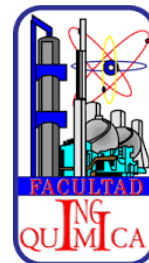




BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Síntesis del nanocomposito CuO-ZnO
por ruta hidrotérmal y su aplicación en
la fotodegradación del colorante
naranja ácido 7”

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
NOÉ ESCAMILLA GONZÁLEZ

DIRECTORA DE TESIS:
DRA. MA. DE LOURDES RUIZ PERALTA

PUEBLA, PUE.

SEPTIEMBRE 2025



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/073//2025
Asunto: Registro de Tema de Tesis.

C. NOÉ ESCAMILLA GONZÁLEZ
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“Síntesis del nanocomposito CuO-ZnO por ruta hidrotermal y su aplicación en la fotodegradación del colorante naranja ácido 7”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

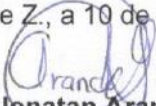
CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **UNICAMENTE POR UN AÑO**.

Atentamente
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 10 de Junio de 2025


Dr. Rubén Jonatan Aranda García
Secretario Académico



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72590
01 (222) 229 55 00
Exts. 7250 y 7251



Autorización de Impresión de Tesis

- Ingeniería Química (X)
- Ingeniería Ambiental ()
- Ingeniería en Alimentos ()
- Ingeniería en Materiales ()

Matrícula: 201904425

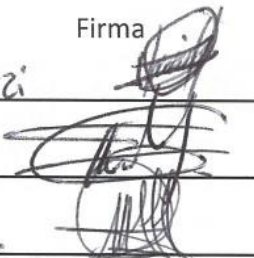
Al C. Sustentante NOÉ Escamilla González

De acuerdo a la **presentación y revisión** de la tesis:

"Síntesis del nanocomposito CuO-ZnO por ruta hidrotermal y su aplicación en la fotodegradación del colorante naranja ácido 7."

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Jurado de examen profesional:

Presidente: Dr. Heriberto Hernández Coolezzi Firma 

Secretario: Dra. Tania Meza Gaspar

Vocal: Dra. María de Lourdes Ruíz Peralta

Fecha de examen: 19 de Septiembre de 2025

H. Puebla de Zaragoza a 19 de Septiembre de 2025.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a Dios, por ser mi fortaleza y guía en los momentos difíciles, en los logros, en los tiempos de espera y preparación. Por brindarme la paciencia y sabiduría, y llenarme de alegría en este proceso.

Por la disponibilidad y dedicación de la Dra. Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, a quién agradezco mucho sus consejos, su tiempo, su paciencia, su motivación y todos los conocimientos compartidos para ampliar mi visión profesional. Gracias por la confianza a lo largo de este proyecto, por facilitarme los espacios, por las buenas prácticas en el laboratorio, por su enorme amabilidad y por ser una excelente guía en este mundo de los nanomateriales. La admiro y aprecio mucho.

A mis padres, por darme la oportunidad de estudiar una carrera profesional y confiar siempre en mí. Gracias por sacrificar su tiempo y esfuerzo para apoyarme en cumplir esta meta.

A mi tía Tere G.A., por brindarme su confianza, espacio y apoyo a lo largo de mi estancia universitaria. Gracias por ser paciente conmigo y alegrarse de mis logros, motivarme a seguir adelante y recordarme siempre que Dios es mi mayor fortaleza. Gracias por todos los cuidados, atenciones, alegrías y desveladas.

A mi abuelita Ángela V.J., por amarme y consentirme siempre. Por confiar en mí y motivarme a seguir adelante. A quien con su ejemplo me enseñó a ser una buena persona, a ser amable con todos y darlo todo sin esperar nada a cambio, a amar a los que nos rodean y ser perseverante cada día.

A mi tío Enrique E.V., por motivarme a seguir adelante y apoyarme mucho en cumplir esta meta. Por entenderme y darme consejos para afrontar la vida. A quien con su ejemplo me enseñó a ser ordenado, amable y perseverante.

A mi familia, especialmente a Lety E.V, Dalila E.V., Guadalupe G. A., Francisco G. A., Noemi V. G., y Noé D. S. por confiar en mí, motivarme y apoyarme de distintas maneras en este proceso.

Al pbro. Adrián P. G., Misiones FORJA A. F. y todos los miembros que conocí en esta gran familia. Gracias por ser mi fortaleza espiritual y personal, por llenarme de momentos llenos de alegría, amor y convivencia, y nutrirme de buenos valores. Atesoro todos los conocimientos compartidos.

A mis amigos de muchos años que me acompañaron este tiempo, especialmente a Georgina G. G. y Aylin Z.; a aquellos amigos que hice en la universidad y se llevan mi corazón: Xóchitl A. B. C, J. Consuelo F. A., Ma. Fernanda O. H., Adriana G. I., Ma. Fernanda S. B., Guadalupe G. G. y Yarely B. P.; y a mi TEAM por ser mi mejor compañía y hacerme feliz: Pablo C. S. A., Luis G. G. T., Anahí A. R., Iván V. P., Ma. Fernanda A. J., Perla I. R. T., Silvino E. J. L., Brian U. P. M. y J. Joel V. V. Gracias

por su amistad, confianza, buenos deseos y ayuda mutua en la carrera. Atesoro cada momento compartido con ustedes. Son mi alegría y motivación.

Al Instituto de Física IFUAP y a la Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa, encargada del laboratorio central, por las facilidades dadas para la caracterización de los materiales sintetizados.

Índice de tablas

Tabla 1. Aplicaciones fotocatalíticas para el CuO puro.	23
Tabla 2. Aplicaciones fotocatalíticas del nanocomposito ZnO-CuO.	24
Tabla 3. Condiciones de síntesis para los nanocompositos CuO-ZnO.	38
Tabla 4. Valores de la brecha prohibida de los diferentes nanocompositos de CuO/ZnO sintetizados.	56
Tabla 5. Resumen de parámetros cinéticos para las pruebas de adsorción-desorción.	71
Tabla 6. Resumen de parámetros calculados para las pruebas fotocatalíticas.	72

Índice de figuras

Figura 1. Tipo de unión “n” y tipo de unión “p” en semiconductores [16].	19
Figura 2. Representación de la magnitud de la banda prohibida en materiales [16].	19
Figura 3. Niveles de energía de Fermi en un semiconductor con el cambio de temperatura [16].	20
Figura 4. Representación esquemática de la vía del portador de carga en un sistema fotocatalítico de un esquema Z directo de: a) primera generación, b) segunda generación y c) tercera generación [56].	29
Figura 5. Estructura molecular del colorante naranja ácido 7. Elaboración propia.	31
Figura 6. Imágenes que ilustran los pasos que se siguieron y equipos en los que se realizó la síntesis de CuO: a) sistema de reflujo utilizado en la reacción para la formación de CuO, b) la muestra sintetizada fue redispersada utilizando una cubeta de ultrasonido Fisher Scientific, c) la muestra se lavó y separó del sobrenadante por centrifugación empleando una centrifuga Thermo Scientific y d) finalmente la muestra se secó en una parrilla eléctrica.	37
Figura 7. Reactor de acero inoxidable.	38
Figura 8. Esquema de formación de los nanocompositos CuO-ZnO.	38
Figura 9. Estación de fotocátalisis vista superior.	39
Figura 10. Estación de fotocátalisis con el fotocatalizador añadido.	40
Figura 11. Patrones XRD de las nano hojas de CuO y los nanocompositos CuO-ZnO a diferentes condiciones de síntesis.	46
Figura 12. Imágenes SEM del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: (a, c) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y (b, d) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).	47
Figura 13. Histogramas de distribución de tamaño del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: (a, c, e) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y (b, d, f) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).	48
Figura 14. Esquema de formación de nano hojas de óxido de cobre.	49
Figura 15. Esquema de nucleación y crecimiento del CuO.	50
Figura 16. Imágenes SEM del nanocomposito CuO-ZnO para las muestras: (a, b) M1, (c, d) M6 y (e, f) M7.	51
Figura 17. Histograma de distribución de tamaño del nanocomposito CuO-ZnO para las muestras a) M1, b) M6 y c) M7.	52
Figura 18. Espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) para el soporte CuO obtenido mediante dos precursores diferentes: a) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y d) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).	54

Figura 19. Espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) para los nanocompositos CuO-ZnO: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5, f) M6 y g) M7.	55
Figura 20. Espectros Raman del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: a) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y b) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).	57
Figura 21. Espectros Raman de los nanocompositos CuO-ZnO realizados a diferentes condiciones de síntesis.	57
Figura 22. Espectros de FTIR del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: a) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y b) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).	59
Figura 23. Espectros de FTIR de los compuestos CuO-ZnO de los experimentos a) M6 y b) M7.	59
Figura 24. a) Espectro de absorbancia del colorante naranja ácido 7. b) Espectros de absorbancia del colorante naranja ácido 7 a diferentes concentraciones. c) Ajuste lineal de la curva de calibración a varias concentraciones del colorante naranja ácido 7.	60
Figura 25. Espectros de absorbancia del colorante naranja ácido 7 obtenidos en diferentes tiempos bajo irradiación visible durante la prueba de fotólisis.	61
Figura 26. Espectros de absorbancia obtenidos después de las pruebas de adsorción-desorción para fotocatalisis bajo irradiación visible para las muestras a) CuO, b) M1 y c) M6.	62
Figura 27. a) Cinética de adsorción del colorante naranja ácido 7 en la superficie de los materiales evaluados. Diagrama cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción del colorante en las muestras b) CuO y c) M1.	64
Figura 28. Pruebas de fotocatalisis bajo luz visible para las nanopartículas a) CuO, b) M1 y c) M6.	66
Figura 29. a) Cambios en la concentración del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz visible. b) Gráfico de $\ln(C_0/C_t)$ vs t de irradiación en la degradación del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz visible.	67
Figura 30. Espectros de absorbancia obtenidos después de las pruebas de adsorción-desorción para fotocatalisis bajo irradiación ultravioleta para las muestras a) CuO, b) M1 y c) M6.	68
Figura 31. a) Cinética de adsorción del colorante naranja ácido 7 en la superficie de los materiales evaluados. Diagrama cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción del colorante en las muestras b) CuO y c) M1.	69
Figura 32. Pruebas de fotocatalisis bajo luz ultravioleta para las nanopartículas a) CuO, b) M1 y c) M6.	70
Figura 33. a) Cambio en la concentración del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz ultravioleta. b) Gráfico de $\ln(C_0/C_t)$ vs t de irradiación en la degradación del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz ultravioleta.	71
Figura 34. Mecanismo de fotodegradación para el nanocomposito CuO-ZnO. Elaboración propia.	73

Figura 35. Posible ruta de la degradación fotocatalítica del colorante naranja ácido 7 [97].	75
Figura 36. Ejemplificación de la ley de Bragg [98].	78
Figura 37. Elementos principales para la generación de difracción de rayos X [98].	79
Figura 38. a) Interacción del haz de electrones con la muestra y b) tipo de señales que se generan en un equipo de microscopia electrónica de barrido (SEM) [100, 98].	79
Figura 39. a) Diagrama de Jablonski que ilustra los diferentes tipos de dispersión en la espectroscopía Raman [100] y b) diagrama esquemático del espectrómetro FT-Raman [100].	82
Figura 40. Esquema del funcionamiento del instrumento FTIR junto con el espectro FTIR [98].	83

ÍNDICE GENERAL

Resumen.....	12
Introducción.....	13
Objetivos.....	15
Objetivo general.....	15
Objetivos específicos.....	15
Hipótesis.....	15
CAPÍTULO I.....	16
1.1 Nanomateriales.....	17
1.2 Semiconductores y clasificación por tipo de unión.....	17
1.2.1 Banda prohibida (bandgap).....	19
1.2.2 Energía de Fermi.....	20
1.3 Aplicaciones.....	20
1.4 Óxido de Cobre (CuO).....	22
1.5 Nanocomposito CuO-ZnO.....	23
1.6 Procesos de oxidación avanzada.....	25
1.6.2 Clasificación de los fotocatalizadores.....	26
1.7 Contaminantes emergentes.....	29
1.7.1 Colorante naranja ácido 7 (AO7).....	30
1.8 Métodos de síntesis de nanomateriales.....	31
1.8.1 Métodos Top-Down.....	31
1.8.2 Métodos Bottom-Up.....	32
CAPÍTULO II.....	35
2.1 Reactivos.....	36
2.2 Preparación de nanohojas de CuO.....	36
2.3 Síntesis de nanocompositos CuO-ZnO.....	37
2.4 Pruebas de fotocatalisis.....	38
2.4.1 Prueba de fotólisis.....	39
2.4.2 Pruebas de adsorción-desorción.....	39
2.4.3 Pruebas de actividad fotocatalítica.....	40
CAPÍTULO III.....	43
3.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	44

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	46
3.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS).....	53
3.4 Espectroscopía Raman.....	57
3.5 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	58
3.6 Pruebas de fotodegradación.....	59
3.6.1 Curva de calibración	59
3.6.2 Prueba de fotólisis	60
3.6.3 Pruebas de adsorción-desorción bajo irradiación visible.....	61
3.6.4 Fotocatálisis bajo irradiación visible	65
3.6.5 Pruebas de adsorción-desorción bajo irradiación ultravioleta.....	67
3.6.6 Fotocatálisis bajo irradiación ultravioleta.....	69
3.6.7 Mecanismo de fotodegradación.....	72
Conclusiones	76
Anexo 1. Técnicas de caracterización de nanomateriales	78
A. 1.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	78
A. 1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	79
A. 1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	80
A. 1.4 Espectroscopía Raman	81
A. 1.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	82
Referencias	85

Resumen

Los riesgos derivados de los contaminantes emergentes debido a su escasa mitigación por los sistemas convencionales de remediación requieren de nuevas vías que reduzcan su acumulación y magnificación en el medio, como lo es la fotocatalisis. A través de la variación de parámetros de síntesis se fabricaron nanohojas de CuO y material compuesto de CuO-ZnO para aplicarlos en la fotodegradación del colorante AO7. Las muestras sintetizadas fueron caracterizadas para conocer su morfología, cristalinidad y propiedades ópticas. Las muestras de CuO se sintetizaron con dos precursores diferentes y se pudo obtener un control en la morfología, mejor dispersión de tamaño y una adhesión uniforme de nanohojas de CuO sobre nanoestructuras de ZnO. Se evaluó la actividad fotocatalítica del CuO puro y dos nanocompositos CuO-ZnO bajo irradiación visible y ultravioleta. Para las pruebas bajo irradiación visible se logró una un porcentaje de remoción del 98.77% para el CuO y del 89.63% para el nanocomposito M1, mientras que para las pruebas bajo irradiación ultravioleta se lograron eficiencias del 99.10% para el CuO puro y del 89.54% para el nanocomposito M1.

Introducción

Los recientes estudios relacionados con la remediación ambiental señalan que los contaminantes emergentes derivados del uso de productos farmacéuticos, productos para el cuidado personal, pesticidas, tintes sintéticos e hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) han evidenciado riesgos en seres vivos como alteraciones endócrinas, prevalencia de infecciones fúngicas y virales, daño material genético, enfermedades pulmonares crónicas y alteraciones metabólicas. Esto se debe principalmente a que las plantas de tratamiento de aguas residuales y las técnicas convencionales de remediación de contaminantes no han proporcionan su eliminación completa tales como la floculación, ósmosis inversa, intercambio iónico, adsorción, precipitación, filtración por membrana, cloración, neutralización y sedimentación. Los procesos de oxidación avanzada representan una opción favorable para la mitigación de estos contaminantes, tales como la ozonización, procesos Fenton, radiación ultravioleta, oxidación por peróxido de hidrógeno y fotocatalisis, siendo este último el más prometedor al ser más sostenible, ecológico y de bajo costo al aprovechar la radiación solar como fuente para la generación de reacciones de oxidación. Aunque existen fotocatalizadores muy estudiados y prometedores como el TiO_2 , ZnO , WO_3 y ZnS , se necesita generar más conocimiento con otros materiales como lo es el caso del cobre ya que materiales como el CuO y CuS también han demostrado tener una buena actividad fotocatalítica, alta capacidad de absorción de la luz (debido a su bajo valor de brecha prohibida) y alta capacidad de transferencia de electrones. Sin embargo, el CuO presenta dos limitantes principales: la fotocorrosión propia del cobre y la rápida recombinación de los pares electrón-hueco, el cual se puede solucionar uniéndolo con un segundo o tercer componente y así mejorar su estabilidad en general.

En el presente trabajo se realiza la síntesis por precipitación a 75.5°C del CuO comparando dos diferentes fuentes de cobre a fin de evaluar el control en la morfología y posteriormente se realiza la impregnación con ZnO a través de un método hidrotermal variando tres condiciones de síntesis: 1) la concentración de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en la solución que actúa como fuente de zinc, 2) la cantidad de solución de acetato de zinc añadida ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa) y 3) el tiempo de tratamiento térmico, con el objetivo de obtener las condiciones óptimas para la formación del material compuesto. Para ello, se obtuvieron 7 diferentes muestras de CuO-ZnO que son caracterizadas mediante espectroscopía Raman y espectroscopía de reflectancia difusa (DRS). Las muestras M1, M6 y M7 se evaluaron además mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía infrarroja (FTIR) para poder evaluar como la proporción del ZnO afecta el tamaño del cristalito, la morfología y la presencia de impurezas en los nanocompositos obtenidos.

El CuO sintetizado exhibe una estructura monoclinica mientras que el ZnO presenta una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. El CuO puro cuenta con tamaños de cristalito de 15.89 nm, pero en los nanocompositos este valor incrementa en el

intervalo de 18.83 nm a 23.45 nm; para el ZnO el tamaño de cristalito va desde los 33.85 nm hasta los 36.30 nm, todo ello obtenido mediante difracción de rayos X. Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) se observó que el CuO se encuentra en forma de nanohojas con un largo promedio de 0.308 μm y un ancho promedio de 0.138 μm para la muestra sintetizada con acetato de cobre, mientras que la estructura y tamaño del ZnO se modifica conforme incrementa la proporción de zinc añadida de la siguiente forma: en la muestra M1 se tiene una estructura de granos con un largo promedio de 0.625 μm , en la muestra M6 se tiene una estructura en forma de pesas con un largo promedio de 3.089 μm y en la muestra M7 se tiene una estructura de barras acortadas con un largo promedio de 3.767 μm .

En cuanto al valor de brecha prohibida calculado con los espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS), el CuO puro exhibe un valor de 2.7 eV y en los nanocompositos se tienen valores de 1.6 eV y 3.1 eV para el CuO y el ZnO, respectivamente. En lo que respecta a la espectroscopia Raman, el CuO presenta bandas en desplazamientos alrededor de 272, 327 y 608 cm^{-1} atribuidas a los modos vibratorios A_g , B_{1g} y B_{2g} ; dichas bandas se desplazan en los nanocompositos relocalizándose en 292, 339 y 628 cm^{-1} , y aparecen nuevas señales en 202, 325 y 431 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales E_2 (low), E_2 (high)- E_2 (low) y E_2 (high) del ZnO, siendo estas más pronunciadas en la muestras con mayor proporción de zinc, lo que confirma su abundante presencia. Con la espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) se tienen mínimas bandas asociadas a los grupos O-H, C-H y C=O correspondientes al contenido de agua presente en la fuente de cobre y zinc, al grupo alcohol del etanol o al grupo metilo propio del acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y al grupo carbonilo presente en la molécula del acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), además de algunas bandas correspondientes a los enlaces Cu-O y Zn-O dentro de la región de huella dactilar.

Finalmente, en las pruebas de adsorción-desorción el CuO adsorbió la mayor cantidad de colorante con un valor de $q_e=21.35 \text{ mg/g}_{\text{catalizador}}$ a una velocidad de $k=0.04503 \text{ g/mg-min}$, lo que sugiere que se tiene una buena capacidad de adsorción a una alta velocidad comparada con otros materiales evaluados en la adsorción del colorante AO7. Para la evaluación fotocatalítica, el CuO puro bajo irradiación ultravioleta mostró el mayor porcentaje de degradación con un 99% a una velocidad de $k=0.01281 \text{ min}^{-1}$, mientras que los nanocompositos M1 y M6 mostraron eficiencias fotocatalíticas del 89% y 80% bajo la misma irradiación.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y evaluar la actividad fotocatalítica del nanocomposito CuO-ZnO en la degradación del colorante Naranja Ácido 7.

Objetivos específicos

- Sintetizar nanohojas de CuO mediante ruta química.
- Comparar dos diferentes tipos de precursores de cobre para obtener control en la morfología en el CuO.
- Variar las condiciones de pH, tiempo de tratamiento térmico, concentración y cantidad de acetato de zinc añadida ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para obtener la formación del composito de CuO sobre ZnO.
- Caracterizar los fotocatalizadores obtenidos mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría Infrarroja, Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X (XRD).
- Evaluar la actividad adsorción-desorción de los fotocatalizadores sobre el colorante Naranja Ácido 7 y hallar los parámetros de la cinética de adsorción.
- Evaluar y comparar los nanomateriales obtenidos en la degradación del colorante Naranja Ácido 7 mediante dos diferentes fuentes de irradiación: 300-800 nm para luz visible y 254 nm para luz ultravioleta, y calcular su respectivo porcentaje de eficiencia.

Hipótesis

Es posible degradar al colorante naranja ácido 7 utilizando el nanocomposito CuO-ZnO.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Nanomateriales

Los materiales que tienen dimensiones comparables a 100 nm o menos se denominan nanomateriales. Un nanómetro es igual a 10^{-9} m, que es aproximadamente 100 000 veces más pequeño que el grosor de un cabello humano (diámetro del cabello humano $\approx 100 \mu\text{m}$) [1]. Este tipo de materiales pueden ser fabricados con diferentes morfologías como partículas en forma de cubos, varillas, estrellas u hojas, los cuales exhiben propiedades físicas y químicas mejoradas en comparación con su contraparte en bulto. Dada su alta conductividad térmica y eléctrica, buena actividad catalítica, mejor capacidad de absorción de la luz y buen potencial redox [1] han sido muy estudiados en los últimos años y aplicados en áreas de salud, biomedicina, electrónica, alimentos, construcción y remediación ambiental. Entre sus aplicaciones más destacadas podemos encontrar: el aumento de la efectividad en colectores solares [2], su actividad antibacteriana en bacterias como *Escherichia coli* [3-4], efectividad en la absorción de fármacos en el cuerpo y tratamiento de células tumorales [5-6], mejoramiento de la fricción en aceites lubricantes [7-8] y regeneración de hueso en aplicaciones dentales [9].

En cuanto a su efecto tóxico, se observa que pueden ingresar clandestinamente al medio ambiente a través del agua, el suelo y el aire durante diversas actividades humanas como la ingestión e inhalación, y pueden trasladarse dentro del cuerpo a varios órganos y tejidos donde tienen la posibilidad de ejercer efectos toxicológicos [10] como lo es el uso de nanomateriales con Ag, que conduce su liberación al medio acuático y se convierte en una fuente de Ag disuelta que ejerce efectos tóxicos sobre los organismos acuáticos [11]. Sin embargo, a pesar del rápido progreso y la aceptación temprana en la nanobiotecnología, aun no se ha establecido el potencial de efectos adversos para la salud a varios niveles de concentración expuestos [10].

1.2 Semiconductores y clasificación por tipo de unión

Un material semiconductor tiene la capacidad de transferir electrones de la banda de valencia a la banda de conducción a temperatura ambiente. Este efecto se debe a que en la interacción entre átomos algunos enlaces covalentes se rompen y un electrón puede adquirir suficiente energía para hacer la transición a la banda de conducción, dejando un hueco detrás, el cual será llenado por otro electrón de la banda de valencia de un átomo vecino, y seguirá repitiendo el comportamiento produciendo un flujo de corriente. Algunos semiconductores comunes son el silicio, el selenio y el germanio. En un semiconductor puro hay un electrón libre y un hueco por cada 1000 millones de átomos [12].

Generalmente los valores de la conductividad eléctrica (σ) para los metales, semiconductores y aislantes van en magnitudes de $>10^4$, 10^3 - 10^{-9} y $<10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente, dependiendo fuertemente del tipo de material, el dopaje, las impurezas y la temperatura; así, los metales cuentan con la máxima conductividad eléctrica debido a su alta densidad de electrones para transportar mayor corriente

eléctrica en una determinada área en comparación con los semiconductores y aislantes [13].

El dopaje es el proceso de introducir impurezas (átomos de otros materiales) para hacer que predomine un portador en particular, dando como resultado un semiconductor dopado. Los semiconductores tipo "p" y tipo "n" son dos tipos básicos de semiconductores que pueden obtenerse mediante la adición de átomos con electrones de valencia específicos y la principal diferencia entre estos es que los semiconductores tipo "n" son electrones, mientras que los del semiconductor tipo "p" son huecos [14-15].

Semiconductores tipo "n"

Considerando la adición de antimonio al silicio, este tiene cuatro electrones de valencia mientras que el antimonio tiene cinco. Cuatro de los electrones de valencia del átomo de antimonio forman enlaces covalentes con los átomos de silicio, dejando un quinto electrón de valencia libre (ver figura 1). Esto incrementa la conductividad del silicio y reduce su resistencia. La conducción que se produce como resultado de la adición de impurezas se llama conducción extrínseca y es un ejemplo claro de un semiconductor tipo "n" (flujo positivo). Aunque los semiconductores de tipo "n" contienen electrones libres, siguen siendo eléctricamente neutros porque tienen el mismo número de electrones que de protones [12, 16].

Semiconductores de tipo "p"

Considerando ahora la adición de boro al silicio, los átomos de silicio tienen cuatro electrones de valencia y los átomos de boro tienen tres. Los tres electrones de valencia del boro forman enlaces covalentes, dejando un hueco donde debería estar el cuarto (ver figura 1). Por tanto, se ha aumentado la conductividad del silicio mediante la introducción de un hueco que puede moverse libremente y combinarse con otros electrones, produciendo así un semiconductor de tipo "p" (flujo negativo). Dicho material sigue siendo eléctricamente neutro [12, 16].

Unión p-n

Cuando se une un semiconductor tipo "p" y tipo "n", algunos electrones libres del tipo "n" cruzan hacia el tipo "p", y de manera similar, algunos de los huecos del tipo "p" cruzan hacia la unión del tipo "n". Este movimiento de electrones y huecos continúa hasta que se acumula una carga a cada lado de la unión, que luego repele a más electrones o huecos para que no crucen la unión. La región cercana a la unión donde ahora no hay electrones libres ni huecos se conoce como zona de agotamiento o capa de agotamiento, actuando como un aislante casi perfecto [12]. Esta unión favorece la conductividad del material obtenido.

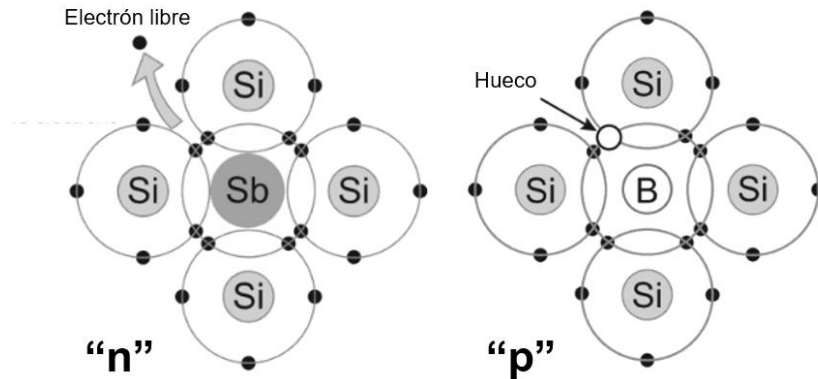


Figura 1. Tipo de unión “n” y tipo de unión “p” en semiconductores [16].

1.2.1 Banda prohibida (bandgap)

La banda prohibida (bandgap) es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. La banda prohibida de energía de un semiconductor es la energía luminosa mínima que proporciona conductividad eléctrica y se ha enfocado en aplicaciones actuales de dispositivos optoelectrónicos y materiales fotónicos.

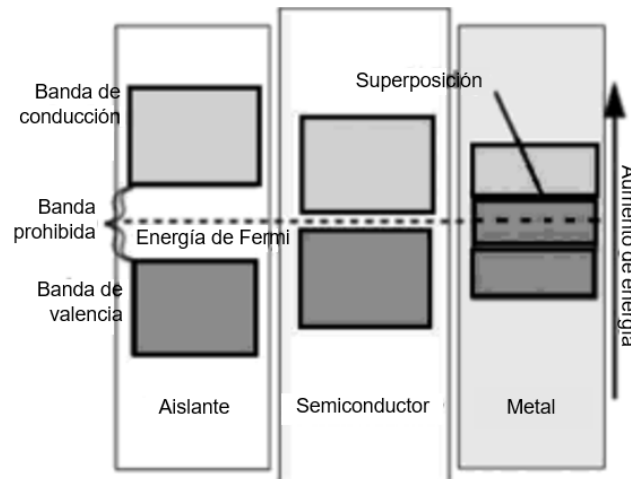


Figura 2. Representación de la magnitud de la banda prohibida en materiales [16].

El valor de esta energía permite clasificar a los materiales como aislantes, conductores y semiconductores (ver figura 2). En aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados por una gran banda prohibida de la banda de conducción, lo que impide que los electrones de la banda de valencia salten a la banda de conducción y participen en la conducción. En los metales, la banda de valencia se superpone con la banda de conducción, provocando que los electrones de valencia estén esencialmente libres para moverse hacia la banda de conducción y participar parcialmente en la conducción (ya que sólo una fracción de los electrones de valencia puede moverse a través del material). En los

semiconductores, la brecha es lo suficientemente pequeña como para poder salvarla mediante algún tipo de excitación, donde un número finito de electrones pueden alcanzar la banda de conducción y conducir pequeñas cantidades de electricidad como resultado de la interacción electrón-hueco [17]. En particular, a menudo se hace referencia a este parámetro cuando se analizan las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores.

1.2.2 Energía de Fermi

La banda prohibida y los niveles de energía de Fermi son los principales indicadores de las propiedades eléctricas de cualquier material sólido. En los semiconductores puros sin ningún dopante, los niveles de energía de Fermi se encuentran cerca de la mitad de las bandas prohibidas [16]. La energía de Fermi es el valor de energía que permite que todos los electrones disponibles ocupen la distribución de estados dada. Los niveles de energía específicos se denominan “nivel Fermi” y son útiles en la comprensión de las propiedades eléctricas de materiales específicos ya que calcula: 1) la densidad de los electrones, 2) el número de agujeros en el material y 3) la proporción relativa de agujeros y densidad respecto a la temperatura (fig. 3).

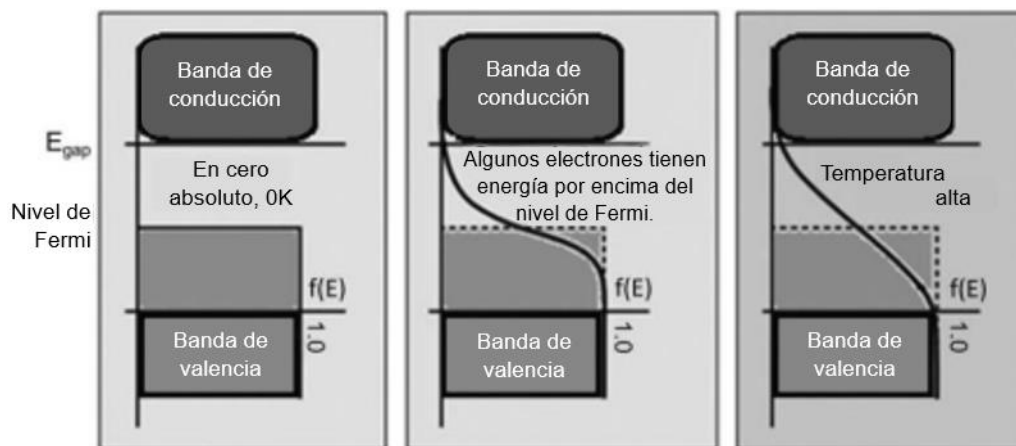


Figura 3. Niveles de energía de Fermi en un semiconductor con el cambio de temperatura [16].

1.3 Aplicaciones

Dada su alta conductividad térmica y eléctrica, su buena actividad catalítica, su mejor capacidad de absorción de la luz y pequeñas dimensiones, los nanomateriales han sido aplicados en áreas como salud, medio ambiente, electrónica, alimentos y construcción. Algunas aplicaciones destacadas de estos se describen a continuación.

Medicina

La aplicación de los nanomateriales en la salud ha permitido desarrollar estrategias efectivas relacionadas con el tratamiento de enfermedades, como lo son el pronto diagnóstico y prevención de enfermedades que conducen al cáncer y tumores, la medicación puntual en células particulares del cuerpo para reducir los riesgos de fracaso y rechazo, su integración como agentes de imagen en nanobots para introducir alteraciones genéticas relacionadas con el cáncer y crear nuevas estructuras funcionales que se parecen a los tejidos naturales para introducir células vivas y estimular su proliferación. Los recubrimientos basados en nanotecnología funcional incluyen con frecuencia algunos nanomateriales como dióxido de titanio, dióxido de silicio, negro de carbono, óxido de hierro, óxido de zinc y plata [18].

Electrónica

Gracias a sus pequeñas dimensiones y propiedades ópticas, los nanomateriales han sido útiles en la producción de células solares de bajo costo y con mayor eficiencia de separación de carga, como biosensores a base de grafeno con bajos niveles de ruido eléctrico y alta sensibilidad, para sustituir al transistor de silicio por un transistor de nanotubos de carbono (CNTFET) de menor tamaño, y para aumentar la eficiencia de conversión de la luz, vida útil y practicidad de los diodos LED, con dimensiones menores a los convencionales [19].

Alimentos

La nanotecnología alimentaria posee un gran potencial para garantizar la modificación del color, el sabor y los valores nutricionales, aumentar la vida útil de los alimentos, permitir una mayor absorción de nutrientes y monitorear la integridad de los alimentos derivado de las condiciones de almacenamiento. Un elemento clave en este sector es el desarrollo de nanocápsulas que se pueden incorporar a los alimentos para que los nutrientes lleguen en el momento oportuno. Además, también se han desarrollado nanosensores para la detección de contaminantes químicos, virus o bacterias en los sistemas alimentarios como el empaquetamiento inteligente, en donde los biosensores emiten cierta fotoluminiscencia al entrar en contacto con patógenos no deseados [20].

Agricultura

La creación de nanoinsecticidas, nanofertilizantes, nanofungicidas y nanoherbicidas han tomado relevancia debido al control efectivo e integrado de insectos, enfermedades fúngicas y malezas en el sector agrícola, los cuales se pueden aplicar a través de del tratamiento de semillas, aplicación foliar o al suelo, y en la detección de enfermedades de los cultivos mediante nanobiosensores [21-22].

Construcción

Las nanopartículas pueden emplearse para mejorar las propiedades estructurales de los materiales cotidianos, aumentar su durabilidad y versatilidad, darles mayor resistencia mecánica y otorgarles la capacidad de autolimpieza, como por ejemplo los aglutinantes del cemento que mejoran su resistencia y durabilidad, los futuros hormigones autorreparables, o bien mejorar las propiedades mecánicas del acero sustituyéndolo por nanotubos de carbono o nanoarcillas. Algunos óxidos como el dióxido de titanio y óxido de zinc pueden emplearse como repelentes de agua o gérmenes [23-24].

1.4 Óxido de Cobre (CuO)

El CuO es un semiconductor de tipo p con una estrecha banda prohibida de 1.2-2.0 eV a granel. Es rentable, de bajo costo, abundante en la naturaleza, no tóxico y más eficiente en la absorción en una fracción significativa del espectro solar, por lo que exhibe propiedades fisicoquímicas únicas. También presenta alta conductividad térmica/eléctrica, alta resistencia mecánica, durabilidad a alta temperatura, grandes áreas de superficie, potencial redox adecuado, buena actividad electroquímica y excelente estabilidad en soluciones [25]. No obstante, el CuO puro no es un fotocatalizador eficiente debido a la rápida tasa de recombinación de los pares electrón-hueco formados en el proceso fotocatalítico, y a la fotocorrosión por parte del cobre, lo que limita la degradación efectiva de los contaminantes. En este sentido, se ha comprobado que combinar CuO con otros semiconductores puede mejorar efectivamente su estabilidad general como lo han sido los materiales CuO/WO₃, Cu₃Se₂/Cu₂Se/CuO, CuO/TiO₂, CuO/C₃N₄ y CuO/ZnO, los cuales han exhibido amplias perspectivas de aplicación como agentes antibacterianos, agentes antivirales, en la inactivación de células cancerosas, en el tratamiento de olores y la división del agua [26].

Durante la última década, se han estudiado diferentes vías para sintetizar nanoestructuras de CuO como la deposición de vapor hidrotermal, descomposición térmica y deposición de soluciones químicas. Además, se han sintetizado varias morfologías diferentes como partículas en forma de nanocables, nanofibras, nanoláminas, microesferas huecas y nanoesferas para aplicaciones diversas. Zhao et al. [27] desarrollaron nanoestructuras de CuO en forma de lanza con alta capacidad de detección de gas etanol en tan solo 2 segundos y con una tasa de recuperación de 8 segundos; Nakhaeepour et al. [28] identificaron que las nanopartículas de CuO pueden inducir tanto la muerte celular como el daño del ADN en las células de cáncer de esófago KYSE30 atribuida a la captación intracelular y la posterior liberación de iones de cobre; Cheng & Sun [29] encontraron que las nanopartículas de CuO ensambladas sobre nanotubos de halloysita (HNT) exhiben un excelente rendimiento catalítico en la oxidación selectiva del ciclohexeno al 2-ciclohexeno-1-ona con una conversión del 99%. Así, el campo de aplicación de

nanopartículas de óxido de cobre ha demostrado ser extenso y eficiente para la remoción de contaminantes y bacterias, y para potenciar las características mecánicas, eléctricas y químicas de materiales ya existentes. En el área de la fotocatalisis, se ha aplicado en la degradación de colorantes como el azul de metileno [29-32], rojo de metileno [32], rojo allura AC [33], rojo ácido 88 [34] y rodamina B [35], obteniendo eficiencias del 92%, 85%, 97%, 97.3% y 93.4%, respectivamente, lo que demuestra su potencial de degradación. La Tabla 1 resume algunas aplicaciones fotocatalíticas del CuO en la degradación de tintes sintéticos, lo que demuestra su viabilidad en este campo.

Tabla 1. Aplicaciones fotocatalíticas para el CuO puro.

Masa de catalizador	Colorante	Concentración del colorante	Tiempo de irradiación	Tipo de luz	Eficiencia	Fuente
50 mg	Azul de metileno	10 ppm	270 min	Visible	73%	[31]
10 mg	Azul de metileno	0.1 ppm	120 min	Xenón	88%	[32]
40 mg	Azul de metileno	10 ppm	60 min	Xenon	55%	[33]
20 mg	Azul de metileno	20 ppm	135 min	Visible	92%	[36]
	Rojo de metileno				85%	
5 mg	Rojo Allura AC	5 ppm	6 min	UV	96.9%	[34]
30 mg	Rojo ácido 88	10 ppm	80 min	UV	97.3%	[35]
20 mg	Rodamina B	0.05 ppm	100 min	Visible	93.4%	[25]

1.5 Nanocomposito CuO-ZnO

El ZnO es un semiconductor de unión tipo “n” y cuenta con un valor de brecha prohibida próximo a 3.3 eV. Las morfologías que más exhibe este material son nanobarras y nanocables, y se ha aplicado como agente antibacteriano y antiséptico, fotocatalizador, sensor, catalizador, inhibidor de células cancerosas y como adsorbente de partículas metálicas. Sin embargo, para aplicaciones fotocatalíticas solo es activo bajo irradiación UV y presenta una rápida tasa de recombinación de los pares electrón-hueco [37], el cual se puede mejorar mediante el acoplamiento con otros materiales semiconductores.

La combinación del óxido de zinc con el óxido de cobre favorece a la separación efectiva de cargas al formar una unión tipo p-n, exhibiendo un mejor rendimiento fotocatalítico y una menor tasa de recombinación de portadores de carga, haciendo que el ZnO pueda ser activado bajo luz visible y reduciendo los problemas de

fotocorrosión del CuO. Dicho compuesto se ha sintetizado mediante métodos como precipitación, sol-gel, hidrotermal, electrodeposición e intercambio iónico, y han sido efectivos en la remoción de colorantes orgánicos y compuestos farmacéuticos [38].

Mubeen et al. [37] obtuvieron una eficiencia del 99% en la degradación del azul de metilo con el nanocomposito ZnO - 10% CuO bajo una lámpara de Xenón en un tiempo 6 veces menor comparado con el ZnO puro; Bharathi et al. [39] obtuvieron una eficiencia del 96.57% en la degradación del azul de metilo con el nanocomposito ZnO - 5% CuO en 25 minutos bajo luz visible; Thatikayala & Min [40] obtuvieron una eficiencia del 83% en la degradación del naranja de metilo con el nanocomposito ZnO-CuO después de 60 minutos bajo irradiación UV, el cual mejoró en comparación con los semiconductores puros ZnO y CuO con eficiencias del 31% y 52%, respectivamente. Con ello, las investigaciones realizadas con el nanocomposito CuO-ZnO son prometedoras en la degradación de contaminantes, mostrando una estabilidad de reciclado incluso después de 5 o 6 ciclos [40-41].

La tabla 2 ilustra algunas aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de tintes sintéticos utilizando el nanocomposito ZnO-CuO. En ella, se observa que la morfología obtenida es muy variada y las aplicaciones fotocatalíticas se hacen principalmente bajo luz visible, lo que confirma la activación del óxido de zinc bajo este espectro como resultado de la heterounión, con porcentajes de eficiencia de degradación que van desde el 37% hasta el 99%.

Tabla 2. Aplicaciones fotocatalíticas del nanocomposito ZnO-CuO.

Morfología ZnO - CuO	Colorante	Bandgap (eV) ZnO - CuO	Tipo de irradiación	Tiempo de irradiación	Eficiencia	Fuente
Barras - Granos	Azul de metileno	3.16 – 1.62	UV	90 min	98%	[42]
Barras - Escamas	Azul de metileno	3.36 – 2.14	Visible	15 min	98.9%	[37]
Flores - Cables	Azul de metileno	2.74	UV	180 min	92.4%	[43]
Hojas - Hojas	Azul de metileno	-	Visible	25 min	96.57%	[39]
Varillas - Esferas	Azul de metileno	2.03 – 1.41	Visible	250 min	75%	[44]
Flor - Flor	Azul de metileno	3.2	UV	120 min	56%	[45]
Barras - Granos	Azul de metileno	-	Visible	5 min	92.52%	[26]
Esponja - Esponja	Naranja de metilo	-	Visible	80 min	95%	[46]
Hojas - Barras	Naranja de metilo	1.62	Visible	180 min	71%	[47]

Esferas - Esferas	Naranja de metilo	2.57 – 1.82	UV	60 min	83%	[40]
Esferas – Cuasi-esferas	Rodamina B	2.85	Visible	180 min	90.25%	[48]
Flores - Hojas	Rodamina B	-	Visible	120 min	99%	[49]
Aguja - Aguja	Rojo Congo	3.27	Visible	180 min	37%	[50]
Elípticas - Esferas	Azul brillante FCF	3.1 – 1.7	Visible	60 min	90%	[51]
Granos - Granos	Violeta cristal	2.34	UV	120 min	90%	[52]

1.6 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (AOPs) son técnicas utilizadas para el tratamiento de contaminantes por oxidación con radicales como el $\text{OH}\cdot$ a temperatura ambiente, constituyendo una alternativa a los procesos convencionales de remediación, con tiempos de reacción cortos. Estos procesos son respetuosos con el medio ambiente ya que buscan la generación de productos no tóxicos como el CO_2 y agua, o bien transforman los compuestos orgánicos a especies más degradables y simples. Sin embargo, debido a sus altos costos, son más aplicables en el pretratamiento de contaminantes recalcitrantes para tratarlos biológicamente o como postratamiento antes de la descarga [53]. Algunos de estos procesos son [54]: (a) ozonización, el cual a través de la generación de ozono se producen procesos de oxidación para generar productos oxigenados y que contengan sólidos; (b) procesos Fenton, en donde al combinar hierro como catalizador y peróxido de hidrógeno se generan radicales hidroxilos para la descomposición de contaminantes; (c) oxidación por aire húmedo, el cual a través de un sistema cerrado de alta temperatura (de 100 a 374°C) se disuelve una cantidad suficiente de oxígeno en la fase líquida que contiene los desechos para transformar los compuestos orgánicos en CO_2 y agua; (d) radiación ultravioleta, el cual a través de la irradiación directa de lámparas UV produce la eliminación de ciertos microorganismos; (e) oxidación por peróxido de hidrógeno, el cual utiliza su capacidad oxidante y reactiva para generar radicales hidroxilos y obtener agua como principal producto; (f) fotocatalisis, en donde mediante la generación de pares de electrón-hueco se oxidan compuestos orgánicos a productos como radicales $\text{OH}\cdot$, iones superóxidos, peróxido de hidrogeno y agua.

De forma particular la fotocatalisis también se describe como un proceso que convierte la energía fotónica abundantemente disponible en energía química útil y exhibe varias ventajas clave sobre los procesos catalíticos convencionales que implican pasos tediosos, altas temperaturas y presiones y que utilizan como

catalizadores a los metales de transición. La implementación de estrategias de ingeniería de procesos en la fotocatalisis señala que la fotocatalisis heterogénea es preferible a la homogénea en la mayoría de los casos debido a la fácil separación de productos, mayor estabilidad y fácil reciclabilidad de los fotocatalizadores, y porque implica una reacción química fotoinducida en la superficie de los materiales semiconductores (fotocatalizador) tras la exposición a fotones. Un factor por considerar en los fotocatalizadores es la porosidad ya que, aunque favorece la migración de electrones y huecos, esta también la limita debido al colapso de la estructura porosa y baja estabilidad térmica, el cual puede solucionarse introduciendo un segundo componente en la estructura mesoporosa [55], lo que abre paso al estudio de fotocatalizadores binarios, ternarios y nanocompuestos.

1.6.2 Clasificación de los fotocatalizadores

De acuerdo con Xu et al. [56], una primera clasificación de semiconductores puros lo comprenden los sistemas binarios y ternarios, seguidos de los fotocatalizadores de solución sólida y nanocompuestos, y finalmente se ubican los fotocatalizadores de esquema Z, los cuales a su vez se dividen en subgrupos de primera, segunda y tercera generación, los cuales se describen a continuación.

1.6.2.1 Binarios

Cuentan con una buena monodispersidad y morfologías únicas con alta área superficial. Se basan en tres diferentes grupos: a) óxidos, caracterizados por tener un área de superficie específica, una morfología bien regulada y una alta pureza de las fases cristalinas; b) nitruros, con una alta resistencia mecánica y estabilidad química a varios pH, como por ejemplo el nitruro de galio (GaN) y el nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄); y c) calcogenuros, que han logrado aplicaciones exitosas en reacciones de purificación ambiental, reducción de dióxido de carbono, separación del agua y deshalogenación reductora en derivados del benceno, tales como los sulfuros y seleniuros.

1.6.2.2 Ternarios

Comprenden dos cationes metálicos diferentes y un solo anión, y se caracterizan por su naturaleza estable y su capacidad de promover diversas reacciones químicas en comparación con los semiconductores binarios. Estos se basan en dos grupos: a) óxidos ternarios, los cuales cuentan con múltiples estados de oxidación, mejoran la conductividad eléctrica y ajustan favorablemente sus valores de brecha prohibida, y b) calcogenuros ternarios, los cuales exhiben un alto coeficiente de absorción en un amplio rango espectral y son efectivamente factibles para la absorción de fotones solares.

1.6.2.3 De solución sólida

Surgen de la combinación de un semiconductor binario/ternario de banda ancha con un semiconductor binario/ternario de banda prohibida muy estrecha mediante el

ajuste de los niveles electrónicos, obteniendo potenciales de borde de banda adecuados para realizar las reacciones requeridas y actividad bajo irradiación visible/UV, mostrando una transferencia de carga más rápida debido a su naturaleza dispersa. A pesar de ello, existen dos pasos limitantes en la síntesis de fotocatalizadores de este tipo: a) el paso de preparación del precursor, ya que se basa en producción de H₂ en reactores de vidrio totalmente cerrados, y b) el costo del precursor de fuente única, ya que puede ser óxido de plata, nitrato de zinc o nitrato de indio.

1.6.2.4 Nanocompuestos

Son sistemas acoplados que cuentan con un compuesto en el que ambos materiales absorben individualmente la radiación fotónica, dando como resultado una heteroestructura con tres posibles tipos de heterouniones dependiendo de la posición respectiva de los niveles de la banda de valencia y conducción de cada semiconductor: (i) brecha a horcadas (tipo I), (ii) brecha escalonada (tipo II) y (iii) brecha rota (tipo III). Dentro de los tres tipos de heterouniones, el sistema heterocompuesto tipo II es el más deseable para la fotocatalisis. La diferencia del potencial químico da como resultado una flexión de la banda en la interfaz de los semiconductores.

Para tener una absorción de luz mejorada, los materiales compuestos generalmente se componen de un semiconductor activo en la región UV (TiO₂ o ZnO) mientras que el otro material está activo en la región visible (CdS, CdSe, etc.). Cuando los materiales compuestos de tipo II se activan con la radiación UV, se excitan ambas bandas prohibidas, los electrones migran de la banda de conducción CB₂ a CB₁ y los huecos migran de la banda de valencia VB₁ a VB₂, lo que da como resultado una separación eficiente de los portadores de carga.

1.6.2.5 Esquema Z

Es un sistema que imita el proceso de esquema Z que ocurre naturalmente en la fotosíntesis de las plantas, aplicándose en la degradación de contaminantes, reducción de CO₂ y desinfección bacteriana. Gracias a que el cambio de energía libre de Gibbs requerido para activar los diferentes semiconductores se reduce con respecto a la energía requerida para un sistema de fotoexcitación de un solo paso, se proporcionan fotocatalizadores altamente eficientes con mayores capacidades de oxidación y reducción en ambos lados del sistema y con una separación eficiente de pares electrón-hueco. En dicho sistema, que tiene lugar en fase líquida, la interacción entre dos semiconductores se produce a través de transferencia de electrones desde la banda de conducción a la banda de valencia a través de un par A/D mediante reacciones redox. Las tres principales ventajas de este tipo de fotocatalizadores son: (a) la separación eficiente de los portadores de carga tras la excitación, (b) la generación de portadores de carga con alta capacidad redox y (c) los asequibles y competitivos costos de fabricación. Este tipo de fotocatalizadores

de divide en tres subgrupos de acuerdo a su capacidad redox específica, siendo estos de primera, segunda y tercera generación.

Esquema Z de primera generación

La actividad fotocatalítica de estos fotocatalizadores depende predominantemente de la concentración de los mediadores redox, sus reacciones secundarias (dependiente del pH de la solución reactiva) y las interacciones de los mediadores redox con cocatalizadores. Dichos mediadores redox absorben la luz visible y reducen la absorción de luz de los semiconductores; además, los mediadores redox líquidos sufren de falta de estabilidad y actividad a largo plazo (fig. 4a). Con el fin de eliminar los inconvenientes asociados con el sistema anterior y hacer que la fotocatalisis del esquema Z sea viable para la reacción en fase gaseosa y sólida, los sistemas de esquema Z libres de redox líquido se convirtieron en un requisito previo importante para un sistema eficiente en el campo fotocatalítico. Las desventajas son que el uso de mediadores de carga conduce a una ruta de transferencia de carga larga en la formación de un esquema Z lo que aumenta la complejidad del sistema (al promover la creación de reacciones desfavorables), y cuenta con un alto costo de fabricación.

Esquema Z de segunda generación

Son sistemas en estado sólido y sin mediadores redox líquidos. Son aplicables en sistemas de fase gas y emplean generalmente nanopartículas de metales nobles (Ag o Au) o materiales basados en carbono (óxido de grafeno reducido, puntos cuánticos de carbono o puntos cuánticos de grafeno, entre otros) como mediadores de electrones para una separación eficiente de los portadores de carga por transporte a través de la interfaz entre dos semiconductores ya que actúan como fotosensibilizadores debido al efecto localizado de resonancia de plasmones superficiales (SPR) (fig. 4b). Sus desventajas son: a) que los esquemas Z de fase líquida están restringidos a la fase de solución y b) los pares de iones redox suelen ser sensibles al pH y pueden inducir reacciones secundarias y problemas de protección contra la luz.

Esquema Z de tercera generación

Es un esquema directo con óptimas capacidades redox que no requiere ningún medio redox para la migración de carga y generalmente comprende dos semiconductores diferentes. La separación de cargas provoca la acumulación de electrones y huecos con mayores potenciales de reducción y oxidación. Con ello, los sistemas directos evitan las reacciones inversas (esquema Z de primera generación) y el efecto de protección contra la luz de los mediadores redox basados en nanopartículas de metales nobles, lo que facilita la migración de los portadores de carga a través de la interfaz de dos semiconductores y reduce la distancia de transformación (fig. 4c). Además, este tipo de sistemas muestran una alta actividad fotocatalítica para una amplia gama de aplicaciones y son potencialmente

competitivos en costos de fabricación. Sin embargo, su complicación reside en que es difícil controlar con precisión el crecimiento de las partículas conductoras y se encuentren exactamente entre los fotosistemas, de modo que actúen como lanzaderas de transferencia de carga en lugar de cocatalizadores.

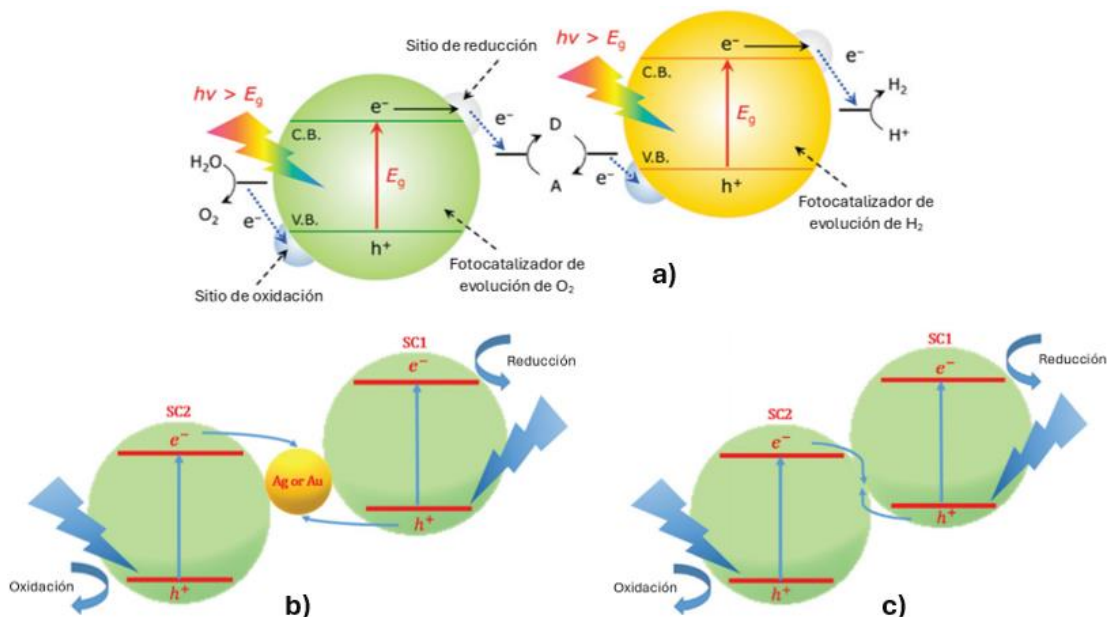


Figura 4. Representación esquemática de la vía del portador de carga en un sistema fotocatalítico de un esquema Z directo de: a) primera generación, b) segunda generación y c) tercera generación [56].

1.7 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son desechos generados en actividades cotidianas por el uso de productos farmacéuticos, cosméticos, pesticidas, de aseo personal, y aditivos industriales como tintes, plastificantes y agentes tensoactivos, entre otros, los cuales se concentran en las aguas residuales y no se tiene una regulación y tratamiento específico para su eliminación o transformación, permitiendo su ingreso de forma inadvertida a medios acuáticos, sistemas marinos y fuentes de agua potable con una considerable toxicidad [57-58]. Los efectos estudiados por Gómez et al. [57] y Gil et al. [58] demuestran que ciertos contaminantes emergentes tienen la capacidad de alterar al sistema endocrino, perturbar las funciones hormonales en seres humanos y animales y desarrollar la resistencia bacteriana de patógenos; esto a su vez fue declarado por la UNESCO en su iniciativa internacional sobre la calidad del agua IIWQ (*International Initiative on Water Quality*) en 2015 donde se planteó el objetivo de promover la investigación científica para el tratamiento de contaminantes emergentes en aguas residuales y así apoyar el desarrollo e implementación de políticas y programas que regulen dichos contaminantes.

Ejemplos claros de los efectos que causan estos contaminantes es el diclofenaco, que afecta a los tejidos de las branquias y de riñones en peces de agua dulce [59],

el pesticida penconazol que puede afectar la tiroides y próstata [60], y antibióticos como la penicilina que causa resistencia en patógenos bacterianos [61]. Los medios actuales para la remoción de estos contaminantes constan de tratamientos fisicoquímicos, biológicos y procesos avanzados como sistemas por membrana (MBRs) o procesos de oxidación avanzada (POA); sin embargo, la efectividad de cada tratamiento no siempre es buena y varía para cada componente [57-58]. De todos los tipos de contaminantes emergentes, los fármacos y pesticidas son los más preocupantes dados sus efectos como disruptores endócrinos, por lo que la Unión Europea a través de las Listas de Observación de contaminantes emergentes, enlista y regula estas sustancias en el ámbito de la política de aguas, actualizando y añadiendo anualmente más sustancias de este tipo.

1.7.1 Colorante naranja ácido 7 (AO7)

Los colorantes son compuestos orgánicos con tres grupos esenciales en sus moléculas: el cromóforo, el auxocromo y la matriz, siendo el cromóforo el sitio activo que puede resumir la localización espacial de los átomos que absorben la energía de la luz. El colorante naranja ácido 7 (AO7), también conocido como naranja ácido II, es altamente soluble en agua, presenta una buena solidez del color, buena nivelación e intensidad brillante. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ y es un colorante del tipo azoico ya que cuenta con el grupo azo ($-N=N-$) en su estructura molecular (fig. 5), típico de los colorantes textiles usados industrialmente, los cuales sustituyen el 60-70% de todos los colorantes relacionados con la producción textil [62]. Este grupo permite que los colorantes actúen como inhibidores de la corrosión en una variedad de mezclas de metales y electrolitos, permite la obtención de tonos brillantes y profundos y se sintetizan fácilmente a partir de un método simple de diazotación y acoplamiento, por lo que son menos costosos y más versátiles [62-63]. Es utilizado industrialmente para teñir lana, nailon, seda, cuero, papel y acrílicos, entre otros. Debido a que no es reactivo, también se utiliza como tinte de cabello con una concentración máxima del 0.5% en formulaciones de colorantes para el cabello oxidativos y no oxidativos y como sustituto al colorante CI 15510 en productos cosméticos [64]. No obstante, la presencia del grupo azo provoca que la molécula sea recalcitrante y se dificulte su biodegradación por sistemas convencionales como la filtración por membrana y coagulación.

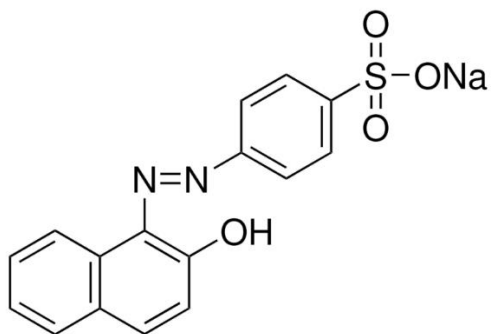


Figura 5. Estructura molecular del colorante naranja ácido 7. Elaboración propia.

1.8 Métodos de síntesis de nanomateriales

Se pueden distinguir dos clasificaciones principales de síntesis de nanomateriales: a) métodos Top-Down, basados en la técnica de desgaste como molienda, evaporación térmica y ablación láser, y b) métodos Bottom-Up, basados en la nucleación y crecimiento de partículas mediante ruta hidrotermal, método solvotérmico, deposición química de vapor y sol-gel, los cuales se describen a continuación.

1.8.1 Métodos Top-Down

Estos métodos implican romper el material a granel en partículas más pequeñas mediante procesos físicos como métodos de molienda y trituración. Generalmente, este método no es apropiado para formular nanomateriales de formas uniformes y es muy difícil obtener nanopartículas de tamaño muy pequeño incluso con altos usos de energía. La principal dificultad de este método es la escasez de la estructura de la superficie ya que tiene un impacto significativo en las propiedades físicas y en la química de la superficie de los nanomateriales [65].

1.8.1.1 Molienda mecánica de bolas

Es un proceso simple de molienda que produce pequeñas partículas por atrición. La temperatura aumenta durante la molienda debido a las colisiones de las bolas con el polvo y las paredes, y por las fuerzas de fricción, produciendo reacciones exotérmicas. Algunos equipos específicos para la reducción de partículas mediante este método son el molino planetario, el molino de atrición, el molino horizontal, el molino vibratorio y el molino rotatorio. En cuanto a las desventajas, estas técnicas son destructivas, desordenan la estructura cristalina e introducen una gran cantidad de defectos, y su operación conduce a mucho ruido y contaminación [65].

1.8.1.2 Evaporación térmica

Es un proceso endotérmico en el que el calor provoca el rompimiento de los enlaces químicos en las moléculas sin la necesidad de utilizar un disolvente. Para la obtención de productos se debe colocar una película delgada del componente a tratar sobre un sustrato que los soporta. Es útil para producir suspensiones

monodispersas estables con capacidad de autoensamblaje para la producción de nanopartículas inorgánicas. Sin embargo, para el control de las propiedades de una película solo hay unas pocas variables de procesamiento accesibles, lo que dificulta un buen control sobre el producto deseado [65].

1.8.1.3 Ablación láser

Es un proceso simple que utiliza un láser pulsado para eliminar moléculas de la superficie de un sustrato y crear micro/nano estructuras con una baja pérdida de energía. Es útil para aplicaciones en metales, cerámicas, vidrios y polímeros, aunque no puede utilizarse industrialmente debido a la velocidad lenta de procesamiento del láser. Una técnica común implica enfocar un haz láser sobre un objetivo metálico sumergido en líquido, lo que produce vapor, gotitas de metal fundido o plasma que posteriormente reaccionan con un medio líquido para crear compuestos específicos y desarrollarse como nanopartículas. Una desventaja de esta técnica es que requiere de mucha energía para su funcionamiento [65].

1.8.1.4 Pulverización catódica

Es un proceso de vaporización no térmica empleando el vacío y gases como oxígeno y nitrógeno para reaccionar. Para ello, se bombardea un material sólido con iones energéticos para vaporizarlos y depositarlos sobre un sustrato que forma una película delgada. Es usado en el recubrimiento de superficies, la deposición de capas finas y la aplicación de grabado de superficies. Las limitantes que exhibe esta técnica son tasas bajas de pulverización catódica en comparación con la evaporación térmica, alto coste del equipo y baja pureza en el producto [65].

1.8.2 Métodos Bottom-Up

En estos métodos, los materiales se preparan átomo por átomo o molécula por molécula para producir una gran cantidad de materiales con tamaños y formas uniformes y bien distribuidos. Se trata de un proceso económico y respetuoso con el medio ambiente para la producción de nanopartículas [65].

1.8.2.1 Método hidrotermal

El método hidrotermal normalmente se realiza en un recipiente presurizado llamado "autoclave" donde se puede controlar y regular la temperatura y la presión utilizando agua como disolvente; los iones se transfieren hacia la región de baja temperatura y los cristales semilla se depositan en el extremo más frío para recolectar el cristal deseado el cual se centrifuga para obtener el producto deseado. Durante la síntesis de nanomateriales, se puede aumentar la temperatura en el punto de ebullición del agua, lo que permite que el vapor se sature. La ventaja de este método es que puede ser útil para controlar el tamaño del material, la morfología de las partículas, la fase cristalina y la química de la superficie [66, 1]. Una desventaja de este método es que la información sobre el crecimiento de los cristales no se puede observar directamente [65].

1.8.2.2 Método solvotermal

Este método es similar al método hidrotermal, con la excepción de que utiliza disolventes diferentes además del agua. Este método es más eficaz en la síntesis de nanomateriales con buena distribución, especialmente cuando se seleccionan disolventes orgánicos o productos químicos con altos puntos de ebullición. Además, proporciona un mejor control para producir mejores tamaños y formas de los materiales que el método hidrotermal [1].

1.8.2.3 Método de deposición química de vapor

El método de deposición química de vapor (CVD, *por sus siglas en inglés*) se utiliza para fabricar nanopelículas delgadas de alto rendimiento en el que el sustrato se trata básicamente con precursores volátiles que actúan sobre la superficie del sustrato para producir las películas deseables. Normalmente los subproductos volátiles se eliminan mediante un flujo de gas a través de la cámara de reacción. La calidad de los materiales depositados en la superficie depende en gran medida de varios factores como la temperatura, la velocidad de reacción y la cantidad de precursores [1, 67]. Las ventajas de este método son el vidrioado consistente de la nanopelícula y la obtención de nanoestructuras extremadamente duras, robustas, homogéneas y puras, mientras que sus limitaciones se deben al uso de altas temperaturas para las reacciones químicas, los altos costos de producción y la creación de subproductos gaseosos tóxicos [65, 68].

1.8.2.4 Método sol-gel

Este método permite la impregnación de nanomateriales que pueden usarse para introducir dopantes, siendo el *sol* un tipo de solución coloidal formada por partículas sólidas suspendidas en un líquido y el *gel* una macromolécula sólida que se disuelve en un líquido [65]. Se utiliza principalmente para sintetizar diversos materiales óxidos debido a que permite un mejor control en la formación de textura, obteniendo mejores propiedades morfológicas en los materiales sólidos. En el proceso de la técnica *sol-gel* se forma una suspensión coloidal a partir de las reacciones de hidrólisis y polimerización de los precursores que suelen ser sales metálicas inorgánicas o compuestos orgánicos metálicos [69]; después se seca para separar los componentes orgánicos del agua y finalmente se calcina para eliminar las moléculas de agua y residuos de la muestra. Es probable que cualquier factor que afecte a una o ambas reacciones afecte también las propiedades de la formación del gel como pueden ser el tipo de disolvente, contenido de agua, temperatura, contenido de ácido o base, concentración y tipo de precursor [1]. Las ventajas que exhibe este método son su rentabilidad, bajas temperaturas de procesamiento y la alta pureza de los productos, mientras que los factores limitantes son los largos tiempos de reacción y postratamientos de secado.

1.8.2.5 Método de coprecipitación

Este método implica la ocurrencia simultánea de nucleación, crecimiento y aglomeración. La solución se combina directamente o gota a gota con otra solución

que contiene agentes de precipitación disueltos, como hidróxido de sodio y amoníaco para mantener el pH esencial. Luego, los precipitados se envejecen para producir partículas más grandes, que luego se recolectan mediante filtración o centrifugación. Para eliminar contaminantes y obtener nanopartículas de alta pureza se requiere un lavado adicional con etanol, agua destilada u otros solventes. Para obtener nanopartículas con las estructuras y morfologías cristalinas deseadas se utiliza un tratamiento posterior como recocido, sinterización o calcinación. El control adecuado de los parámetros experimentales como el pH, las concentraciones de iones y reactivos y la temperatura es fundamental debido a su influencia en el proceso de precipitación. Las ventajas de este método son su baja temperatura y rapidez de preparación. Por otra parte, las impurezas en el producto también pueden precipitarse y el empleo de numerosos productos químicos que generan residuos peligrosos pueden ser factores limitantes para la aplicación de este método [65].

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología utilizada para la síntesis del soporte CuO y los nanocompositos CuO-ZnO. Posteriormente se describe la metodología realizada para las pruebas de fotocatalisis que consta de tres partes: a) prueba de fotólisis, b) pruebas de adsorción-desorción y c) pruebas de actividad fotocatalítica. Finalmente, se detallan las condiciones de adquisición para la caracterización morfológica, estructural y óptica de los materiales obtenidos.

2.1 Reactivos

Para la síntesis de CuO y el composito CuO/ZnO se emplearon los siguientes reactivos sin ninguna purificación adicional: Nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Meyer, 98%), acetato de cobre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrot, 99%), acetato de zinc $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Monterrey, 99%), polivinilpirrolidina $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_x$ (Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio NH_4OH (J. T. Baker, 28-30%) e hidróxido de sodio NaOH (Macron-Fine Chemicals, 100%). Las mezclas de agua y etanol se prepararon con agua desionizada.

2.2 Preparación de nanohojas de CuO

Para el proceso de síntesis del soporte CuO se siguió la metodología reportada por Wang et al. [35]. Se pesaron 0.604 g (0.25 mol) de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) o 0.5 g (0.25 mol) de acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (dependiendo del precursor de cobre a utilizar). Dentro de un reactor hidrotermal con reflujo (ver figura 6a) se mezcló el precursor de cobre en una solución de 60 mL de agua desionizada y etanol (en proporción 1:1) bajo agitación constante. Una vez que el precursor se disolvió en su totalidad se añadieron 0.6 mL de hidróxido de amonio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y la mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos.

Posteriormente, la mezcla se calentó hasta alcanzar la temperatura máxima de equilibrio de 75.5 °C en la cual se mantuvo durante 8 horas. Finalmente, los precipitados se separaron utilizando una cubeta de ultrasonidos como se ilustra en la figura 6b y por centrifugación con dos lavados con agua desionizada y un lavado con etanol a 10,000 rpm durante 10 minutos usando el equipo que se observa en la figura 6c y se secaron a 70 °C durante 1.5 horas como se ilustra en la figura 6d.

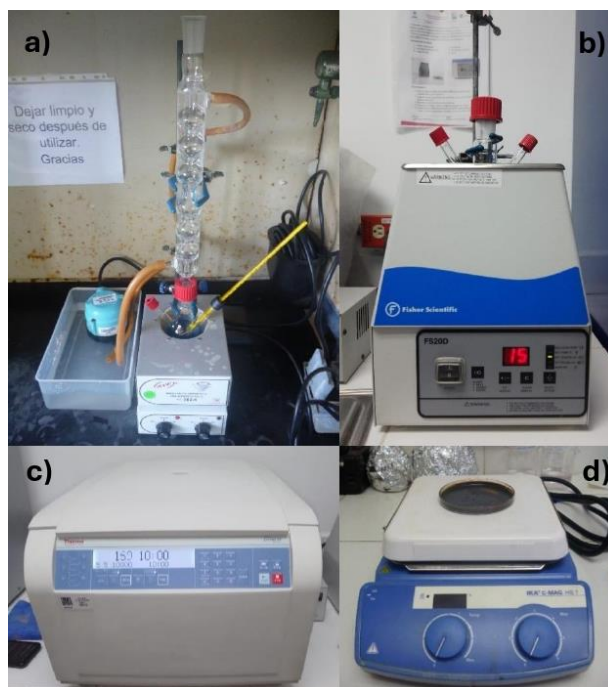


Figura 6. Imágenes que ilustran los pasos que se siguieron y equipos en los que se realizó la síntesis de CuO: a) sistema de reflujo utilizado en la reacción para la formación de CuO, b) la muestra sintetizada fue redispersada utilizando una cubeta de ultrasonido Fisher Scientific, c) la muestra se lavó y separó del sobrenadante por centrifugación empleando una centrifuga Thermo Scientific y d) finalmente la muestra se secó en una parrilla eléctrica.

2.3 Síntesis de nanocompositos CuO-ZnO

El proceso de esta síntesis se basó en la metodología reportada por Cheng et al. [29] y se prepararon 7 muestras con diferentes condiciones de síntesis cada una. Se preparó una solución 1M de hidróxido de sodio (NaOH) y soluciones de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a diferentes molaridades como se indican en la tabla 3. Se pesaron 0.5 g (500 mg) de PVP ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_x$) y 24.5 mL de agua desionizada y se transfirieron a un vaso de precipitados de 50 mL en donde se agitaron hasta su completa disolución. Luego, se agregó gota a gota la cantidad requerida para cada experimento de la solución acuosa de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en solución acuosa) como lo indica la tabla 3 con agitación constante.

Se midió el pH inicial de la mezcla mediante una calibración de dos puntos y se adicionó la solución de hidróxido de sodio (NaOH) gota a gota hasta obtener el pH deseado. Una vez obtenido el pH, la mezcla se transfirió a un envase de teflón y se agregaron 100 mg de cristales de CuO (previamente preparados) manteniendo la mezcla en agitación durante 50 minutos. La mezcla se llevó a un reactor de acero inoxidable de 50 mL (fig. 7) y se calentó en una mufla de laboratorio a 180 °C durante 2, 5.5 o 17 horas según lo indica la tabla 3. Finalmente, los precipitados se separaron mediante una cubeta de ultrasonidos y centrifugación con un lavado con agua desionizada y un lavado con etanol a 7,000 rpm durante 5 minutos y se

secaron a 70 °C durante 1.5 horas. En la figura 8 se aprecia el esquema seguido para la preparación de los nanocompositos.

Tabla 3. Condiciones de síntesis para los nanocompositos CuO-ZnO.

Experimento	Tiempo de tratamiento térmico	Concentración de Acetato de Zinc ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$)	Cantidad de solución de Acetato de Zinc ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ en solución acuosa)	Concentración de hidróxido de sodio (NaOH)	pH
M1	17 h	0.56 M	0.17 mL	1 M	8
M2	2h	0.56 M	0.17 mL	1 M	9.5
M3	5.5 h	0.56 M	0.17 mL	1 M	12.8
M4	17 h	0.56 M	0.17 mL	1 M	12
M5	17 h	1.7 M	0.17 mL	1 M	12
M6	17 h	1.7 M	1 mL	1 M	8
M7	17 h	1.7 M	5 mL	1 M	6



Figura 7. Reactor de acero inoxidable.

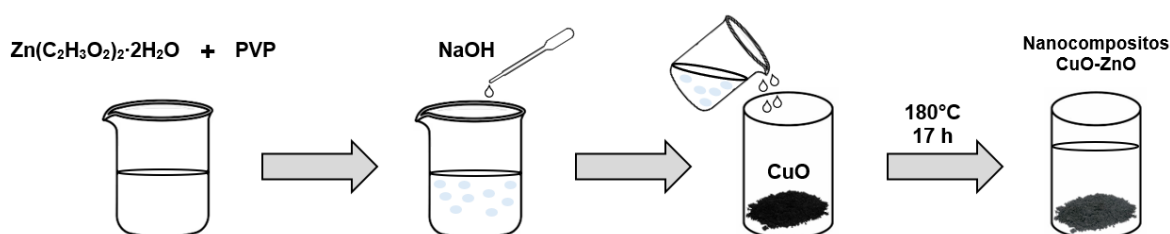


Figura 8. Esquema de formación de los nanocompositos CuO-ZnO.

2.4 Pruebas de fotocatalisis

Los materiales semiconductores CuO y CuO-ZnO se aplicaron como fotocatalizadores en la degradación del colorante naranja ácido 7 (AO7). Las

pruebas fotocatalíticas constan de fotólisis y fotodegradación bajo dos diferentes fuentes de irradiación: 300-800 nm para luz visible y 254 nm para luz ultravioleta.

2.4.1 Prueba de fotólisis

Se preparó una solución acuosa de 100 mL a 20 ppm de AO7. La disolución se transfirió a una estación de fotocatalisis (fig. 9) y se mantuvo en agitación y con flujo de aire constante bajo irradiación visible (300-800 nm). Se tomaron alícuotas de 4.5 mL cada 15 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos durante las próximas 2 horas.

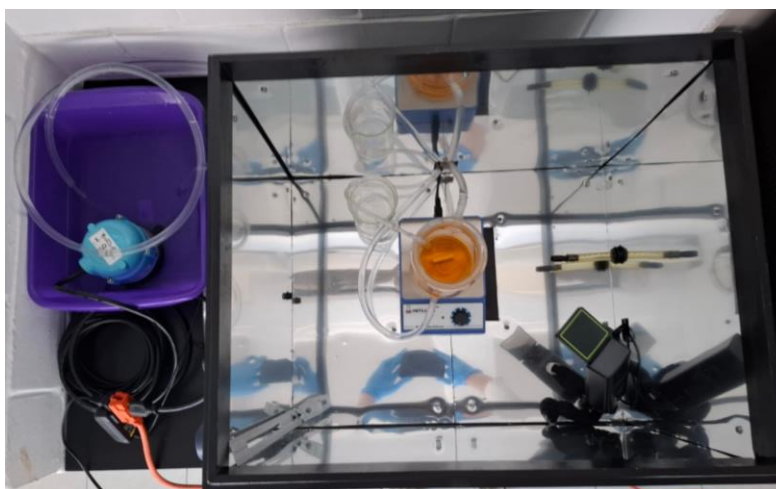


Figura 9. Estación de fotocatalisis vista superior.

2.4.2 Pruebas de adsorción-desorción

Para permitir la transferencia de electrones y huecos en los fotocatalizadores e iniciar las reacciones de oxidación primero es necesario adsorber las especies reactivas relevantes del medio en la superficie del fotocatalizador. La prueba de adsorción-desorción se realiza con la finalidad de estimar el tiempo que tarda el colorante en lograr el equilibrio con el fotocatalizador, es decir, cuando un colorante se adsorbe en la superficie de un fotocatalizador parte de este también se desorbe. Este proceso durará un tiempo hasta que cierto número de moléculas queden adsorbidas en la superficie del fotocatalizador y no haya una transferencia de masa significativa entre ambas especies, el cual se consigue conocer ajustando los datos experimentales a un modelo de pseudo-segundo orden el cual ha mostrado mejores ajustes en los datos cinéticos con un alto grado de correlación en comparación con otros modelos [70].

Para este experimento se tomaron 100 mL de una solución 20 ppm de AO7 y se transfirieron a una estación de fotocatalisis en dónde se añadieron 100 mg del fotocatalizador a evaluar (fig. 10). La mezcla se mantuvo bajo agitación y flujo de

aire constante en oscuro, y se tomaron alícuotas cada 15 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos durante la próxima hora.

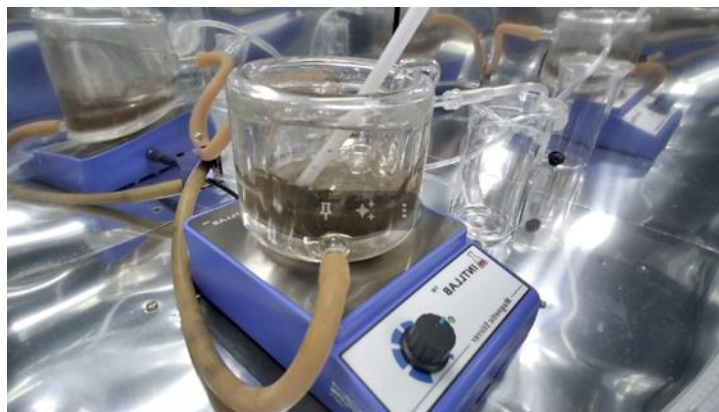


Figura 10. Estación de fotocátalisis con el fotocatalizador añadido.

2.4.3 Pruebas de actividad fotocatalítica

A partir de la prueba de adsorción-desorción se determinó el tiempo en que la muestra permanecería en agitación en oscuro. Posteriormente, se encendió la lámpara con la longitud de onda correspondiente: 300-800 nm para luz visible y 254 nm para luz ultravioleta, la cual se necesita para poder excitar al semiconductor ZnO. La mezcla siguió bajo agitación y flujo de aire constante a lo largo de la prueba fotocatalítica y se tomaron alícuotas de 4.5 mL cada 15 minutos durante la primera hora y cada 30 minutos durante las próximas 2.5 horas. El flujo de aire es requerido para asegurar que los electrones fotoexcitados formen iones superóxidos en la banda de conducción de los semiconductores.

2.5 Caracterización del CuO y los nanocompostios CuO/ZnO

Las técnicas de caracterización de materiales se utilizan para conocer las características estructurales, morfológicas y ópticas de los materiales, lo que nos permite entender su composición química y alcances en aplicaciones reales. Si bien estas técnicas se pueden clasificar en microscopía, espectroscopía, pruebas mecánicas y análisis térmico, dentro del área de la fotocátalisis son relevantes aquellas técnicas que nos proporcionen información acerca de la estructura molecular, valor de brecha prohibida y pureza del fotocatalizador sintetizado a fin de confirmar la presencia del compuesto deseado, la morfología en que este se encuentra y el tipo de irradiación que necesita para activarse.

2.5.1 Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización nos permite conocer la estructura molecular y atómica de materiales cristalinos, policristalinos y amorfos, y el tamaño del cristalito mediante la dispersión elástica de rayos X sobre una muestra. Las muestras fueron caracterizadas por DRX mediante un Difractómetro Panalytical–Empyrean en un intervalo de 20 a 90° con una fuente Cu de 0.54Å.

2.5.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

A partir de un microscopio SEM de alta resolución es posible obtener la topografía de la superficie y la composición química de las muestras con una visión amplia. Las imágenes típicas SEM se obtuvieron en un microscopio JSM-7800F JEOL con magnificaciones de x2,000, x10,000, x25,000 y x50,000.

2.5.3 Caracterización por Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

A partir de los espectros obtenidos en reflectancia difusa y la teoría de Kubelka-Munk es posible obtener de forma más exacta el valor de la energía de banda prohibida (E_g) para muestras en forma de polvo y materiales no soportados, de modo que no requiere que se disperse una muestra en polvo en cualquier medio líquido, evitando su contaminación. Las muestras fueron caracterizadas utilizando un Espectrómetro UV-Vis-NIR Agilent Cary 5000 que cuenta con una resolución espectral de 0.05 a 0.2 cm^{-1} .

2.5.4 Caracterización por Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite la identificación de la estructura molecular de una sustancia mediante la información de sus huellas moleculares específicas dadas por los espectros Raman a partir del cambio de polarizabilidad en las moléculas. Las muestras fueron caracterizadas utilizando un Microscopio micro-Raman Horiba LabRam HR que cuenta con un láser de He-Ne (632.8 nm, 16 mW), resoluciones espaciales de 20, 5 y 2 μm y espectrales de ± 0.2 a $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, un detector CCD enfriado termoeléctricamente, un microscopio óptico (10, 50 y 100X) y una videocámara para enfocar.

2.5.5 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización de un material por FTIR permite identificar grupos funcionales sobre la superficie de un material a fin de evaluar su calidad y la proporción de los

materiales individuales en una mezcla. Las muestras fueron caracterizadas mediante un espectrómetro FTIR que cubre la región espectral de 4000-400 cm^{-1} (NIR) con resolución de 4 cm^{-1} y cuenta con los accesorios de transmisión, reflectancia especular (ángulo variable 5-80°) y difusa (normal y en función de la temperatura), ATR y fotoacústica.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La figura 11 muestra los patrones XRD del soporte CuO y los nanocompositos CuO-ZnO con tres diferentes condiciones de síntesis para identificar sus fases cristalinas. Para el soporte CuO se observan picos de difracción en 2θ a 38.11° , 41.69° , 45.39° , 57.50° , 63.08° , 66.87° , 68.81° , 72.97° , 78.90° , 81.12° , 86.60° y 89.75° , los cuales se pueden asignar a los planos monoclinicos (110), (002), (200), (-202), (020), (202), (-113), (022), (113), (-312) y (-222), típicos del óxido de cobre (JCPDS 80-0076); estos picos son intensos y estrechos por lo que se puede sugerir una buena cristalinidad de la muestra; además, no se observan picos que puedan ser asignados a una fase secundaria o a un compuesto no deseado. Para el composito formado por CuO-ZnO además de los picos asignados al CuO, se observan picos de difracción en 2θ a 37.18° , 40.31° , 42.50° , 55.90° , 74.62° , 82.42° y 92.64° , atribuidos a los planos de reflexión en (100), (002), (101), (102), (110), (103), (004) y (202) del óxido de zinc (JCPDS 89-1397), demostrando una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita. Por otra parte, se observa que el óxido de zinc exhibe una orientación cristalográfica predominante a lo largo del plano (101).

A partir de los patrones obtenidos para los compositos y debido a la presencia de los picos de difracción de ambos semiconductores se sugiere la formación de la heterounión CuO/ZnO. Se aprecia una disminución en la intensidad de los picos de difracción en los planos (002), (200), (-202) y (-222) atribuidos a la fase monoclinica del CuO conforme incrementa la cantidad del precursor de zinc añadida. Con ello, la presencia del ZnO se ve favorecida en cada muestra ya que los picos correspondientes a su estructura cristalina, principalmente los correspondientes a los planos (100), (002), (101), (110) y (103), se muestran más intensos en las muestras con mayor cantidad de acetato de zinc.

P. Nepal et al. [42] y K. Bano et al. [38] sintetizaron nanocompositos de CuO-ZnO con diferentes relaciones molares de precursores de CuO y ZnO; los patrones de difracción obtenidos por dichos autores son similares al presente trabajo. Conforme incrementaron la relación molar del óxido de zinc, los picos de difracción atribuidos a la fase hexagonal tipo Wurtzita se muestran intensos y bien definidos, principalmente en los planos (100), (002), (101), (110) y (103). Además, conforme incrementa el porcentaje del precursor de zinc añadido menor es la altura de los picos correspondientes a los planos monoclinicos del CuO ya que disminuye su porcentaje molar en la fase de síntesis.

Para el cálculo del tamaño del cristalito, se utilizó la ecuación de Debye Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde:

D = es el tamaño del cristalito en nm

K = es el factor de forma igual a 0.94

λ = es la longitud de onda de la fuente de rayos X igual a 1.5406 Å

β = es el ancho completo a la mitad del pico máximo (FWHM) en el valor de θ en radianes

θ = es el ángulo de difracción de Bragg en radianes

A partir de la ec. (1) y calculando el FWHM con el promedio de los picos máximos, es decir, en 41.6° y 45.4° para el CuO y en 37.2°, 40.3° y 42.5° para el ZnO en el eje 2 θ , el tamaño del cristalito para el CuO puro es de 15.89 nm. En los nanocompositos, el tamaño calculado de los cristales de CuO es de 23.45 nm, 18.83 nm y 20.09 nm para las muestras M1, M6 y M7, respectivamente, lo que indica que el tratamiento térmico derivado de la impregnación también promueve el aumento del tamaño de cristalito en el CuO. Por su parte, para los cristales de ZnO el tamaño del cristal calculado es de 36.30 nm, 33.85 nm y 34.86 nm para las muestras M1, M6 y M7, respectivamente, los cuales se encuentran próximos y son superiores a los obtenidos con los cristales de CuO.

J. Wang et al. [71] sintetizaron partículas de CuO por método hidrotermal a tres diferentes temperaturas y observaron que el tamaño del cristalito aumentaba conforme incrementaba la temperatura, asociándolo a un crecimiento cristalino inducido térmicamente; sin embargo, al combinarlo con ZnAl el tamaño de este fue inferior al de la muestra de CuO puro, lo que indicaba una posible sinergia entre los diferentes compuestos involucrados. Por su parte, J. Josun et al. [72] sintetizaron nanopartículas de ZnO variando la concentración de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) añadida y la temperatura de síntesis, y observaron que existe un aumento considerable en el tamaño del cristalito al aumentar la concentración de la solución alcalina, y obtuvieron variaciones irregulares al aumentar la temperatura de síntesis ya que al incrementarle 30 °C el tamaño del cristalito disminuía, pero al incrementarle 60 °C el tamaño aumentaba. Con ello, se llega a la conclusión de que el grado de sobresaturación representa una fuerza impulsora para la cristalización, nucleación y tasa de crecimiento en la solución de síntesis, siendo responsable de obtener un tamaño de cristal variado para diferentes grados de saturación.

Estos efectos de aglomeración y sobresaturación explican que el cambio del tamaño del cristal es un efecto usual provocado por la interacción entre diferentes partículas presentes en la fase de síntesis. Además, el uso de la ecuación de Debye Scherrer también puede presentar cierto grado de incertidumbre ya que no toma en cuenta todas las contribuciones en el ensanchamiento de los picos XRD, siendo otra variable por considerar en la obtención de tamaños variados del cristalito [73].

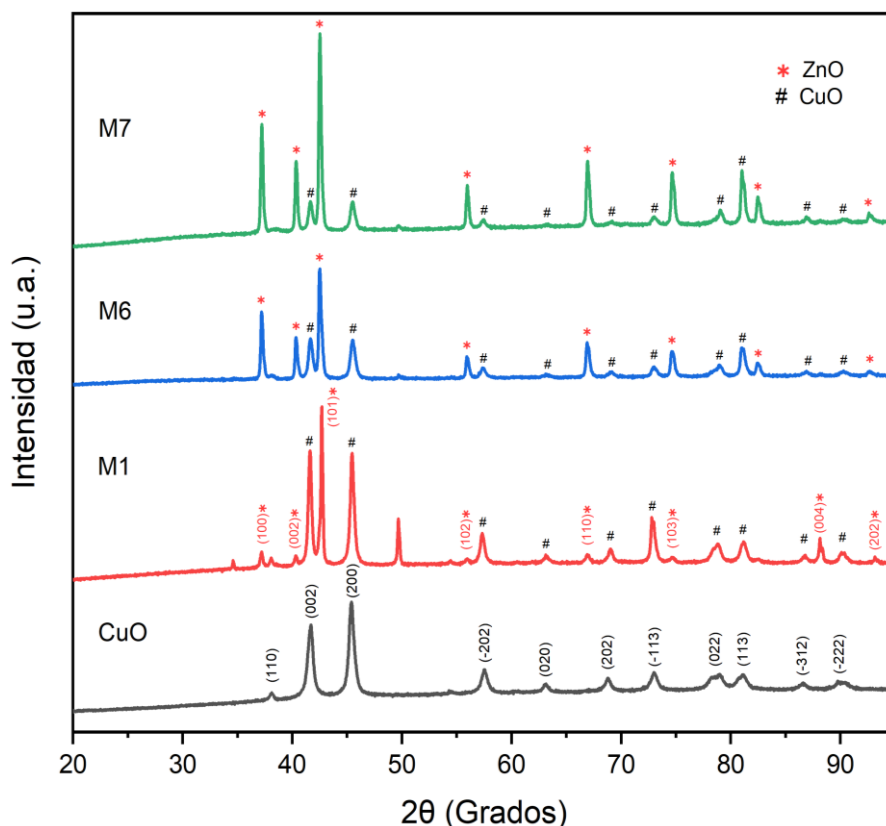


Figura 11. Patrones XRD de las nanohojas de CuO y los nanocompuestos CuO-ZnO a diferentes condiciones de síntesis.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El tamaño y la morfología del soporte sintetizado con dos precursores diferentes de cobre se obtuvo mediante microscopía electrónica de barrido. Los resultados se muestran en la figura 12. A partir de los resultados se observa la misma morfología de hojas, sin embargo, el tamaño es diferente. Mediante los histogramas de distribución de tamaño (figura 13) se calculó el largo, ancho y grosor de las nanohojas. Para la muestra sintetizada utilizando nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) el largo promedio es de $0.319 \mu\text{m}$, el ancho promedio es de $0.161 \mu\text{m}$ y el grosor promedio es de $0.054 \mu\text{m}$; por otro lado, la muestra sintetizada mediante acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) tiene un largo promedio de $0.308 \mu\text{m}$, un ancho promedio de $0.138 \mu\text{m}$ y un grosor promedio de $0.060 \mu\text{m}$.

Se aprecia una mejor distribución de morfología y tamaño para las nanohojas obtenidas con acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en comparación con las obtenidas con nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), lo cual se comprueba al tener menores valores de la desviación estándar (ver figura 13), basados principalmente en el largo y el ancho. Esto justifica la elección de usar acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como precursor sobre el nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

para la síntesis del soporte de óxido de cobre que se utilizara para la impregnación con el óxido de zinc.

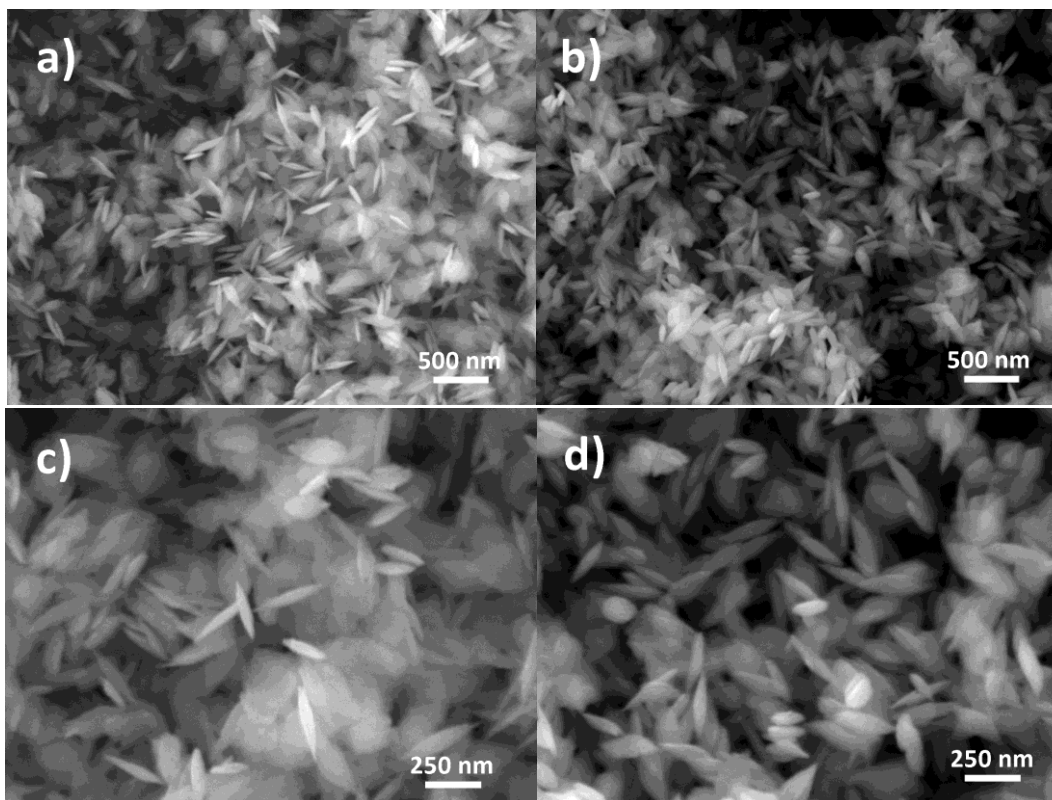
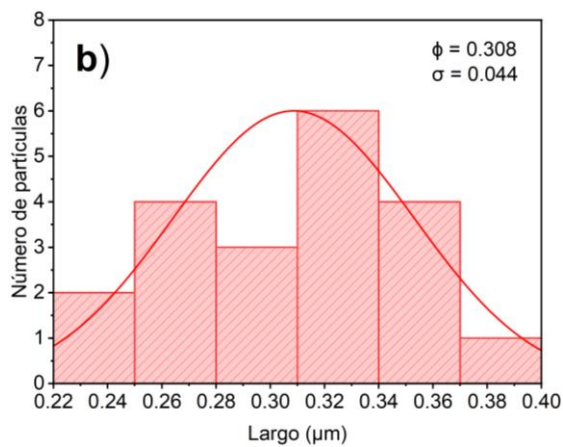
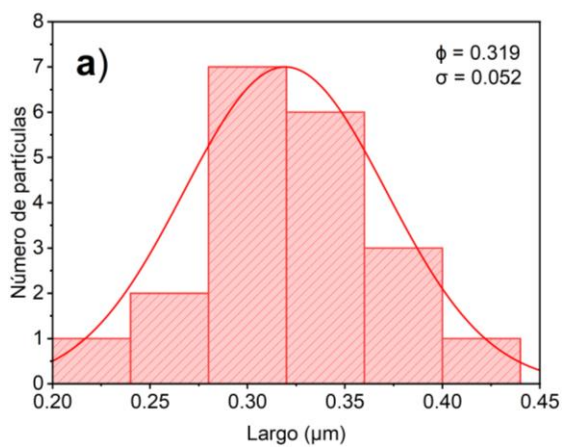


Figura 12. Imágenes SEM del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: (a, c) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y (b, d) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).



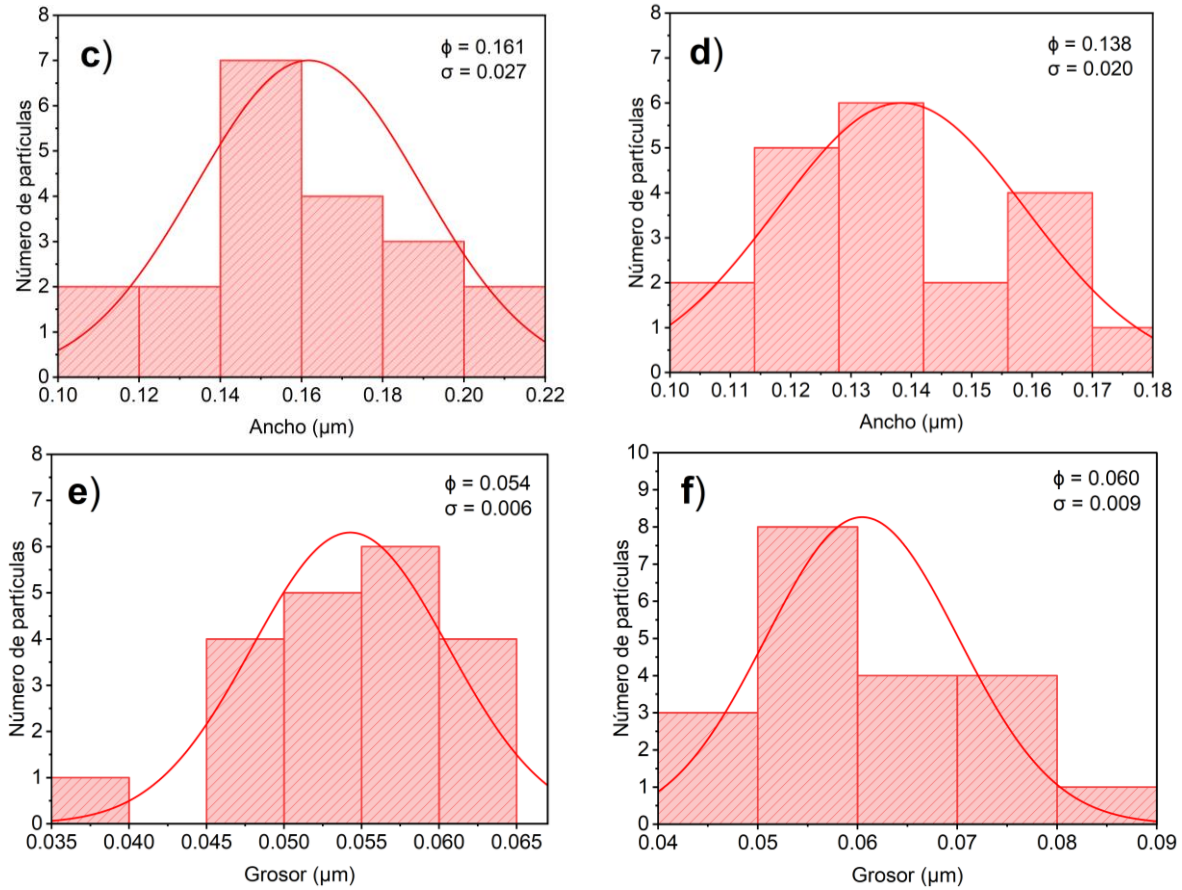


Figura 13. Histogramas de distribución de tamaño del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: (a, c, e) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y (b, d, f) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La figura 14 ilustra la formación del óxido de cobre. Al añadir de hidróxido de amonio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la mezcla se torna de color morado y conforme aumenta la temperatura cambia a un tono azul cada vez más oscuro, lo que indica la presencia de los precipitados de hidróxido cúprico ($\text{Cu}(\text{OH})_2$). Finalmente, al alcanzar la máxima temperatura de la mezcla esta se torna color café oscuro el cual es el indicativo de la formación del óxido de cobre.

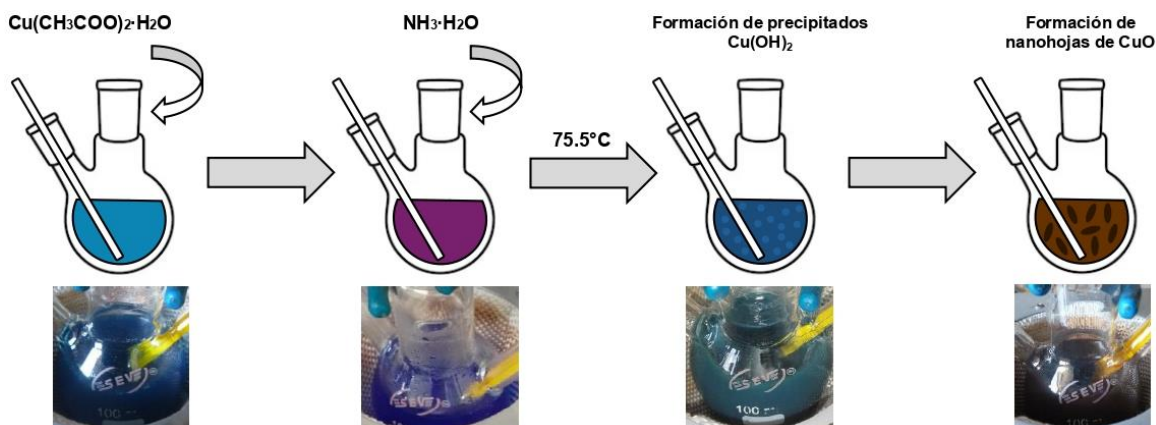
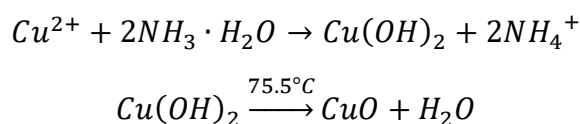


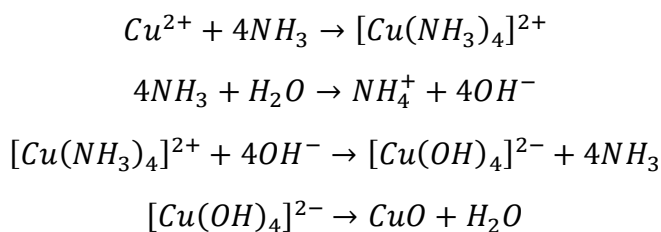
Figura 14. Esquema de formación de nanohojas de óxido de cobre.

De acuerdo con Wang et al. [35], la reacción que describe la formación del CuO se da de la siguiente manera:



El ion cobre (II) reacciona con cantidades estequiométricas de amoníaco acuoso (NH_4OH) para precipitar a hidróxido de cobre ($Cu(OH)_2$) de color azul claro, donde el amoníaco actúa como base y ligando para formar el ion complejo de amonio ($2NH_4^+$), siendo fuente de iones OH^- . El precursor en la solución azul antes del tratamiento térmico es hidróxido cúprico ($Cu(OH)_2$), el cual es metaestable y se transforma fácilmente en óxido de cobre (CuO) más estable, ya sea en estado sólido por deshidratación térmica o en soluciones básicas acuosas a temperatura ambiente.

De forma más detallada, M. Khan et al. [74] propone las siguientes reacciones:



A partir de las reacciones, se discute que el complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ se agrega para formar estructuras esféricas de semillas y durante la transformación al complejo $[Cu(OH)_4]^{2-}$, derivado de la alta temperatura, cada semilla crece en diferentes direcciones para formar estructuras laminares complejas [75]. Este esquema se ilustra en la figura 15.

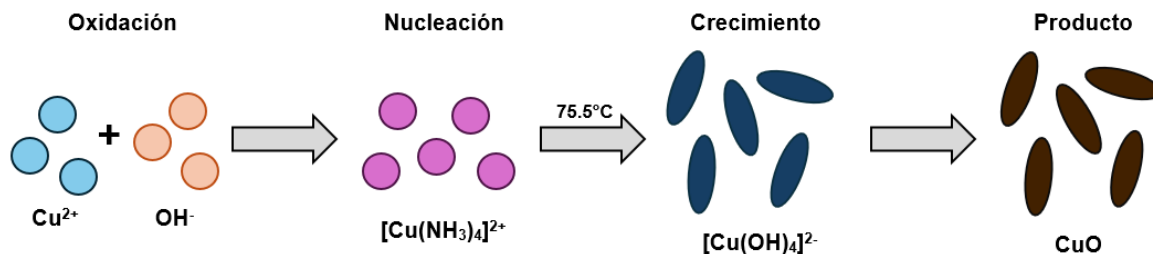
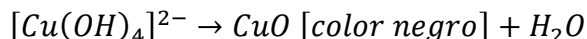
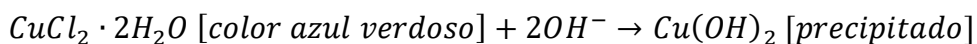


Figura 15. Esquema de nucleación y crecimiento del CuO.

Por su parte M. Nazim et al. [33] proponen el siguiente mecanismo de formación de óxido de cobre usando hidróxido de sodio (NaOH) para la formación de iones OH^- :



Aquí se observa que se incrementa la producción de iones OH^- para favorecer la formación del precipitado hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), el cual tiene como intermediario el ion cuprato $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ para transformarse rápidamente en óxido de cobre (CuO). Por lo tanto, la adición directa de iones OH^- favorece la rápida producción de estructuras de óxido de cobre, aunque también pueden generarse de manera indirecta a través de un agente álcali como el amoníaco, tal y como se reporta en la metodología seguida en este trabajo ya que permite la obtención de morfologías variadas y bien definidas.

Wang et al. [35] a su vez discutieron que la cantidad añadida de hidróxido de amonio (NH_4OH) influye en la morfología del óxido de cobre (CuO) obtenido; para una cantidad de 0.5 mL se obtenían formas ovaladas tipo balón de rugby, y para cantidades de 0.6 mL se obtenían hojas o láminas dispersas, mientras que para una adición de 1.5 mL las nanohojas o nanoláminas se acumulaban formando una flor de diente de león. Para cantidades superiores a 1.5 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) la morfología conservaba la forma de flores de diente de león; así, en concordancia con T. Lei et al. [75] se verifica que la adición de hidróxido de amonio (NH_4OH) favorece el crecimiento de las semillas hacia estructuras laminares complejas.

La figura 16 ilustra la morfología de los nanocompositos CuO-ZnO. En la muestra M1 (fig. 16a, b) el ZnO forma una especie de granos con tamaños y formas muy dispersas, teniendo un largo promedio de $0.625 \mu\text{m}$ (fig. 17a), muy superiores al largo de las nanohojas de CuO las cuales se encuentran dispersas sin una unión en particular. Por su parte, en la muestra M6 (fig. 16c, d) el ZnO adquiere una morfología muy definida en forma de pesas (típicamente conocidas como dumbbell), con un largo promedio de $3.089 \mu\text{m}$ (fig. 17b); en esta muestra se aprecia una buena

distribución de las nanohojas de CuO rodeando la superficie de las nanopartículas del ZnO. Finalmente, en la muestra M7 (fig. 16e, f) el ZnO adquiere una morfología de barras acortadas, aunque con tamaños y formas muy dispersas, con un largo promedio de $3.767 \mu\text{m}$ (fig. 17c) y cuenta con una menor distribución de nanohojas de CuO sobre la superficie de las nanopartículas de ZnO (indicado en la figura 16f) en comparación con la muestra M6, con unas zonas más aglomeradas de CuO que otras. A partir de ello, la muestra M6 resulta ser la mejor opción para realizar pruebas fotocatalíticas debido a la mejor definición estructural del óxido de zinc, y por presentar la mejor distribución de las nanohojas del óxido de cobre sobre la superficie del óxido de zinc requerida para una óptima migración de electrones y huecos entre ambos semiconductores.

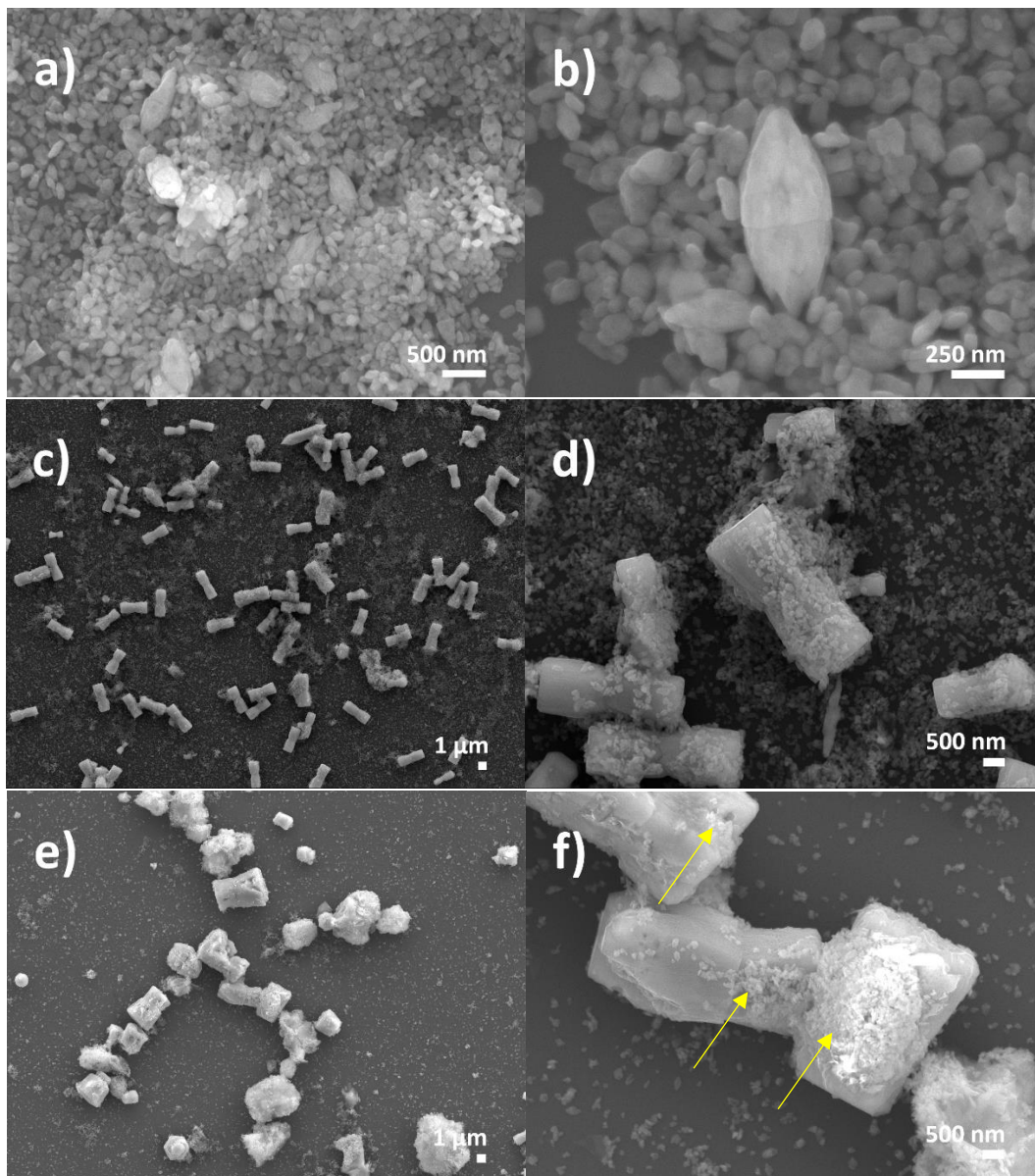


Figura 16. Imágenes SEM del nanocomposito CuO-ZnO para las muestras: (a, b) M1, (c, d) M6 y (e, f) M7.

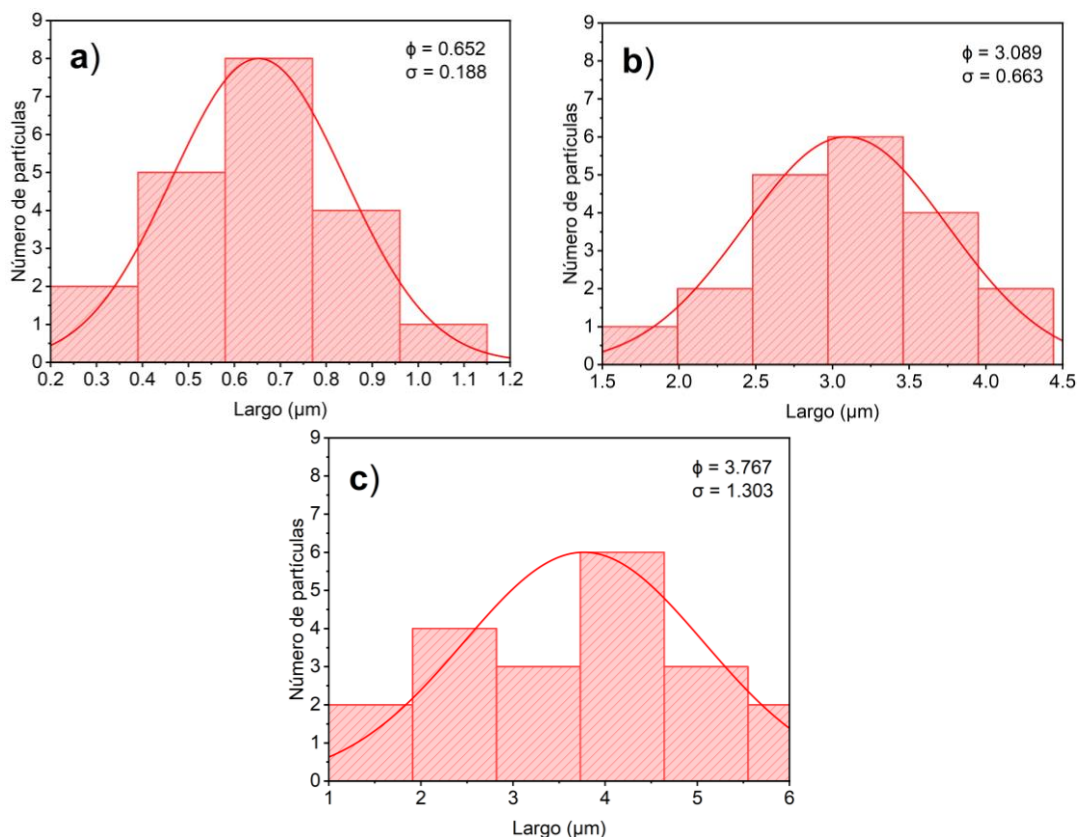
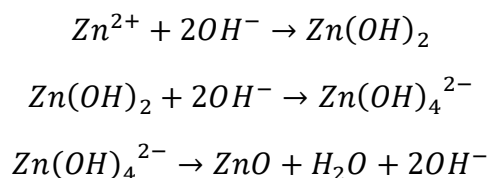


Figura 17. Histograma de distribución de tamaño del nanocomposito CuO-ZnO para las muestras a) M1, b) M6 y c) M7.

A partir de la adición de la solución de hidróxido de sodio (NaOH) comienza a observarse un sobrenadante de color blanco, que es indicativo de la formación de unidades de hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$). Después del tratamiento térmico se puede observar que los precipitados tienden a una tonalidad café más clara conforme va aumentando la cantidad de la solución de acetato de zinc añadida, lo que evidencia la presencia del óxido de zinc sobre el óxido de cobre.

Bharathi et al. [39] describen la formación de nanopartículas de óxido de zinc mediante el siguiente mecanismo de reacción:



Aquí, los iones Zn^{2+} reaccionan con los iones OH^- para producir núcleos de ZnO, los cuales se forman mediante el crecimiento de cristales a lo largo de la dirección (0 0 1), dirigiendo la formación de nanopartículas similares a un huso. El zinc al ser un elemento anfótero puede precipitar a hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) sin ligandos coordinantes en pH cercanos a la neutralidad; a pH más altos, se puede formar ZnO a partir de hidrólisis y condensación, o bien como resultado del recocido a alta

temperatura [76], teniendo como intermediario al anión tetrahidroxozincato ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) que es metaestable.

Por su parte Ramu et al. [77], quienes obtuvieron una morfología similar a la obtenida en este trabajo, explican que la mesoestructura resultante de ZnO tipo mancuerna se deben a la orientación de agregados de nanocristales de ZnO, conduciendo a la organización espontánea de los nanocristales más pequeños en la orientación cristalográfica común. Cuando se sintetizan nanopartículas de ZnO comúnmente se tienen morfologías en forma de microbarras hexagonales orientadas aleatoriamente con caras polares y no polares; sin embargo, estas no son estables en termodinámica debido a su mayor energía superficial por lo que, para disminuir la energía total del sistema, las nanobarras tienen una tendencia a la agregación orientada preferencial para formar estructuras con forma de pesas [78].

En esta reacción el hidróxido de sodio (NaOH) como agente alcalino proporciona suficientes iones OH^- los cuales favorecen en la producción de unidades de crecimiento de hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$). Así mismo, la adición de PVP ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_x$) se debe a tres funciones principales: (a) modifica del crecimiento (al dirigir el crecimiento hacia formas anisotrópicas, es decir, hacia diferentes direcciones en el espacio) mediante la adsorción preferencial a ciertas facetas cristalinas, (b) es un buen dispersante de nanopartículas, y (c) es un buen estabilizador de superficie (al evitar que las nanopartículas se agreguen mediante fuerzas repulsivas creadas por sus cadenas de carbono hidrofóbicas) [79].

3.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

La figura 18 muestra los espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés) para obtener el valor de brecha prohibida (E_g) de las muestras de óxido de cobre sintetizadas utilizando la expresión $[F(R_\infty) hv]^2$ (2), donde $F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$ (3) el cual se ubica en la intersección del ajuste lineal con el eje de energía ($h\nu$). El valor de E_g es de 2.8 eV para la muestra con nitrato de cobre como precursor (fig. 18a) y 2.7 eV para la muestra con acetato de cobre como precursor (fig. 18b), los cuales son próximos al valor de 2.2 eV que se reporta comúnmente en la obtención de compuestos de óxido de cobre, haciéndolos activos bajo la irradiación visible.

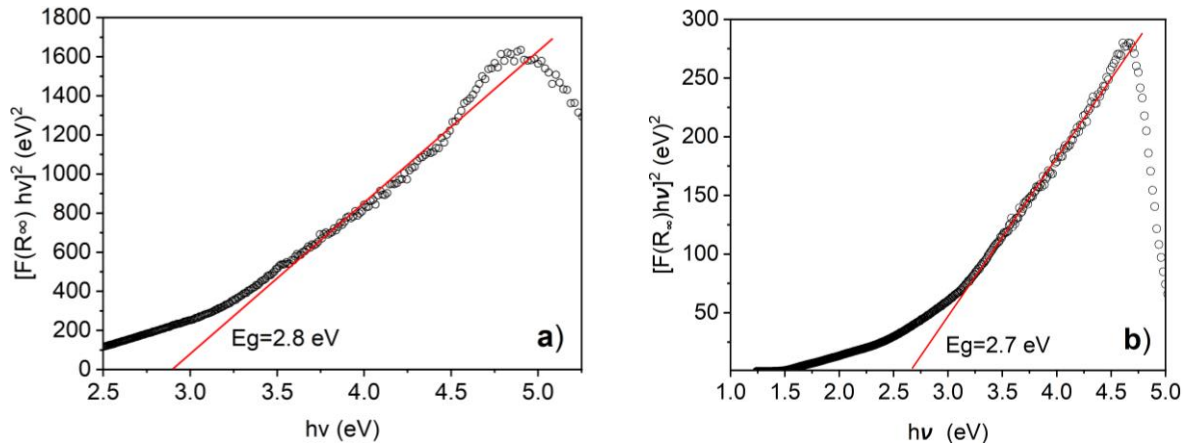
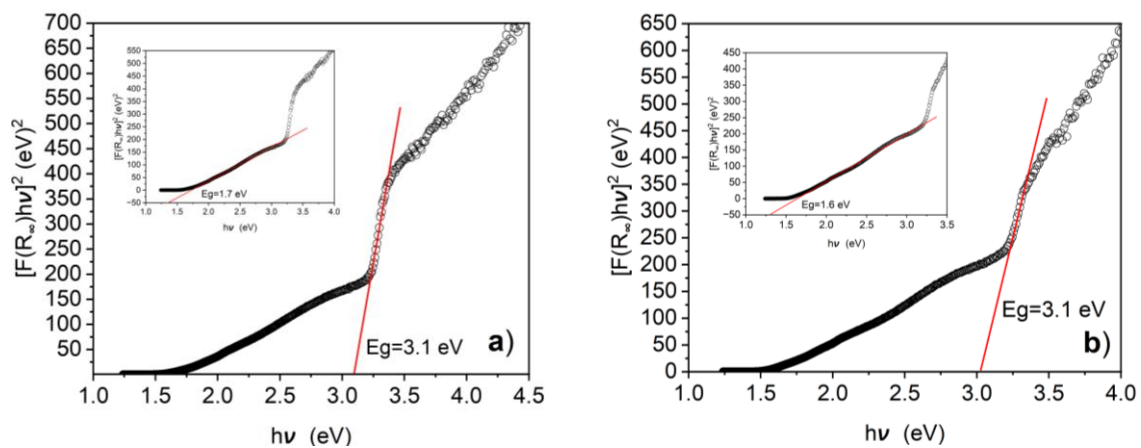


Figura 18. Espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) para el soporte CuO obtenido mediante dos precursores diferentes: a) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y d) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

La figura 19 muestra los espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) para los nanocompositos CuO-ZnO para el cálculo del valor de brecha prohibida. Shankar Shinde et al. [52] han reportado una E_g de 1.7 eV y 3.63 eV para la obtención de nanogranos de CuO-ZnO mediante un método de co-precipitación a 80°C y un secado de 3 horas a 450°C ; por su parte, Allawi et al. [80] reportaron un ancho de brecha prohibida de 3.21 eV para la parte del ZnO en la obtención de nanobarras de CuO-ZnO con un tratamiento térmico de 30 minutos a 90°C y un secado de 1 hora a 400°C ; Ramakrishnegowda et al. [81] obtuvieron nanobarras hexagonales de CuO-ZnO mediante un método hidrotermal de microondas por 50 minutos, con una energía de brecha prohibida de 2.4 eV. Con los valores reportados para una E_g , es evidente que este dependerá del método de síntesis, los tiempos de tratamiento térmico y la morfología obtenida en los nanocompositos.



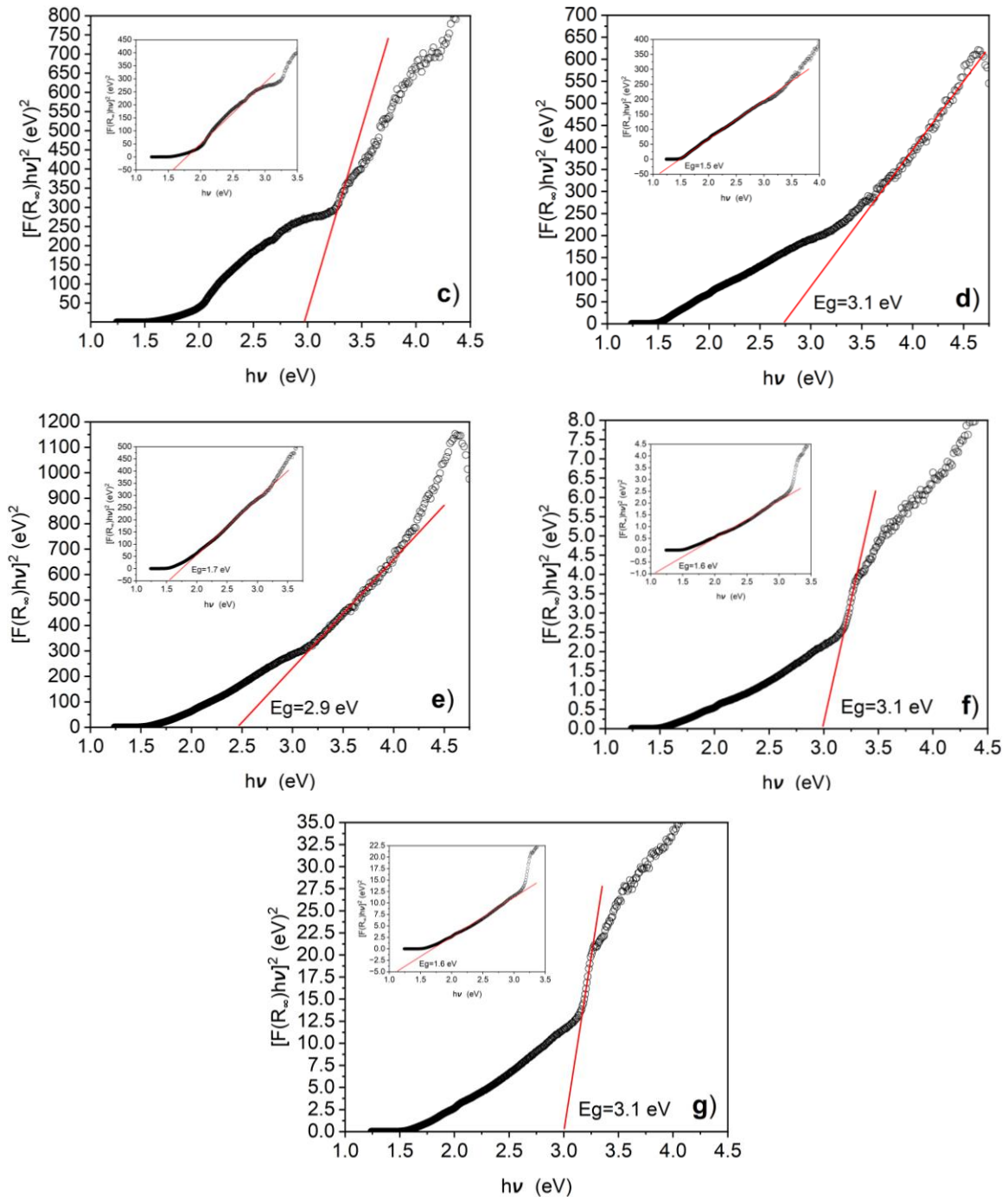


Figura 19. Espectros transformados de Kubelka-Munk obtenidos en la Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) para los nanocompositos CuO-ZnO: a) M1, b) M2, c) M3, d) M4, e) M5, f) M6 y g) M7.

La tabla 4 resume los valores de brecha prohibida obtenidos para los soportes y nanocompositos sintetizados. Para el óxido de cobre puro se tiene un valor de 2.7-2.8 eV, lo que sugiere que el cambio de precursor no necesariamente modifica las propiedades ópticas del material obtenido; no obstante, no sucede así al unirlo con otro semiconductor ya que esto reduce el valor de brecha prohibida en un 37%. Este comportamiento es muy común ya que mientras el CuO tiene el potencial de

desplazar hacia el rojo la absorción de luz en la región visible, el ZnO tiene el potencial para desplazarla hacia el violeta [26].

Para lo nanocompositos, se puede observar que el valor de brecha prohibida se mantiene cercano a 1.6 eV para el CuO y a 3.1 eV para el ZnO; no obstante, los espectros transformados de Kubelka-Munk correspondientes a la muestra M3 con un tratamiento térmico de 5.5 horas y un alto pH básico de 12.8 no permitieron la obtención de un valor puntual de la E_g , lo que sugiere que estas dos principales variables de síntesis (tiempo de tratamiento térmico y pH) no son favorables en la obtención de un compuesto estable en términos de propiedades ópticas. Para el resto de las muestras se observa que las cuatro variables modificadas en la síntesis de los nanomateriales no afectan esta propiedad electrónica, tal y como se ha reportado en otros trabajos [40-52] en donde se registran variaciones mínimas de ± 0.3 unidades en el valor medio de brecha prohibida entre diferentes nanocompositos CuO-ZnO sintetizados.

Tabla 4. Valores de la brecha prohibida de los diferentes nanocompositos de CuO-ZnO sintetizados.

Composito	Brecha prohibida	
	E_g (eV) (CuO)	E_g (eV) (ZnO)
CuO (Nitrato)	2.8	-
CuO (Acetato)	2.7	-
M1	1.7	3.1
M2	1.6	3.1
M3	-	-
M4	1.5	3.1
M5	1.7	2.9
M6	1.6	3.1
M7	1.6	3.1

Recordemos que el valor de brecha prohibida representa la cantidad de energía necesaria para mover un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción y producir una corriente eléctrica. Así, el valor de brecha prohibida del material debe ser compatible con el espectro solar disponible. Si este valor es muy grande, los fotones que no posean la energía suficiente pasarán a través del material sin generar los pares de electrón-hueco necesarios para inducir las reacciones de oxidación. Por otro lado, si este valor es muy pequeño, el exceso de energía de los fotones solo se disipará en forma de calor. Con los resultados obtenidos en este apartado se puede saber que el CuO sintetizado presenta actividad fotocatalítica en la región de luz visible (400-780nm), mientras que para los nanocompositos se requiere de radiación ultravioleta para poder excitar al semiconductor y ser evaluado como posible fotocatalizador ya que la brecha

prohibida propia del ZnO se localiza en una longitud de onda de 399 nm dentro de la región UV-A.

3.4 Espectroscopía Raman

De entre los doce modos óptico-fonónicos del CuO, tres son activos en Raman (A_g+2B_g) y los nueve restantes son activos en IR ($4A_u+5B_u$). En los modos Raman (A_g y B_g), solo se mueven los átomos de oxígeno con desplazamientos en el eje b para el modo A_g , y perpendiculares al eje b para los modos B_g [82], siendo la simetría del CuO como $\Gamma_{CuO} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u$, dónde Γ es el grado de libertad vibracional.

La orientación monoclinica de los modos vibratorios A_g , B_{1g} y B_{2g} del CuO se representan por bandas en 269, 323 y 620 cm^{-1} , respectivamente [33]. La figura 20 muestra señales alrededor de 294, 346 y 627 cm^{-1} respectivamente para el CuO sintetizado con nitrato de cobre como precursor; por otro lado, para la muestra de CuO sintetizada a partir de acetato de cobre el espectro Raman muestra señales alrededor de 272, 327 y 608 cm^{-1} [33, 83-84]. Esto sugiere que el precursor utilizado influye en la cristalinidad del soporte ya que la muestra sintetizada con acetato de cobre muestra bandas resueltas, menor ruido en los espectros y mayor proximidad a las posiciones atribuidas a los modos vibratorios del CuO, mostrando una estructura más ordenada.

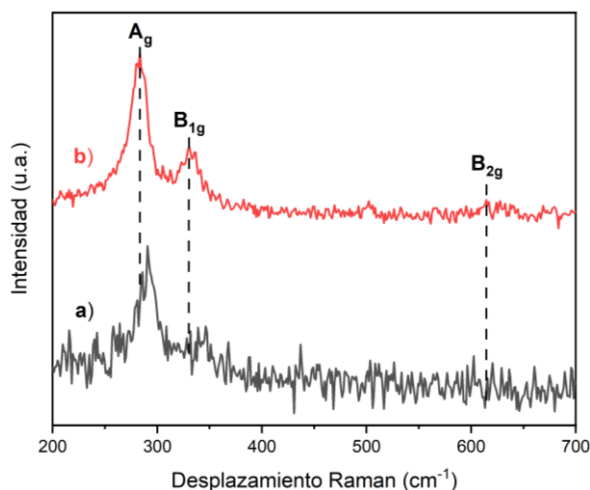


Figura 20. Espectros Raman del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: a) nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) y b) acetato de cobre ($(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$).

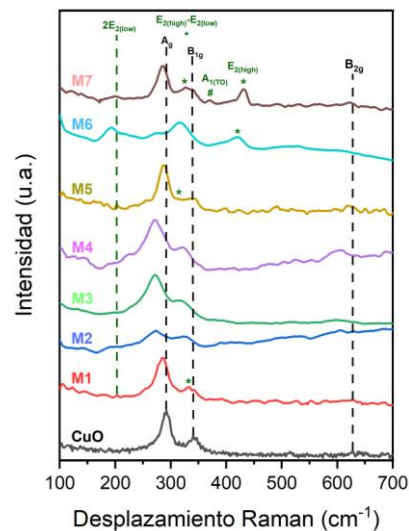


Figura 21. Espectros Raman de los nanocompositos CuO-ZnO realizados a diferentes condiciones de síntesis.

Para el material compuesto CuO-ZnO, además de los modos característicos del CuO se observan bandas alrededor de 99, 199, 330, 382, 437 y 581 cm^{-1} , los cuales se asignan a los modos E_2 (low), $2E_2$ (low), E_2 (high)- E_2 (low) (derivado del proceso de dispersión de múltiples fotones), A_1 (TO), E_2 (high) y E_1 (LO), respectivamente [85].

El modo E_1 está asociado a la presencia de vacantes de oxígeno y zinc intersticial, y el modo E_2 (high) es indicativo de una estructura hexagonal tipo wurtzita de la red de Zn-O [86]. Además, de acuerdo con Ramakrishnegowda et al. [81] se pueden llegar a observar bandas en desplazamientos próximos a 487 y 580 cm^{-1} correspondientes a la heterounión CuO-ZnO.

De acuerdo con la figura 21, se tienen bandas en desplazamientos de 292, 339 y 628 cm^{-1} correspondientes al CuO los cuales se han desplazado en comparación con los observados en la figura 21, y bandas en desplazamientos de 202, 325 y 431 cm^{-1} correspondientes a los modos vibracionales E_2 (low), E_2 (high)- E_2 (low) y E_2 (high) del ZnO. A medida que incrementa la concentración y cantidad de acetato de zinc añadida ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), estas bandas se pronuncian más sobre los del CuO, localizando incluso el modo $A_1(\text{TO})$ en un desplazamiento de 730 cm^{-1} , confirmando así su abundante presencia. Para el composito M2 que recibió un menor tratamiento térmico de síntesis las bandas no se muestran resueltas para ambos óxidos y solo se observan unas ligeras bandas desplazadas para el óxido de cobre, lo que sugiere que a mayor tiempo de síntesis se favorece la formación de ZnO. Finalmente, las muestras M6 y M7 presentan bandas bien definidas asociadas a los modos vibracionales tanto para el CuO como para el ZnO, indicando que ambos se encuentran en gran cantidad dentro la muestra (ver figura 21), por lo que son la mejor opción si se busca tener una buena relación CuO-ZnO; en este sentido, previo a una caracterización de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) se puede esperar que el tamaño de las nanopartículas de ZnO en las muestras M1-M5 sean menores que las obtenidas en las muestras M6 y M7, y que estas últimas se encuentren mejor distribuidas sobre la superficie de los polvos.

3.5 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La figura 22 muestra los espectros obtenidos para el soporte sintetizado con dos precursores de cobre diferentes. Ambas muestras presentan una banda ancha en la región de 3600 a 3200 cm^{-1} la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo intramoleculares O-H y los enlaces de hidrógeno intra/intermoleculares derivados del contenido de agua presente en la fuente de cobre y zinc, o bien como producto obtenido de los mecanismos de reacción propuestos en el apartado de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) (véase el punto 3.2) [87]. Las bandas presentes en desplazamientos de onda de 1542, 1405 y 1338 cm^{-1} pueden asociarse a la vibración de flexión y estiramiento del grupo C-H derivados del grupo alcohol del etanol, o del grupo metilo propio del acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La banda observada en 810 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión del enlace M-O [33] el cual puede ser indicativo de un enlace Cu-O ya que se encuentra en la región de huella dactilar, mientras que las bandas pronunciadas en 595 y 482 cm^{-1} son típicas de la formación del enlace Cu-O [31, 38].

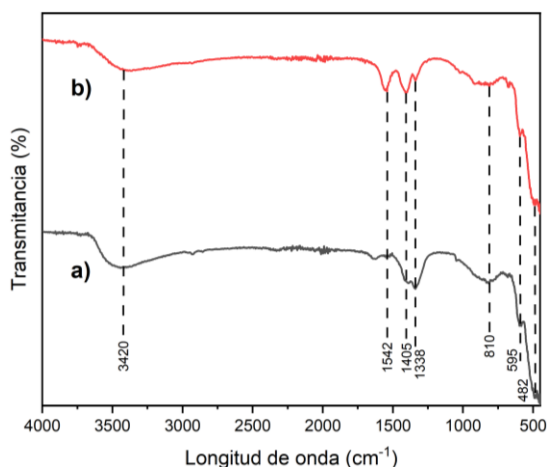


Figura 22. Espectros de FTIR del soporte CuO obtenidos mediante dos precursores: a) nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y b) acetato de cobre ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$).

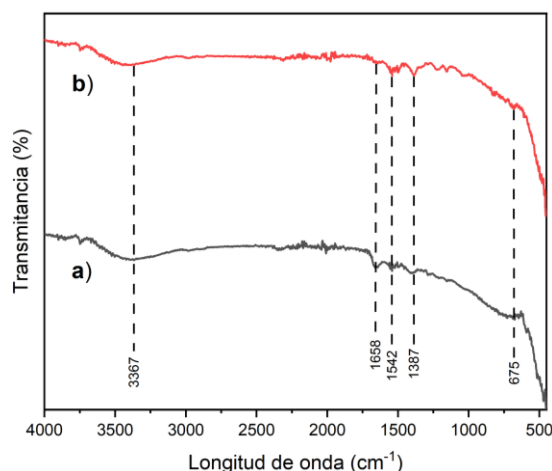


Figura 23. Espectros de FTIR de los compuestos CuO-ZnO de los experimentos a) M6 y b) M7.

Para los nanocompuestos CuO-ZnO, nuevamente se observan las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo intramoleculares O-H de la molécula de agua en la banda que comprende a la región de 3600 a 3200 cm^{-1} , y se aprecia una banda en 1658 cm^{-1} atribuida al enlace C=O del grupo carbonilo presente en la molécula del acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (fig. 23). Se observan nuevamente las bandas en desplazamientos de onda de 1542 y 1387 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de flexión y estiramiento del enlace C-H, y aparece una nueva banda en 675 cm^{-1} asociada a los enlaces Zn-O [38].

3.6 Pruebas de fotodegradación

Con la finalidad de estudiar el efecto de la irradiación sobre la actividad fotocatalítica de las muestras CuO, M1 y M6, se realizaron pruebas utilizando dos fuentes de luz, la primera visible y la segunda ultravioleta. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los experimentos de fotodegradación.

3.6.1 Curva de calibración

La curva de calibración se obtuvo con el propósito de establecer una relación entre la concentración del AO7 y la absorbancia. La figura 24a ilustra el espectro de absorbancia del colorante naranja ácido 7. El espectro consta de cuatro bandas en 484 nm , 405 nm , 309 nm , 256 nm y 229 nm . La banda de absorción pronunciada en $\lambda=484 \text{ nm}$ junto al hombro en $\lambda=405 \text{ nm}$ se atribuyen a la presencia del grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$) y a la forma hidrazona ($\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{NR}_2$) de la molécula, respectivamente, las cuales están asociadas a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. La banda en $\lambda=309 \text{ nm}$ es característica del naftaleno, mientras que la banda en $\lambda=229 \text{ nm}$ se debe al anillo bencénico y finalmente la banda en $\lambda=256 \text{ nm}$ es atribuida a los anillos aromáticos,

todas estas asociadas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ [88-89]. Estas bandas se analizarán en las pruebas de fotocatalisis para verificar la disminución de la concentración en el contaminante de estudio, basados principalmente en la reducción del cromóforo en $\lambda=484$ nm.

La figura 24b muestra las bandas de absorción atribuidas al naranja ácido 7 a diferentes concentraciones. A partir de ello, se hace un ajuste lineal para obtener la ecuación de la recta que describe la concentración del colorante en función del valor de absorbancia obtenido (fig. 24c).

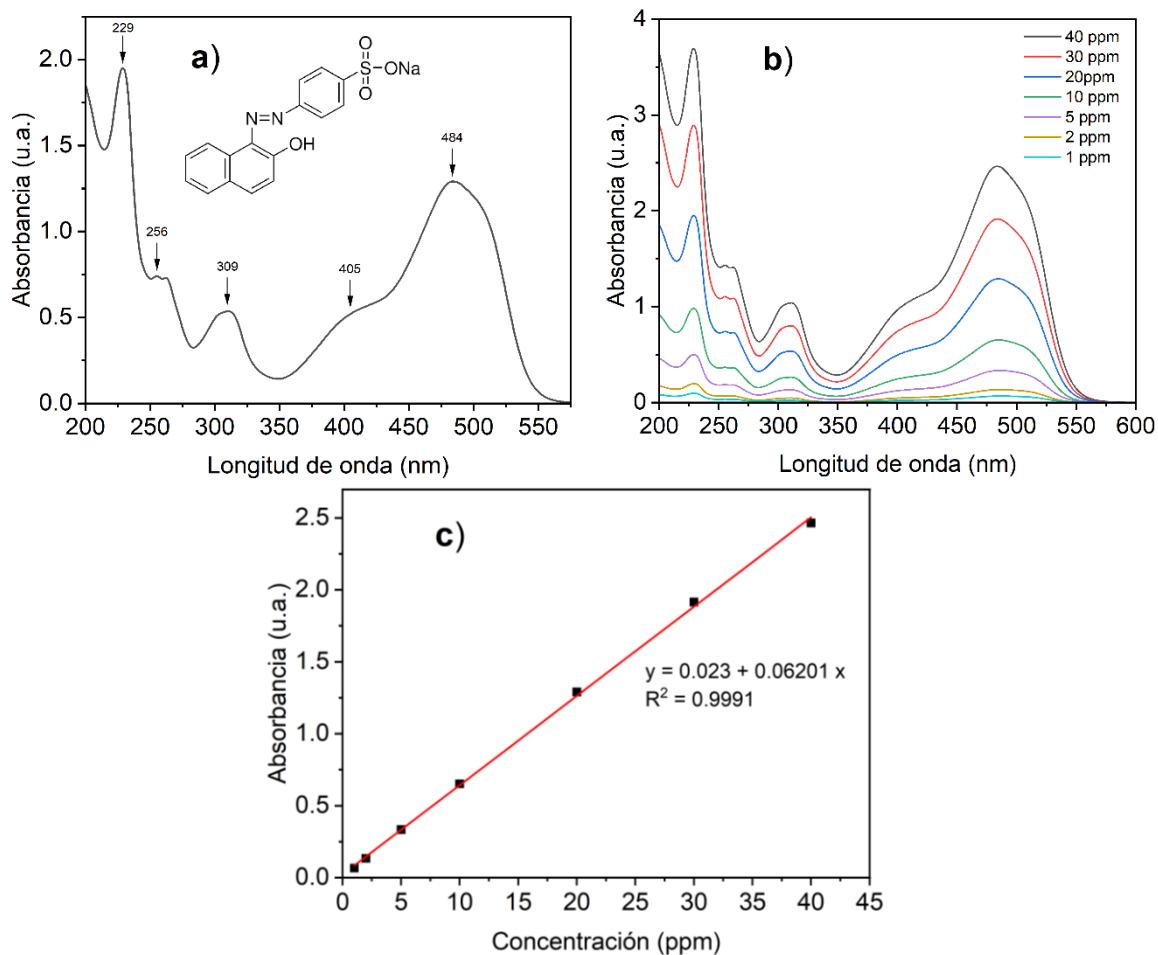


Figura 24. a) Espectro de absorbancia del colorante naranja ácido 7. b) Espectros de absorbancia del colorante naranja ácido 7 a diferentes concentraciones. c) Ajuste lineal de la curva de calibración a varias concentraciones del colorante naranja ácido 7.

3.6.2 Prueba de fotólisis

La figura 25 ilustra la prueba de fotólisis del AO7 en la cual se observa que no existe una disminución en la concentración del contaminante bajo irradiación visible con respecto al tiempo. Sin embargo, se observa un ligero aumento en la absorbancia

del cromóforo el cual es atribuido a la formación de iones en la molécula. De acuerdo con D. Marcano y colaboradores [90], los colorantes pueden formar grupos ionizables debido a la presencia de iones metálicos y grupos OH, NH₂ y CO₂H en las posiciones orto al grupo azo. Así, la presencia de estos posibles intermediarios provoca un aumento en la absorbancia del colorante sin cambiar necesariamente su concentración [91].

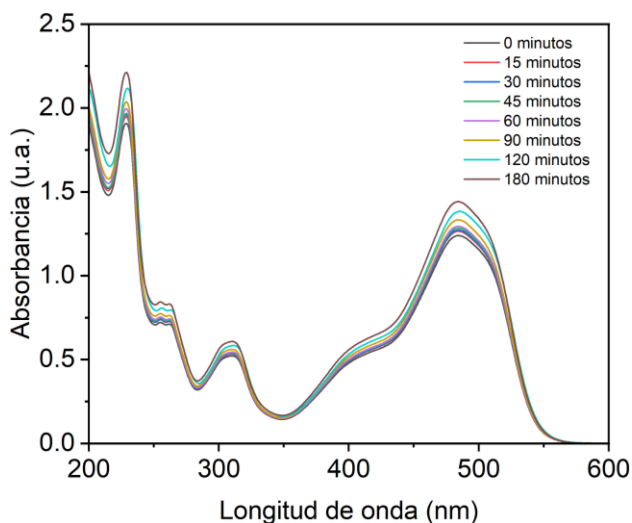


Figura 25. Espectros de absorbancia del colorante naranja ácido 7 obtenidos en diferentes tiempos bajo irradiación visible durante la prueba de fotólisis.

3.6.3 Pruebas de adsorción-desorción bajo irradiación visible

La figura 26 muestra los espectros de absorbancia para las pruebas de adsorción-desorción en oscuro del AO7 en presencia del a) CuO y de las muestras b) M1 y c) M6 respectivamente. En la figura 26a se observa una disminución significativa de la absorbancia en la banda del cromóforo en los primeros 15 minutos de contacto con el CuO y la muestra M1 exhibe un comportamiento similar. Sin embargo, esta disminución significativa de la banda a 484 nm no se observa para la muestra M6, lo que sugiere que la velocidad de adsorción del colorante sobre el catalizador se modifica.

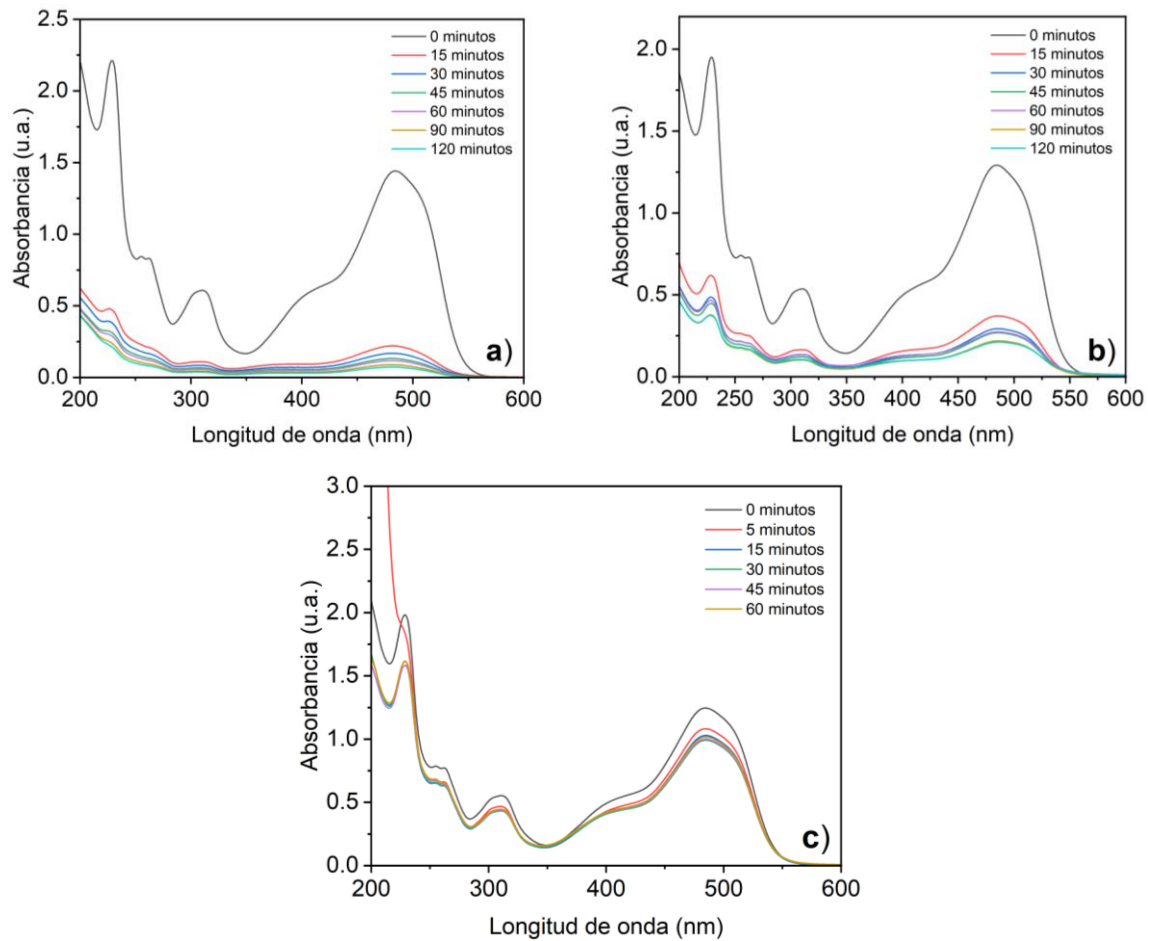


Figura 26. Espectros de absorbancia obtenidos después de las pruebas de adsorción-desorción para fotocátalisis bajo irradiación visible para las muestras a) CuO, b) M1 y c) M6.

Para conocer la cantidad de AO7 adsorbida en la superficie de un material catalizador se utiliza la siguiente ecuación [70, 92-93]:

$$q = \frac{C_0 - C_t}{W} \times V \quad (4)$$

Donde:

q = es la cantidad de colorante adsorbida ($mg/g_{catalizador}$)

C_0 = es la concentración inicial (mg/L)

C_t = es la concentración en el tiempo t (mg/L)

W = es la masa de catalizador = $0.1 g$

V = es el volumen de la solución = $0.1 L$

La ecuación de pseudo-segundo orden que describe la cinética de quimisorción en su forma lineal es [70, 92]:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Donde:

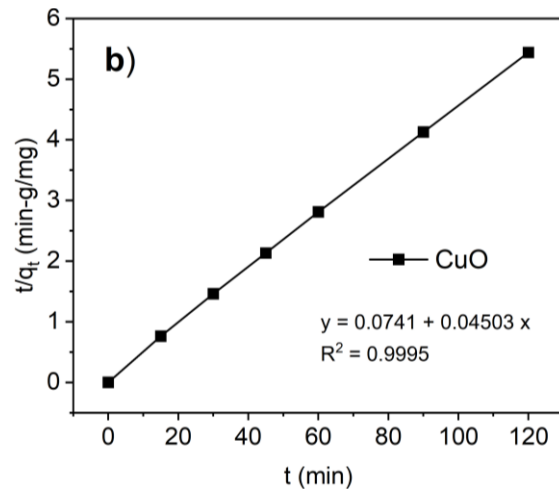
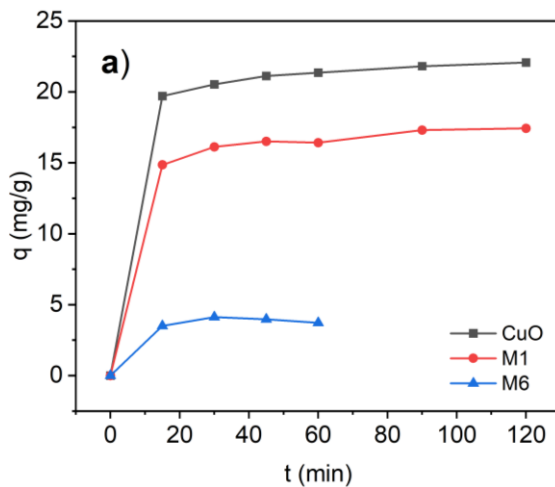
q_e = es el coeficiente de adsorción en el equilibrio ($mg/g_{catalizador}$)

q_t = es el coeficiente de adsorción en el tiempo ($mg/g_{catalizador}$)

k = es la constante de velocidad de adsorción ($g/mg-min$)

Con ello, se grafica t/q_t vs t para tener un ajuste lineal que representa la ecuación de pseudo-segundo orden y que describe la cinética de quimisorción para cada muestra evaluada.

Se considera que el equilibrio de adsorción se alcanza en un tiempo de 60 minutos ya que las bandas de absorbancia no muestran una disminución significativa a partir de este valor (ver figura 26) y la capacidad de adsorción ya no incrementa considerablemente (ver figura 27a). Una vez establecido este tiempo, se calculó la cantidad de colorante adsorbido en el equilibrio mediante la ec. (4) y con ello se prosiguió a calcular el valor de la constante de velocidad 'k' con la ec. (5) y los valores obtenidos de la ecuación del ajuste lineal en las figuras 27b y 27c. Los valores de la cantidad de AO7 adsorbido son de $q_e=21.35 mg/g_{catalizador}$ para el CuO y $q_e=16.41 mg/g_{catalizador}$ para M1. En cuanto a la velocidad de adsorción, los valores calculados son de $k=0.04503 g/mg-min$ para el CuO y $k=0.05680 g/mg-min$ para el composito M1. No se consideró el cálculo de este parámetro para la muestra M6 debido a la baja adsorción del composito y a fluctuaciones de absorbancia asociados a la presencia de trazas de fotocatalizador en la solución acuosa del AO7, ya que no fue posible separarlos completamente por centrifugación y no presentan un comportamiento lineal.



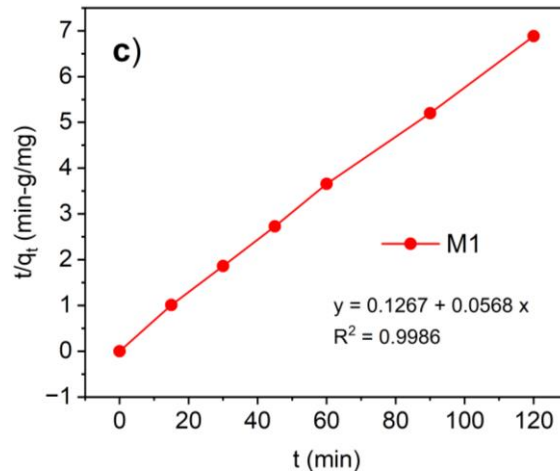


Figura 27. a) Cinética de adsorción del colorante naranja ácido 7 en la superficie de los materiales evaluados. Diagrama cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción del colorante en las muestras b) CuO y c) M1.

Keshmiri-Naqab & Taghavijeloudar [94] realizaron una comparación entre los resultados de los modelos cinéticos e isotermales obtenidos en diferentes trabajos que utilizaron adsorbentes para la remoción del AO7 como los nanotubos de carbono modificados, el carbón activado *Bifurcaria bifurcata*, el biocarbón de cáscara de limón y el quitosano-PVA, los cuales exhiben valores de q_e en un intervalo de va desde los 22.62 mg/g_{catalizador} hasta los 380.00 mg/g_{catalizador}. Sin embargo, la síntesis de estos materiales requiere pasos tediosos, reactivos complejos y condiciones específicas para el almacenamiento y la adsorción del contaminante como en el caso del carbón activado *Bifurcaria bifurcata* que debe ser activado con ácido sulfúrico (H₂SO₄), el biocarbón de cáscara de limón que requiere un pH=2 en la disolución del contaminante o el quitosano-PVA que se almacenó en recipientes herméticos a 20 °C y 65 % de humedad relativa para obtener buenos resultados. Considerando esto, la capacidad de adsorción por parte del soporte CuO puro y el nanocompuesto M1 resulta favorable ya que no requiere condiciones específicas para la reducción del colorante, lo que significa que es más viable para aplicaciones reales en comparación con los otros adsorbentes aplicados al colorante naranja ácido 7.

Por otro lado, se observa que la muestra M6 no mostró una capacidad de adsorción relevante, lo que significa que el óxido de zinc obtenido en este trabajo no tiene la propiedad de ser adsorbente, provocando que se reduzcan los sitios activos del óxido de cobre puro. D. Trak et al. [95] evaluaron la capacidad de adsorción individual del CuO y ZnO para la remoción del Cr(VI) a 2 g/L en una solución a 25 °C y pH=6 y obtuvieron capacidades máximas de adsorción de 166.4 mg/g para el CuO y 48.5 mg/g para el ZnO, atribuyendo esto a que el CuO cuenta con mayor área superficial y mayor número de sitios activos que el ZnO, lo que puede provocar la reducción en la eficiencia de adsorción y bloqueo de sitios activos en la unión entre ambos óxidos.

Los valores registrados por Keshmiri-Naqab & Taghavijeloudar [94] para la constante de la velocidad de adsorción (k) van desde 0.0008 g/mg-min hasta 0.0850 g/mg-min, lo que permite concluir que se tiene una rápida velocidad de adsorción por parte del óxido de cobre puro sintetizado en este trabajo con un valor de $k=0.04503$ g/mg-min y para el composito M1 con un valor de $k=0.05680$ g/mg-min, tal y como se observa en la figura 27a en donde la banda asociada al colorante disminuye de forma abrupta en los primeros 15 minutos. Por su parte, el composito M6 mostró una velocidad de adsorción despreciable comparada con el CuO y la muestra M1, y además se observa un aumento en la banda del cromóforo debido a la ionización de la molécula como se ha discutido en el punto 3.6.2 de este trabajo. Recordemos que la constante k es una variable que se utiliza para describir la cantidad de absorción de un material en función del tiempo, por lo que valores más altos de esta constante significan mayor rapidez para adsorber una sustancia.

A partir de los espectros de absorbancia obtenidos se aprecia que el fenómeno predominante es la adsorción, y no se observa un fenómeno de desorción, por lo que este trabajo se limita a discutir solo la adsorción.

3.6.4 Fotocatálisis bajo irradiación visible

La cinética que describe el proceso de fotodegradación se da mediante la expresión de pseudo-primer orden [42, 52, 92]:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (6)$$

Dónde:

k = es la constante de velocidad de reacción (min^{-1})

t = es el tiempo (min)

C_t = es la concentración del colorante en diferentes intervalos de tiempo (mg/L)

C_0 = es la concentración inicial del colorante (mg/L)

A través de la gráfica de $\ln(C_0/C_t)$ vs t y un posterior ajuste lineal de los datos es posible obtener el valor de la constante de velocidad (k).

La figura 28 ilustra la actividad fotocatalítica bajo luz visible (300-800 nm) de los tres nanomateriales de interés. Para el soporte CuO, se puede apreciar una considerable reducción en las bandas de absorción del AO7, especialmente para las bandas en 229 nm y 256 nm atribuidas al anillo bencénico y anillos aromáticos, las cuales logran reducirse de forma significativa. Este comportamiento es similar para el composito M1, aunque en menor cantidad, mientras que el composito M6 no presentó una reducción considerable bajo este tipo de irradiación.

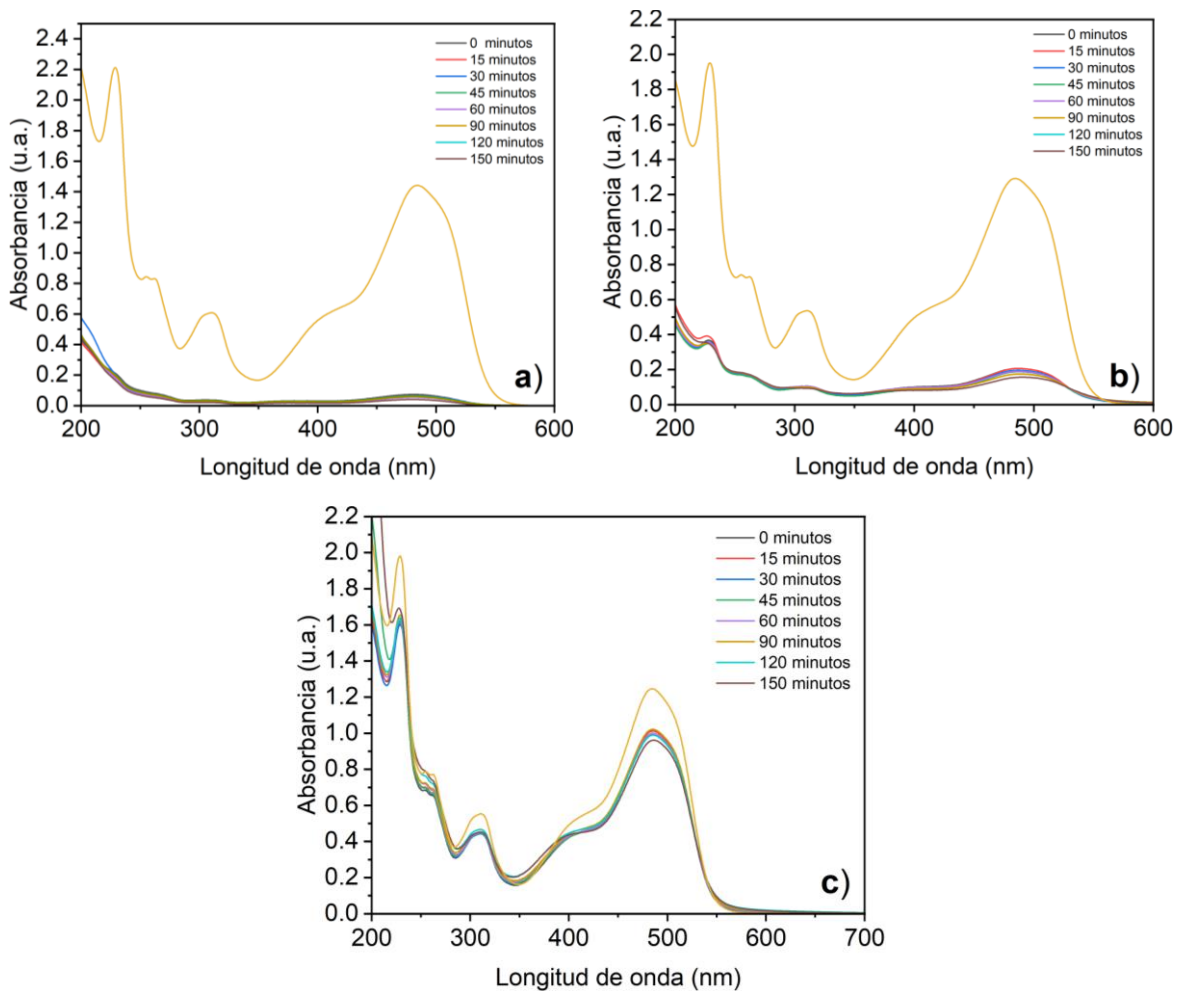


Figura 28. Pruebas de fotocatalisis bajo luz visible para las nanopartículas a) CuO, b) M1 y c) M6.

La eficiencia de remoción para cada prueba se calculó mediante la ecuación $\eta: (C_0 - C)/C_0 \times 100\%$ (7), obteniendo valores del 98.77%, 89.63% y 23.40% para los materiales CuO, M1 y M6, respectivamente. En términos numéricos, de acuerdo con la curva de calibración realizada y tomando la banda del cromóforo más ancha, la concentración final de la disolución con AO7 para los tres experimentos bajo luz visible es de 0.279 ppm para el CuO puro, 2.119 ppm para el compuesto M1 y 15.105 ppm para el compuesto M6. De los resultados obtenidos, se concluye que para el CuO el fenómeno superficial de absorción favorece en la disminución considerable de la concentración del colorante. Por otro lado, en el caso del material compuesto esta eficiencia disminuye considerablemente dada la modificación superficial del material debido a la menor área superficial y números de sitios activos del ZnO como lo han discutido D. Trak et al. [95] en la evaluación de adsorción individual en ambos óxidos.

A partir de la ec. (6) y los datos obtenidos en el ajuste lineal de la figura 29 los valores para la constante de velocidad (k) son de 0.0062, 0.00243 y $2.69683 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ para el CuO, la muestra M1 y la muestra M6, respectivamente, lo que significa

que la velocidad de desaparición del colorante AO7 es más rápida en la superficie del CuO puro, y lo hace de forma más lenta en la superficie del compuesto M6.

Con el ajuste lineal dado en la figura 29b, se tienen las siguientes ecuaciones que describen la cinética de degradación del AO7 bajo luz visible:

$$\text{CuO} \rightarrow y = 0.00620x + 0.00934 \quad R^2 = 0.8384 \quad (8)$$

$$\text{M1} \rightarrow y = 0.00243x - 0.01614 \quad R^2 = 0.9515 \quad (9)$$

$$\text{M6} \rightarrow y = 2.69683 \times 10^{-4}x + 1.68778 \times 10^{-4} \quad R^2 = 0.4274 \quad (10)$$

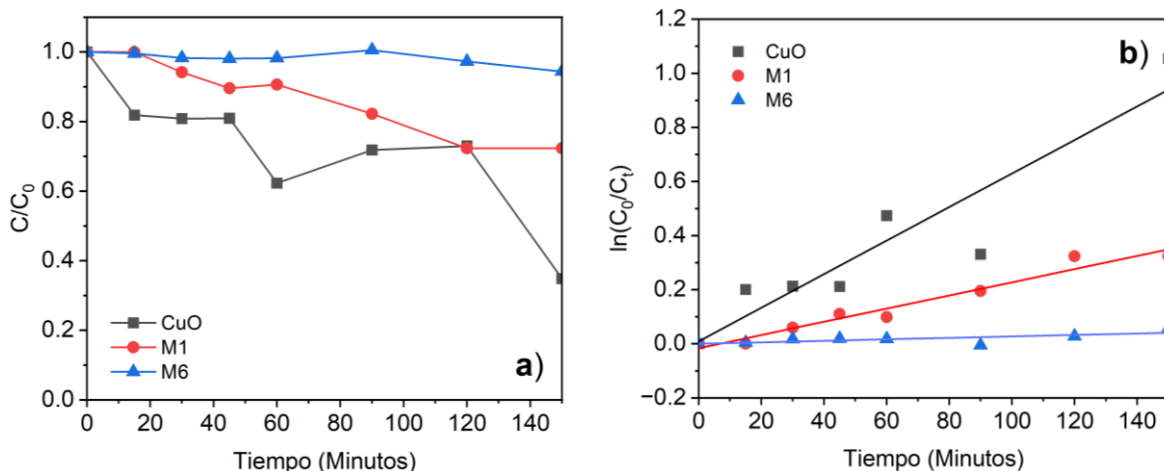


Figura 29. a) Cambios en la concentración del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz visible. b) Gráfico de $\ln(C_0/C_t)$ vs t de irradiación en la degradación del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz visible.

3.6.5 Pruebas de adsorción-desorción bajo irradiación ultravioleta

La figura 30 muestra los espectros de absorbancia para las pruebas de adsorción-desorción del soporte CuO y de los compuestos M1 y M6 previos a la evaluación fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta. Se observa un comportamiento similar al que se encontró para las pruebas de adsorción del colorante AO7 bajo irradiación visible, en donde la mayor disminución de la banda de absorbancia se obtiene en el óxido de cobre puro. Se aprecia un aumento en las bandas del colorante naranja ácido 7 a mayores tiempos de prueba el cuál se atribuye a la ionización de algunos grupos de las moléculas como se explica en el apartado de fotólisis o también puede deberse a un centrifugado deficiente.

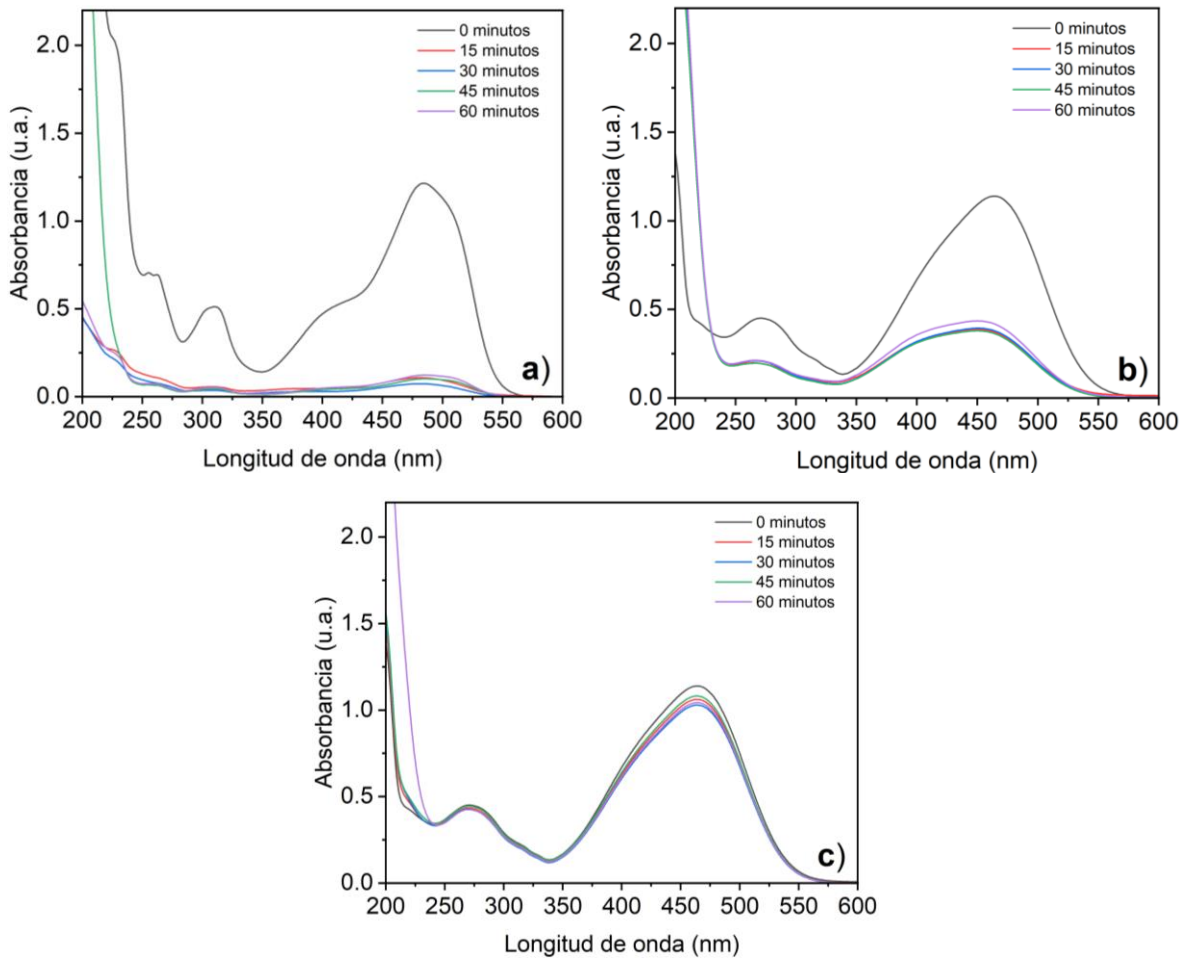


Figura 30. Espectros de absorbancia obtenidos después de las pruebas de adsorción-desorción para fotocatalisis bajo irradiación ultravioleta para las muestras a) CuO, b) M1 y c) M6.

Para el cálculo de los parámetros de adsorción se sigue la metodología explicada en la sección 3.6.3 con un tiempo para el equilibrio de 60 minutos. Se calculó la cantidad de colorante adsorbida en el equilibrio mediante la ec. (4) obteniendo un valor de $q_e=17.62 \text{ mg/g}_{\text{catalizador}}$ para el CuO y $q_e=11.86 \text{ mg/g}_{\text{catalizador}}$ para M1. Posteriormente, con la ec. (5) y la ecuación de la recta obtenida en las figuras 31b y 31c se obtiene el parámetro ' k ' para la velocidad de adsorción, el cual tiene un valor de $k=0.05650 \text{ g/mg-min}$ para el CuO y $k=0.08813 \text{ g/mg-min}$ para M1.

A pesar de la diferencia en hasta 4 unidades en el parámetro de adsorción q_e entre las pruebas de adsorción-desorción para las dos diferentes fuentes de irradiación, la capacidad de adsorción del CuO puro sigue siendo favorable ya que no presenta fluctuaciones que se distancien significativamente del intervalo para q_e reportado por Keshmiri-Naqab & Taghavijeloudar [94], además de que ambas constantes de velocidad presentan una variación mínima de 0.01147 unidades.

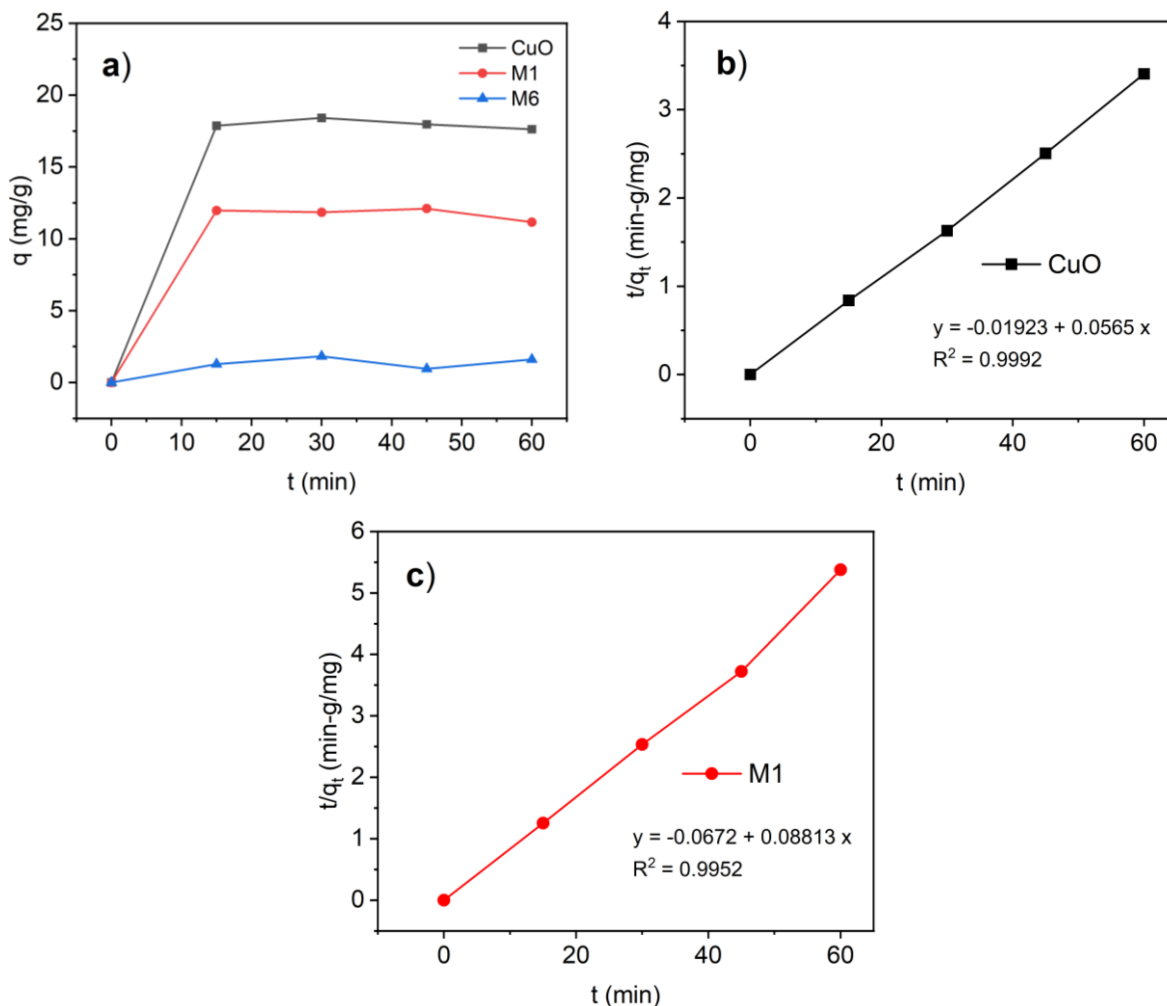


Figura 31. a) Cinética de adsorción del colorante naranja ácido 7 en la superficie de los materiales evaluados. Diagrama cinético de pseudo-segundo orden para la adsorción del colorante en las muestras b) CuO y c) M1.

3.6.6 Fotocatálisis bajo irradiación ultravioleta

La figura 32 muestra la evolución temporal de los espectros de absorbancia del colorante AO7 bajo irradiación ultravioleta (254 nm). Se observa una disminución significativa de la banda principal del colorante asociada a la presencia del grupo azo (-N=N-) en las tres diferentes pruebas, asociado a una eficiente reducción en la concentración del colorante, inclusive para el compuesto M6 el cual no mostró una actividad fotocatalítica significativa bajo irradiación visible. En los compuestos M1 y M6 se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas en las posiciones habituales de las bandas asociadas a la molécula del AO7; esto se debe a un efecto conocido como *desplazamiento hipsocrómico al azul* provocado por un ajuste inexacto del pH a un medio básico al momento de replicar la síntesis de los compuestos, lo que produce ligeras formas ionizadas [96].

Las eficiencias de remoción calculadas con la ecuación 7 son 99.10%, 89.54% y 80.94% para los materiales CuO, M1 y M6, respectivamente, siendo la prueba con el soporte puro quien presenta la mayor eficiencia de remoción en comparación con las otras pruebas tanto para irradiación visible como para irradiación ultravioleta ya que su coeficiente de adsorción (q_e) es mayor. El compuesto M6 mostró una mejor actividad de remoción con un aumento del 57% frente a la prueba bajo irradiación visible. La concentración final de la disolución con AO7 para estas pruebas es de 0.172 ppm para el CuO puro, 1.943 ppm para el compuesto M1 y 3.656 ppm para el compuesto M6, siendo prometedoras en la remoción del colorante evaluado.

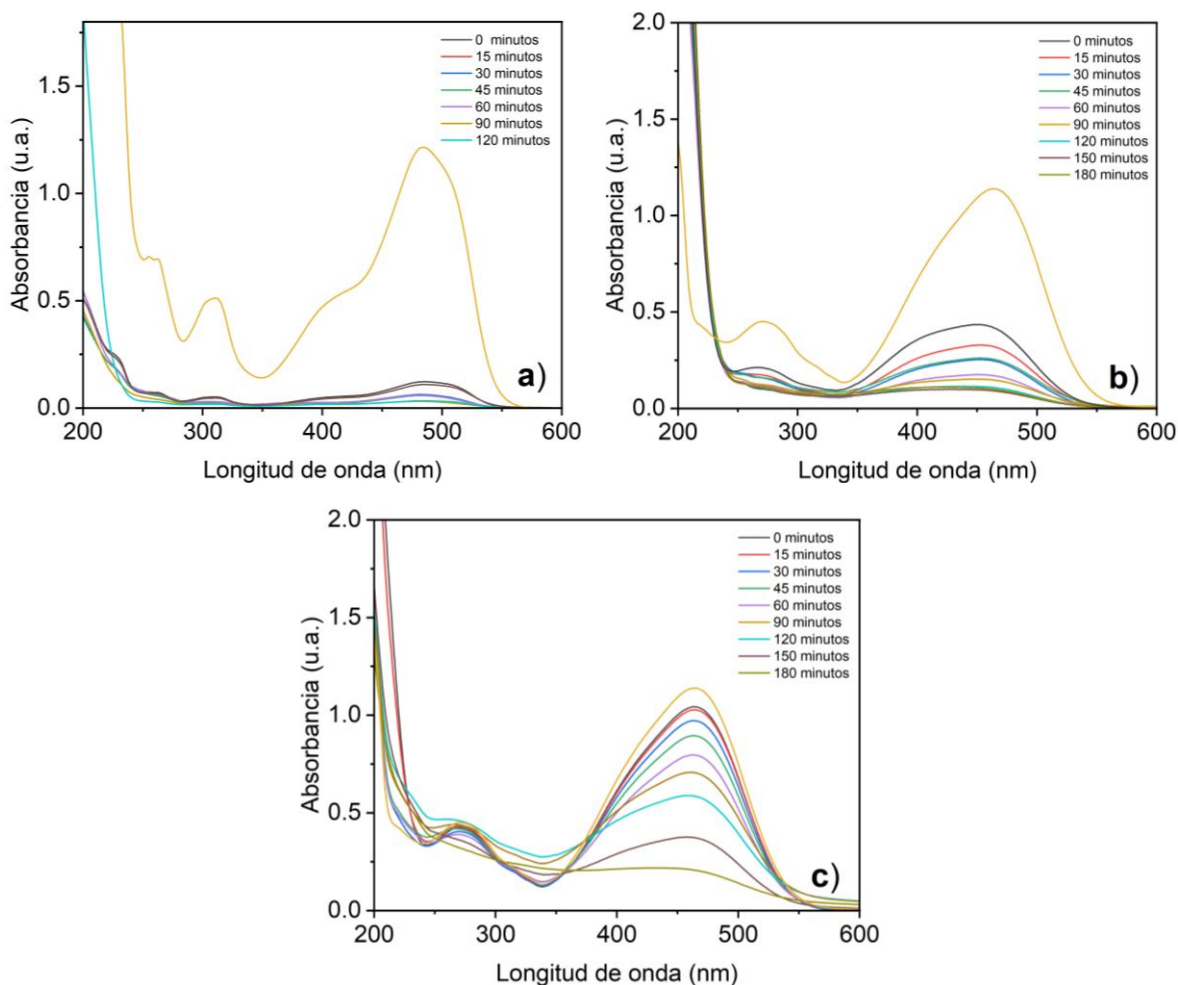


Figura 32. Pruebas de fotocatalisis bajo luz ultravioleta para las nanopartículas a) CuO, b) M1 y c) M6.

El cambio de la concentración respecto al tiempo para las pruebas de fotocatalisis bajo luz ultravioleta se ilustra en la figura 33a. El valor de la constante de velocidad k como resultado de la gráfica $\ln(C_0/C_t)$ vs t (fig. 33b) y la ec. (6) es de 0.01281 min^{-1} , 0.0077 min^{-1} y 0.00808 min^{-1} para los materiales CuO, M1 y M6, respectivamente, lo que indica que son más rápidas comparadas con los valores calculados en los experimentos anteriores como se puede apreciar en una comparativa entre las figuras 29a y 33a. Las ecuaciones que describen la

degradación del AO7 bajo luz ultravioleta para los nanomateriales evaluados a partir del ajuste lineal obtenido en la figura 33b son las siguientes:

$$\text{CuO} \rightarrow y = 0.01281x + 0.24087 \quad R^2 = 0.7707 \quad (11)$$

$$\text{M1} \rightarrow y = 0.00770x + 0.21187 \quad R^2 = 0.8890 \quad (12)$$

$$\text{M6} \rightarrow y = 0.00808x - 0.17149 \quad R^2 = 0.8958 \quad (13)$$

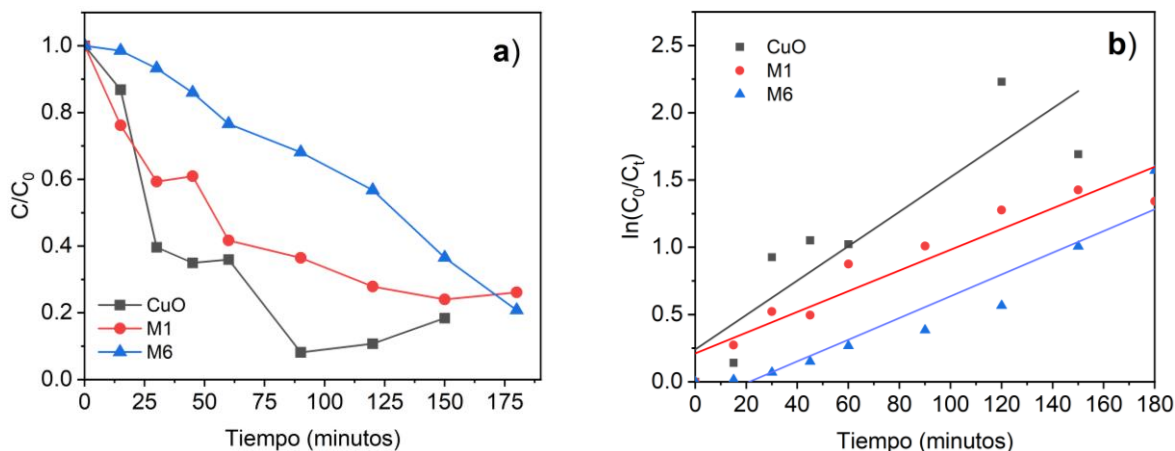


Figura 33. a) Cambio en la concentración del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz ultravioleta. b) Gráfico de $\ln(C_0/C_t)$ vs t de irradiación en la degradación del AO7 para las pruebas fotocatalíticas bajo luz ultravioleta.

A partir de los datos presentados y valores calculados, se observa una disminución en la eficiencia fotocatalítica para los nanocompositos evaluados bajo luz visible (ver figura 29a) conforme aumenta la presencia de ZnO. Considerando que el óxido de zinc cuenta con valor de brecha prohibida de 3.1 eV, perteneciente a la región ultravioleta de onda larga, esta disminución se puede atribuir a la falta de activación por parte del óxido de zinc en la región visible.

La tabla 5 resume los parámetros cinéticos para las pruebas de adsorción-desorción ajustados a un modelo de pseudo-segundo orden.

Tabla 5. Resumen de parámetros cinéticos para las pruebas de adsorción-desorción.

Muestra	Irradiación visible		Irradiación ultravioleta	
	q_e (mg/g _{catalizador})	k (g/mg-min)	q_e (mg/g _{catalizador})	k (g/mg-min)
CuO	21.35	0.04503	17.62	0.05650
M1	16.41	0.05680	11.16	0.08813

Por otro lado, la tabla 6 resume las constantes de velocidad y eficiencias fotocatalíticas obtenidas en las pruebas de fotocatalisis. De forma general se aprecia que las pruebas bajo irradiación ultravioleta presentaron una mejor reducción del colorante, principalmente para el composito M6, lo cual puede deberse a que el valor de brecha prohibida de 3.1 eV (399 nm) calculada para el ZnO individual recae cerca de la región ultravioleta de onda larga (UV-A) que abarca

el rango desde 315 nm hasta 400 nm, lo que benefició la activación de este material; sin embargo, se observa que el fenómeno de absorción es predominante sobre la fotodegradación cuando se tiene una mayor proporción de CuO. El soporte puro mostró buenas eficiencias fotocatalíticas en ambas pruebas, pero la eficiencia para la prueba bajo irradiación ultravioleta fue superior a las demás. En cuanto a las velocidades de degradación, las pruebas bajo irradiación ultravioleta presentan valores más altos que los obtenidos bajo irradiación visible, lo que se traduce a una mayor rapidez para degradar al colorante, siendo más favorable nuevamente el soporte puro bajo irradiación ultravioleta. El valor individual de brecha prohibida para el ZnO también provoca que la velocidad de degradación sea lenta para los compositos bajo irradiación visible.

Tabla 6. Resumen de parámetros calculados para las pruebas fotocatalíticas.

Muestra	Irradiación visible		Irradiación ultravioleta	
	k (min ⁻¹)	η (%)	k (min ⁻¹)	η (%)
CuO	0.0062	98.77	0.01281	99.10
M1	0.00243	89.63	0.0077	89.54
M6	2.69683x10 ⁻⁴	23.40	0.00808	80.94

3.6.7 Mecanismo de fotodegradación

El proceso fotocatalítico comienza cuando los pares electrón-hueco (e⁻-h⁺) se generan debido a que el fotocatalizador es excitado con una energía igual o superior a la de la banda prohibida del fotocatalizador. Aquí, los electrones en la banda de valencia (VB) absorben la energía y son promovidos a la banda de conducción (CB) formando pares electrón hueco (ec. (14)). Los electrones (e⁻) al ser promovidos a la CB dejan a los huecos (h⁺) en la VB. El e⁻ y h⁺ conducen a la reducción y oxidación de moléculas adsorbidas en la superficie del material fotocatalítico. Los electrones fotoinducidos y los huecos con suficiente actividad interactuarán con las moléculas de agua y se disolverán en oxígeno, generando radicales libres ([•]OH y [•]O₂⁻), donde los huecos en la banda de valencia participarán en la reacción de oxidación (reaccionando con el protón h⁺ para producir radicales hidroxilos y H₂O₂ para la oxidación) (ec. (15)) y los electrones de la banda de conducción participarán en la reacción de reducción (reduciendo moléculas grandes a intermediarios para una mayor degradación) (ec. (16) y ec. (17)). Al ocurrir la reacción fotocatalítica causada por la fotoexcitación de la superficie del fotocatalizador, las moléculas con oxígeno se adsorben en la superficie de este (ec. (18) y ec. (19)), lo que conduce a la formación de radicales de oxígeno activo que, al reaccionar con el agua (ec. (20)), forman radicales hidroxilos (fig. 34) los cuales son muy cruciales en la degradación de algunos contaminantes orgánicos que requieren múltiples procesos (ec. (21)). No obstante, suele producirse una recombinación en los pares electrón-hueco que puede llevar a que no ocurran las reacciones de oxidación y reducción en la superficie del material fotocatalítico, el cual se ve reflejado en un aumento o disminución de la velocidad de reacción [44], el cual puede solucionarse mediante

el acoplamiento de otros semiconductores o materiales a la estructura del fotocatalizador puro. Cuando el CuO es irradiado los electrones fotoexcitados son promovidos a la banda de conducción del ZnO, por lo que la velocidad de recombinación se reduce, aumentando la actividad fotocatalítica del semiconductor. Por otro lado, cuando se hace incidir radiación UV, los electrones en el ZnO son promovidos a la banda de conducción haciendo que los huecos participen activamente en la formación de especies oxidantes como radicales hidroxilos y iones superóxidos. Así, ambos óxidos participan activamente en la oxidación del contaminante de forma conjunta como se observa en la figura 34, ya que como se observó en las pruebas previas, el CuO también presenta una actividad fotocatalítica favorable bajo irradiación ultravioleta.

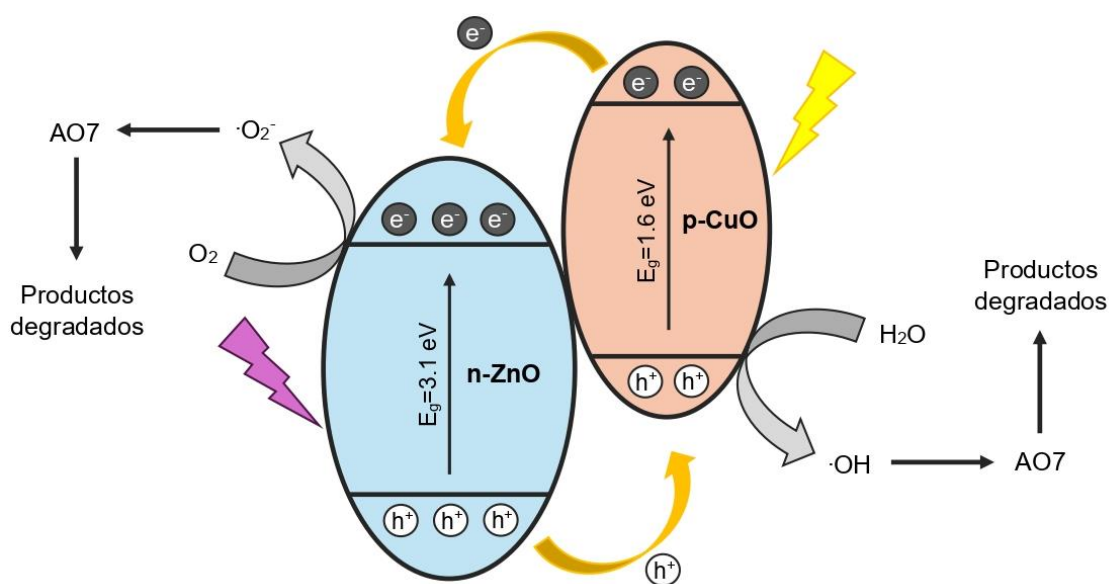
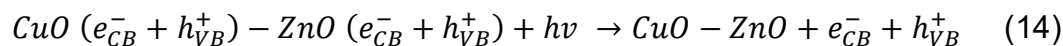


Figura 34. Mecanismo de fotodegradación para el nanocompuesto CuO-ZnO. Elaboración propia.

A partir de la teoría presentada para la fotocatalisis, el esquema de degradación se da por la siguiente ruta [44]:



Así, la oxidación del colorante se da mediante múltiples mecanismos, incluyendo la oxidación directa por radicales $HO\cdot$ y la oxidación indirecta por la formación de peróxido (H_2O_2). Los radicales hidroxilos son por naturaleza especies oxidantes y no selectivas, provocando que algunas moléculas orgánicas como ácidos, alcoholes, aldehídos, aminas, éteres, cetonas e inclusive anillos aromáticos tiendan a degradarse fácilmente. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) también posee esta propiedad por naturaleza; sin embargo, no es eficaz por sí solo en la oxidación de compuestos orgánicos, por lo que se apoya de catalizadores o compuestos adicionales para su activación.

P. Muthirulan y colaboradores [97] proponen la siguiente ruta de degradación para el colorante naranja ácido 7 (fig. 35) en donde se aprecia el rompimiento primario del grupo azo ($-N=N-$) para la formación de intermediarios aromáticos hasta llegar a pequeñas moléculas aromáticas como ácido ftálico ($C_6H_4(COOH)_2$), aldehído ftálico ($C_6H_4(CHO)_2$), ácido 2-acetilbenzoico ($CH_3COC_6H_4C_2OH$) y ácido 2-hidroxibenzoico ($C_6H_4OHCOOH$). Esta degradación puede continuar hasta obtener moléculas ácidas menores como el malónico ($CH_2(COOH)_2$), fumárico ($HO_2CCH = CHCOOH$), maleico ($HO_2CCH=CHCOOH$), málico ($HO_2CCH(OH)CH_2COOH$) y monocarboxílicos ($-COOH$), las cuales son menos tóxicas y más biodegradables comparadas con las moléculas aromáticas.

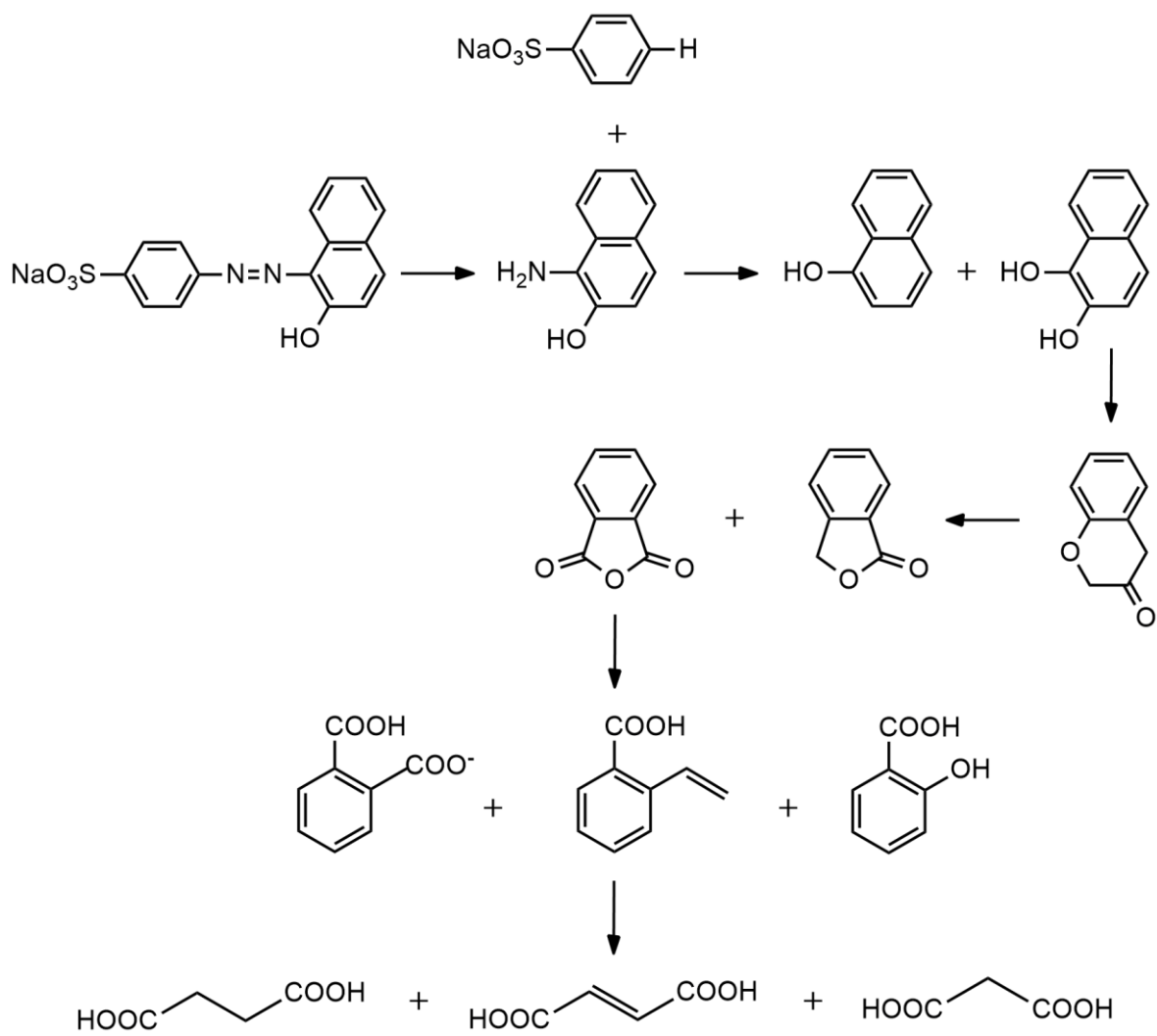


Figura 35. Posible ruta de la degradación fotocatalítica del colorante naranja ácido 7 [97].

Conclusiones

Fue posible degradar al colorante naranja ácido 7 utilizando el nanocomposito CuO-ZnO.

Se sintetizaron nanohojas de óxido de cobre mediante el método de precipitación utilizando dos diferentes precursores de cobre. El acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como precursor permitió obtener CuO con mejor distribución de tamaño en comparación con el CuO sintetizado con nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

El CuO presenta una morfología de hojas nanoestructuradas con un largo promedio de $0.308 \mu\text{m}$, un ancho promedio de $0.138 \mu\text{m}$ y un grosor promedio de $0.060 \mu\text{m}$.

El óxido de zinc se sintetizo utilizando distintas cantidades de acetato de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lo que produjo variaciones de morfología y tamaño.

El CuO sintetizado presenta con una estructura monoclinica y el ZnO una estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita.

El valor de brecha prohibida es de 2.7 eV para el CuO puro y en los nanocompositos se calcularon valores de 1.6 eV y 3.1 eV para el CuO y el ZnO, respectivamente, indicando que el CuO es activo bajo irradiación visible y el ZnO bajo irradiación ultravioleta.

De las cuatro condiciones de síntesis variadas, un mayor tiempo de tratamiento térmico favoreció la definición de estructuras de ZnO, mientras que una mayor concentración y cantidad de acetato de zinc añadida ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aumentó la proporción de ZnO en la muestra. El nanocomposito M6 mostró la mayor adhesión de nanohojas de CuO sobre la superficie del ZnO.

La capacidad de adsorción del CuO puro fue la más alta con un valor de $q_e=21.35 \text{ mg/g}_{\text{catalizador}}$ a una velocidad de $k=0.04503 \text{ g/mg-min}$. Sin embargo, esta capacidad de adsorción disminuyo en los nanocompositos ya que la muestra M1 presentó un valor máximo de $q_e=16.14 \text{ mg/g}_{\text{catalizador}}$ y la muestra M6 no mostró actividad relevante, sugiriendo que el ZnO sintetizado no cuenta con una capacidad de adsorción significativa.

En las pruebas fotocatalíticas bajo irradiación visible el óxido de cobre puro obtuvo una eficiencia del 98.77% a una velocidad de $k=0.00620 \text{ min}^{-1}$, seguido del nanocomposito M1 con una eficiencia del 89.63% a una velocidad de $k=0.00243 \text{ min}^{-1}$. Esta actividad mejoró en las pruebas bajo irradiación ultravioleta ya que el óxido de cobre puro obtuvo una eficiencia del 99.10% a una velocidad de $k=0.01281 \text{ min}^{-1}$, la muestra M1 mostró una eficiencia del 89.54% a una velocidad de $k=0.00770 \text{ min}^{-1}$ y la muestra M6 una eficiencia del 80.94% a una velocidad de $k=0.00808 \text{ min}^{-1}$.

El soporte puro resulto ser muy útil para la remoción del AO7 mediante adsorción mientras que la adición de ZnO requirió irradiación ultravioleta para obtener mejores eficiencias fotocatalíticas.

Anexo 1. Técnicas de caracterización de nanomateriales

A.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) es un método no destructivo para conocer la estructura molecular y atómica de materiales cristalinos, policristalinos y amorfos mediante la dispersión elástica de rayos X causados por los átomos de los materiales. A través un haz de rayos X incidente, esta se dispersa al interactuar con los ángulos de la muestra formando ángulos difractados en 2θ . Los patrones de rayos X se fundamentan en la ley de Bragg a través del fenómeno conocido como interferencia constructiva ya que todos los átomos que reciben una radiación en un ángulo θ interfieren de manera constructiva en un mismo plano mediante la suma de las intensidades de dos ondas de tal forma que se satisfaga la condición $2d \sin \theta = n \lambda$, donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X, d la distancia entre partículas, n es el orden de difracción (generalmente igual a 1) y θ es el ángulo formado entre el haz incidente y la normal a los planos de la muestra (ver figura 36). Esta explicación geométrica permite obtener mejores resultados de difracción en diferentes ordenes de un conjunto de planos en comparación con la teoría propuesta inicialmente por Thomson basado en la disminución de la intensidad del haz de rayos X. Los patrones de línea XRD cuentan con más de 60,000 fases cristalográficas diferentes disponibles en la base de datos electrónica JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [98-99]. La figura 37 ilustra de forma sencilla los principales elementos que se requieren para la obtención de patrones XRD.

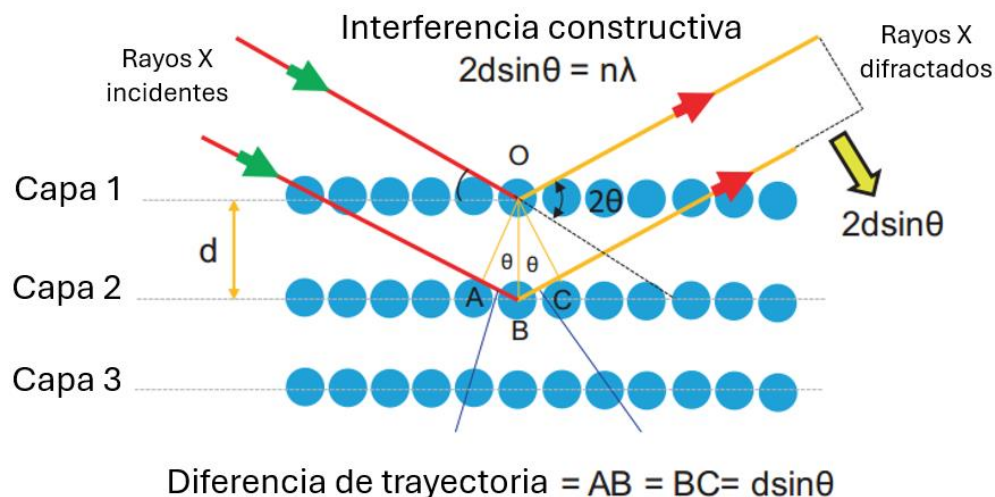


Figura 36. Ejemplificación de la ley de Bragg [98].

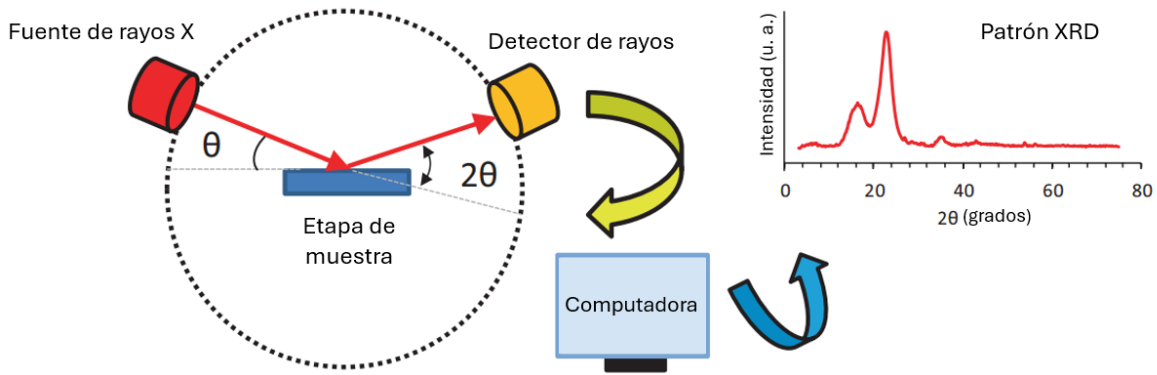


Figura 37. Elementos principales para la generación de difracción de rayos X [98].

A.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Los microscopios electrónicos obtienen imágenes con una mayor resolución en comparación con la microscopía óptica debido a sus pequeñas longitudes de onda. Estos microscopios se pueden clasificar en dos tipos: microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio electrónico de transmisión (TEM); los microscopios de tipo SEM tienen la capacidad de obtener la topografía de la superficie y la composición química de las muestras con una visión amplia [98].

En un microscopio electrónico de barrido los electrones son generados por un cañón de electrones situado en la parte superior de la columna y se enfocan mediante lentes electromagnéticas mientras viajan a través de la columna y escanean la muestra usando bobinas eléctricas (ver figura 38a). Se generan diferentes tipos de señales como electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y electrones Auger (AE), las cuales son identificadas por detectores dedicados y producen imágenes electrónicas o espectros (ver figura 38b). Las señales SE se utilizan para generar imágenes morfológicas de la superficie, mientras que las señales BSE y EDX se utilizan para obtener información química y estructural de la muestra [98, 100].

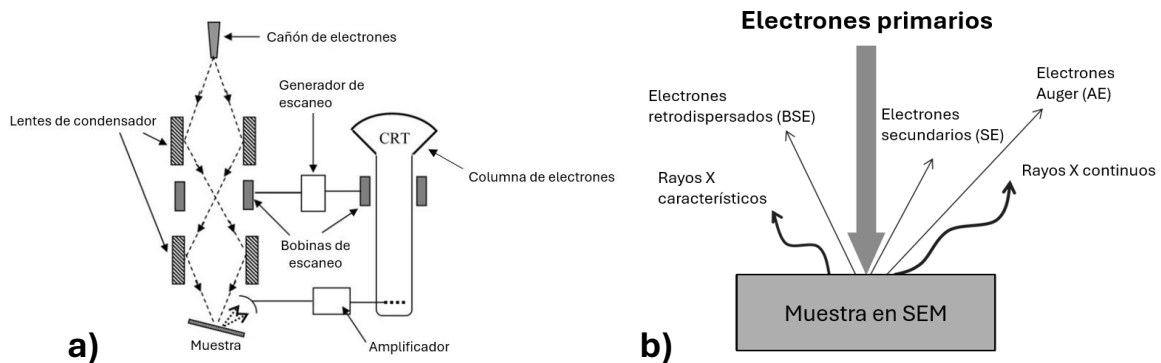


Figura 38. a) Interacción del haz de electrones con la muestra y b) tipo de señales que se generan en un equipo de microscopia electrónica de barrido (SEM) [100, 98].

A.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

Es un método mejorado de la espectroscopía de absorción UV-Vis basado en la teoría de Kubelka-Munk que permite la obtención de espectros de absorción de nanoestructuras en forma de polvo y materiales no soportados ya que si bien, en una espectroscopia UV-Vis, si el tamaño de partícula de la muestra no es lo suficientemente pequeño, precipita y el espectro de absorción es aún más difícil de interpretar. Además, hace más exacta la obtención de la energía de banda prohibida (E_g) y aprovecha la disposición de muestras ya que no requiere que se disperse una muestra en polvo en cualquier medio líquido, evitando su contaminación [98].

Dependiendo de sus propiedades, la muestra refleja o absorbe determinadas longitudes de onda y transmite el resto. La intensidad transmitida (o reflejada) en diferentes longitudes de onda es detectada por un fotodetector y enviada como entrada a una grabadora o computadora. En la práctica, es aconsejable utilizar un líquido de referencia para eliminar el efecto del camino recorrido por los fotones en el portamuestras. Por lo tanto, el haz de la fuente de radiación se divide en dos partes: una parte atraviesa el compartimento de referencia (cubeta) y la otra parte atraviesa las nanopartículas dispersas en un líquido que forman la muestra a analizar. Finalmente se comparan las intensidades de la luz de la referencia y la muestra para dar la señal debida únicamente a la muestra [100].

En 1966, Tauc propuso un método para estimar la energía de la banda prohibida de semiconductores amorfos utilizando espectros de absorción óptica, y su propuesta fue desarrollada más a fondo por Davis y Mott. El método Tauc se basa en el supuesto de que el coeficiente de absorción α dependiente de la energía puede expresarse mediante la siguiente ecuación [100]:

$$(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{\gamma}} = B(hv - E_g) \quad (22)$$

Donde:

h = es la constante de Planck

ν = es la frecuencia del fotón

E_g = es la energía de la brecha prohibida

B = es una constante

El factor ' γ ' depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para las bandas prohibidas de transición directa e indirecta, respectivamente. La aplicación directa del método Tauc sólo es apropiada para espectros de semiconductores puros.

La energía de la banda prohibida generalmente se determina a partir de espectros de reflectancia difusa. Según la teoría de P. Kubelka y F. Munk presentada en 1931,

los espectros de reflectancia medidos se pueden transformar en los espectros de absorción correspondientes aplicando la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$):

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (23)$$

donde $R_\infty = \frac{R_{simple}}{R_{estandar}}$ (24) es la reflectancia de una muestra infinitamente gruesa, mientras que 'K' y 'S' son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. Poner $F(R_\infty)$ en lugar de 'a' en la ec. (22) produce la forma:

$$[F(R_\infty) \cdot hv]^{\frac{1}{\nu}} = B(hv - E_g) \quad (25)$$

Un enfoque óptimo para determinar la energía de la banda prohibida se basa en la ley de Lambert-Beer, el cual establece que el espectro de cualquier mezcla, incluido un semiconductor modificado por un tinte orgánico, es la combinación lineal de los espectros de ambos componentes:

$$a(hv) = a \cdot a_s(hv) + b \cdot a_m(hv) \quad (26)$$

donde 'a' y 'b' determinan las contribuciones de los componentes (en función de las concentraciones de los componentes), mientras que $a_s(hv)$ y $a_m(hv)$ son los coeficientes de absorción del semiconductor y del tinte orgánico [101].

De acuerdo con Morales et al. [99], cuando el material se dispersa de manera perfectamente difusa (o cuando se ilumina con una incidencia de 60 °C) en la absorción de *K-M*, el coeficiente 'K' se vuelve igual a '2a'. En este caso, considerando el coeficiente de dispersión *K-M* como una constante con respecto a la longitud de onda y utilizando la función de remisión, se obtiene la expresión:

$$[F(R_\infty) \cdot hv]^2 = B(hv - E_g) \quad (27)$$

Así, obteniendo $F(R_\infty)$ y trazando $[F(R_\infty) \cdot hv]^2$ frente a hv , se puede extraer fácilmente la banda prohibida E_g de una muestra, por ejemplo, en polvo.

A.1.4 Espectroscopía Raman

Es una técnica altamente específica que permite la identificación de moléculas a través de la información de sus huellas moleculares específicas dadas por los espectros Raman. Su fundamento se basa en el cambio de polarizabilidad en las moléculas, las cuales tienden a dispersarse en presencia de un haz incidente (ν_0). Se pueden distinguir dos tipos de dispersión de la luz: (a) dispersión elástica (o Rayleigh), donde el haz dispersado tiene la misma intensidad que el haz incidente, y (b) dispersión inelástica, donde existe un cambio en la energía vibratoria de la molécula excitada. Esta última se divide en dos subtipos: (1) líneas Stokes, donde la intensidad del haz dispersado es mayor que el haz incidente, y (2) líneas anti-Stokes, donde la intensidad del haz dispersado es menor que el haz incidente (ver

figura 39a). Así, la frecuencia vibratoria se mide como un desplazamiento de la frecuencia del haz incidente (ν_0). Los cambios Raman, a diferencia de la luminiscencia, son independientes de la longitud de onda de excitación y la posición de los picos es una propiedad únicamente del estado fundamental electrónico [102].

Las ventajas de esta técnica sobre el método IR es que solo requiere de una pequeña cantidad de muestra para obtener espectros (no destructiva), la muestra no necesita una preparación previa y es útil en soluciones acuosas. La figura 39b ilustra los principales componentes del equipo de espectroscopía Raman.

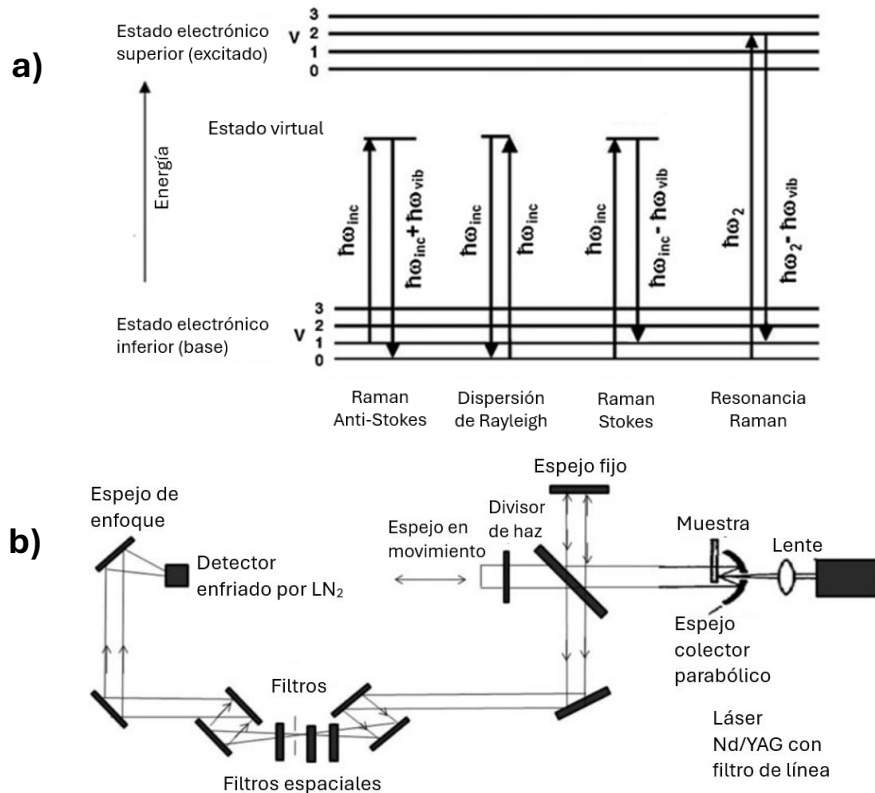


Figura 39. a) Diagrama de Jablonski que ilustra los diferentes tipos de dispersión en la espectroscopía Raman [100] y b) diagrama esquemático del espectrómetro FT-Raman [100].

A.1.5 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permite identificar grupos funcionales sobre la superficie de un material tales como los grupos hidroxilo (-OH), aromáticos y alifáticos (C-H), carboxílicos (C=O), alquenos (C=C) y amidas (N-H), a fin de evaluar la calidad de una muestra y el número/proporción de los materiales individuales en una mezcla. Estas moléculas activas en IR requieren de un momento dipolar para producir la absorción infrarroja y producir los espectros característicos. Se pueden distinguir dos espectrómetros IR comunes: (a) espectrómetro dispersivo simple, el cual selecciona la longitud de onda y escanea secuencialmente el espectro gracias al monocromador integrado en el equipo, y (b) espectrómetro infrarrojo por

transformada de Fourier (FTIR), que cuenta con un mejor tiempo de recolección de datos y mejora la relación señal/ruido.

En el espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) un haz paralelo de rayos infrarrojos incide sobre un divisor de haz BS, dividiéndolo en dos haces para reflejarlo en dos espejos diferentes separados (un espejo fijo y un espejo móvil) para finalmente fusionarlos nuevamente en el divisor de haz, produciendo un patrón de interferencia constructiva y destructiva a través de una señal integrada por los dos haces conocida como “interferograma”. Este haz pasa a través de la superficie de la muestra y se absorbe en un rango deseado de frecuencias de infrarrojos que representa una propiedad distintiva de la muestra (ver figura 40) [97, 99]. Así, la intensidad del espejo móvil se expresa mediante la siguiente transformada inversa [99]:

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi x\nu) d\nu \quad (28)$$

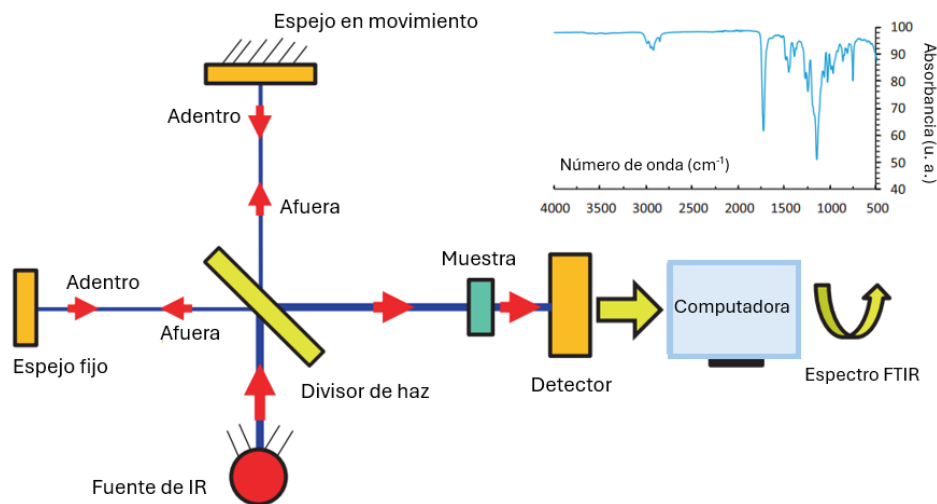


Figura 40. Esquema del funcionamiento del instrumento FTIR junto con el espectro FTIR [98].



August 2024

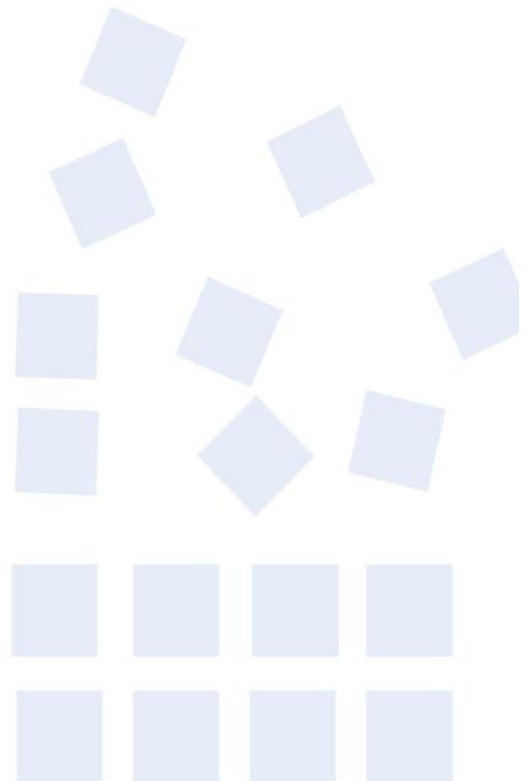
TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Noe Escamilla, Ma. de Lourdes Ruiz Peralta* presented the contribution: **SYNTHESIS OF ZNO/CUO BY HYDROTHERMAL ROUTE AND ITS APPLICATION IN THE PHOTODEGRADATION OF EMERGING CONTAMINANTS** as Oral modality, in the *D2. Functional Metal and Related Oxide Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications* Symposium at the **32nd International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2024.

Sincerely,

Jesús González Hernández
President



Referencias

- [1] Khan, F. A. (2020). *Applications of Nanomaterials in Human Health*. Springer: Singapore.
- [2] Tyagi, H., & Phelan, P. (2009). Predicted efficiency of a low-temperature nanofluid-based direct absorption solar collector. *Journal of Solar Energy Engineering*, 131(4), 041004. doi:10.1115/1.3197562
- [3] Liu, Y., He, L., Mustapha, A., Li, H., Hu, Z. Q., & Lin, M. (2009). Antibacterial activities of zinc oxide nanoparticles against Escherichia coli O157:H7. *Journal of Applied Microbiology*, 107(4), 1193. doi:10.1111/j.1365-2672.2009.04303.x
- [4] Pastorin, G., Wu, W., Wieckowski, S., Briand, J.-P., Kostarelos, K., Prato, M., & Bianco, A. (2006). Double functionalisation of carbon nanotubes for multimodal drug delivery. *Chemical Communications*, 21(11), 1182-1184. doi:10.1039/D4CC03875D
- [5] Bica, D., Vékás, L., Avdeev, M. V., Marinică, O., Socoliuc, V., Bălăsoiu, M., & Garamus, V. M. (2007). Sterically stabilized water based magnetic fluids: synthesis, structure and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(1), 17-21. doi:10.1016/j.jmmm.2006.11.158
- [6] Chiang, P.-C., Hung, D.-S., Wang, J.-W., Ho, C.-S., & Yao, Y.-D. (2007). Engineering Water-Dispersible FePt Nanoparticles for Biomedical Applications. *Transactions on Magnetics*, 43(6), 2445-2447. doi:10.1109/TMAG.2007.894341
- [7] Yu, H.-l., Xu, Y., Shi, P.-j., Xu, B.-s., Wang, X.-l., & Liu, Q. (2008). Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(3), 636-641. doi:10.1016/S1003-6326(08)60111-9
- [8] Shen, B., Shih, A. J., & Tung, S. C. (2008). Application of Nanofluids in Minimum Quantity Lubrication Grinding. *Tribology Transactions*, 51(6), 730-737. doi:10.1080/10402000802071277
- [9] Guazzo, R., Gardin, C., Bellin, G., Sbricoli, L., Ferroni, L., Ludovichetti, F. S., . . . Zavan, B. (2018). Graphene based nanomaterials for tissue engineering in the dental field. *Nanomaterials*, 8(5), 349. doi:10.3390/nano8050349
- [10] Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2017). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 908-931. doi:10.1016/j.arabjc.2017.05.011
- [11] Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., . . . Behra, a. R. (2008). Toxicity of Silver Nanoparticles to Chlamydomonas

reinhardtii. *American Chemical Society*, 42(23), 8959–8964.
doi:10.1021/es801785m

- [12] Ball, J. L., & Moore, A. D. (1980). *Essential Physics for Radiographers* (Tercera ed.). México: Blackwell Science.
- [13] Enderlein, R., & Horing, N. J. (1999). *Fundamentals of semiconductor physics and devices*. Singapore: World Scientific.
- [14] Durkan, C. (2014). *Current at the nanoscale: An introduction to Nanoelectronics* (Segunda ed.). Singapore: World Scientific.
- [15] Kousar, H. S., Srivastava, D., Karttunen, A. J., Karppinen, M., & Tewari, G. C. (2022). p-type to n-type conductivity transition in thermoelectric CoSbS. *APL Materials*, 10(091104), 091104. doi:10.1063/5.0107277
- [16] Hanif, M. A., Nadeem, F., Tariq, R., & Rashid, U. (2022). *Renewable and Alternative Energy Resources*. Academic Press.
- [17] Georgia State University. (2016). HyperPhysics.
- [18] Haleem, A., Javaid, M., Singh, R. P., Rab, S., & Suman, R. (2023). Applications of nanotechnology in medical field: a brief review. *Global Health Journal*, 7(2), 70-77. doi:10.1016/j.glohj.2023.02.008
- [19] Mhetre, H. V., Kanse, Y. K., & Patil, S. S. (2021). Nanomaterials: Applications in Electronics. *International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology (IJAENT)*, 4(6), 7-19. doi:10.35940/ijaent.D0464.094621
- [20] Ameta, S. K., Rai, A. K., Hiran, D., Ameta, R., & Ameta, S. C. (2020). Use of Nanomaterials in Food Science. *Biogenic Nano-Particles and their Use in Agro-ecosystems*, 457-488. doi:10.1007/978-981-15-2985-6_24
- [21] Amit, Tanwar, A., Momo, J., Bhattacharya, J., Sharma, M. K., & Ramchiary, N. (2025). Chapter 10 - Nanomaterials based biosensors for agricultural applications. *Smart and Intelligent Nanostructured Materials for Next-Generation Biosensors*, 215-248. doi:10.1016/B978-0-443-19146-6.00004-6
- [22] Ashraf, U., Shahid, M. N., Batool, F., Mahmood, S., Mustafa, G. M., Aqeel, M., . . . Nawaz, H. (2023). Chapter 12 - Application of nanomaterials in agriculture. *The Impact of Nanoparticles on Agriculture and Soil*, 259-283. doi:10.1016/B978-0-323-91703-2.00011-7
- [23] Papadaki, D., Kiriakidis, G., & Tsoutsos, T. (2018). Chapter 11 - Applications of nanotechnology in construction industry. *Fundamentals of Nanoparticles: Classifications, Synthesis Methods, Properties and Characterization*, 343-370. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51255-8.00011-2

- [24] Macías-Silva, M. A., Cedeño-Muñoz, J. S., Morales-Paredes, C. A., Tinizaray-Castillo, R., Perero-Espinoza, G. A., Rodríguez-Díaz, J. M., & Jarre-Castro, C. M. (2024). Nanomaterials in construction industry: An overview of their properties and contributions in building house. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 10, 100863. doi:10.1016/j.cscee.2024.100863
- [25] Raizada, P., Sudhaik, A., Patial, S., Hasija, V., Khan, A. A., Singh, P., . . . Nguyen, V.-H. (2020). Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. *Arabian Journal of Chemistry*(13), 8424–8457. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.031>
- [26] Harish, S., Archana, J., Sabarinathan, M., Navaneethan, M., Nisha, K., Ponnusamy, S., . . . Hayakawa, Y. (2017). Controlled structural and compositional characteristic of visible light active ZnO/CuO photocatalyst for the degradation of organic pollutant. *Applied Surface Science*, 418, 103-112. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.082
- [27] Zhao, Q., Ma, G., Zhai, C., Yang, X., & Zhang, M. (2017). Facile synthesis of nanosheets-assembled hierarchical copper oxide microspheres and their ethanol gas sensing properties. *New Journal of Chemistry*(41), 15042-15048. doi: 10.1039/c7nj02449e
- [28] Nakhaeepour, Z., Mashreghi, M., Matin, M. M., NakhaeiPour, A., & Housaindokht, M. R. (2019). Multifunctional CuO nanoparticles with cytotoxic effects on KYSE30 esophageal cancer cells, antimicrobial and heavy metal sensing activities. *Life Sciences*, 234(1), 116758. doi:10.1016/j.lfs.2019.116758
- [29] Cheng, Z.-L., & Sun, W. (2016). Preparation of nano-CuO-loaded halloysite nanotubes with high catalytic activity for selective oxidation of cyclohexene. *Chinese Chemical Letters*, 27(1), 81-84. doi:10.1016/j.ccllet.2015.08.002
- [30] Ahmad, A., Khan, M., Khan, S., Luque, R., Abualnaja, K. M., Alduaij, O., & Yousef, T. A. (2022). Bio-Construction of CuO Nanoparticles Using Texas Sage Plant Extract for catalytical degradation of Methylene blue Via Photocatalysis. *Journal of Molecular Structure*, 1256, 132522. doi:10.1016/j.molstruc.2022.132522
- [31] George, A., Raj, D. M., Raj, A. D., Nguyen, B.-S., Phan, T.-P., Pazhanivel, T., . . . Nguyen, V.-H. (2020). Morphologically tailored CuO nanostructures toward visible-light-driven photocatalysis. *Materials Letters*, 281, 128603. doi:10.1016/j.matlet.2020.128603
- [32] Dulta, K., Ağçeli, G. K., Chauhan, P., Jasrotia, R., Chauhan, P. K., & Ighalo, J. O. (2022). Multifunctional CuO nanoparticles with enhanced photocatalytic

dye degradation and antibacterial activity. *Sustainable Environment Research*, 32, 2. doi:10.1186/s42834-021-00111-w

- [33] Nazim, M., Khan, A. A., Asiri, A. M., & Kim, J. H. (2021). Exploring Rapid Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants with Porous CuO Nanosheets: Synthesis, Dye Removal, and Kinetic Studies at Room Temperature. *ACS Omega*(6), 2601-2612. Obtenido de 10.1021/acsomega.0c04747
- [34] Jayasimha, H., Chandrappa, K., Sanaula, P., & Dileepkumar, V. (2024). Green synthesis of CuO nanoparticles: A promising material for photocatalysis and electrochemical sensor. *Sensors International*, 5, 100254. doi:10.1016/j.sintl.2023.100254
- [35] Wang, X., Yang, J., Shi, L., & Gao, M. (2016). Surfactant-free Synthesis of CuO with Controllable Morphologies and Enhanced Photocatalytic Property. *Nanoscale Research Letters*, 11, 125. doi:10.1186/s11671-016-1278-z
- [36] Serpone, N., & Emeline, A. V. (2012). Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(5), 673-677. doi:10.1021/jz300071j
- [37] Mubeen, K., Irshad, A., Safeen, A., Aziz, U., Safeen, K., Ghani, T., . . . Shah, A. (2023). Band structure tuning of ZnO/CuO composites for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Saudi Chemical Society*, 27, 101639. doi:10.1016/j.jscs.2023.101639
- [38] Bano, K., Kaushal, S., Lal, B., Joshi, S. K., Kumar, R., & Singh, P. P. (2023). Fabrication of CuO/ZnO heterojunction photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of tetracycline and ciprofloxacin under direct sun light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100863. doi:10.1016/j.enmm.2023.100863
- [39] Bharathi, P., Harisha, S., Archana, J., Navaneethana, M., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvana, C., . . . Hayakawa, Y. (2019). Enhanced charge transfer and separation of hierarchical CuO/ZnO composites: The synergistic effect of photocatalysis for the mineralization of organic pollutant in water. *Applied Surface Science*, 484, 884-891. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.131
- [40] Thatikayala, D., & Min, B. (2021). Ginkgo leaves extract-assisted synthesis of ZnO/CuO nanocrystals for efficient UV-induced photodegradation of organic dyes and antibacterial activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32, 17154-17169. doi:10.1007/s10854-021-06169-x
- [41] Abdallah M. Elgorban, D. Sivaganesh, Muthuraj Arunpandian, Ali H. Bahkali, Rajalakshmanan Eswaramoorthy, Nouf S. S. Zaghloul, . . . Asad Syed. (2023). Visible light embedded CuO/ZnO twofold execution for photocatalysis and

photoluminescence. *Journal of Electroceramics*, 51, 12-27. doi:10.1007/s10832-023-00311-3

- [42] Pujan Nepal, S. P., Oli, H. B., Shrestha, R. L., & Bhattarai, D. P. (2024). Eco-Friendly Synthesis of CuO@ZnO Nanocomposites Using *Artemisia vulgaris* Leaf Extract and Study of Its Photocatalytic Activity for Methylene Blue. *Journal of nanotechnology*, 896986. doi:10.1155/2024/6896986
- [43] Wang, X., Deng, M., Zhao, Z., Zhang, Q., & Wang, Y. (2022). Synthesis of super-hydrophobic CuO/ZnO layered composite nano-photocatalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 276, 125305. doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125305
- [44] Lavín, A., Sivasamy, R., Mosquera, E., & Morel, M. J. (2019). High proportion ZnO/CuO nanocomposites: Synthesis, structural and optical properties, and their photocatalytic behavior. *Surfaces and Interfaces*, 17, 100367. doi:10.1016/j.surfin.2019.100367
- [45] Taufique, M. F., Haque, A., Karnati, P., & Ghosh, K. (2018). ZnO–CuO Nanocomposites with Improved Photocatalytic Activity for Environmental and Energy Applications. *Journal of Electronic Materials*, 47, 6731-6745. doi:10.1007/s11664-018-6582-1
- [46] Elgorban, A. M., Sivaganesh, D., Arunpandian, M., Bahkali, A. H., Eswaramoorthy, R., Zaghoul, N. S., . . . Syed, A. (2023). Visible light-embedded CuO/ZnO twofold execution for photocatalysis and photoluminescence. *Journal of Electroceramics*, 51, 12-27. doi:10.1007/s10832-023-00311-3
- [47] Rani, M., Iqbal, J., Israr, M., Asim, M., Athar, J., & Athar, T. (2022). CuO-decorated ZnO nanosheets with enhanced dielectric characteristics and visible light-driven photocatalytic activity towards organic pollutants. *Journal of Nanoparticle Research*, 24, 190. doi:10.1007/s11051-022-05559-4
- [48] Gbair, G. A., & Alshamsi, H. A. (2024). Facile green synthesis of CuO- ZnO nanocomposites from *Argyrea nervosa* leaves extract for photocatalytic degradation of Rhodamine B dye. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 28117-28132. doi:10.1007/s13399-022-03408-x
- [49] Li, B., & Wang, Y. (2010). Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite. *Superlattices and Microstructures*, 47(5), 615-623. doi:10.1016/j.spmi.2010.02.005
- [50] Ramaraj, B. R., Mahalingam, U., Ramasamy, P., Pearce, J. M., Mayandi, J., & Mahalingam, A. (2023). Environmental Remediation of Real Textile Dyeing Wastewater Under Visible Light and Inactivation of Pathogenic Bacteria Using

ZnO/CuO Nano-Needles. *Physica status solidi*, 220(9), 2200607. doi:10.1002/pssa.202200607

- [51] Youcef, R., Benhadji, A., Zerrouki, D., Fakhakh, N., Djelal, H., & Ahmed, M. T. (2021). Electrochemical synthesis of CuO–ZnO for enhanced the degradation of Brilliant Blue (FCF) by sono-photocatalysis and sonocatalysis: kinetic and optimization study. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 133, 541-561. doi:10.1007/s11144-021-01961-6
- [52] Shinde, R. S., Khairnar, S. D., Patil, M. R., Adole, V. A., Koli, P. B., Deshmane, V. V., . . . Patil, A. V. (2022). Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Nanocomposites as an Effective Photocatalyst and Gas Sensor for Environmental Remediation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32, 1045-1066. doi:10.1007/s10904-021-02178-9
- [53] Mikhak, Y., Torabi, M. M., & Fouladitajar, A. (2019). Sustainable Water and Wastewater Processing. Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-816170-8.00003-X
- [54] Kujawska, A., Kielkowska, U., Atisha, A., Yanful, E., & Kujawski, W. (2022). Comparative analysis of separation methods used for the elimination of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water – A critical review. *Separation and Purification Technology*, 290, 120797. doi:10.1016/j.seppur.2022.120797
- [55] Seling, T. R., Katzbaer, R. R., Thompson, K. L., Aksoy, S. E., Chitara, B., Shringi, A. K., . . . Yan, F. (2024). Transition metal-doped CuO nanosheets for enhanced visible-light photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 448, 115356. doi:10.1016/j.jphotochem.2023.115356
- [56] Xu, C., Anusuyadevi, P. R., Aymonier, C., Luque, R., & Marre, S. (2019). Nanostructured materials for photocatalysis. *The Royal Society of Chemistry*(48), 3868-3902. doi:10.1039/c9cs00102f
- [57] Gómez, C. G., Moroyoqui, P. G., & P., D. (2011). Contaminantes emergentes: efectos y tratamientos de remoción. *Química Viva*, 10(2), 96-105.
- [58] Gil, M. J., Soto, A. M., Usma, J. I., & Gutiérrez, O. D. (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Producción + Limpia*, 7(2), 52-73.
- [59] Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D. R., & Hitzfeld, B. (2005). Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquatic Toxicology*, 75(1), 53-64. doi:10.1016/j.aquatox.2005.07.006

- [60] McKinney, J. D., & Waller, C. L. (1994). Polychlorinated biphenyls as hormonally active structural analogues. *Environmental Health Perspectives*, 102(3), 290-297. doi:10.1289/ehp.94102290
- [61] Witte, W. (1998). Medical consequences of antibiotic use in agriculture. *Science*, 279(5353), 996-997. doi:10.1126/science.279.5353.996
- [62] Benkhayaa, S., rabet, S. M., & Harfi, A. E. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891. doi:10.1016/j.inoche.2020.107891
- [63] Ganjoo, R., Verma, C., Kumar, A., & Quraishi, M. (2023). Colloidal and interface aqueous chemistry of dyes: Past, present and future scenarios in corrosion mitigation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102832. doi:10.1016/j.cis.2022.102832
- [64] Nazirian, P., Ayati, B., Fanga, Q., Ganjidoustb, H., & Wei, C.-H. (2020). Photocatalytic removal of acid orange 7 azo dye by suspended and immobilized zinc oxide. *Desalination and Water Treatment*, 180, 405–413. doi:10.5004/dwt.2020.25197
- [65] Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., . . . Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597. doi:10.1016/j.cis.2021.102597
- [66] Carp O, Huisman CL, Reller A (2004) Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog Solid State Chem* 32:33.
- [67] Kim CS, Okuyama K, Nakaso K, Shimada M (2004) Direct measurement of nucleation and growth modes in titania nanoparticles generation by a CVD method. *J Chem Eng Jpn* 37(11):1379
- [68] Sudarshan TS (2003) In coated powders – new horizons and applications, *Advances in Surface Treatment: Research & Applications (ASTRA)*, Proceedings of the International Conference, Hyderabad, India, pp 412–422
- [69] Pierre AC (1998) Introduction to sol-gel processing. Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 394
- [70] Ho, Y., & McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 76(4), 332-340. doi:10.1205/095758298529696

- [71] Wang, J., Gao, Z., Yan, P., Shen, Y., Yang, R., Zuo, Z., & Huang, W. (2022). The effect of CuO crystallite size on the structure and performance of CuZnAl catalyst for mixed alcohols synthesis from syngas. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 170, 110883. doi:10.1016/j.jpics.2022.110883
- [72] Josun, J., Sharma, P., & Garg, V. K. (2024). Optical and structural behavior of hydrothermally synthesized ZnO nanoparticles at various temperatures with NaOH molar ratios. *Results in Optics*, 14, 100601. doi:10.1016/j.rio.2023.100601
- [73] Ocadiz, M. A. (2018). *Propiedades de ZnO nanoestructurado obtenido por la oxidación térmica de capas de zinc depositadas por CSS*. México: Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- [74] Khan, M., Tiehu, L., Hussain, A., Raza, A., Zada, A., Alei, D., . . . Imran, M. (2022). Physiochemical evaluations, mechanical attenuations and thermal stability of graphene nanosheets and functionalized nanodiamonds loaded pitch derived carbon foam composites. *Diamond and Related Materials*, 126, 109077. doi:10.1016/j.diamond.2022.109077
- [75] Lei, T., Khan, A., Yousaf, J., Deifalla, A., Pan, F., Ragab, A. H., . . . Khan, Y. (2023). Heterogeneous nucleation and growth of interlaced CuO nanosheets on porous nickel foams as binder-free electrode material. *Journal of Materials Research and Technology*, 24, 7865-7875. doi:10.1016/j.jmrt.2023.05.065
- [76] Harris, J. D., Wade, E. A., Ellison, E. G., Pena, C. C., Bryant, S. C., McKibben, N. L., . . . Cowen, J. E. (2022). Zinc–Acetate–Amine Complexes as Precursors to ZnO and the Effect of the Amine on Nanoparticle Morphology, Size, and Photocatalytic Activity. *Catalysts*, 12(10). doi:10.3390/catal12101099
- [77] Ramu, P., Anbarasan, P., Ramesh, R., Aravindan, S., Ponnusamy, S., Muthamizhchelvan, C., & Yaakob, Z. (2014). Synthesis of dumbbell shaped ZnO crystals using one-pot hydrothermal method and their characterisations. *Materials Letters*, 122, 230–233. doi:10.1016/j.matlet.2014.02.021
- [78] Wang, F., Qin, X., Guo, Z., Meng, Y., Yang, L., & Ming, Y. (2013). Hydrothermal synthesis of dumbbell-shaped ZnO microstructures. *Ceramics International*, 39, 8969-8973. doi:10.1016/j.ceramint.2013.04.096
- [79] Koczur, K. M., Mourdikoudis, S., Polavarapu, L., & Skrabalak, S. E. (2015). Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions*, 44, 17883-17905. doi:10.1039/C5DT02964C
- [80] Allawi, F., Mahdi, M. A., Kadhim, M. J., & Alkhayatt, A. H. (2024). Preparation and characterization of ZnO/CuO nanocomposites thin films for highly

efficient visible-light photocatalysis of acriflavine dye. *Optik*, 303, 171722. doi:10.1016/j.ijleo.2024.171722

- [81] Ramakrishnegowda, D. H., Chandrakantha, K. S., Urs, D., Elfeky, M., Krishnegowda, J., Rangappa, S., . . . Shivanna, S. (2023). Synthesis of p-CuO/n-ZnO heterostructure by microwave hydrothermal method and evaluation of its photo and bio-catalytic performance. *Heliyon*, 9, e22758. doi:10.1016/j.heliyon.2023.e22758
- [82] Debbichi, L., Lucas, M. C., Pierson, J. F., & Krüger, P. (2012). Vibrational Properties of CuO and Cu₄O₃ from First-Principles: Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 10232–10237.
- [83] Kavita Sahu, Biswarup Satpati, & Satyabrata Mohapatra. (2021). Facile fabrication of CuO nanosheets for photocatalytic applications. *Applied Physics A*, 127(5), 361. doi:10.1007/s00339-021-04505-w
- [84] Jafari, M., & Eshghi, H. (2023). High self-powered UV–Visible photoresponse in ZnO/CuO heterostructure photodetectors, the influence of ZnO window layer thickness. *Optical Materials*, 142, 113975. doi:10.1016/j.optmat.2023.113975
- [85] Pandya, S., Pathak, V. K., Lad, P. D., & Deshpande, M. P. (2022). Studies on Zinc Oxide Thin Film and Nanoparticles Synthesized by Chemical Bath Deposition. *Recent Advances in Nanomaterials*, 27, 57-64. doi:10.1007/978-981-99-4878-9_8
- [86] Amani, F., Bidadi, H., & Mohammadi, M. A. (2024). Structural and optical studies of copper doped zinc oxide thin films synthesized by co-precipitation method. *Optical Materials*, 156, 115965. doi:10.1016/j.optmat.2024.115965
- [87] Sumalatha, V., & Ayodhya, D. (2023). Fabrication and characterization of CuO nano-needles from thermal decomposition of Cu(II) metal complex: Fluorometric detection of antibiotics, antioxidant, and antimicrobial activities. *Results in Chemistry*, 5, 100821. doi:10.1016/j.rechem.2023.100821
- [88] Freyria, F. S., Esposito, S., Armandi, M., Deorsola, F., Garrone, E., & Bonelli, B. (2017). Role of pH in the Aqueous Phase Reactivity of Zerovalent Iron Nanoparticles with Acid Orange 7, a Model Molecule of Azo Dyes. *Journal of Nanomaterials*, 2749575. doi:10.1155/2017/2749575
- [89] Gupta, V. K., Mittal, A., Gajbe, V., & Mittal, J. (2006). Removal and Recovery of the Hazardous Azo Dye Acid Orange 7 through Adsorption over Waste Materials: Bottom Ash and De-Oiled Soya. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(4), 1446-1453. doi:10.1021/ie051111f

- [90] Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*. Caracas: Colección Divulgación Científica y Tecnológica. Academia de Ciencias Físicas.
- [91] Herzog, B., & Sengün, F. (2015). Scattering Particles Increase Absorbance of Dyes – A Model Study with Relevance for Sunscreens. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 14(11), 2054-2063. doi:10.1039/C5PP00109A
- [92] Wang, S., Gao, H., Fang, L., Hu, Q., Sun, G., Chen, X., . . . Yang, H. (2021). Synthesis of novel CQDs/CeO₂/SrFe₁₂O₁₉ magnetic separation photocatalysts and synergic adsorption-photocatalytic degradation effect for methylene blue dye removal. *Chemical Engineering Journal Advances*, 6, 100089. doi:10.1016/j.ceja.2021.100089
- [93] Debnath, S., & Das, R. (2023). Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. *Ceramics International*, 49, 16199-16215. doi:10.1016/j.ceramint.2023.01.218
- [94] Keshmiri-Naqab, R., & Taghavijeloudar, M. (2024). Efficient adsorption of acid orange 7 from wastewater using novel bio-natural granular bentonite-sawdust-corn cob (GBSC): Mixture optimization, adsorption kinetic and regeneration. *Environmental Research*, 262, 119966. doi:10.1016/j.envres.2024.119966
- [95] Trak, D., Kabak, B., Arslan, Y., & Kendüzler, E. (2025). Evaluation of adsorption performance of CuO and ZnO nanoparticles synthesized by green method for treatment of Cr(VI)-polluted waters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 146, 262-276. doi:10.1016/j.jiec.2024.11.007
- [96] Thomas, O., & Brogat, M. (2022). Chapter 4 - Organic constituents. En O. Thomas, & C. Burgess, *UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils* (Third ed., págs. 95-160). Elsevier Science. doi:10.1016/B978-0-323-90994-5.00006-X
- [97] Muthirulan, P., Devi, C. N., & Sundaram, M. M. (2014). A green approach to the fabrication of titania-graphene nanocomposites: Insights relevant to efficient photodegradation of Acid Orange 7 dye under solar irradiation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 25, 219-230. doi:10.1016/j.mssp.2013.11.036
- [98] Sultan Akhtar, & Sadaqat Ali. (2020). Characterization of Nanomaterials: Techniques and Tools. En F. A. Khan, *Applications of Nanomaterials in Human Health* (págs. 23-43). Singapore: Springer Nature. doi:10.1007/978-981-15-4802-4

- [99] Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 53(5), 18–22.
- [100] Kulkarni, S. K. (2015). *Nanotechnology: Principles and Practices* (Tercera ed.). Springer. doi: 10.1007/978-3-319-09171-6
- [101] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817. doi:10.1021/acs.jpcllett.8b02892
- [102] Marek Procházka. (2016). *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*. Springer. doi:10.1007/978-3-319-23992-7