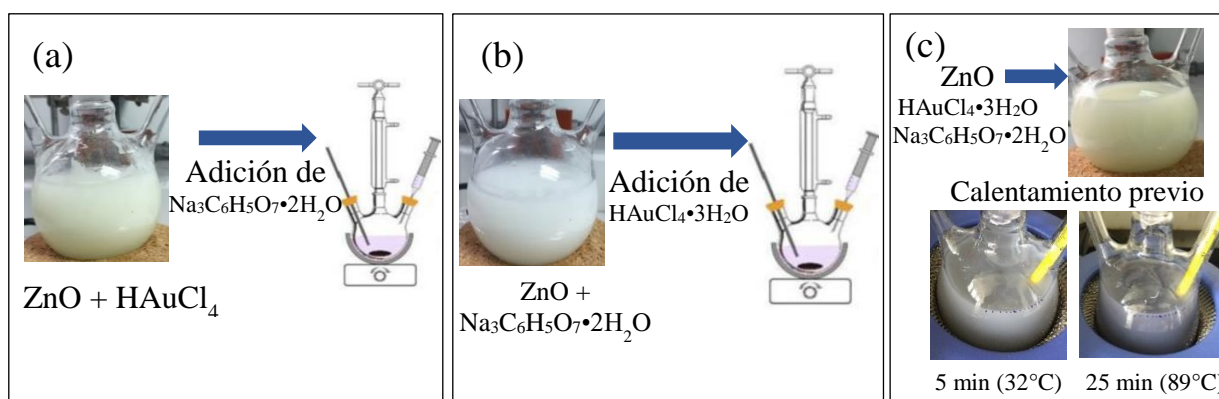
**Figura 10.** Apariencia del medio de reacción (a) antes y (b) después de la adición de peróxido de hidrógeno, y (c) al finalizar el proceso de irradiación.

### 2.1.2 OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS Au/ZnO NANOESTRUCTURADOS

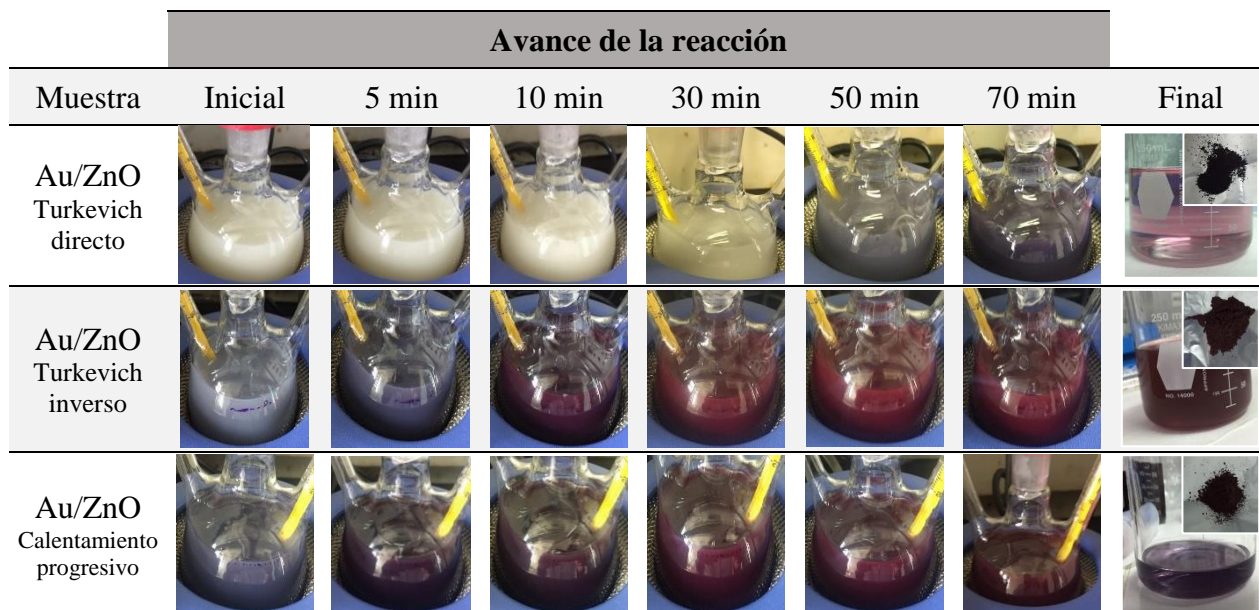
La síntesis de los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados se realizó impregnando la superficie del soporte de ZnO con Au-NPs empleando tres diferentes métodos: Turkevich Directo [84], Turkevich Inverso [88] y Calentamiento progresivo. El procedimiento es el siguiente: primero se preparó una solución acuosa 12.29 mM de ácido cloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 99%; J.T. Baker). Cabe mencionar que esta solución se empleó en los tres métodos de impregnación con la finalidad de asegurar el mismo porcentaje de oro. Después, se preparó una solución acuosa 83.55 mM de citrato de sodio dihidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 99%; Sigma-Aldrich). En este caso, para cada procedimiento de impregnación se preparó una nueva solución de citrato de sodio, cuidando de mantener la misma concentración.

Para la síntesis empleando el método de Turkevich directo, en un matraz de ebullición conteniendo 170 mL de agua desionizada se adicionaron 600 mg del polvo de ZnO previamente sintetizado. La dispersión se mantuvo en agitación magnética vigorosa durante 30 min. Luego, se agregaron 15 mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4$ . Posteriormente, el matraz

conteniendo la solución fue conectado a un sistema de reflujo y la temperatura se incrementó gradualmente hasta 100 °C. Entonces, se inyectaron 15 mL de la solución de citrato de sodio, alcanzándose un volumen total de 200 mL (ver [Figura 11a](#)). La solución se mantuvo entonces a la temperatura de reacción durante 70 min. Enseguida, la solución obtenida se enfrió en un baño de agua. Finalmente, el precipitado fue separado del medio de reacción por centrifugación (7000 rpm durante 5 min), lavado con agua desionizada y etanol en repetidas ocasiones y secado a 70 °C durante 2 h. En el caso del catalizador Au/ZnO sintetizado empleando el método de Turkevich inverso se realizó siguiendo el mismo protocolo descrito anteriormente, con la salvedad de que, en este caso se invirtió el orden de adición de las soluciones de  $\text{HAuCl}_4$  y citrato de sodio (ver [Figura 11b](#)). Finalmente, para la síntesis del catalizador Au/ZnO empleando el método de Calentamiento progresivo, también se emplearon las mismas condiciones y concentraciones de las soluciones, sin embargo, el calentamiento la solución se inició después de añadir simultáneamente las soluciones de  $\text{HAuCl}_4$  y citrato de sodio (ver [Figura 11c](#)). La [Figura 12](#) muestra la evolución de la apariencia del medio de reacción en los experimentos empleando los tres diferentes métodos de impregnación, así como el flotante y los polvos obtenidos.



**Figura 11.** Representación esquemática de los mecanismos de reacción empleados en la síntesis de los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados a través de (a) Turkevich directo, (b) Turkevich inverso y (c) Calentamiento progresivo.



**Figura 12.** Evolución de la apariencia del medio de reacción en la síntesis de los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En este apartado se describen las bases teóricas de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de la estructura cristalina, composición elemental, morfología, propiedades de textura y propiedades ópticas de los materiales obtenidos.

### 2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva empleada fundamentalmente para la identificación de fases cristalinas en los materiales. Por otra parte, ésta también se emplea en la determinación de la pureza de las muestras, tamaño de cristalito, determinación de parámetros de red, además de análisis cuantitativos.

Los rayos-X son radiación electromagnética altamente energética, de longitud de onda,  $\lambda$ , en el rango de 0.5-2.5 Å. Esta clase de radiación puede producirse cuando electrones son acelerados mediante una diferencia de potencial hasta adquirir altas velocidades. Luego,

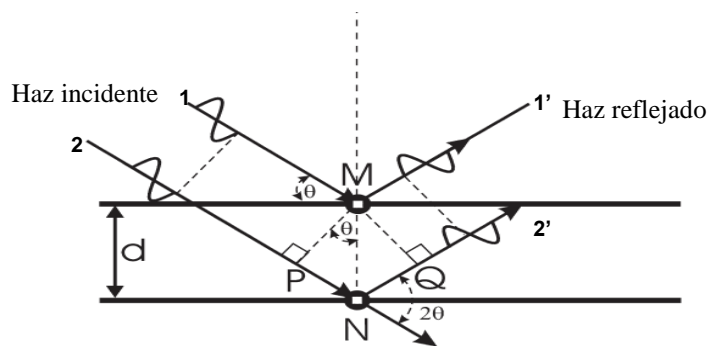
éstos son dirigidos hacia un blanco -normalmente metálico- y debido a su rápida desaceleración al impactar con el blanco, la energía cinética de éstos se transforma en radiación electromagnética de alta energía [90].

La difracción de rayos-X consiste en la medición de la intensidad de los haces dispersados por los átomos del material sujeto de análisis. Las ondas dispersadas en diferentes direcciones interactúan unas con otras de modo constructivo o destructivo dependiendo del ángulo y de las posiciones de los átomos. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia en la trayectoria óptica de los haces que interactúan es  $n$  veces  $\lambda$  (siendo  $n$  un número entero), i.e., los haces están en fase. En cambio, si la trayectoria óptica no corresponde a  $n\lambda$ , las ondas estarán fuera de fase y ocurrirá interferencia destructiva [91].

Cuando hay interferencia constructiva de los rayos-X dispersados por los planos atómicos en un cristal se genera un pico de difracción. La condición para ocurrencia de la interferencia constructiva por los planos cristalográficos está establecida por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta \quad (6)$$

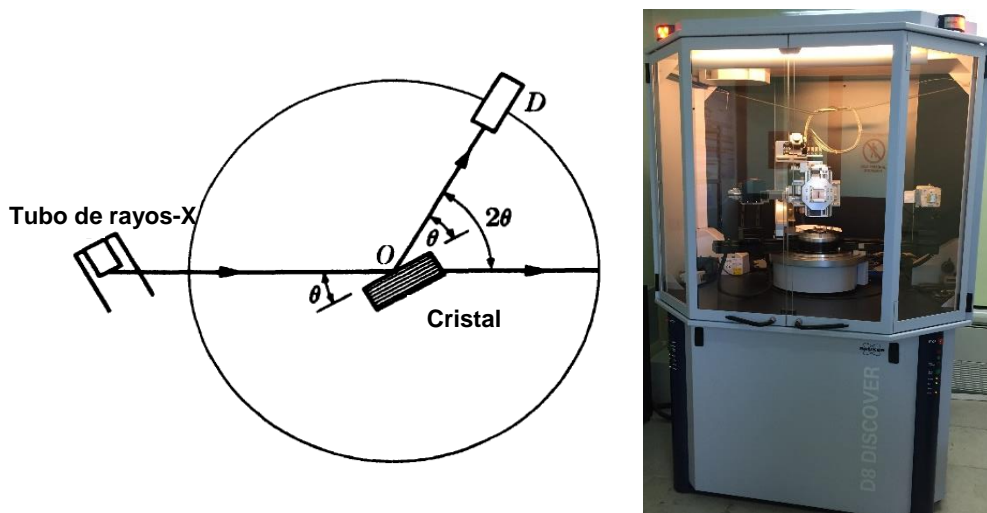
La cual se obtiene calculando la diferencia de la trayectoria de los haces de rayos-X reflejados por el conjunto de planos cristalográficos con los mismos índices de Miller (ver Figura 13). La diferencia en las trayectorias ópticas depende del ángulo incidente,  $\theta$  (llamado también ángulo de Bragg) y la distancia entre los planos cristalográficos adyacentes,  $d$ . Para que los haces se mantengan en fase posterior a la reflexión, la diferencia de trayectorias ( $\overline{PN} + \overline{NQ} = 2\overline{MN} \text{ Sen } \theta$ ) tiene que ser igual  $n\lambda$  [92].



**Figura 13.** Ilustración de la ley de Bragg [92].

Uno de los métodos frecuentemente empleados en difracción de rayos-X es el método de polvos. En este método, el cristal a ser examinado es reducido a un polvo fino constituido de un gran número de cristales pequeños orientados aleatoriamente, de manera que, todos los planos cristalográficos tienen la posibilidad de producir un haz difractado.

El equipo empleado para difracción de rayos-X se conoce como difractómetro (Figura 14). En éste se usa un haz de rayos-X monocromático que incide sobre la muestra, de modo que se obtiene una función de la intensidad de rayos-X difractados contra el ángulo entre el haz incidente y el reflejado, conocido como ángulo de difracción,  $2\theta$ . A trazo  $2\theta$  vs intensidad se le conoce como difractograma. En los materiales cristalinos, cada pico de difracción detectado está asociado a una familia de planos cristalinos [90]. Debido a que cada fase cristalina tiene un patrón de difracción característico, las posiciones e intensidades de los picos dan información sobre las fases presentes y su estructura cristalina. En la práctica, la identificación de fases se realiza comparando el patrón de difracción obtenido con la información contenida en las fichas PDF (*Powder Diffraction File*). Donde una ficha PDF contiene la serie de ángulos de difracción para los haces detectados para la fase en cuestión.



**Figura 14.** Arreglo geométrico de un difractómetro de rayos-X [90] y difractómetro Bruker D8 Discover, empleado en la caracterización estructural de las muestras obtenidas.

La caracterización estructural de las muestras obtenidas (ZnO y Au/ZnO) se llevó a cabo en un difractómetro Bruker D8 Discover con geometría óptica Bragg-Brentano empleando la radiación  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) y un detector Lynx-Eve. El patrón de difracción fue adquirido estableciendo un tamaño y tiempo de paso de  $0.02^\circ$  y  $0.5 \text{ s}$ , respectivamente. También mediante esta técnica se pudo estimar el tamaño promedio de los cristalitos (domino de difracción), mediante la ecuación de Scherrer [93] (ecuación 7).

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

donde:

$\tau$  = es el tamaño de cristalito,

$k = 0.9$  ó  $1.0$ , valores que dependen de la morfología de los cristalitos,

$\beta$  = es el ancho medio de la máxima intensidad del pico (FWHM, por sus siglas en inglés),

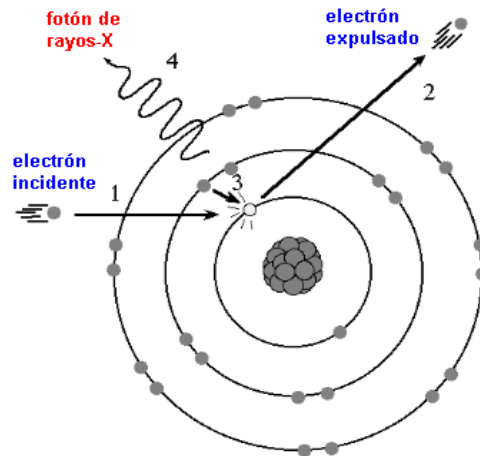
$\lambda$  = longitud de onda de la radiación incidente, y

$\theta$  = ángulo de Bragg.

### 2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS-X

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para el análisis elemental o caracterización química del analito.

Cuando un electrón procedente de un haz incidente (haz primario) llega a la muestra, éste puede interactuar con los electrones de los orbitales internos, y si éste posee la energía suficiente para promoverlo al nivel de vacío se generará un hueco electrónico. El átomo, ahora ionizado, se relajará hacia a un estado de menor energía mediante la transición un electrón de orbitales de energía superior hacia el orbital desocupado, liberando durante este proceso un fotón de alta energía. La radiación electromagnética asociada a estos fotones es conocida como rayos-X característicos (ver Figura 15) [90].



**Figura 15.** Interacción del haz de electrones primario con el átomo de una muestra.

La energía de los rayos-X característicos emitidos por la relajación de los átomos ionizados, depende tanto del peso atómico del elemento del que provienen, como de la transición electrónica que se produce. Por lo tanto, mediante el análisis del espectro de rayos-X característicos se puede obtener información sobre los elementos presentes, así como la determinación semi-cuantitativa de la composición.

Generalmente, esta técnica se encuentra integrada en un microscopio electrónico de barrido, ya que aprovecha la energía característica de los rayos-X emitidos en el SEM debido a la interacción del haz de electrones primario con el material. Sin embargo, los sistemas EDS incluyen un detector sensible a los rayos-X, que analiza la señal procedente de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones, un Dewar de nitrógeno líquido para el enfriamiento, y un software para recoger y analizar los espectros EDS.

En este trabajo de investigación se empleó un detector QUANTAX XFlash 6|30 para la determinación de la composición elemental de las muestras de ZnO y Au/ZnO obtenidas.

### 2.2.3 ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE

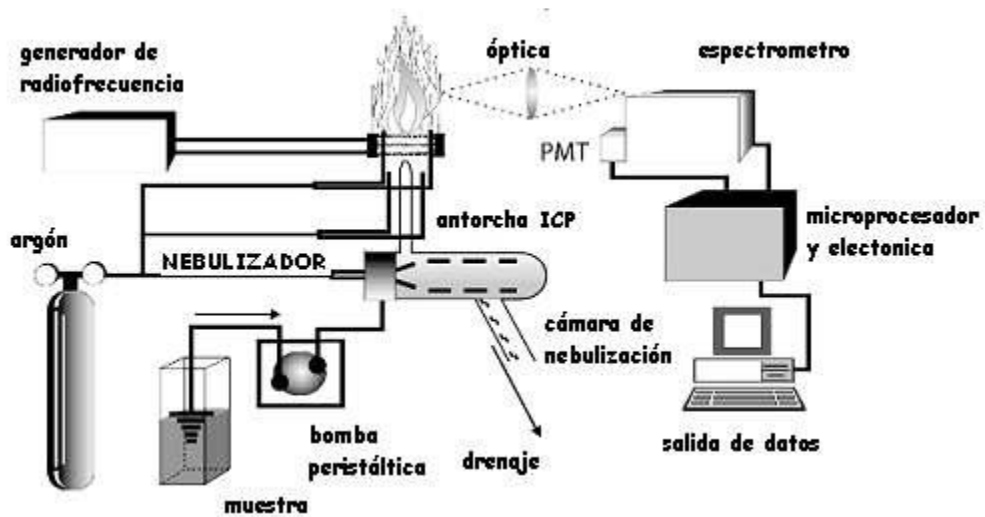
La espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar trazas de elementos de forma cuantitativa a partir de muestras en disolución acuosa.

El plasma acoplado inductivamente (ICP, por sus siglas en inglés) es un gas altamente ionizado, que contiene electrones energéticos, iones y átomos. El plasma es sostenido por un suministro continuo de energía a través de una inducción electromagnética, o un acoplamiento inductivo a un gas circundante [94]. El gas usado mayormente para la generación de plasma es el argón, el cual circula por una serie de tubos concéntricos, que constituyen la antorcha. Al final de la misma se encuentra una bobina de inducción, alimentada por un generador de alta frecuencia. Las temperaturas en el ICP son elevadas (4000-10000 K), y son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables, incluso los óxidos refractarios, eliminándose las interferencias químicas. La principal ventaja del ICP es su capacidad de analizar una gran cantidad de muestras en un periodo de tiempo corto, con una sensibilidad en el orden de partes por billón.

En la espectrometría de emisión, la muestra es sometida a una temperatura lo suficientemente alta para disociar la matriz en átomos o iones, y causar su excitación electrónica por colisión. Los átomos o iones excitados pasan desde el estado excitado al estado fundamental por la colisión con otras partículas o por emisión de radiación. Tales transiciones dan origen a líneas de resonancia características para cada elemento [95]. Por lo tanto, la presencia de una combinación de líneas de un elemento permite el análisis cualitativo. Por su parte, para obtener información cuantitativa se realiza un análisis de la intensidad de la línea que puede ser relacionada con la concentración de las especies emisoras.

Un esquema de un espectrómetro ICP-OES se muestra en la [Figura 16](#). En este equipo mediante una bomba peristáltica se introduce la muestra líquida hacia el nebulizador, el cual genera un aerosol suspendido en argón. Este aerosol es transportado por una corriente de

argón hacia el plasma para su desolvatación, vaporización, atomización y/o ionización y excitación de los analitos presentes en la muestra. Los átomos e iones excitados emiten radiaciones características, las cuales son dirigidas hacia el sistema óptico para su separación de acuerdo con sus longitudes de onda. Finalmente, estas radiaciones son transmitidas hacia el detector, el cual convierte la energía luminosa en corriente eléctrica, para su cuantificación.



**Figura 16.** Componentes principales y esquema típico de un espectrómetro ICP-OES.

En este trabajo de investigación, se empleó un espectrómetro ICP-OES marca Perkin-Elmer, modelo optima 8300 para el análisis cuantitativo de la composición de las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de los diferentes métodos de impregnación. El protocolo para la determinación de la cantidad de Au en las muestras Au/ZnO se realizó de la siguiente manera:

- **Preparación de las soluciones estándar:** Para el proceso de digestión fueron añadidos 1.25 mg de Au (pureza 99.99 %) en 10 mL de agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> v:v 3:1), a fin de disolver el metal. Después, se tomó la cantidad correspondiente de tal solución para preparar disoluciones con concentraciones de Au de 0.5, 1.5, 3.0 y 5.0 mg L<sup>-1</sup>, mediante las cuales se obtuvo la curva de calibración ( $R^2 = 0.995$ ).

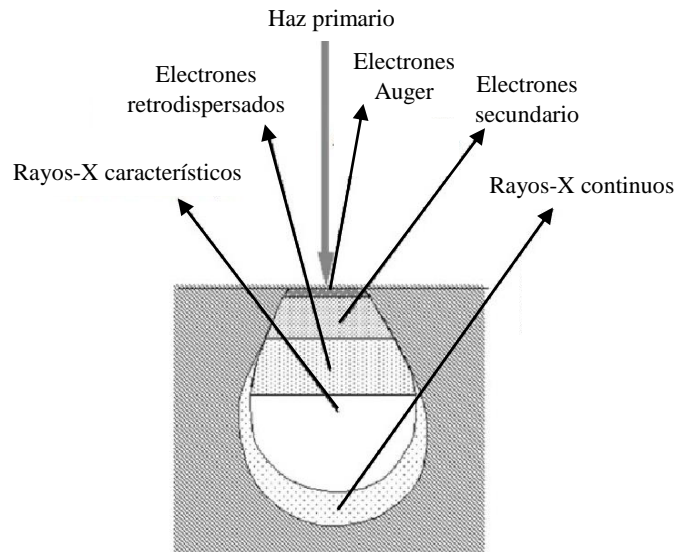
- **Preparación de las muestras:** Para ello se disolvieron 1.03, 1.02 y 1.0 mg de las muestras de Au/ZnO sintetizada a través de Turkevich directo, Turkevich Inverso y Calentamiento progresivo, respectivamente, en 5 mL de agua regia. Por lo que la concentración de las soluciones fue de 206, 204 y 200 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Posteriormente, se tomó 1 mL de cada solución y se aforó a 5 mL con agua desionizada, obteniendo concentraciones de las soluciones diluidas de 41.2, 40.8 y 40 ppm, respectivamente.
- **Mediciones de las muestras:** Se midió la intensidad de emisión de las soluciones diluidas de las muestras Au/ZnO, para luego mediante la curva de calibración determinar la concentración de Au presente.

#### 2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que permite obtener información morfológica y topográfica de una muestra. Es una técnica versátil, con la capacidad de ofrecer información en un intervalo amplio de ampliaciones, de hasta  $\times 200,000$ .

En SEM, la muestra es irradiada por un haz de electrones para formar una imagen. Los tipos de interacciones producidos por el efecto del haz de electrones sobre el material incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia (ver [Figura 17](#)). Las interacciones de mayor interés en SEM son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios poseen energías menores de 50 eV, la emisión de estos está confinada a un volumen muy pequeño cerca del área de impacto del haz, este volumen a su vez depende de la energía del propio haz, y permite obtener imágenes de la misma resolución del foco del haz incidente, que proporcionan información sobre la topografía de la superficie del material. Los electrones retrodispersados son aquellos que presentan una o múltiples dispersiones y escapan de la superficie con energía mayor a 50 eV, estos electrones proporcionan imágenes que contienen información sobre la composición de la muestra, ya que el contraste se debe a

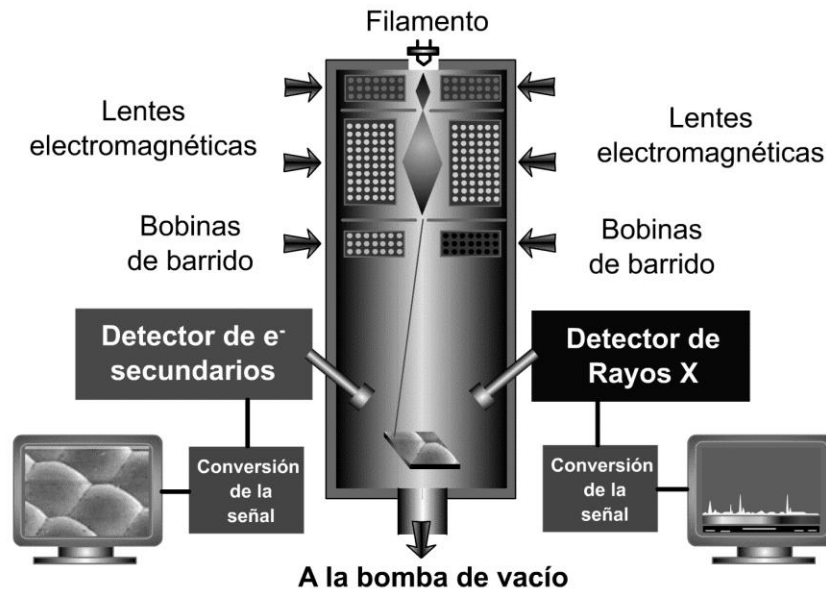
la interacción electrón-átomo [91]. Por su parte, la apariencia de las imágenes en tercera dimensión es causada tanto por la penetración del haz tanto como por el efecto de relieve de sombra debido al contraste entre los electrones secundarios y retrodispersados.



**Figura 17.** Señales generadas debido a la interacción del haz de electrones con la muestra.

En los microscopios electrónicos de barrido, los electrones que componen el haz que incide sobre la muestra pueden ser emitidos termiónicamente por un cátodo de tungsteno. Estos luego son acelerados hacia un ánodo por la aplicación de un potencial eléctrico. También es posible generar el haz de electrones mediante el efecto de emisión de campo empleando cristales de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). En cualquier caso, los electrones eyectados por el cátodo típicamente poseen una energía en el intervalo de 0.2 a 40 keV. Esto electrones son entonces dirigidos a través de una columna a la que se ha hecho vacío ( $\sim 10^{-7}$  Torr) para evitar colisiones entre los electrones de alta energía con las moléculas del aire. En dicha columna, el haz de electrones es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas hasta alcanzar un diámetro de haz de unos 10 nm, i.e., el diámetro del haz disminuye hasta hacerse prácticamente puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de la corriente disminuye. El haz electrónico con estas últimas características pasa entonces a través de bobinas

electromagnéticas capaces de desviarlo horizontal y verticalmente, lo que permite que este haga un barrido sobre un área de la superficie formando una imagen 2D de la muestra (ver Figura 18).



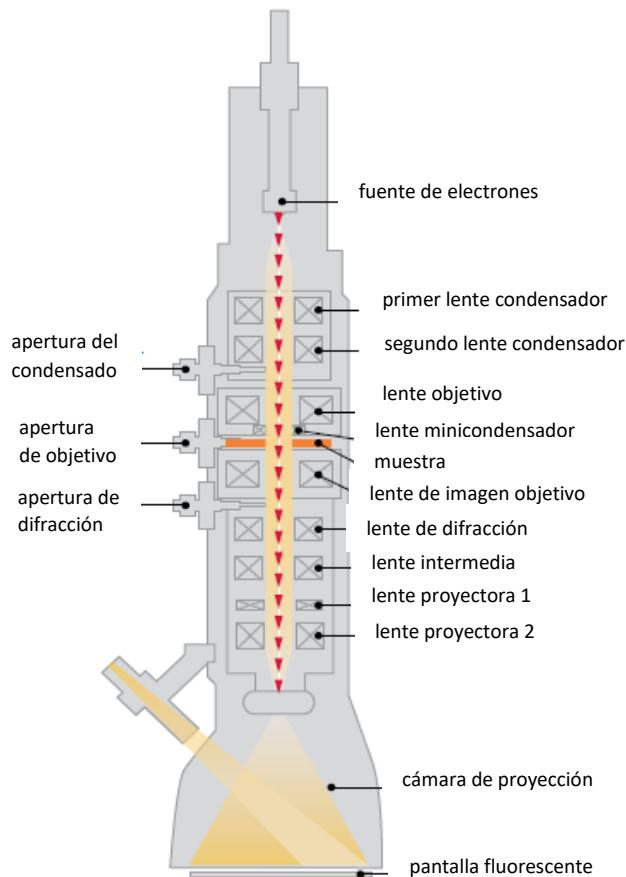
**Figura 18.** Esquema general del microscopio electrónico de barrido.

La morfología del soporte de ZnO y los catalizadores Au/ZnO sintetizados por los diferentes métodos de impregnación fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés) MIRA3-LM FE-SEM (TESCAN ORSAY HOLDINGFE-SEM) con un voltaje de aceleración de 20.0 kV y una distancia de trabajo de 9.15 mm.

### 2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica mediante la cual es posible obtener imágenes con resolución a escala atómica acerca de la morfología y tamaño de los materiales. Esta técnica utiliza un haz de electrones que

interactúan con la muestra, y aquellos que son transmitidos a través de la muestra son analizados para generar una imagen magnificada y focalizada.



**Figura 19.** Esquema de un microscopio electrónico de trasmisión.

En los microscopios electrónicos de trasmisión (ver [Figura 19](#)) los electrones son emitidos de una fuente termiónica o de emisión de campo, y para lograr una alta resolución, de hasta 0.25 nm, el microscopio opera con voltajes de aceleración mayores a 100 kV, siendo 200 kV lo más usado. El haz de electrones es dirigido a través de la columna del microscopio, donde un sistema de lentes condensadores coliman el haz, permitiendo variar la intensidad y el área de “iluminación” de la muestra. El haz atraviesa la muestra, para ello, ésta deberá tener un espesor del orden de 5 a 100 nm. Los electrones viajan a través de la muestra sufriendo dispersión elástica e inelástica, generando una distribución de intensidades que

mediante un sistema de lentes (objetivas, intermedia y proyectora) son proyectadas sobre una placa fotográfica o digitalmente a través de una pantalla fluorescente acoplada a una cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD, por sus siglas en inglés) [96].

Entre las principales ventajas del microscopio electrónico de transmisión es que tiene una resolución de hasta 1.0 nm, y por ende tiene una ampliación de cerca de 1 millón de veces el tamaño del objeto a observar. Sin embargo, la mayoría de las veces, la muestra debe tener un proceso de preparación, ya que, como se mencionó anteriormente la muestra debe ser lo suficientemente delgada para permitir la transmisión de electrones con un mínimo de dispersión inelástica. Para la observación de las muestras por la técnica de TEM es necesario lograr una distribución del material sobre una rejilla que las soportará durante su análisis [91].

En el presente trabajo de investigación se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100 operando a un voltaje de 200 kV para la caracterización morfológica del soporte de ZnO y los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados.

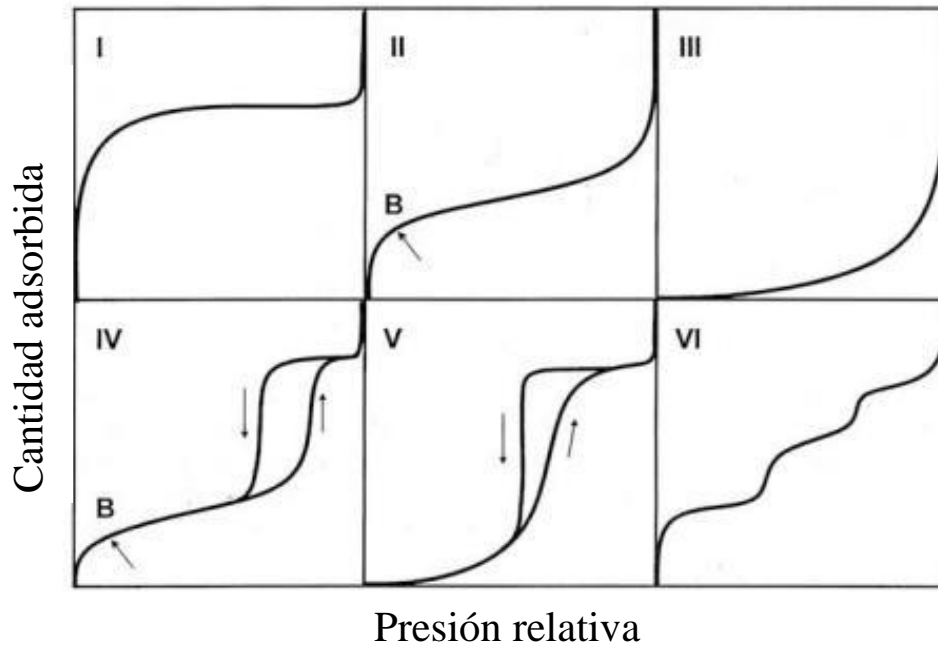
### **2.2.6 ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE N<sub>2</sub>**

La superficie específica es un parámetro importante para aplicaciones fotocatalíticas. Los métodos de adsorción de gas son los más usados para la determinación del área superficial, y están basados en la adsorción de un gas inerte (frecuentemente nitrógeno) en la superficie de un material sólido.

Cuando un gas entra en contacto con una superficie sólida, bajo condiciones adecuadas de temperatura y presión, la concentración del gas siempre es mayor cerca de la superficie que en la mayor parte de la fase gaseosa. Este proceso se conoce como adsorción.

Una isoterma de adsorción-desorción consiste en la adsorción del gas sonda (adsorbato) en la superficie de un sólido (adsorbente) en función de la temperatura. Las isotermas de adsorción-desorción contienen información sobre las propiedades de textura del material analizado, e.g., la superficie específica, tamaño y distribución de poros.

Durante el procedimiento de adsorción, se introducen cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, por lo que, cada punto de la isoterma corresponde al punto de equilibrio entre el volumen del gas adsorbido y la presión relativa del gas. Para cada sólido, la forma de la isoterma, así como el ciclo de histéresis, están relacionados con las interacciones entre el adsorbato y la superficie del sólido. En este sentido, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) clasificó las isotermas de adsorción en seis tipos (ver [Figura 20](#)) [97].



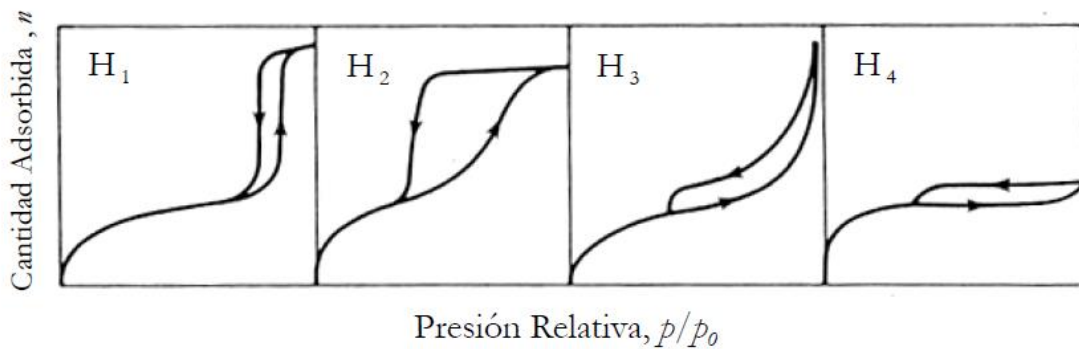
**Figura 20.** Clasificación de los tipos de isotermas de adsorción de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

- *Tipo I:* denominada también isoterma de Langmuir, corresponde a una adsorción en monocapa. La cantidad adsorbida aumenta hasta alcanzar un valor límite correspondiente al recubrimiento de la superficie por la monocapa. Es la isoterma característica de un proceso de quimisorción (adsorción química) o fisorción (adsorción física) en sólidos con estructura porosa muy fina.

- *Tipo II:* es indicativo de una adsorción en multicapas. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa que tiene una constante de formación mayor que para el resto de capas, al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. Es la forma normal de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o microporoso.
- *Tipo III:* corresponde también a adsorción en multicapas, pero este caso, la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes, i.e., no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa del resto. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos siempre y cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.
- *Tipo IV:* este tipo de isotermas tiene la peculiaridad de presentar ciclos de histéresis, asociados con la condensación capilar de forma irregular. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.
- *Tipo V:* al igual que las isotermas de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociado al mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas.
- *Tipo VI:* representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida.

Como anteriormente se mencionó, las isotermas tipo-IV y -V presentan un bucle de histéresis, es decir, las isotermas de adsorción y desorción no coinciden sobre una cierta región de presiones relativas. El fenómeno de histéresis se presenta sólo en zonas de irreversibilidad, en las que, para una misma presión relativa, la cantidad de gas retenido por el sólido es distinta. Los ciclos de histéresis pueden ser agrupados según la clasificación de la IUPAC en H1, H2, H4 (ver [Figura 21](#)). En el primer lazo de histéresis, H1, la curva de adsorción y desorción son verticales y paralelas; generalmente la presentan sólidos mesoporosos con una distribución de tamaño de

poro estrecha y conformados por aglomerados. El lazo H2, se caracteriza por tener la curva de desorción de forma más pronunciada comparada con la curva de adsorción. Este tipo de curva de histéresis la presentan materiales con una distribución de tamaño de poros baja y morfología de las cavidades no definida. La tipo H3, no exhibe ningún límite de adsorción a presiones relativamente altas, tal comportamiento ha sido observado en agregados de partículas. Por último, el lazo de histéresis tipo H4, es singular de los sólidos que tienen poros muy estrechos en forma de rendija.



**Figura 21.** Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.

Para la determinación la superficie específica se han usado varios métodos. Sin embargo, el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) [98] es el más utilizado. Este método proporciona una evaluación precisa de la superficie específica mediante una relación entre el gas adsorbido a una determinada presión relativa con el volumen adsorbido en una monocapa del gas en el sólido de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m C} \quad (8)$$

donde  $P$  es la presión de equilibrio,  $P_0$  la presión de saturación de vapor,  $V$  el volumen de gas adsorbido a una presión relativa  $P/P_0$ ,  $V_m$  el volumen adsorbido por la monocapa y  $C$  una constante relacionada con el calor de adsorción. En el método BET se aplica al rango de

presiones relativas que se ajustan a una recta en la representación de  $P/V(P_0 - P)$  vs  $P/P_0$ . Una vez calculado el volumen de la monocapa ( $V_m$ ) es posible calcular el valor de la superficie específica a partir de la siguiente ecuación:

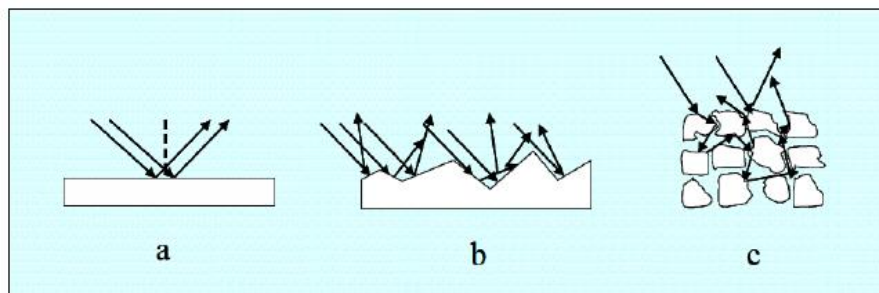
$$S_{BET} = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \quad (9)$$

donde  $S_{BET}$  es la superficie específica,  $V_{mol}$  es el volumen molar del gas en condiciones normales de presión y temperatura ( $22.414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ),  $A_m$  es la sección transversal ocupada por la molécula sonda y  $N_A$  el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ).

### 2.2.7 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) es una técnica empleada para medir las propiedades ópticas en materiales no traslucidos o de superficie rugosa (opacos), incluidos los materiales en forma de polvos.

Cuando la superficie de un material o muestra es rugosa, los rayos de luz se reflejarán y dispersarán en todas direcciones (reflexión difusa). A pesar de que cada rayo sigue la ley de reflexión especular, la rugosidad del material hace que cada rayo encuentre una superficie con diferente orientación, y cuando estos se reflejan se dispersan en diferentes direcciones (ver [Figura 22b](#)). Para las muestras en polvo ocurre este mismo fenómeno, ya que, cuando la radiación incide en la superficie del polvo finamente dividido, tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay un sin número de superficies con orientación aleatoria, la radiación se reflejará en todas direcciones (ver [Figura 22c](#)) [91].



**Figura 22.** Comparación entre (a) reflectancia especular (superficies suaves), (b) reflectancia difusa (superficies rugosas) y (c) reflectancia difusa en polvos.

Las mediciones de reflectancia difusa se realizan con un espectrofotómetro equipado con un accesorio llamado “esfera integradora”. Este accesorio proporciona la capacidad de recolectar un espectro de reflectancia cuantitativo a partir de muestras altamente dispersas o de forma irregular, pero adquiriendo solamente luz difusa, no la señal especular. El funcionamiento del equipo consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y determinar la proporción de luz que refleja dicha muestra para cada longitud de onda del intervalo de interés.

Para describir la intensidad de la reflexión difusa en términos cuantitativos, se han desarrollado varios modelos. El más utilizado es el desarrollado por Kubelka y Munk (K-M) [99]. El modelo K-M define un coeficiente de dispersión,  $S$ , y un coeficiente de absorción,  $K$ , para modelar las propiedades ópticas de una muestra compacta en polvo. Para ello, también se considera que la muestra es infinitamente gruesa, de modo que toda la luz incidente es absorbida o reflejada, pero no transmitida.

La función de K-M (o de reemisión),  $F(R_\infty)$ , está relacionada con los coeficientes de dispersión y absorción K-M por la siguiente ecuación:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (10)$$

Donde  $R_\infty$  esta definido por:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \quad (11)$$

De acuerdo con la teoría de estructura de bandas, el coeficiente de absorción lineal de los materiales está relacionado con su energía de brecha prohibida,  $E_g$ , mediante la ecuación:

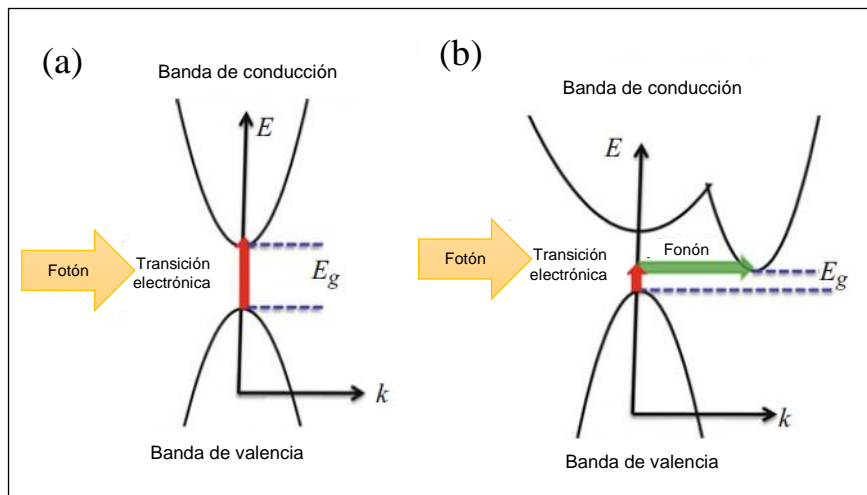
$$(\alpha h\nu) = C(h\nu - E_g)^n \quad (12)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$ , es la frecuencia de la radiación electromagnética incidente,  $C$  es una contante de proporcionalidad,  $E_g$  es el valor de la brecha prohibida y  $n$  toma el valor de 2 para semiconductores con brecha

prohibida directa y  $1/2$  para semiconductores de brecha prohibida indirecta (ver Figura 23). Combinando las ecuaciones 10 y 12 se obtiene la siguiente expresión:

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/n} = C(hv - E_g) \quad (13)$$

Así, la determinación de brecha prohibida para muestras en polvo o rugosas se puede realizar a partir de una grafica  $[F(R_{\infty})hv]^{1/n}$  vs  $hv$ .



**Figura 23.** Transiciones electrónicas entre bandas en sólidos. (a) Banda prohibida directa y (b) banda prohibida indirecta) [91].

Para la caracterización óptica del soporte ZnO y los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados se utilizó un espectrofotómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR equipado con un accesorio DRA-CA-30I, con el cual se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa.

### 2.3 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

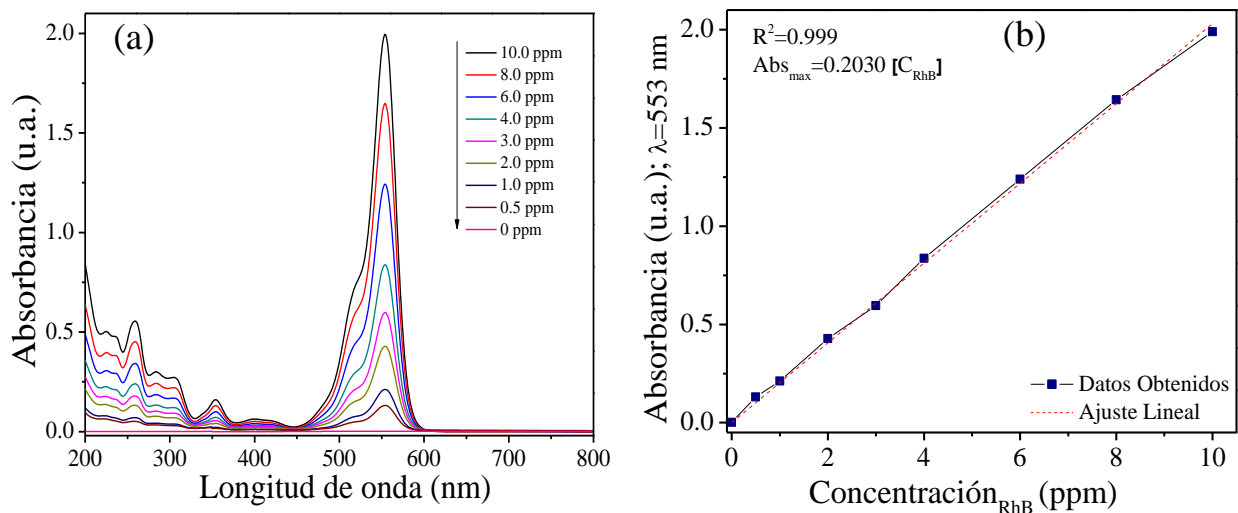
El estudio de la actividad fotocatalítica del soporte de ZnO prístino y los catalizadores Au/ZnO nanoestructurados, se evaluó mediante la fotodegradación del tinte Rodamina B (RhB) empleando una fuente de luz visible, además para un estudio comparativo también se evaluó la actividad fotocatalítica con una lampara UV. En los siguientes apartados se describen los protocolos empleados.

### 2.3.1 OBTENCIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

Los cambios en la concentración de RhB durante el proceso de fotodegradación se determinaron por espectrofotometría. Para ello se obtuvo la curva de calibración correspondiente como sigue. Inicialmente, se preparó una solución estándar de RhB de 10.0 ppm, a partir de ésta, se prepararon soluciones con concentraciones 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0 y 8.0 ppm. Luego, estas diluciones fueron analizadas por espectroscopia de absorción óptica UV-Vis, con la finalidad de adquirir su respectivo espectro de absorción (ver [Figura 24a](#)). Entonces, de los espectros obtenidos, se determinaron los valores máximos de la absorbancia en cada caso, que para la molécula RhB ocurre a una longitud de onda de 553 nm ( $\lambda_{\max}$ ). Posteriormente, se graficó el valor de la absorbancia en  $\lambda_{\max}$  en función de la concentración (ver [Figura 24b](#)), y se realizó un ajuste lineal para obtener la función que relaciona a estos parámetros de acuerdo con la Ley de Beer. La ecuación obtenida para determinar la concentración durante los experimentos posteriores fue la siguiente:

$$C_{RhB} = \frac{Abs_{max}}{0.2030 \text{ ppm}^{-1}} \quad (14)$$

donde la  $Abs_{max}$  es la absorbancia máxima registrada a una longitud de onda de 553 nm y la concentración de RhB está expresada en ppm.



**Figura 24.** (a) Espectros de absorción de RhB de concentraciones conocidas y (b) curva de calibración.

### **2.3.2 PRUEBA EN OBSCURO**

Esta prueba se realizó para conocer el grado de adsorción del colorante en la superficie del catalizador. Para ello, se dispersaron 150 mg del catalizador en 150 mL de una solución de RhB con una concentración de 5.0 ppm bajo agitación magnética y aplicando un flujo de aire constante de  $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . La dispersión se aisló de cualquier fuente de irradiación que pudiera activar el proceso de fotocatalisis. La duración de la prueba se extendió por 120 min, tomando alícuotas durante intervalos constantes de 60 min. Posteriormente, las alícuotas se centrifugaron a 6000 rpm durante 5 min. La centrifugación se llevó a cabo para evitar la dispersión de la luz debido al fotocatalizador suspendido. Finalmente, la concentración de la solución de RhB se determinó por espectrofotometría.

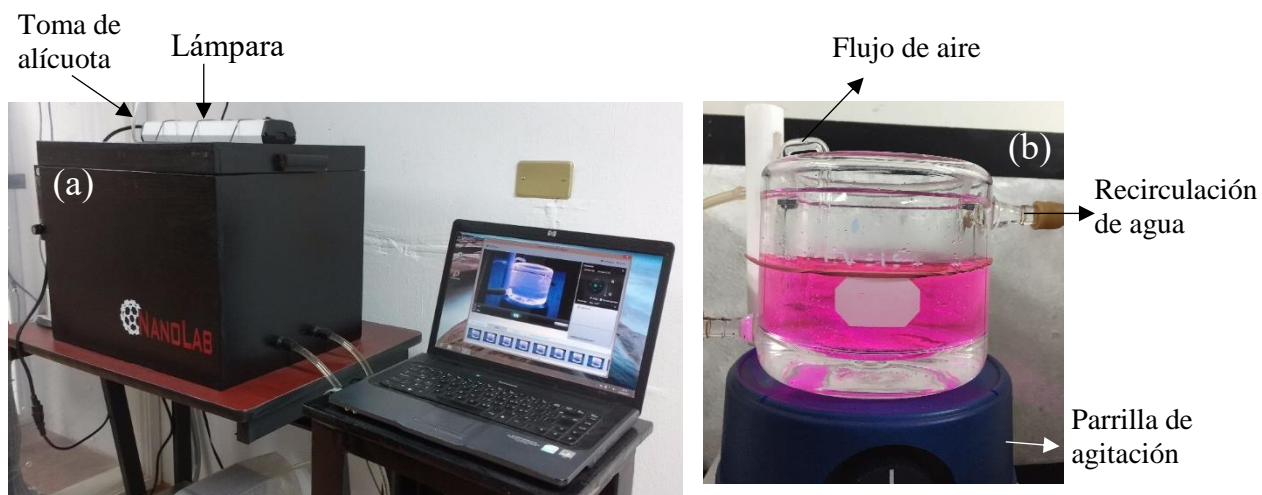
### **2.3.3 PRUEBA DE FOTÓLISIS**

Mediante las pruebas de fotólisis se determinó la posibilidad de que la RhB fuese degradada por la radiación empleada, y de ser el caso, cuantificar esta degradación no atribuible a la acción del fotocatalizador. Para ello, se emplearon 150 mL de una solución de RhB con una concentración de 5.0 ppm, se mantuvo bajo agitación magnética y aplicando un flujo de aire constante de  $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . La concentración de RhB se monitoreó durante un lapso de 300 min tomando alícuotas a intervalos de tiempo específicos (30 min). Nuevamente, la concentración de la solución de RhB se determinó por espectrofotometría.

### **2.3.4 PRUEBA DE FOTOCATÁLISIS**

La efectividad de los catalizadores sintetizados se evaluó mediante la fotodegradación de RhB bajo radiación UV o luz visible. La irradiación UV fue provista por una lámpara de mercurio UVP-XX-15S con un máximo de emisión a una longitud de onda de 302 nm y una potencia de 15 W. Para los experimentos de fotocatalisis con irradiación visible se empleó un foco LED, modelo: BLC12W (tono luz de día y temperatura de color de 5500 K) con potencia de 12 W.

Los experimentos se realizaron de la siguiente manera: en 150 mL de una solución de RhB con una concentración de 5.0 ppm se dispersaron 150 mg de catalizador, bajo agitación magnética y un flujo de aire constante de  $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Además, para eludir el efecto de calentamiento sobre la reacción, el reactor se mantuvo a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  empleando un recirculador de agua. En la **Figura 25** se muestra el arreglo experimental que se utilizó para cada experimento. El tiempo total de cada experimento fue de 300 min y para monitorear los resultados de la degradación del colorante a diversos intervalos de tiempo, se tomaron las alícuotas correspondientes. El catalizador se separó del medio de reacción por centrifugación (6000 rpm durante 5 min). Finalmente, la concentración de la solución de RhB se determinó por espectrofotometría.



**Figura 25.** (a) Arreglo experimental utilizado en los experimentos de fotocatalisis y monitoreo en tiempo real de las reacciones, (b) en el interior del sistema cerrado el reactor encaquetado.

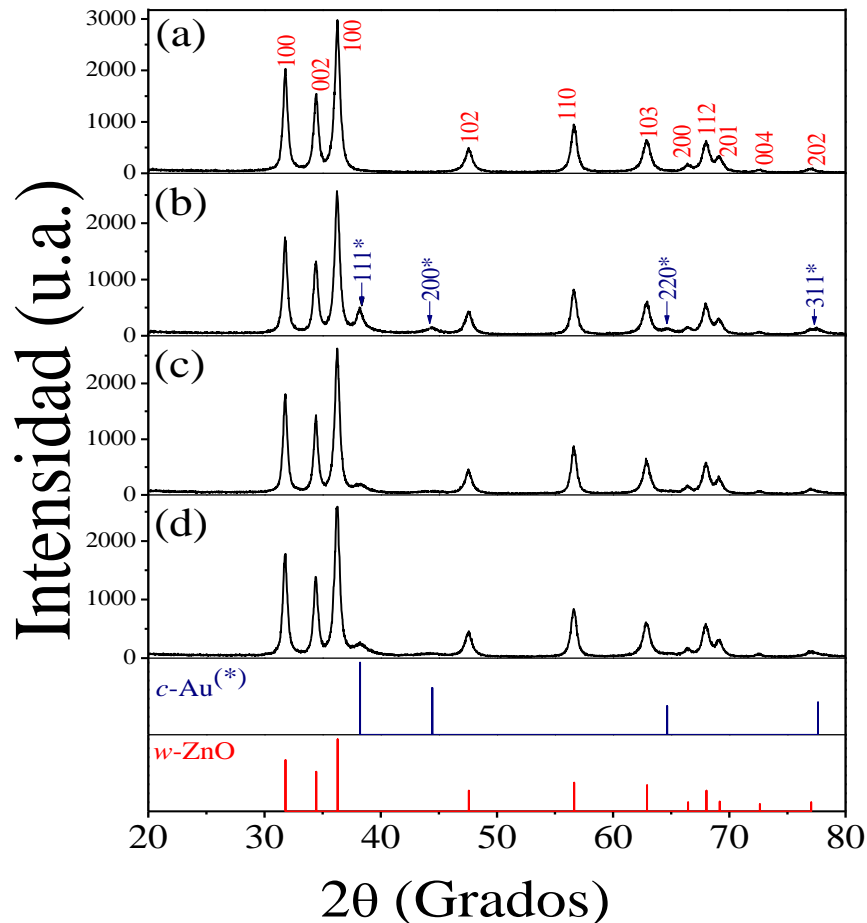
# CAPÍTULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos de la caracterización de la microestructura (estructura cristalina, morfología, composición elemental y textura) y las propiedades ópticas del soporte de ZnO y los materiales obtenidos a través de los diferentes métodos de impregnación de nanopartículas de oro. Por otra parte, se presentan los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica de los diferentes materiales sintetizados en la foto-degradación del tinte rodamina B, además se discuten los posibles mecanismos de reacción que tienen lugar.

### 3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA: FASES PRESENTES

La estructura cristalina de las fases presentes en las distintas muestras obtenidas fue estudiada mediante la técnica de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés). Los patrones de difracción correspondientes al soporte de ZnO y las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de los diferentes métodos de impregnación se muestran en la [Figura 26](#). En el caso del soporte prístino, las posiciones de las reflexiones observadas corresponden a ZnO en fase wurtzita (*w*-ZnO; JCDPS No. 36-1451); no fue posible identificar algún pico adicional que pudiese atribuirse a una fase minoritaria. Es importante mencionar que, el patrón de difracción consta de picos intensos y bien definidos, lo que sugiere buena cristalinidad del ZnO.



**Figura 26.** Patrones de difracción de rayos-X de (a) soporte de ZnO prístino y soportes impregnados con nanopartículas de oro a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo. En la parte inferior se muestran las intensidades relativas y ángulos de difracción del *w*-ZnO (JCDPS No. 36-1451) y *c*-Au (JCDPS No. 04-0748) como referencia.

En lo que respecta a los patrones de difracción de las diferentes muestras Au/ZnO, además de los picos correspondientes al *w*-ZnO, se observan cuatro picos que corresponden a las reflexiones reportadas de oro metálico en fase cubica (*c*-Au; JCDPS No. 04-0748), confirmando la presencia de Au en los materiales obtenidos. Es importante mencionar que no se observan corrimientos en las posiciones de las reflexiones correspondientes a la fase *w*-ZnO, lo cual sugiere que el Au no se incorpora en la red del ZnO, en cambio se encuentra como una fase minoritaria [100]. En la misma [Figura 26](#), se puede ver que la intensidad de los picos correspondientes al *c*-Au es diferente en cada método de impregnación empleado. Esto se atribuye a diferencias en la cantidad de oro presente en las muestras, siendo la muestra obtenida a través de Turkevich directo la que presenta picos más intensos, y por tanto se infiere que posee la mayor cantidad de oro metálico.

El perfil de los picos de difracción, específicamente su ancho a la mitad de la máxima intensidad (FWHM, por sus siglas en inglés), sugiere que el ensanchamiento de los picos que se observa en los difractogramas puede deberse a que las muestras presentan estrés residual, o bien, están formadas por cristales de tamaño nanométrico. Al respecto, se calcularon los tamaños de cristalito,  $\tau$ , de *w*-ZnO y los de *c*-Au a partir de la ecuación de Scherrer [93]. Para el caso de la fase ZnO, se consideraron los picos más intensos correspondientes con índices de Miller 100, 002 y 101. Posteriormente, se obtuvo el promedio de los valores obtenidos, siendo este el valor que se reporta para el tamaño de cristalito. Para el caso de la fase de Au, el valor del tamaño de cristalito fue estimado analizando el pico de mayor intensidad con índices de Miller 111. Los tamaños de cristalito obtenidos son presentados en la [Tabla 3](#).

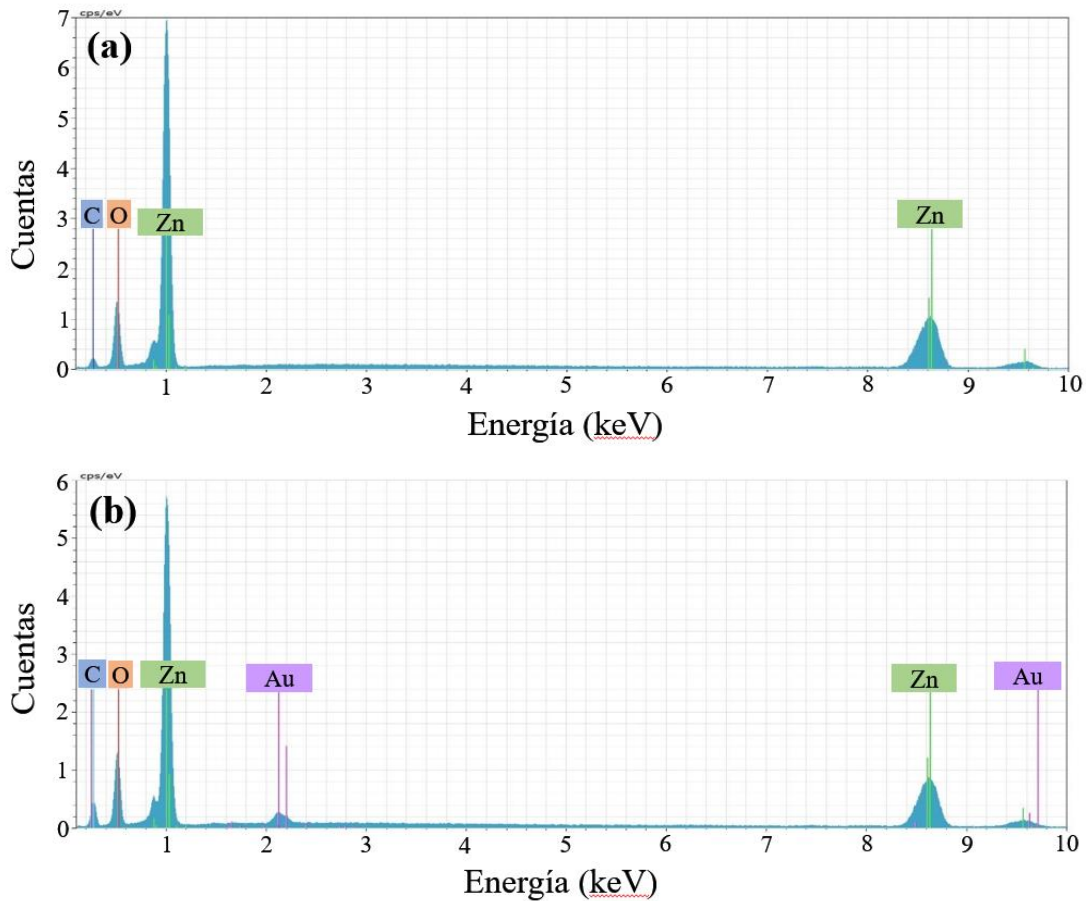
Los resultados obtenidos sugieren que las muestras están formadas por partículas de tamaño nanométrico. El tamaño de cristalito de la fase ZnO en todas las muestras no cambia significativamente (~18 nm). En cambio, para el Au metálico, está muestra valores diferentes para cada método de impregnación empleado. Los resultados obtenidos están en correspondencia con reportes previos, donde, al igual que en el presente trabajo, el intercambio en el orden de adición de los reactivos tuvo un impacto en el tamaño de las nanopartículas de Au [88,101]. Así, es posible concluir que la diferencia en el tamaño de cristalito de la fase *c*-Au está en función del método de impregnación empleado.

**Tabla 3.** Parámetros estructurales determinados a partir de la técnica de difracción de rayos-X para las distintas muestras obtenidas.

Muestra	FWHM <sub>ZnO</sub> (°)	$\tau_{\text{ZnO}}$ (nm)	FWHM <sub>Au</sub> (°)	$\tau_{\text{Au}}$ (nm)
ZnO prístino	0.49	17.0	---	---
Au/ZnO Turkevich directo	0.47	18.0	0.68	12.4
Au/ZnO Turkevich inverso	0.46	18.0	0.88	9.5
Au/ZnO Calentamiento progresivo	0.47	18.0	1.16	7.2

### 3.2 COMPOSICIÓN ELEMENTAL

Con la intención de confirmar la presencia de Au, que a su vez pudiere atribuirse a la formación de nanopartículas metálicas, las diferentes muestras fueron analizadas por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés). En la [Figura 27](#) se presentan los espectros correspondientes al soporte de ZnO prístino y el de una muestra de Au/ZnO representativa (Turkevich directo). En estos espectros se puede apreciar la señal de los rayos característicos de los elementos O y Zn (0.523 keV y 1.009 keV, respectivamente), en acuerdo con la información obtenida por XRD. Por otra parte, para el caso de la muestra Au/ZnO, se detectan adicionalmente rayos-X característicos de 2.123 y 9.711 keV asociados a la presencia de Au. No se detectaron rayos-X correspondientes a otros elementos diferentes a O, Zn y Au, sino C (0.282 keV). Donde la presencia de este último se asocia a la cinta de carbón empleada para soportar la muestra. Por lo tanto, se puede concluir que las muestras Au/ZnO efectivamente están compuestas por Zn, O y Au, lo cual está en acuerdo con la presencia de las fases *w*-ZnO y *c*-Au.



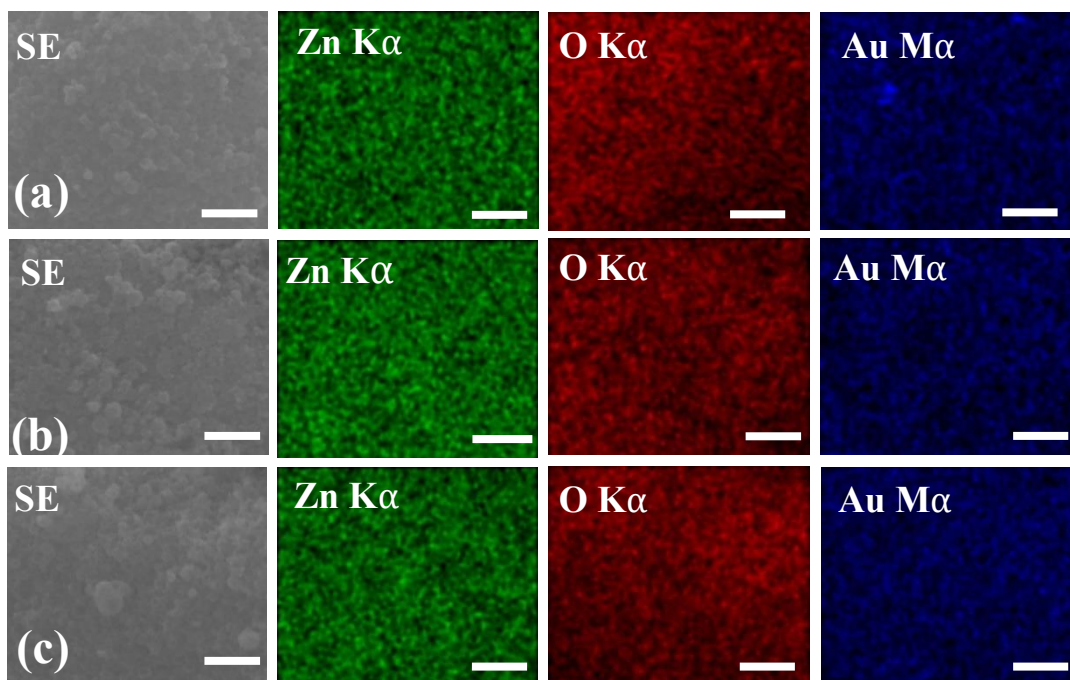
**Figura 27.** Espectros de energía de rayos-X del (a) soporte de ZnO prístino y (b) muestra Au/ZnO sintetizada a través del método Turkevich directo.

Debido a que la técnica de EDS es fundamentalmente de carácter semicuantitativo, se realizó un análisis de las diferentes muestras mediante Espectrometría de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés) con la finalidad de terminar con precisión el contenido de Au en las diferentes muestras. Los resultados obtenidos por ambas técnicas se muestran en la [Tabla 4](#). En estos se observa un mayor contenido de Au en la muestra Au/ZnO sintetizada empleando el método Turkevich directo, de nuevo, en correspondencia con los resultados obtenidos por XRD. Por su parte, la muestra que presenta un menor contenido de Au corresponde a la sintetizada a través del método Turkevich inverso.

**Tabla 4.** Porcentaje en peso de Au determinado mediante EDS e ICP-OES.

Muestra	% peso Au (EDS)	% peso Au (ICP-OES)
Au/ZnO Turkevich directo	14.99	5.33
Au/ZnO Turkevich inverso	12.48	1.86
Au/ZnO Calentamiento progresivo	13.66	3.76

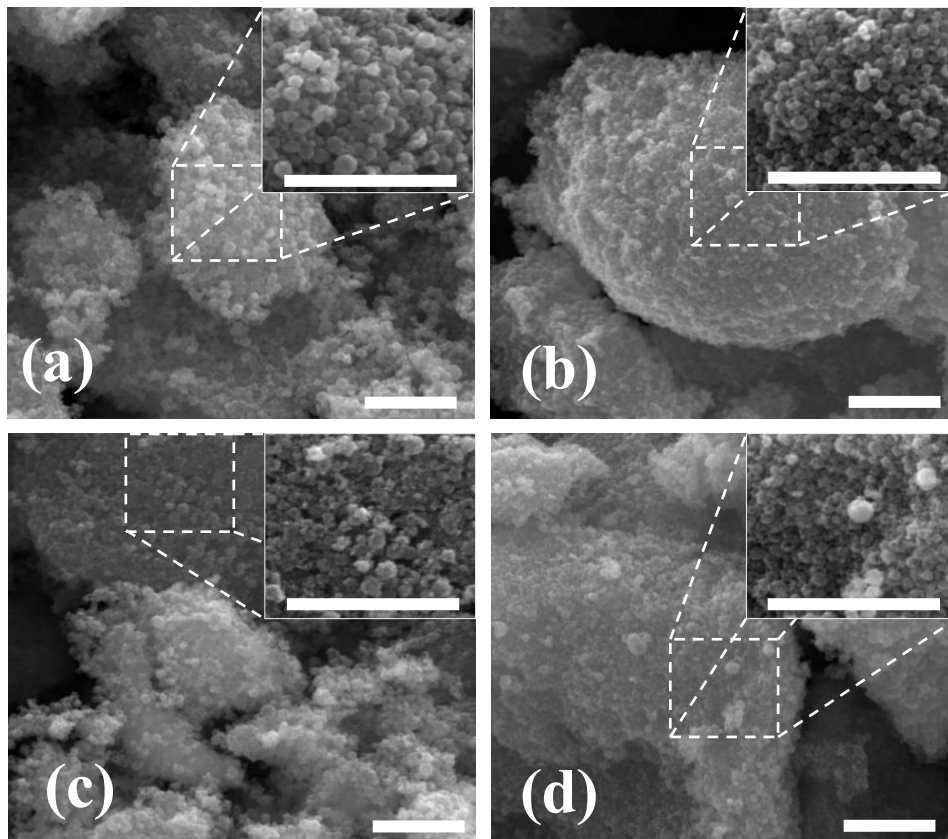
Considerando que el contenido de Au corresponde a las nanopartículas metálicas formadas durante el proceso de impregnación, la distribución espacial de éstas sobre la superficie del soporte de ZnO fue analizada mediante la adquisición de mapeos elementales EDS. La [Figura 28](#) muestra la distribución de Zn, O y Au, donde los dos primeros elementos están asociados al soporte semiconductor y el tercero a las Au-NPs. En cualquier caso, los mapas elementales de las muestras Au/ZnO revelan una distribución homogénea del Au, lo que sugiere que, las Au-NPs están distribuidas de la misma manera en el soporte de ZnO.



**Figura 28.** Mapeos elementales EDS de las muestras de Au/ZnO obtenidas a través de: (a) Turkevich directo, (b) Turkevich inverso y (c) Calentamiento progresivo. Todas las barras de escala corresponden a 400 nm.

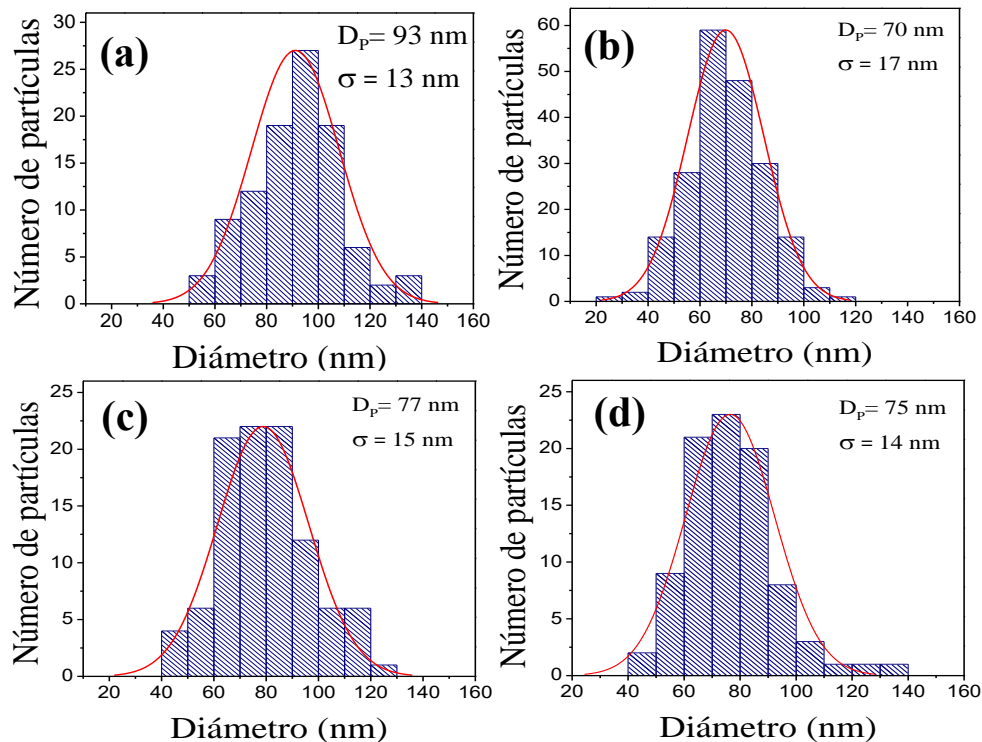
### 3.3 MORFOLOGÍA

Para el estudio de la morfología del soporte de ZnO, así como de las muestras obtenidas después de la impregnación, se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés). En la [Figura 29a](#) se presenta una imagen SEM correspondiente al ZnO donde se puede observar la formación de partículas con morfología cuasi-esférica. Además, se calculó el diámetro de estas y las distribuciones de tamaño (ver [Figura 30a](#)). Los histogramas se ajustaron a una distribución normal, estimándose el diámetro promedio ( $D_p$ ) de las partículas en 93 nm. Por su parte, en las imágenes SEM de las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de los diferentes métodos de impregnación ([Figura 29b-d](#)), se aprecia que las partículas de ZnO empleadas como soporte no muestran un cambio evidente en su morfología debido a la impregnación de las Au-NPs.



**Figura 29.** Micrografías SEM de (a) soporte de ZnO prístino y soportes cargados de nanopartículas de oro a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo. Todas las barras de escala corresponden a 1  $\mu\text{m}$ .

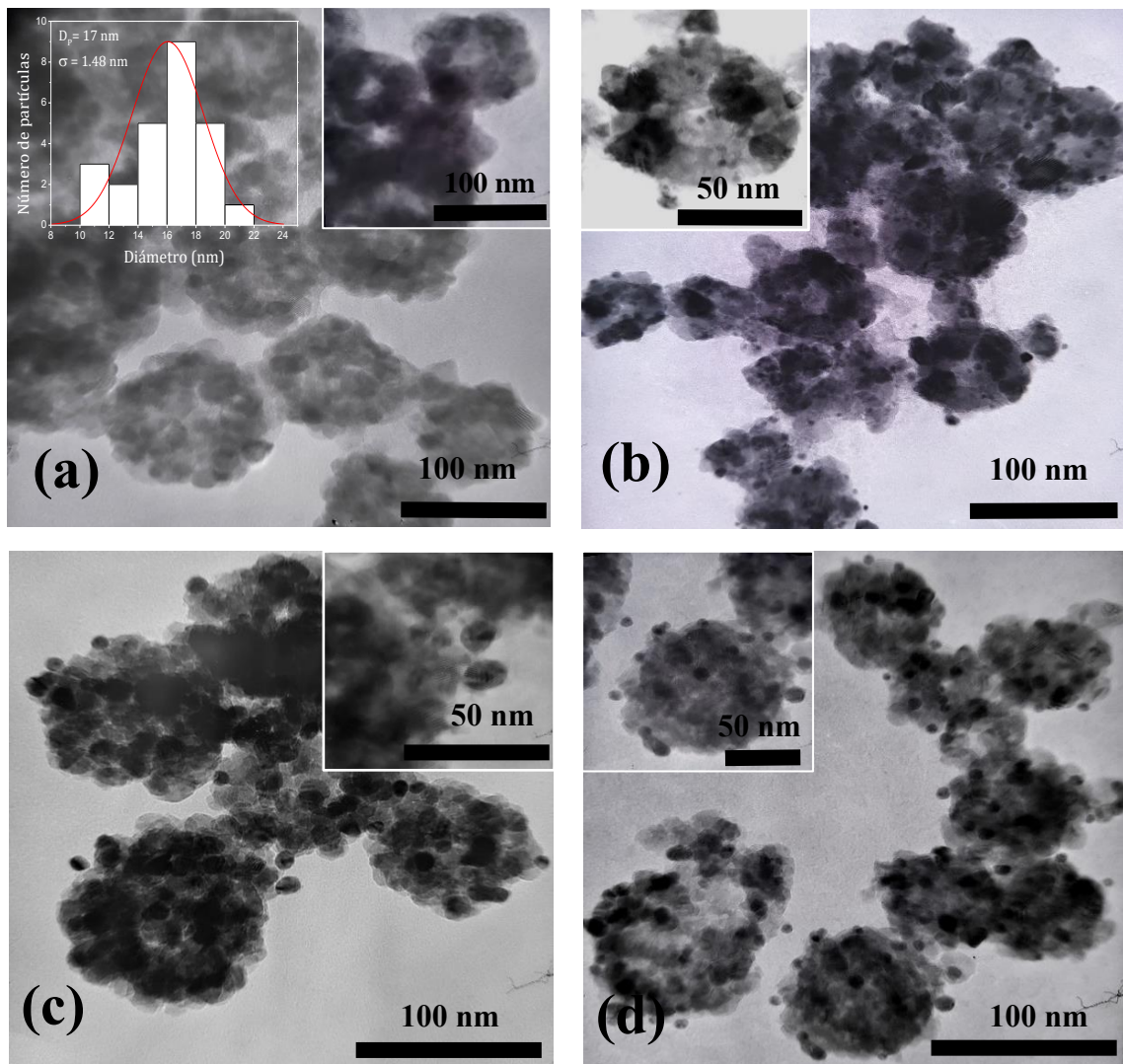
Sin embargo, el  $D_p$  de las muestras Au/ZnO (ver Figuras 30b-d) muestra una disminución con respecto al soporte de ZnO prístino, sugiriendo que el proceso de impregnación provocó un cambio en la estructura, dando como resultado una disminución de la misma. Posiblemente, esto se trate de una disolución del óxido de zinc en el medio de reacción en el que es dispersado para su impregnación. Por su parte, tanto el soporte de ZnO como las muestras Au/ZnO exhiben una distribución estrecha de tamaño de partícula ( $\sigma \sim 15$  nm).



**Figura 30.** Histogramas de distribución de tamaño de partícula con ajustes Gaussianos obtenidos para las muestras: (a) soporte de ZnO prístino y soportes cargados con nanopartículas de oro a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) método de Calentamiento progresivo.

En la Figura 31 se presentan las imágenes TEM de las diferentes muestras obtenidas. En éstas se observa que los soportes de ZnO son nanoestructuras jerárquicas formadas a su vez por nanopartículas primarias de entre 15 y 20 nm. Esto está en correspondencia con el tamaño de cristalito estimado mediante XRD y la ecuación de Scherrer (ver en la Figura 31a).

De lo anterior, se infiere que estas partículas primarias son monocristalinas. Una observación detallada de estas nanoestructuras auto-ensambladas permite discernir la presencia de huecos o poros entre las partículas primarias (espacios intrapartícula). Esta característica genera nanoestructuras con superficie rugosa y de naturaleza porosa. Además, en las imágenes correspondientes a las muestras de Au/ZnO (Figura 31b-d) se pueden observar sobre la superficie de las nanoestructuras porosas, partículas oscuras de forma cuasi-esférica, las cuales dada la diferencia en densidad entre el ZnO y el Au se identifican como partículas de oro.



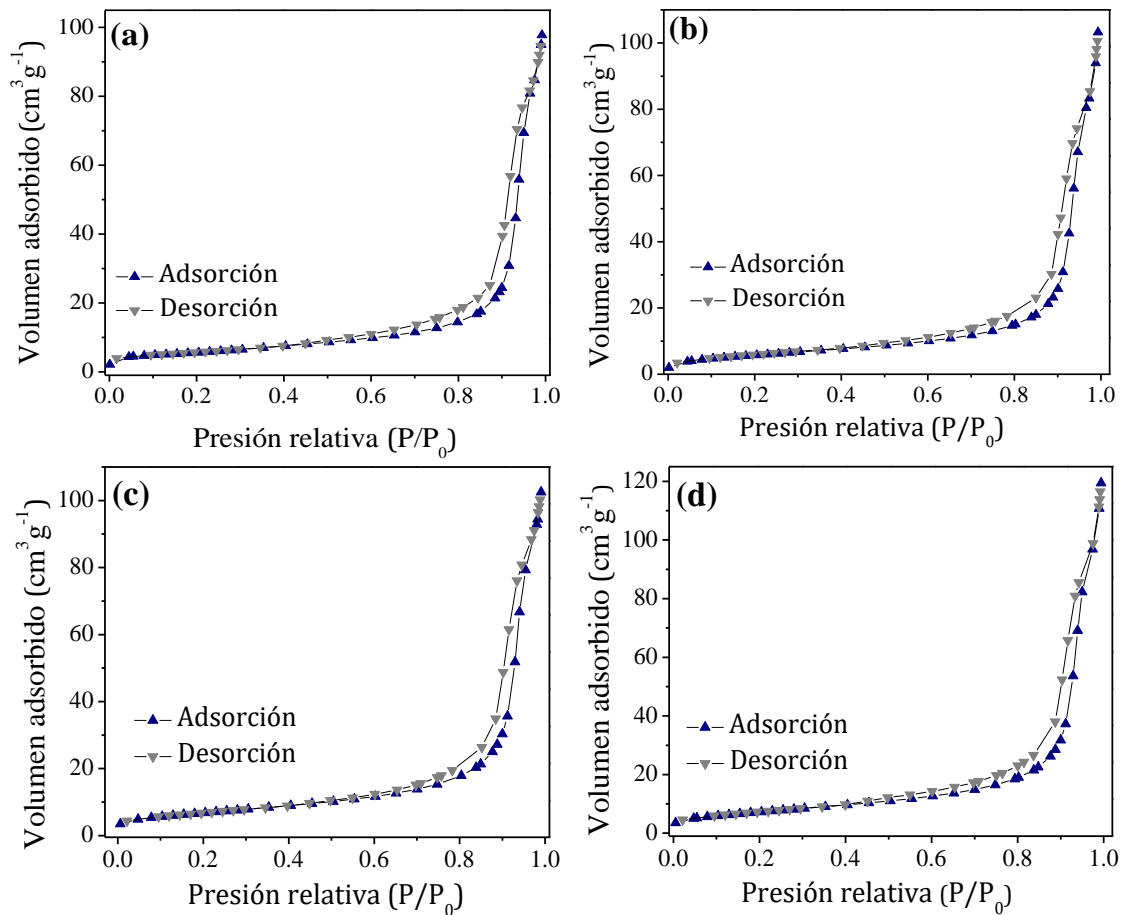
**Figura 31.** (a) Imagen TEM de soporte de ZnO prístino e histograma de distribución de tamaño de partícula, (b-d) soportes cargados de nanopartículas de oro a través de Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, respectivamente.

Los tamaños promedio de las partículas de oro se calcularon en 9.8, 9.0 y 8.5 nm para las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, respectivamente. A diferencia de los resultados obtenidos mediante XRD, no se observa un cambio significativo en el tamaño de las Au-NPs. Sin embargo, los resultados nuevamente sugieren que las Au-NPs de mayor tamaño se encuentran en la muestra impregnada a través del método de Turkevich directo.

### 3.4 PROPIEDADES DE TEXTURA

El estudio de las propiedades de textura del soporte de ZnO y las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de los diferentes métodos de impregnación, se llevó a cabo mediante adsorción-desorción de nitrógeno. Las isothermas correspondientes se muestran en la [Figura 32](#). De acuerdo con la clasificación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), las isothermas corresponden al Tipo IV, propia de los materiales mesoporosos, que como fue discutido en la anterior sección, las muestras de ZnO y Au/ZnO obtenidas en este trabajo de investigación están constituidas por agregados de partículas primarias, formando huecos intra-partícula generando un material poroso. En este tipo de isothermas se pueden distinguir tres partes, que corresponden a las fases que se desarrolla el proceso de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La parte inicial se asocia a un llenado de la monocapa de moléculas de N<sub>2</sub>, seguido de la formación de multicapas y, finalmente, la condensación capilar en los mesoporos formando un ciclo de histéresis.

El ciclo de histéresis se identificó como un Tipo-H3, que a menudo se asocia a materiales adsorbentes que tienen distribuciones de poros estrechas. Además, el comportamiento asintótico en los ciclos de histéresis es característico de materiales porosos que consisten en aglomerados. En todos los casos se presentan los lazos de histéresis muy estrechos que son debido al volumen total de poros pequeño [102]. También se debe mencionar que las isothermas de las diferentes muestras son similares, por lo cual se puede concluir que no hay un efecto significativo en las características porosas del soporte que pudiese asociarse al proceso de impregnación de las Au NPs.



**Figura 32.** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  correspondientes a: (a) ZnO prístino y soportes cargados de nanopartículas de oro a través de los métodos (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo.

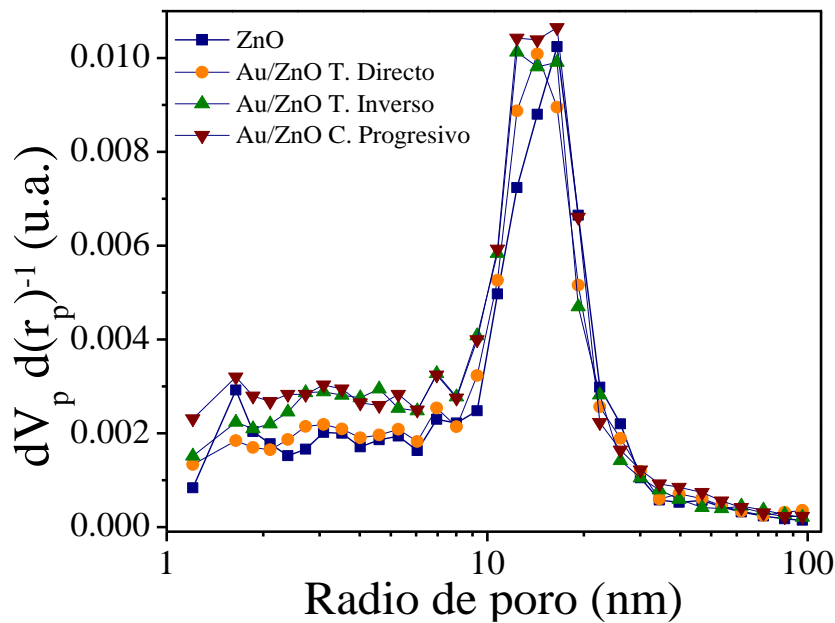
Las propiedades de textura, como el área específica BET, el tamaño promedio de poro y el volumen total de poro del soporte de ZnO prístino y las muestras Au/ZnO se muestran para su comparación en la [Tabla 5](#). El soporte de ZnO posee un área específica de  $19.9 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ , con un tamaño promedio de poro y un volumen de poro de  $29.6 \text{ nm}$  y  $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. El tamaño promedio de poro indica que el ZnO es un material mesoporoso. Cuando se impregnaron las Au NP's en el soporte de ZnO, se observó que el área específica aumentó ligeramente. Dada la correspondencia entre el tamaño de las nanopartículas y el área superficial, los resultados obtenidos están de acuerdo con las mediciones del  $D_p$  obtenidas mediante las imágenes SEM. La disminución en el  $D_p$  de las partículas primarias del soporte

mesoporoso incrementó el área específica. Por su parte, el tamaño promedio de poro en las muestras Au/ZnO disminuyó ligeramente. Sin embargo, al igual que el soporte prístino, éstas son materiales mesoporosos.

**Tabla 5.** Parámetros texturales obtenidos mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub>.

Muestra	Área específica BET (cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Tamaño promedio de poro (nm)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
ZnO prístino	19.9	29.6	0.1462
Au/ZnO Turkevich directo	21.3	28.8	0.1504
Au/ZnO Turkevich inverso	24.6	25.7	0.1569
Au/ZnO Calentamiento Progresivo	26.7	25.8	0.1713

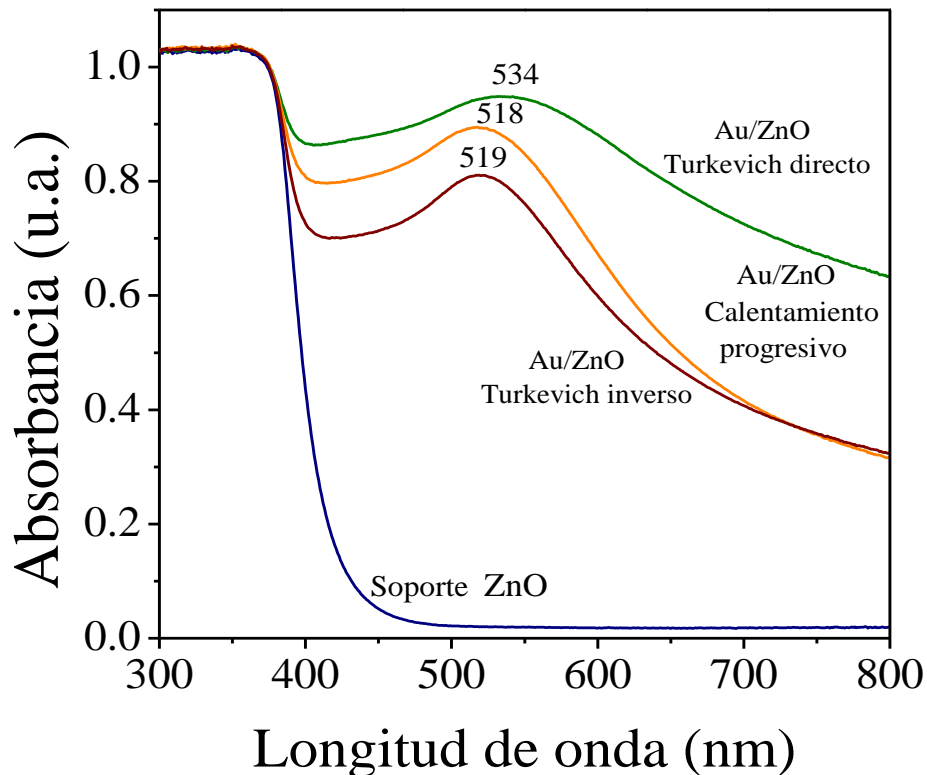
Las distribuciones de tamaño de poro de las muestras de ZnO prístino y Au/ZnO fueron analizadas empleando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH); los resultados se ilustran en la [Figura 33](#). En todos los casos, la distribución de tamaño de poro es unimodal estrecho, observándose para la muestra de ZnO prístino un valor promedio de 16 nm. Para el caso de las muestras Au/ZnO sintetizadas empleando los métodos Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo este es de 14, 12 y 16 nm, respectivamente.



**Figura 33.** Distribución de tamaño de poro por el método BJH de ZnO y las muestras Au/ZnO.

### 3.5 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de las muestras obtenidas se estudiaron mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés). En la [Figura 34](#) se muestran los espectros de reflectancia (expresados como absorbancia) del soporte de ZnO y las muestras Au/ZnO. Para el soporte de ZnO se puede observar un borde de absorción óptico alrededor de 400 nm, asociado a la excitación de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Por su parte, los espectros correspondientes a las muestras Au/ZnO muestran que la carga de Au-NPs influyó en la absorción de luz visible. Comparado con el ZnO prístino, en los espectros las muestras Au/ZnO se observa una banda de absorción en la región visible. Lo anterior se atribuye a que la frecuencia de la radiación incidente era resonante con las excitaciones colectivas de los electrones de conducción de las Au NPs, lo que se le conoce como resonancia de plasmón de superficie (SPR, por sus siglas en inglés).

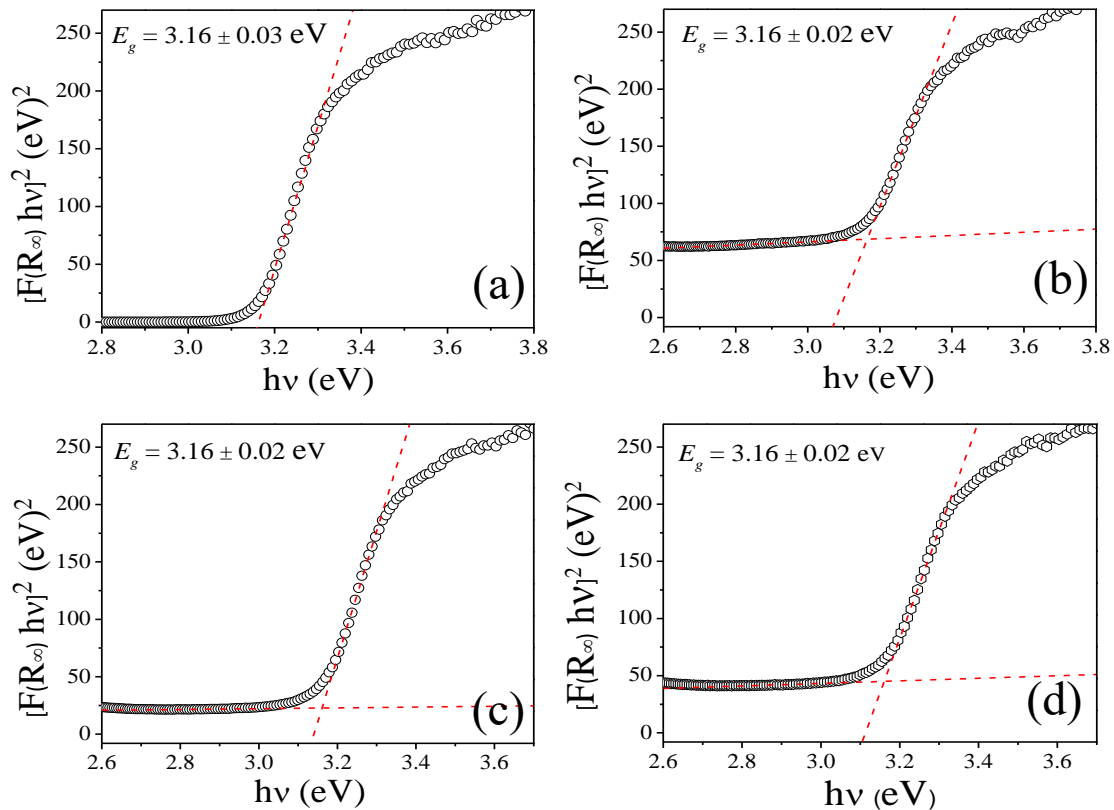


**Figura 34.** Espectro de reflectancia difusa del soporte de ZnO prístino y las muestras Au/ZnO obtenidas usando los diferentes métodos de impregnación.

Para el caso de las muestras Au/ZnO, el orden de adición de los reactivos dio como resultado un cambio en la posición de la banda SPR de 534 nm, empleando Turkevich directo, a 519 y 518 nm, usando los métodos de Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, respectivamente. Además, se observa una disminución del valor de absorbancia máxima. Teniendo en cuenta que la posición de la banda SPR es dependiente del tamaño de las nanopartículas, y que está se recorre a longitudes de onda mayores conforme el tamaño promedio de las nanopartículas incrementa, los resultados indican que las Au-NPs sintetizadas a través Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, son más pequeñas que las sintetizadas por el método de Turkevich directo. Lo anterior en acuerdo con los resultados obtenidos mediante XRD y TEM. Por otro lado, el tamaño de las partículas, la anchura y perfil de la banda SPR proporciona información sobre la distribución de tamaño y forma de éstas [103]. Así, si la distribución de tamaño es angosta entonces la banda SPR será estrecha y viceversa [104,105]. En el presente caso, la distribución de tamaño de partícula para la muestra Au/ZnO sintetizada mediante Turkevich directo es amplia, por el contrario, para el caso de las muestras Au/ZnO sintetizados a través de Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, la distribución de tamaño es más angosta. Resultados similares se encontraron en reportes previos, donde mediante el intercambio de la adición de los reactivos se obtuvieron nanopartículas con distribución de tamaño más estrecha que el protocolo de Turkevich clásico [84]. Por su parte, el perfil gaussiano que muestran las bandas de absorción sugiere una forma cuasi-esférica de las Au NP's. Nuevamente, en correspondencia con el análisis de las muestras por TEM.

En lo que respecta al estudio de las propiedades optoelectrónicas de las distintas muestras empleando la técnica de DRS en combinación con el tratamiento Kubleka-Munk se realizó la estimación de su energía de brecha prohibida ( $E_g$ ). Teniendo en cuenta que ZnO es un semiconductor de banda prohibida directa, la  $E_g$  se calculó mediante la intersección de la porción lineal de la gráfica de  $[F(R_\infty) hv]^2$  vs  $hv$  y el fondo del espectro. En la [Figura 35](#) se muestran los resultados obtenidos. La  $E_g$  calculada para el ZnO prístino resultó ser 3.16 eV, en buen acuerdo con la literatura [106]. De igual forma, las  $E_g$  para las muestras Au/ZnO se determinó en 3.16 eV, nuevamente sugiriendo que no existe una incorporación del Au en la

red cristalina del ZnO (dopamiento), sino que el Au se encuentra depositado en su superficie del soporte de ZnO como sugieren los resultados de XRD.

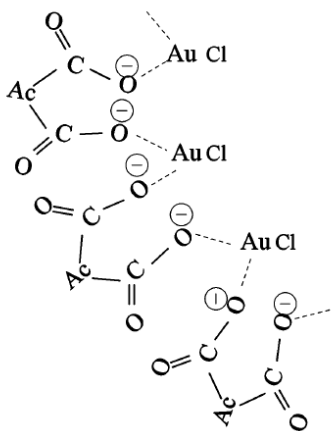
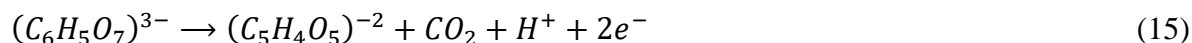


**Figura 35.** Estimación de la energía de brecha prohibida ( $E_g$ ) de las muestras obtenidas aplicando el formalismo Kubelka-Munk para: (a) soporte de ZnO prístino y soportes cargados con nanopartículas de oro a través de los métodos de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) método de Calentamiento progresivo.

### 3.6 MECANISMOS DE REACCIÓN Y CRECIMIENTO

El mecanismo de reacción que conduce a la formación de las Au-NPs se debe a la reducción de los iones de oro ( $\text{Au}^{3+}$ ) por acción del citrato de sodio [107,84]. En este proceso, el citrato de sodio es oxidado a dicarboxi acetona (ecuación 15), cuyos productos conducen a la reducción de la sal áurica a sal aurosa (ecuación 16). Entonces, el ion  $\text{Au}^{3+}$  es reducido por el citrato a  $\text{Au}^-$ , formando un complejo multimolecular con la molécula dicarboxi acetona (ver Figura 36). Este complejo sufre una reacción de desproporción, i.e., en las que moléculas

de AuCl producen Au<sup>0</sup> y AuCl<sub>3</sub> (ecuación 17). Entonces, los átomos neutros absorben Au<sup>+</sup>, que al estar coordinados con la dicarboxi acetona forman agregados. Finalmente, cuando se agregan un número átomos de oro se formarán núcleos estables sobre la superficie de ZnO [108].



**Figura 36.** Ilustración del complejo formado entre la dicarboxi acetona y el cloruro de oro [108].

Sin embargo, las reacciones mencionadas anteriormente no son las únicas que conducen a la formación de átomos de Au, existen reacciones secundarias. Turkevich [109], demostró que la acetona puede reducir el AuCl para producir Au-NPs. Puesto que a altas temperaturas la dicarboxi acetona se descompone para formar acetona, es este sub-producto el que adicionalmente reduce el HAuCl<sub>4</sub> para una conversión completa [108]. Tal teoría se corrobora con los resultados obtenidos, ya que mediante Turkevich directo se da una conversión completa y una mayor cantidad de Au-NPs que se depositan en la superficie de ZnO. Por su parte, para los otros métodos de impregnación Turkevich inverso y Calentamiento progresivo se sugieren mecanismos diferentes, como más adelante se detalla.

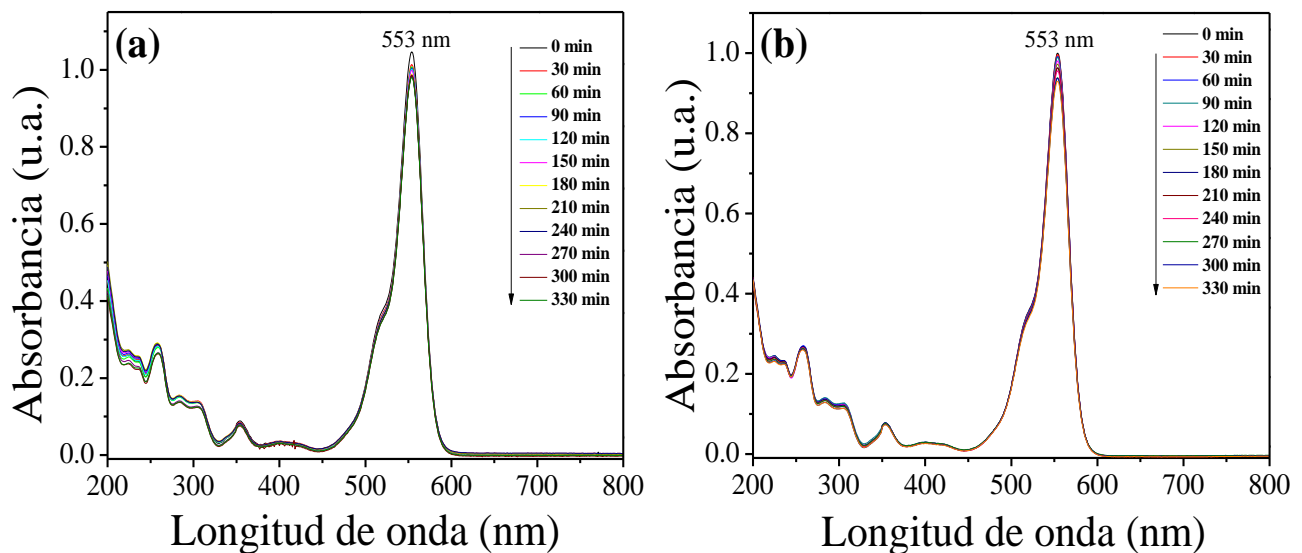
El mecanismo general de crecimiento de las Au-NPs empleando citrato de sodio como agente reductor, incluye tres etapas: la primera consiste en la rápida formación de núcleos debido a la coalescencia de átomos y el proceso de maduración vía Ostwald ripening, el cual involucra el crecimiento de partículas de mayor tamaño a expensas de partículas más pequeñas. La segunda etapa es el crecimiento controlado de las partículas a partir del precursor. Finalmente, la tercera etapa consiste en el consumo de los iones de  $\text{Au}^{3+}$  restantes, que ocasionan un crecimiento rápido del tamaño de las partículas, hasta su tamaño final, siendo este controlado por el consumo del precursor [110].

De acuerdo con reportes previos, la rápida formación de una gran cantidad de dicarboxi acetona permite el control del tamaño de Au-NPs y favorece la formación de partículas con una distribución de tamaño más estrecha. Sin embargo, como se mencionó anteriormente el dicarboxi acetona se descompone en acetona, que a su vez es capaz de reducir los iones áuricos a AuCl, propiciándose una nucleación secundaria, y a su vez, una amplia la distribución de tamaño [101]. En la impregnación mediante Turkevich directo, la formación de acetona condujo a una nucleación secundaria, como consecuencia la distribución de tamaño se amplió. Por su parte, en la impregnación de las Au-NPs empleando Turkevich inverso y Calentamiento progresivo, la nucleación secundaria se minimizó por la reducción rápida de citrato de sodio a dicarboxi acetona, que se logró mediante la oxidación del citrato de sodio como consecuencia del calentamiento antes de la adición del precursor [88].

### 3.7 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

El desempeño fotocatalítico del soporte de ZnO y las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de los diferentes métodos de impregnación fue evaluado en la degradación de Rodamina B (RhB) como colorante modelo. En los experimentos,  $\text{TiO}_2$  comercial (Degussa-P25) se usó como referencia fotocatalítica para dimensionar la actividad fotocatalítica de los catalizadores sintetizados.

Los resultados de las pruebas de fotólisis de RhB se presentan en la [Figura 37](#). En los espectros correspondientes se puede observar que la RhB presenta una banda de absorción prominente centrada en 553 nm, la cual se asigna al grupo cromóforo responsable del color de la RhB. En las pruebas de fotólisis que se realizaron no se observan cambios significativos en la intensidad de la banda de absorción cuando la solución de RhB es irradiada sea con luz UV (ver [Figura 37a](#)) o luz visible (ver [Figura 37b](#)). De estos resultados se concluye que la degradación del colorante se debe primordialmente a la influencia del catalizador y no a procesos de fotólisis, como se discutirá más adelante.

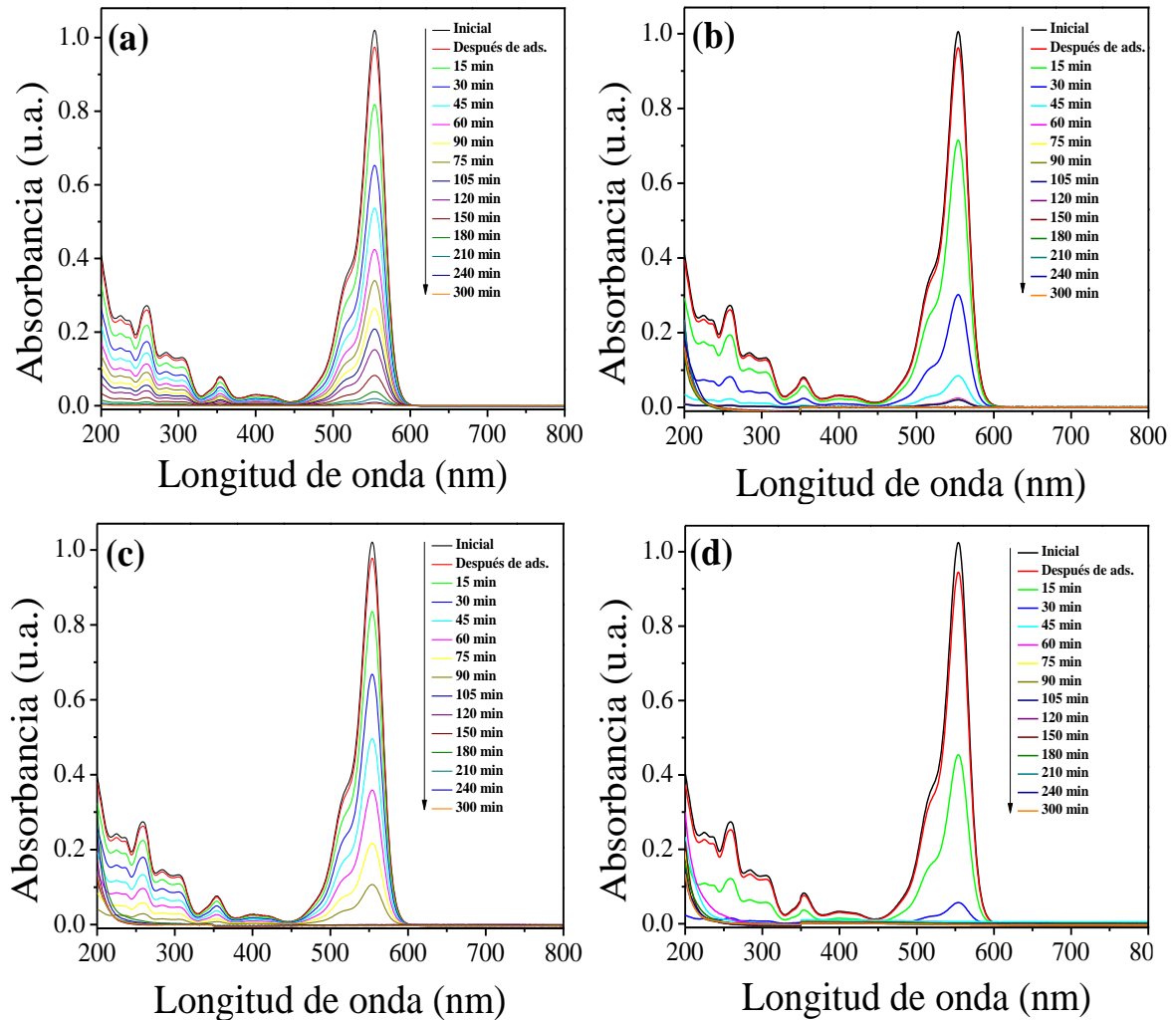


**Figura 37.** Evolución del espectro de absorción óptica de la disolución de RhB durante los experimentos de fotólisis: (a) empleando irradiación UV, y (b) empleando irradiación visible

### 3.7.1 ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: ILUMINACIÓN ULTRAVIOLETA

La evolución de los espectros correspondientes a la disolución de RhB en presencia del soporte de ZnO prístino y las muestras de Au/ZnO irradiadas con luz UV se puede observar en la [Figura 38](#). La disminución en los valores de la absorbancia indica una reducción en la concentración de RhB. Esta disminución es una característica común tanto en el ZnO prístino como en los catalizadores Au/ZnO, lo que sugiere que en todos los casos ocurre la fotodegradación del tinte. Sin embargo, empleando los catalizadores Au/ZnO, la intensidad

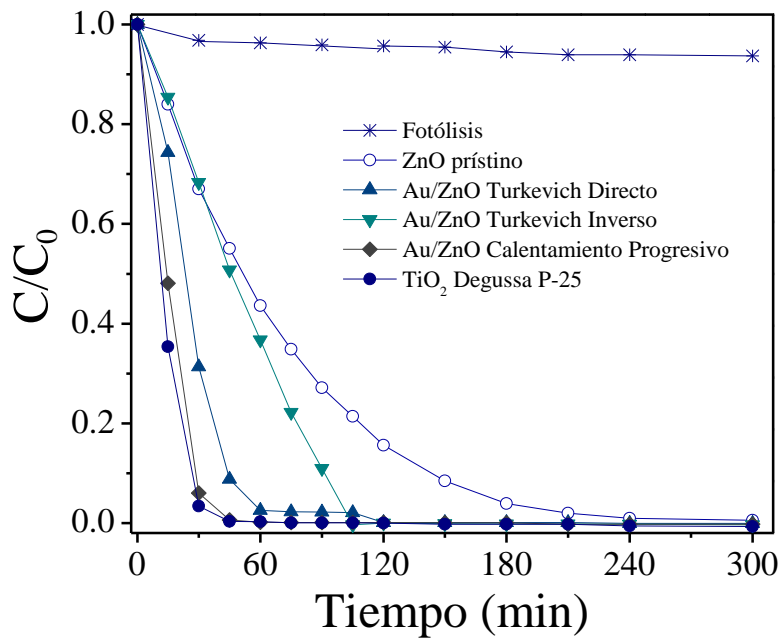
en la banda de absorción de la RhB disminuye más rápido, indicio de una mayor actividad fotocatalítica.



**Figura 38.** Espectros de absorción de RhB empleando luz UV como fuente de irradiación, utilizando como fotocatalizador: (a) soporte de ZnO prístino y las muestras Au/ZnO sintetizadas a través de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) método de Calentamiento progresivo.

Las curvas de decoloración empleando los catalizadores ZnO prístino, las muestras Au/ZnO, Degussa-P25 y la prueba de fotólisis son mostrados en la [Figura 39](#). Como se puede apreciar, en la prueba de fotólisis no se observó una disminución significativa de la

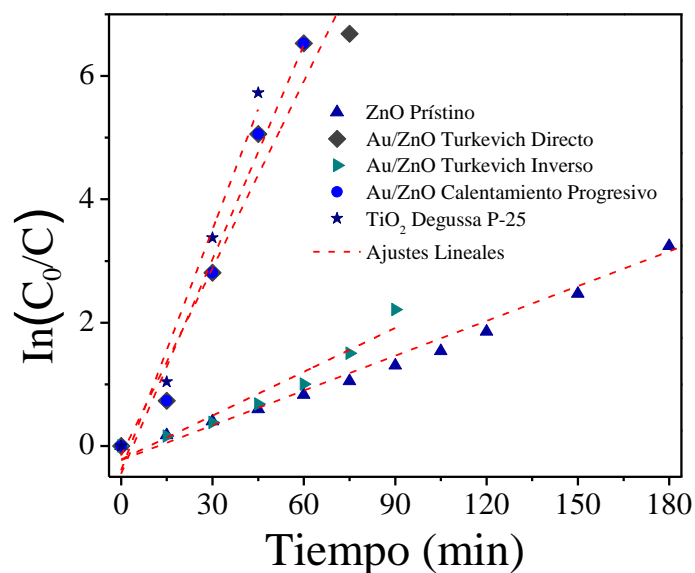
concentración de RhB bajo irradiación UV, más la adición de los catalizadores dio como resultado una degradación evidente de la RhB. Además, en todas las muestras Au/ZnO la eficiencia de degradación es superior al soporte prístino, evidencia de que la impregnación con Au-NPs incrementa la actividad fotocatalítica del soporte. Incluso, los resultados del catalizador Au/ZnO obtenido por Calentamiento progresivo es comparable con la actividad del TiO<sub>2</sub> Degussa-P25.



**Figura 39.** Curvas de decoloración de RhB empleado los diferentes catalizadores sintetizados irradiados con luz UV.

Empleando el modelo de Langmuir–Hinshelwood [111] se estudió la cinética de degradación de la RhB para cada catalizador. Esta ecuación tiene la forma de una línea recta, por lo que al graficar  $[\ln(C_0/C)]$  vs  $t$ , el valor de la pendiente corresponde a la constante de velocidad aparente,  $k$ . Donde  $C_0$  y  $C$  representan la concentración inicial (después del equilibrio de adsorción-desorción) y la concentración al tiempo  $t$  de RhB, respectivamente. En la [Figura 40](#) se presentan los ajustes lineales para la determinación de la constante  $k$ . Es

de notar que, en todos los casos los datos experimentales pudieron ajustarse a una recta, lo que indica que la cinética de reacción es de primer orden.



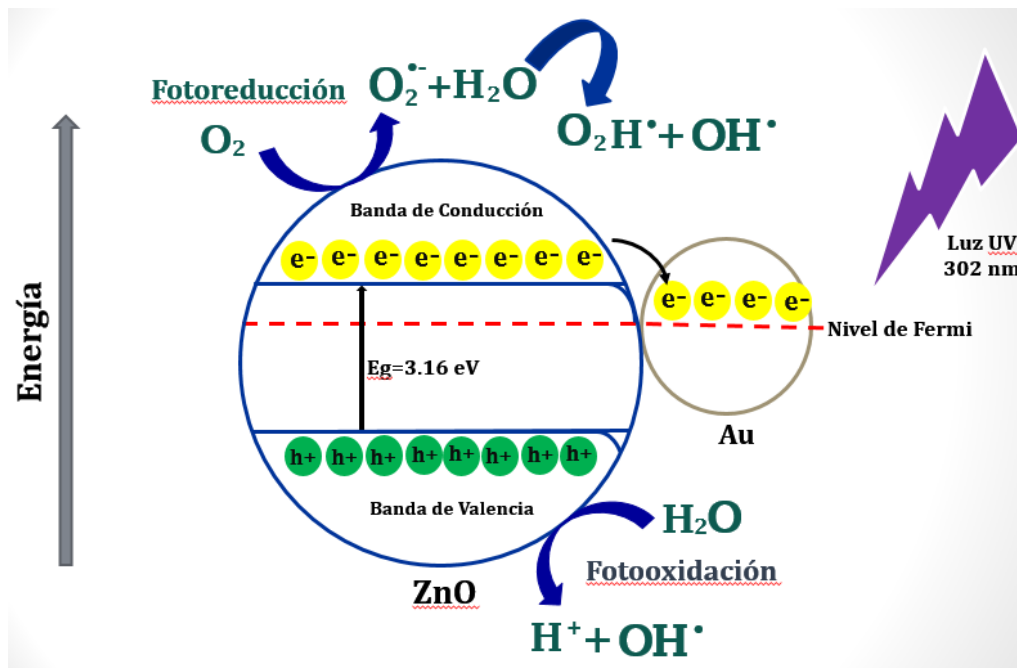
**Figura 40.** Cinéticas de degradación de la RhB utilizando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood en los experimentos bajo irradiación UV.

Los valores de eficiencia durante los primeros 60 min y la velocidad aparente para cada muestra son resumidos en la [Tabla 6](#). Es evidente que, en los experimentos de fotocatalisis empleando las muestras Au/ZnO, las velocidades de reacción de éstas fueron más altas que las del soporte prístino. Específicamente, la muestra de Au/ZnO sintetizada a través de Calentamiento progresivo mostró la actividad catalítica más alta ( $k = 115.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), que fue aproximadamente 6 veces mayor que la del soporte de ZnO prístino ( $18.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ); comparable con el TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 ( $130.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ).

**Tabla 6.** Eficiencia y velocidad aparente de la degradación de RhB (5.0 ppm) empleando diferentes catalizadores irradiados con luz UV.

Muestra	$\eta$ (t=60 min) (%)	$k$ ( $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
ZnO prístino	56.4	18.8	0.98
Au/ZnO Turkevich directo	97.4	101.1	0.94
Au/ZnO Turkevich inverso	63.3	23.7	0.93
Au/ZnO Calentamiento Progresivo	99.9	115.8	0.97
TiO <sub>2</sub> Degussa P-25	99.9	130.6	0.96

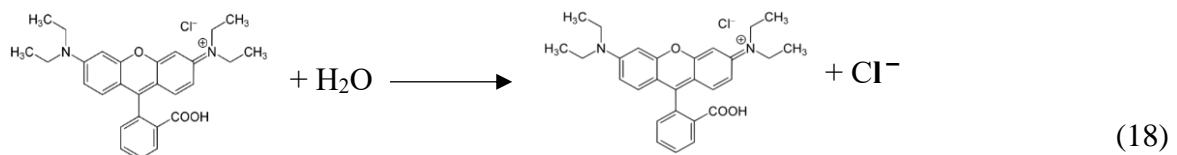
El aumento en la actividad fotocatalítica de los catalizadores Au/ZnO se relacionó con el papel de las Au NPs en la superficie de ZnO. La separación de carga y el mecanismo fotocatalítico del sistema nanocompuesto Au/ZnO se representa en el diagrama de la [Figura 41](#).



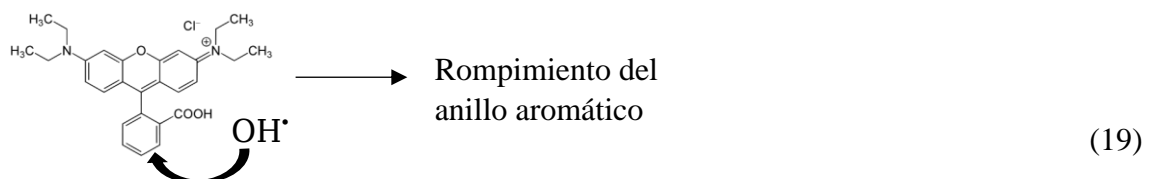
**Figura 41.** Esquema del mecanismo de separación de carga fotogeneradas de los nanocompuestos Au/ZnO.

Se sabe que la función de trabajo de ZnO ( $\phi_{\text{ZnO}} = 5.4 \text{ eV}$ ) es mayor que la del Au ( $\phi_{\text{Au}} = 5.1 \text{ eV}$ ). Por lo que el nivel de energía de Fermi ( $E_F$ ) de ZnO se encuentra por debajo de la  $E_F$  de Au, en consecuencia, cuando el Au metálico se une al ZnO, los electrones migrarán del Au al ZnO hasta que los dos sistemas alcancen el equilibrio y se igualen los respectivos niveles de Fermi. Como resultado, un campo electrostático se crea en la interfaz de Au-ZnO debido a dicha transferencia de electrones. Cuando el Au/ZnO es iluminado por luz UV con fotones iguales o superiores a la  $E_g$  de ZnO, los electrones en la BV pueden excitarse a la BC con la generación simultánea de la misma cantidad de huecos en la BV. Debido a que los estados de la BC del ZnO son de mayor energía que el nuevo  $E_F$ , los electrones fotoexcitados en el ZnO pueden transferirse a las nanopartículas de Au impulsadas por el potencial eléctrico incorporado en la interfaz ZnO-Au, lo que provoca que los electrones y los huecos fotogenerados se separen eficientemente. Esta separación de los portadores de carga también puede reducir la tasa de recombinación y mejorar la eficiencia de la transferencia de carga en la interface, que, finalmente, resulta en una mejora en la actividad fotocatalítica de los compositos Au/ZnO.

El mecanismo de degradación de la RhB se propone como sigue. Los electrones en la BC de ZnO reducen el oxígeno molecular adsorbido en su superficie para generar el anión radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), que después reacciona con el agua para producir radicales  $\text{OH}^{\bullet}$ . Por su parte, los huecos reaccionan con iones hidroxilo (o moléculas de agua) para producir radicales libres hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), que es una especie oxidante extremadamente fuerte. Por su parte, la RhB en medio acuoso se disocia liberando los iones de Cl (ecuación 18).



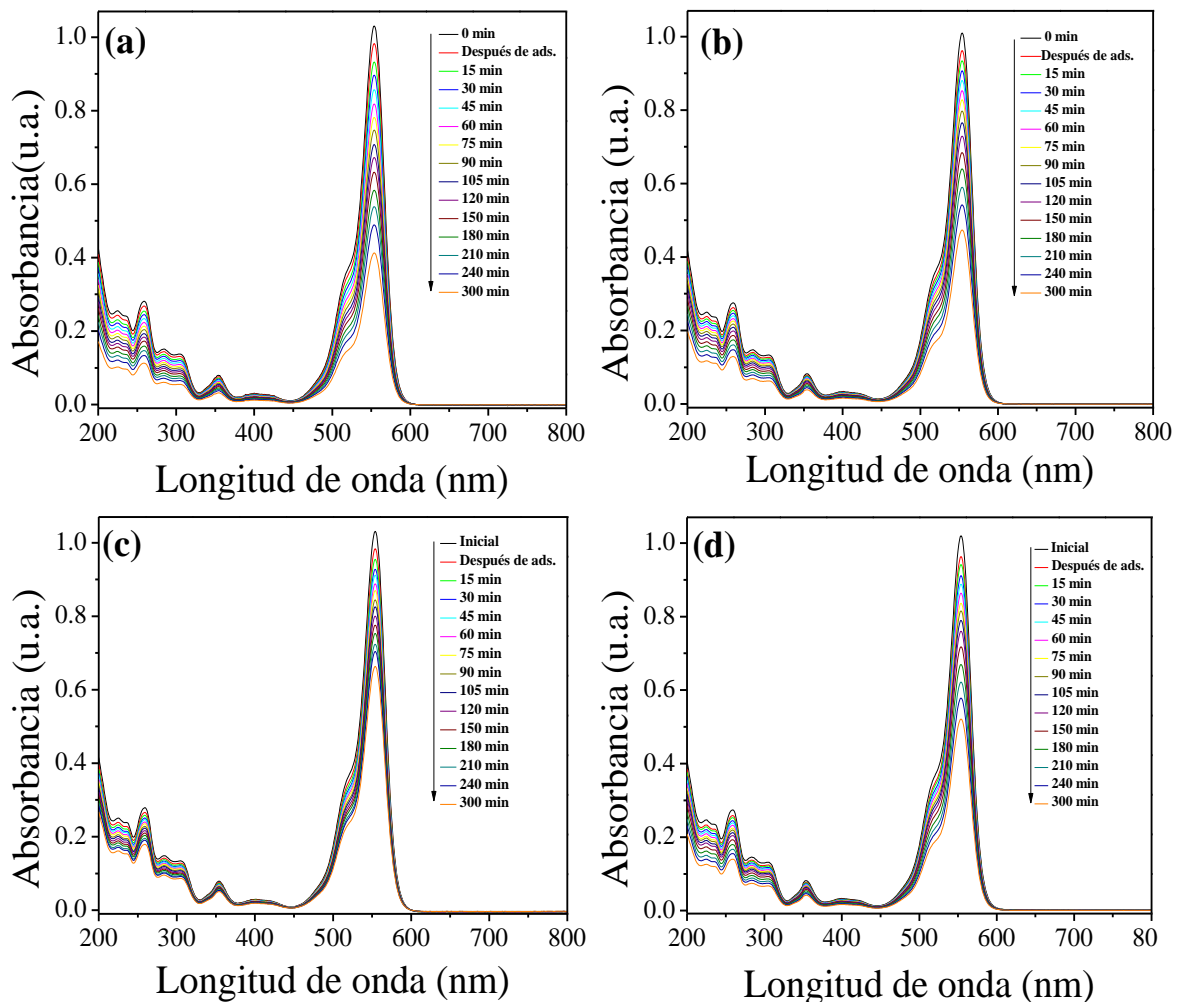
La molécula de RhB ionizada se oxida por el ataque de los radicales  $\text{OH}^{\bullet}$  (ecuación 19)



Sin bien, todos los catalizadores Au/ZnO muestran una mayor eficiencia de degradación comparado con el catalizador ZnO, en este caso los resultados obtenidos no sugieren ninguna correspondencia entre la eficiencia fotocatalítica y la cantidad de Au (% en peso de Au), de hecho, fue el catalizador con un contenido de Au intermedio el que mostró los mejores resultados (Au/ZnO sintetizado a través de Calentamiento progresivo con 3.8% en peso). Sin embargo, existen otras características de las muestras Au/ZnO que se les puede atribuir la mejora en la eficiencia de degradación; como el área específica. De acuerdo con los resultados mostrados en la [Tabla 5](#), el catalizador con mayor área específica corresponde a la muestra Au/ZnO sintetizada a través de método de Calentamiento progresivo, misma que presentó la mayor actividad en los experimentos fotocatalíticos. Además, en otros estudios se ha demostrado la dependencia de la actividad fotocatalítica con el tamaño de las Au-NPs, en este contexto Subramanian et al. [112] determinaron que el nivel de Fermi del sistema Au/TiO<sub>2</sub> dependía del tamaño de las nanopartículas metálicas, el desplazamiento hacia potenciales negativos se observó cuando las Au-NPs eran más pequeñas, con lo cual se lograría una mayor separación de cargas. En este caso, el catalizador Au/ZnO sintetizado a través de Calentamiento progresivo es el que posee las Au-NPs más pequeñas (ver [Tabla 3](#)). Si bien, el catalizador Au/ZnO sintetizado a través de Turkevich inverso posee un área específica y tamaño de Au-NPs similar al catalizador sintetizado a través de Calentamiento progresivo, la menor eficiencia de degradación se atribuye al bajo contenido de Au (1.86% peso). Por otra parte, el catalizador sintetizado a través del método Turkevich Directo, que posee el mayor contenido de Au, muestra una eficiencia fotocatalítica intermedia. Diversos reportes han sugerido que un contenido de Au más alto que el óptimo, provocaría una sobre acumulación de electrones en las Au-NPs, que podrían atraer a los huecos generados, lo que favorecería el proceso de recombinación. Además, en conjunto el tamaño de las Au-NPs y la cantidad de éstas, determinan el área superficial del ZnO disponible para la adsorción del colorante, disminuyendo de esta forma la actividad fotocatalítica.

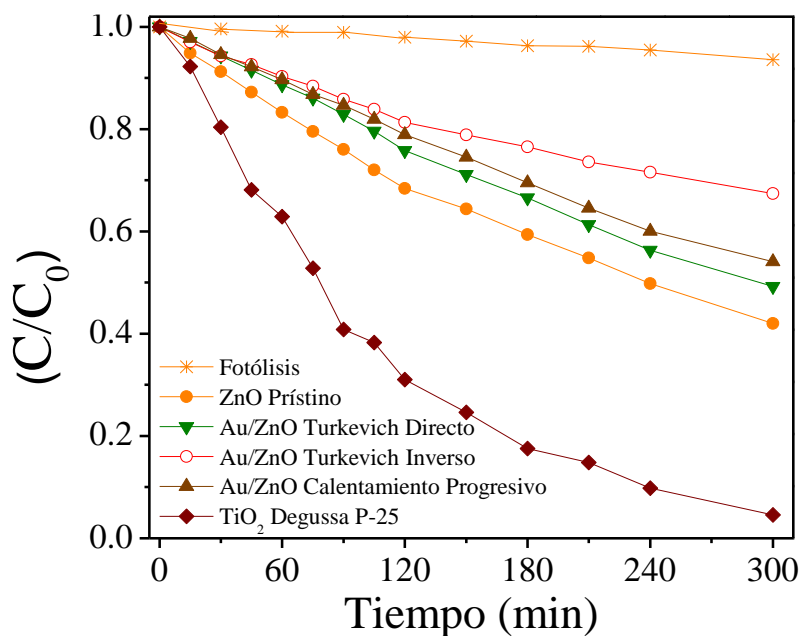
### 3.7.2. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA: ILUMINACIÓN VISIBLE

La evolución de los espectros correspondientes a la disolución de RhB en presencia del soporte de ZnO prístino y las muestras de Au/ZnO irradiadas con luz visible se pueden observar en la [Figura 42](#). A diferencia de los resultados obtenidos empleando radiación UV, la intensidad del pico de absorción de los espectros correspondientes a los catalizadores Au/ZnO no cambia significativamente comparado con la muestra de ZnO prístino, de hecho en algunos casos es posible observar como la intensidad del pico de absorción es mayor, sugiriendo que la eficiencia de degradación no se incrementa por la impregnación con Au-NPs.

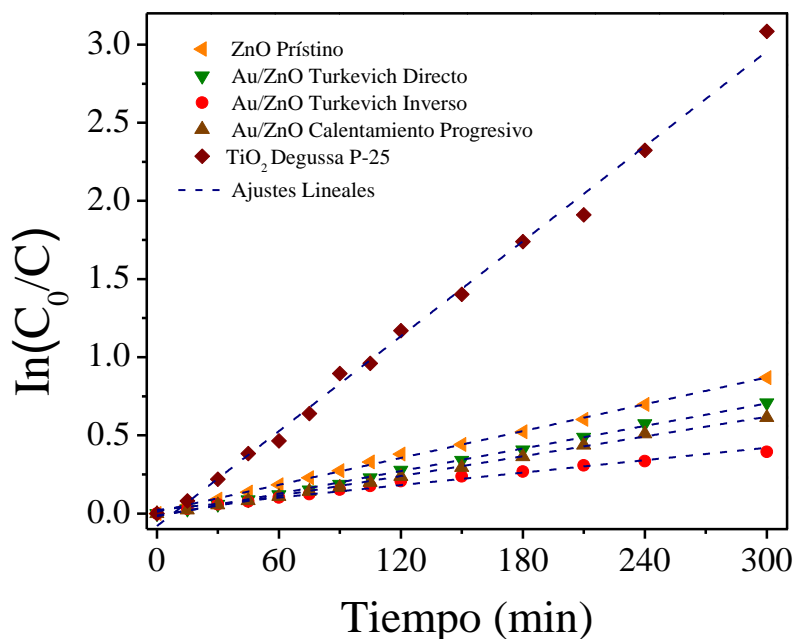


**Figura 42.** Espectros de absorción de RhB empleando luz visible como fuente de irradiación, utilizando como fotocatalizador: (a) soporte de ZnO prístino y catalizadores Au/ZnO sintetizados por los métodos de (b) Turkevich directo, (c) Turkevich inverso y (d) Calentamiento progresivo.

Las curvas de decoloración empleando los catalizadores ZnO prístino, las muestras Au/ZnO, Degussa-P25 y la prueba de fotólisis son mostrados en la [Figura 43](#). Como se observa, y de acuerdo con los resultados mostrados anteriormente, en ausencia de catalizador la degradación de la RhB es marginal ( $\sim 7,2\%$ ). Por otra parte, la eficiencia de fotodegradación de RhB fue de aproximadamente 58% para el soporte de ZnO, y para los Au/ZnO sintetizados a través de los métodos Turkevich directo, Turkevich inverso y Calentamiento progresivo fue de 50%, 32% y 46%, respectivamente. De modo que, empleando luz visible, la impregnación de las Au-NPs conduce a una disminución en la actividad fotocatalítica. Por otro lado, en el estudio de la cinética de reacción, en todos los casos, fue posible realizar un ajuste de datos lineal (ver [Figura 44](#)), nuevamente, esto indica que la cinética de reacción es de primer orden. Los valores de eficiencia durante los primeros 60 min y la velocidad aparente para cada muestra son resumidos en la [Tabla 7](#).



**Figura 43.** Curvas de decoloración de RhB empleado los diferentes catalizadores sintetizados irradiados con luz visible.



**Figura 44.** Cinéticas de degradación de la RhB utilizando la ecuación de Langmuir-Hinshelwood en los experimentos bajo irradiación con luz visible.

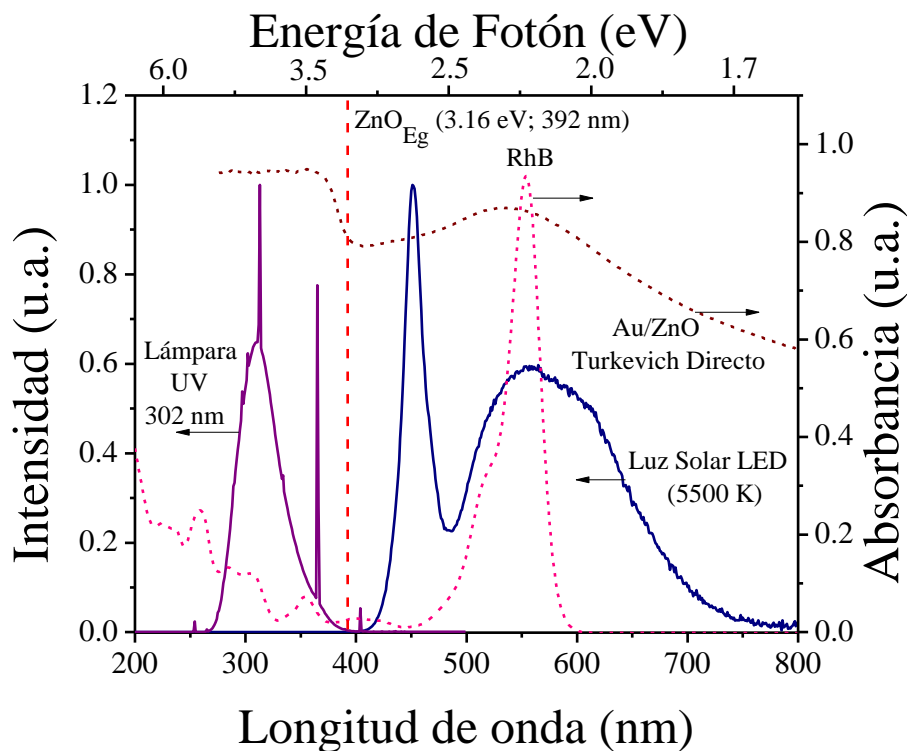
**Tabla 7.** Eficiencia y velocidad aparente de la degradación de RhB (5.0 ppm) empleando diferentes catalizadores irradiados con luz visible.

Muestra	$\eta$ (t=60min) (%)	$k$ ( $\times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
ZnO prístino	16.7	2.9	0.99
Au/ZnO Turkevich directo	11.3	2.4	0.99
Au/ZnO Turkevich inverso	9.7	1.3	0.98
Au/ZnO Calentamiento progresivo	10.3	2.1	0.99
TiO <sub>2</sub> Degussa P-25	37.1	10.1	0.99

En diferentes estudios se ha propuesto que el proceso fotocatalítico para los catalizadores Au/ZnO bajo irradiación visible puede atribuirse al siguiente mecanismo: 1) generación de electrones excitados en las Au-NPs debido a la SPR, 2) transferencia de estos electrones a la BC del ZnO vía efecto túnel, 3) generación de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ) y/o

radicales superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) por la interacción de iones hidroxilo y moléculas de oxígeno con los electrones inyectados a la BC del ZnO, y 4) destrucción del grupo cromóforo del colorante por la acción de dichas especies reductoras. Por lo tanto, las Au-NPs en la superficie del ZnO sirven como una fuente de electrones debido a la absorción de fotones de la región visible, a la vez que el ZnO actúa como fase receptora. En base al anterior mecanismo, frecuentemente la actividad fotocatalítica de materiales conteniendo nanopartículas plasmónicas se atribuye a la sensibilización originada por estas últimas. Sin embargo, en el presente trabajo no se observaron resultados similares, más aún, la eficiencia de degradación del soporte de ZnO disminuyó con la impregnación de las Au-NPs. Al respecto, Sarkar et al. [113] recientemente reportaron resultados similares, sugiriendo que la transferencia de los electrones excitados en las Au-NPs no pueden migrar directamente a la BC del ZnO dada la alta barrera de potencial en la interface, en cambio sugirieron que, si bien la formación de heterouniones metal-semiconductor influye en las reacciones redox que dan lugar en el proceso fotocatalítico, la activación de este depende únicamente de la excitación del semiconductor.

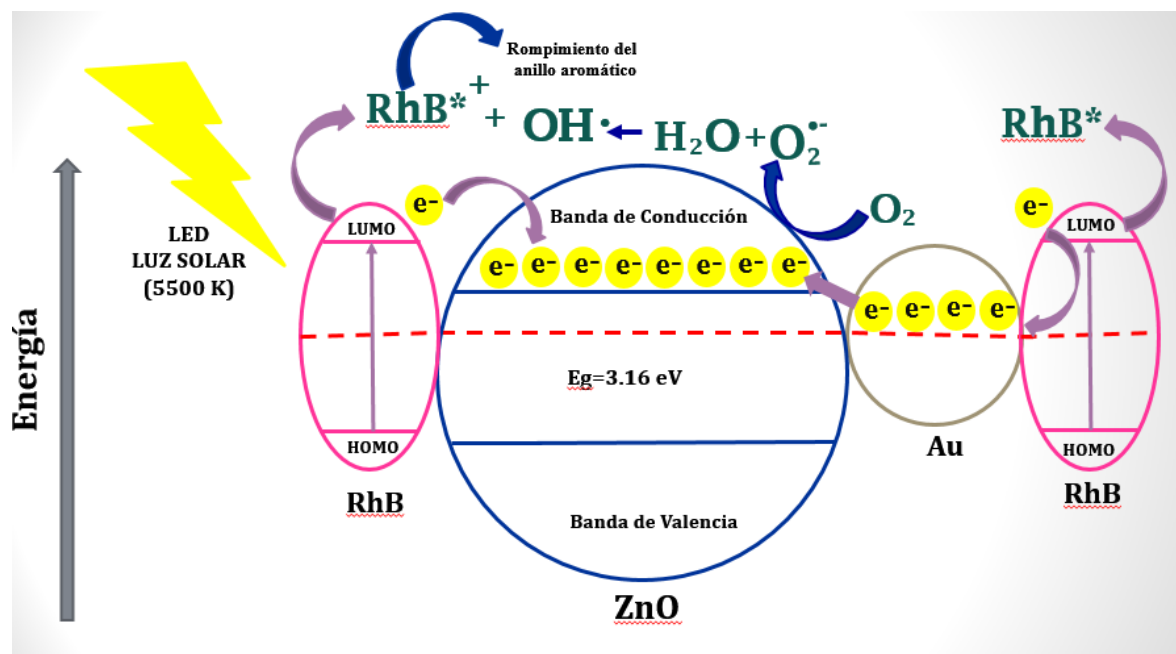
La [Figura 45](#) muestra los espectros de emisión correspondientes a las lamparas empleadas en los experimentos fotocatalíticos, además de los espectros de absorción del catalizador Au/ZnO sintetizado a través del método de Turkevich directo y el de la RhB. Como se puede observar, el espectro correspondiente al LED de luz de día no posee ninguna componente en la región UV capaz de excitar al ZnO y propiciar la formación de los pares electrón-hueco necesarios en el proceso de fotocátalisis, pero si posee la frecuencia de la SPR de las Au-NPs. Al respecto se propone que, si bien la SPR de las Au-NPs es excitada, los electrones del plasma no son capaces de migrar al ZnO, lo que propicia la baja eficiencia de degradación.



**Figura 45.** Espectro de emisión de lámpara UV (302 nm) y el LED de luz solar, usados como fuentes de irradiación en los experimentos de fotocatalisis. Espectro de absorción de RhB y del Au/ZnO obtenido usando el método de Turkevich Directo.

Por otra parte, aunque no se observa un incremento en la eficiencia fotocatalítica por la impregnación del soporte cuando se emplea luz visible, si ocurre una disminución progresiva de la concentración de la RhB. Este comportamiento es asociado a un mecanismo de fotosensibilización involucrando la molécula de RhB (ver [Figura 46](#)). En este proceso, por la absorción de un fotón de la región visible, electrones del orbital molecular ocupado más alto (HOMO, por sus siglas en inglés) de la RhB son promovidos al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO, por sus siglas en inglés). Como consecuencia, la molécula transfiere el electrón excitado a la BC del ZnO. De esta forma, la RhB se convierte en un radical catiónico, en tanto que la BV del semiconductor permanece inalterada. Luego, da lugar a la formación de radicales libres vía el proceso descrito anteriormente. A diferencia de la fotocatalisis clásica, en este caso el ZnO actúa como un mediador para inhibir la relajación

de la molécula RhB. Sin embargo, de acuerdo con lo reportado en literatura [40], en lugar de las especies  $O_2^{\bullet-}$ , el mecanismo de degradación de los colorantes se ha atribuido principalmente a radicales  $OH^{\bullet}$  producidos por la oxidación del agua por los huecos fotogenerados (ver Figura 5) y debido a que este proceso no ocurre bajo iluminación con luz visible, la actividad fotocatalítica general disminuye. En cuanto al mecanismo que explique la disminución de la actividad fotocatalítica de las muestras Au/ZnO se propone que, los electrones excitados en las moléculas de RhB primeramente tendrían que migrar a las Au-NPs antes ser transferidos a la BC del ZnO, i.e., la transferencia de electrones no ocurre directamente de la RhB al ZnO (como es el caso del soporte prístino) (ver Figura 46) [114]. Más aún, es posible que los electrones transferidos a las nanopartículas metálicas no posean la energía suficiente para superar la barrera Schottky en la interface Au-ZnO [115], lo que finalmente resulta en un menor número de electrones disponibles para la generación de radicales libres en comparación al soporte prístino.



**Figura 46.** Diagrama esquemático que muestra el mecanismo de separación de carga fotogeneradas del sistema RhB/Au/ZnO.

Es importante notar que la eficiencia fotocatalítica de las muestras Au/ZnO bajo iluminación con luz visible no muestra una correlación evidente con el área específica ni con el tamaño de las Au-NPs. Sin embargo, entre las muestras Au/ZnO, aquella que posee la mayor cantidad de Au-NPs y una distribución de tamaño más amplia (Turkevich directo) es la que presenta mayor actividad fotocatalítica. La razón por el momento no es clara.

# CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos revelan que el método de impregnación empleado en la síntesis de las muestras Au/ZnO influye notablemente en la actividad fotocatalítica, debido principalmente a las características de las Au-NPs obtenidas (e.g., cantidad, distribución de tamaño y tamaño promedio), las cuales a su vez dependen de los diferentes mecanismos de crecimiento involucrados en cada método.
- La naturaleza porosa del soporte de ZnO nanoestructurado no se ve afectada por la incorporación de las Au-NPs. No obstante, se observa un aumento en el área específica asociado a la disminución del diámetro promedio.
- Los análisis elementales determinaron que la muestra Au/ZnO con mayor cantidad de Au-NPs es la muestra impregnadas a través del método de Turkevich directo (5.33 % en peso). Sin embargo, se determinó que las Au-NPs de menor tamaño promedio son obtenidas por el método de Calentamiento Progresivo.
- La impregnación con Au-NPs incrementa la eficiencia fotocatalítica del soporte de ZnO nanoestructurado, lo anterior se aplica el catalizador es irradiado con luz UV, siendo la muestra Au/ZnO obtenida empleando el método de Calentamiento progresivo la que muestra mayor eficiencia en la degradación del colorante RhB. Este efecto se atribuye al mecanismo de separación de carga propiciado por la generación de un campo eléctrico en las interfaces Au-ZnO.
- Contrariamente a la mayoría de los reportes de sistemas en las que se emplean nanopartículas plasmónicas para sensibilizar a semiconductores de brecha prohibida amplia a la luz visible, en el presente caso, la impregnación con Au-NPs produce una disminución de la actividad fotocatalítica del soporte de ZnO. De modo que, los resultados se contraponen al mecanismo de transferencia de electrones excitados desde las Au-NPs a la banda de conducción del ZnO. Por otra parte, la degradación de RhB observada, se puede atribuir únicamente a un mecanismo de sensibilización del colorante.

---

## REFERENCIAS

- [1] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, *Appl. Catal. B: Environ.* 100 (2010) 491–501.
- [2] S. Sarkar, D. Basak, *CrystEngComm* 15 (2013) 7606–7614.
- [3] H. Zhu, X. Chen, Z. Zheng, X. Ke, E. Jaatinen, J. Zhao, C. Guo, T. Xie and D. Wang, *Chem. Commun.* (2009) 7524–7526.
- [4] Q. Wang, B. Geng and S. Wang, *Environ. Sci. Technol* 43. (2009) 43 8968–8973.
- [5] K. Backhaus, J. Murugán, R. Van Grieken, C. Sordo, *Water Sci Technol.* 61 (2010) 2355-236.
- [6] J. C. Durán-Álvarez, E. Avella, R. Zanella, *Mundo Nano.* 8 (2015) 17-39.
- [7] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu, *Advances in Treating Textile Effluent*, InTech. 91-116.
- [8] K. Karthikeyan, K. Nanthakumar, K. Shanthi, P. Lakshmanaperumalsamy, *Iran J. Microbiol.* 2 (2010) 213-222.
- [9] A. Kumar Verma, R. Roshan Dash, P. Bhunia, *J. Environ. Manage.* (2012) 154-168.
- [10] E. Forgacs, T. Cserhádi, G. Oros, *Environ. Int.* 30 (2004) 953-971.
- [11] K. Hunter, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications.* 3ra ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2003).
- [12] Q. Husain, *Crit. Rev. Biotechnol.* 26 (2006) 201-221.
- [13] R. M. Melgoza, A. Cruz, G. Buitrón, *Water Sci Technol.* 50 (2004) 149-155.
- [14] J. García-Montaño, N. Ruiz, I. Muñoz, X. Doménech, J. A. García-Hortal, F. Torrades, J. Peral, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 218–225.
- [15] K. R. Eller, D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology.* 4ta ed., John Wiley & Sons, Inc., Canadá (1998).
- [16] J. N. Demas, G. A. Crosby, J. T. J. V. Prazeres, A. Fedorov, S. P. Barbosa, J. M. G. Martinho, M. N. Berberan-Santos, *J. Phys. Chem.* A112 (2008) 5034–5039.
- [17] *Chem.* 75 (1971) 991–1024.
- [18] K. H. Drexhage, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 80A (1976) 421–428.
- [19] M. Beija, C. A. M. Afonso, J. M. G. Martinho, *Chem. Soc. Rev.* (2009) 2410-2434.
- [20] S.L. Abidi, *Water Res.* 16 (1982) 199-204.

- 
- [21] T. R. Steinheimer, S.M. Johnson, *U.S. Geol. Surv. Water Supply Pap.* (1986) 37-49.
- [22] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, D. Corrieri, G. Ciardelli, *Desalination* 138 (2001) 75-82.
- [23] M. N. Chollom, S. Rathilal, V. L. Pillay, D. Alfa, *Water SA*. 41 (2015) 398-405.
- [24] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigham, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247-255.
- [25] Y. Anjaneyulu, N. S. Chary, D. S. S. Raj, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 4 (2005) 245-273.
- [26] N. M. Nasser, M. El-Geundi, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 50 (1991) 257-264.
- [27] S. Sandhya, K. Swaminathan, *Chem. Eng. J.* 122 (2006) 87-92.
- [28] H. Hayat, Q. Mahmood, A. Pervez, Z. A. Bhatti, S. Ali Baig, *Sep. Purif. Technol.* 154 (2015) 149-153.
- [29] C. A. Togo, C. C. Z. Mutambanengwe, C.G. Whiteley, *Afr. J. Biotechnol.* 7 (2008) 114-121.
- [30] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. Mackay, *Environ. Sci. Technol.* 31 (2006) 2399-2406.
- [31] S. Chakrabarti, B. K. Dutta, *J. Hazard. Mater.* B112 (2004) 269-278.
- [32] A. R. Fernández-Alba, P. Letón García, R. Rosal García, M. Dorado Valiño, S. Villar Fernández, J. M. Sanz García. *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*. Información de vigilancia tecnológica. Madrid, España.
- [33] B. Ohtani, *Chem. Lett.* 37 (2008) 216-229.
- [34] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [35] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [36] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* 277 (1979) 637-638.
- [37] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*. Springer International Publishing Switzerland (2015).
- [38] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 3ra ed., Reverte S.A. Barcelona, España (1995).
- [39] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, and M. a. Hashib, *Water, Air, Soil Pollut.* 215 (2010) 3-29.

- 
- [40] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* (1995) 69-96
- [41] S. Malato, P. Fernández -Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today*. 147 (2009) 1–59.
- [42] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, *Appl Catal B Environ.* 99 (2010) 398–406
- [43] A. Henglein, *Chem Rev.* 89 (1989) 1861–1873.
- [44] U. S. Aithal, T. M. Aminabhavi, S. S. Shukla, *J Hazard Mater.* 33 (1993) 369–400.
- [45] M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [46] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J Appl Phys.* 98, 041031 (2005) 1-103.
- [47] Z. L. Wang, *Chin Sci Bull* 54 (2009) 4021–4034.
- [48] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425-11438.
- [49] S. Baruah, J. Dutta, *Sci Technol Adv Mater.* 10, 013001 (2009) 1-18.
- [50] M. Hadis, Ü. Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Wiley-VCH (2009) 1-76.
- [51] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, *Chem. Eng. J.* 128 (2007) 51-57.
- [52] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, Z. Zainal, M. Z. Hussein, *J. Hazard. Mater* 168 (2009) 57-63.
- [53] J. F. Richard, C. Bosquet, F. Pilichowski, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 45–49.
- [54] E. S. Elmolla, M. Chaudhuri, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 445-449.
- [55] R. A. Palominos, M. A. Mondaca, A. Giraldo, G. Peñuela, M. Pérez-Moya, H. D. Mansilla, *Catal. Today* 144 (2009) 100-105.
- [56] V. M. S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 77 (2003) 65–82.
- [57] F. D. Mai, C. C. Chen, J. L. Chen, S. C. Liu, *J. Chromatogr. A.* 1189 (2008) 355-365.
- [58] I. A. Khattab, M.Y GhAly, L. Osterlund, M. E. M Ali, J.Y. Farah, F. M. Zaher, M. I. Badawy, *Desalin Water Treat* 48 (2012) 120–129.

- 
- [59] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, and H. D. Mansilla, *Catal. Today* 76 (2002) 235–246.
- [60] S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581–90.
- [61] S. Danwittayakul, M. Jaisai, J. Dutta, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 1–8.
- [62] S. Siuleiman, N. Kaneva, A. Bojinovaa, K. Papazova, A. Apostolov, D. Dimitrov, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspects.* 460 (2004) 408–413.
- [63] A. Akyol, M. Bayramoglu, *J. Hazard. Mater.* B124 (2005) 241–246.
- [64] V. E. Borisenko, S. Ossicini, *What is what in the nanoworld*, Wiley- VCH, segunda edición (2008).
- [65] A. J. Nozik, M. C. Beard, J.M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem Rev.* 110 (2010) 6873–6890.
- [66] Y. Yu, J. C. Yu, C. Y. Chan, Y. K. Che, J. C. Zhao, L. Ding, W. K. Ge, P. K. Wong, *Appl. Catal. B Environ.* 61, (2005) 1–11.
- [67] K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol.* C13 (2012) 169– 189.
- [68] S. K. Ayudhya, P. Tonto, O. Mekasuwandumrong, V. Pavarajarn, P. Prasertdam, *Cryst. Growth & Des.* 6 (2006) 2446–2450.
- [69] X. B. Lou, H. L. Shen, H. Zhang, B. B. Li, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.* 17 (2007) s814–s817.
- [70] A. M. Peiró, C. Domingo, J. Peral, X. Domènech, E. Vigil, M. A. Hernández-Fenollosa, M. Mollar, B. Marí, J. A. Ayllón, *Thin Solid Films.* 483 (2005) 79–83.
- [71] S. Mukhopadhyay, P. P. Das, S. Maity, P. Ghosh, P.S. Devi, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 128–138.
- [72] X. Li, J. Yu, M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2603–2636.
- [73] A. K. Sinha, M. Basu, M. Pradhan, S. Sarkar, T. Pal, *Chem. Eur. J.* (2010) 7865–7874.
- [74] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5520–5551.
- [75] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293–346.
- [76] Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6980–6986.
- [77] P. K. Chen, G. J. Lee, S. Anandan and J. J. Wu, *Mater. Sci. Eng. B.* (2012) 190–196.
- [78] C. Karunakaran, V. Rajeswari, P. Gomathisankar, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 133–138.
-

- 
- [79] J. J. Wu and C. H. Tseng, *Appl. Catal. B*. 66 (2006) 51-57.
- [80] M. K. Lee and H. F. Tu, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D758-D762.
- [81] M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal, R. Sánchez Zeferino, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 4807-4816.
- [82] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* (2003) 668-677.
- [83] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147 (1857) 145-181.
- [84] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *J. Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55-75.
- [85] G. Frens, *Nature Phy. Sci.* 241(1973) 20-21.
- [86] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13939-13948.
- [87] W. Patungwasa, J. H. Hodak, *Materials Chem. Phys.* 108 (2007) 45-54.
- [88] I. Ojeda-Jiménez, N.G. Bastús, V. Puentes, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15752-15757.
- [89] A. Escobedo-Morales, D. Téllez-Flores, M. A. L. Ruiz Peralta, J. García-Serrano, A. M. Herrera-González, E. Rubio-Rosas, E. Sánchez-Mora, O. Olivares Xometl, *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 282-287.
- [90] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 3ra. ed., Prentice-Hall Inc., New York (2001).
- [91] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, *Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications*, Springer, (2014).
- [92] E. R. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction; Theory and Practice*, RSC Publishing, (2008).
- [93] P. Scherrer, Bestimmung Der Grösse Und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgensrahlen, *Göttinger Nachrichten Math. Phys.* (1918) 2, 98.
- [94] S. J. Hill, *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2nd ed. Blackwell Publishing, 2006.
- [95] C. B. Boss, K. J. Fredeen, Concepts, *Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, 2nd ed. Perkin Elmer Corporation, USA, 1997.
- [96] L. Reimer, H. Kohl, *Transmission electron microscopy: physics of image formation*. Springer (2008).
-

- 
- [97] J. Habber, *Pure and Applied Chemistry* 63 (1991) 1227-1246.
- [98] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [99] P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593-601.
- [100] W. Lu, G. Liu, S. Gao, S. Xing, J. Wang, *Nanotechnology* 19 (2008) 1-10.
- [101] H. Xia, S. Bai, J. Hartmann, D. Wang, *Langmuir* 26 (2010) 3585–3589.
- [102] R. Francoise, R. Lean, K. Sing, *Adsorption by powfers and porous solids principles, methodology and applications*, New York, Sydney, Tokyo: Academic press (1999).
- [103] G. Mie, *Phys.* 25 (1908) 377-445.
- [104] Y. Khalavka, J. Becker, C. Sönnichsen, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1871-1875 .
- [105] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, D. G. Fernig, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4215-4221.
- [106] R. Vinod, P. Sajan, R. S. Achary, C. M. Tomas, V. M. Sanjose, M. J. Bushiri, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012), 425103
- [107] S. Cho, J. W. Jang, S. H. Jung, B. R. Lee, E. Oh, K. H. Lee, *Langmuir* 25 (2009) 3825-3831.
- [108] S. Kumar, K. S. Gandhi, R. Kumar, *Ind. Eng. Chem. Res* 46 (2007) 3128-3136.
- [109] A. B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1326-1337.
- [110] R. Francoise, R. Lean, K. Sing, *Adsorption by powfers and porous solids principles, methodology and applications*, New York, Sydney, Tokyo: Academic press (1999).
- [111] B. Liu, H. C. Zeng, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2711-2718.
- [112] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V Kamat, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943–4950.
- [113] S. Sarkar, A. Makhal, T. Bora, S. Baruah, J. Dutta, S. K. Pal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12488–12496.
- [114] S. S. Patil, M. G. Mali, M. S. Tamboli, D. R. Patil, M. V. Kulkarni, H. Yoon, H. Kim, S. S. Al-Deyab, S. S. Yoon, S. S. Kolekar, B. B. Kale, B. B. *Catal. Today* 260 (2016) 126–134.
- [115] E. W. McFarland, J. Tang, *Nature* 421 (2003) 616-618.