



**Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla**

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Evaluación del CuO y el Nanocomposito
Cu/CuO en la Fotodegradación de 4-
clorofenol empleando luz visible y luz UV”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta:

Alexis Martínez Peralta

Director de Tesis:

Dra. María de Lourdes Ruíz Peralta

Co-Director:

Dr. Alejandro Escobedo Morales

Puebla, Pue.

Diciembre 2019



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/926/2018
Asunto: Registro de Tema de Tesis

**C.ALEXIS MARTÍNEZ PERALTA
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
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 en Materiales cuyo título es el siguiente:

**“EVALUACIÓN DEL CuO Y EL NANOCOMPOSITO Cu/CuO EN LA FOTODEGRADACIÓN
DE 4-CLOROFENOL EMPLEANDO LUZ VISIBLE Y LUZ UV”**

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Director de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta.
Co-Director de Tesis: Dr. Alejandro Escobedo Morales

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

A T E N T A M E N T E
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 30 de octubre de 2018


M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Director de Tesis: Dra. María De Lourdes Ruiz Peralta.
C.c.p. Co-Director de Tesis: Dr. Alejandro Escobedo Morales
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



BUAP.

Oficio No. FIQ/AC/843/2019

Asunto: Prórroga de Registro de Tema de Tesis

**C. ALEXIS MARTÍNEZ PERALTA
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:**

Por medio del presente me permito informarle de la Prórroga del Registro del Tema de Tesis Profesional de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo Título es el siguiente:

“EVALUACIÓN DEL CuO Y EL NANOCOMPOSITO Cu/CuO EN LA FOTODEGRADACIÓN DE 4-CLOROFENOL EMPLEANDO LUZ VISIBLE Y LUZ UV”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

**CAPÍTULO 1
CAPÍTULO 2
CAPÍTULO 3**

**ANTECEDENTES
METODOLOGÍA
RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA**

Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta
Co-Director de Tesis: Dr. Alejandro Escobedo Morales

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR TRES MESES A PARTIR DEL 30 DE OCTUBRE DEL 2019 AL 30 DE ENERO DE 2020.**

A T E N T A M E N T E

“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 13 de Noviembre de 2019

S. Vazquez
**M.I.C MA. GPE. TITA VAZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA**



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta.
C.c.p. Co-Director de Tesis: Dr. Alejandro Escobedo Morales.
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

CTAI01



**Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla**
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



CIUDAD UNIVERSITARIA

ASUNTO:

Mtro. Omar Gerardo Aguirre Ibarra
Director de la Administración Escolar
De la BUAP.
Presente

AUTORIZACIÓN
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería en Materiales

Alexis Martínez Peralta

Quién presenta como tema de tesis:

Evaluación del CuO y el Nanocomposito Cu/CuO en la Fotodegradación de 4-clorofenol Empleando Luz Visible y Luz UV

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

“Pensar Bien, para Vivir Mejor”

H. Puebla de Z., a 15 de Noviembre de 2019

Director de Tesis
Dra. María de Lourdes Ruíz Peralta

DEDICATORIA

A mis padres y hermanos.

A mi abuelo Arturo † (q.e.p.d.).

*A todos mis seres queridos que siempre
guardo en el corazón.*

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Esperanza y Gerecel por brindarme los recursos necesarios, por estar a mi lado apoyándome y aconsejándome siempre desde que siquiera tengo memoria, gracias a ustedes por hacer de mí una mejor persona a través de sus enseñanzas, amor y confianza. Me formaron con reglas y con algunas libertades, pero al final de cuentas, me motivaron constantemente para alcanzar mis sueños. Muchos de mis logros se los debo a ustedes entre los que incluye éste.

A mis hermanos Citlali, Eduardo y Gere Jr. por estar siempre presentes, cuidándome y brindándome palabras de aliento cuando más las necesitaba. Este logro también es de ustedes.

A mi asesora, Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta por todo su apoyo y entera confianza en este trabajo que en un principio parecía una tarea titánica e interminable.

A mi co-asesor, el Dr. Alejandro Escobedo Morales por el tiempo y esfuerzo que dedico a compartir sus conocimientos.

A el comité de evaluación, Dr. Enrique Sánchez Mora y Dr. Ernesto Chigo Anota, que en cada revisión sugirieron y aportaron ideas para mejorar el trabajo.

Al Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”–BUAP, Dra. Laura Elvira Serrano de la Rosa, por las facilidades otorgadas en la realización de este trabajo.

A todo el grupo del NanoLab, por su compañía, consejos y apoyo en mi estancia durante el desarrollo de este trabajo, Mary, Eloina, Montserrat y estudiantes que estuvieron de servicio social.

A mis amigos que me han motivado y acompañado a lo largo de esta etapa, Luis Jorge, Rodrigo, Iván, Brayan, Fabiola, Aracely.

A mis amigos de la licenciatura con quienes disfrute mucho de la estancia en la universidad, gracias por su compañía Liliana, Karla, Mauro, Ernesto, Rodrigo, David, Miguel Marcelo, Marcos, Ángel, Anahí, Castora.

A todas las personas que en algún momento me dieron apoyo, ánimo y compañía en las diferentes etapas de mi vida. Algunas están aquí conmigo y otras en mis recuerdos. Sin importar en dónde estén o si alguna vez llegan a leer estas palabras quiero darles las gracias por formar parte de mí, por todo lo que me han brindado.

A la profesora Magdalena Zamora Pérez y el profesor Israel Ramos Heredia, quiénes fueron inspiración y motivación para la construcción de mi vida profesional.

Vayas a donde vayas, ve con todo tu corazón.

—Kongzi—

ÍNDICE DE CONTENIDO

Resumen	1
Introducción	2
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Capítulo I: Antecedentes	5
1.1. Materiales Nanoestructurados (NsM) y Aplicaciones	6
1.1.1. Aplicación de NsM en fotocatalisis	9
1.2. Materiales Nanocompositos	12
1.3. Óxido de Cobre	14
1.4. Procesos de Oxidación Avanzada y Fotocatalisis	16
1.4.1. Procesos de Oxidación Avanzada	16
1.4.2. Fotocatalisis	17
1.5. 4-Clorofenol	19
Capítulo II: Metodología	22
2.1. Métodos de Síntesis	23
2.1.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras de óxido de cobre	23
2.1.2. Método de precipitación	24
2.1.3. Obtención de las nanopartículas de óxido de cobre (CuO)	24
2.1.4. Obtención del material nanocomposito Cu/CuO	26
2.2. Técnicas de Caracterización	29
2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)	30
2.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	32
2.2.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)	34

2.2.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)	35
2.3. Evaluación Fotocatalítica	38
2.3.1. Curva de calibración	38
2.3.2. Prueba de fotólisis	39
2.3.3. Prueba equilibrio Adsorción-Desorción (Ads-Des)	40
2.3.4. Prueba de fotocatalisis	40
Capítulo III: Resultados y Discusión	42
3.1. Estructura Cristalina	43
3.2. Morfología	45
3.3. Análisis Elemental	48
3.4. Mediciones Ópticas	50
3.5. Evaluación Fotocatalítica	53
3.5.1. Fotólisis	54
3.5.2. Pruebas de fotocatalisis	56
3.6. Mecanismo de Reacción	62
Conclusiones	66
Referencias	68
Anexos	75

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1.1. Esquema comparativo de la materia a diferentes escalas [2]	6
Figura 1.2. Esquema de los cuatro tipos de materiales nanoestructurados I) 0D, II) 1D, III) 2D y IV) 3D [3]	7
Figura 1.3. Aplicaciones de fotocatalisis [1]	10
Figura 1.4. a) rodillos de ZnO y b) compuesto “corn-like” CuO/ZnO [17]	13
Figura 1.5. Aspecto del óxido de cobre (a) y (b) estructura cristalina CuO [20]	14
Figura 1.6. Tipos de AOPs [27]	16
Figura 1.7. Clasificación de los materiales de acuerdo con su valor de E_g [29]	18
Figura 1.8. Esquema del mecanismo de fotocatalisis [29]	19

CAPÍTULO II

Figura 2.1. a) Matraz, sistema de reflujo y bomba de recirculación, b) solución de acetato de cobre y ácido acético glacial y c) formación del precipitado	25
Figura 2.2. a) Cubeta de ultrasonido Fisher Scientific y b) centrifugadora Sorvall Legend X1 empleadas en la sonicación y centrifugado del CuO	26
Figura 2.3. a) matraz, sistema de reflujo, bomba de recirculación y baño maría en aceite y b) Matraz con el CuO (amorfo) y las 4 soluciones mezcladas	28
Figura 2.4. a) y b) controlador y horno tubular abierto respectivamente y c) crisol de cerámica con la muestra a tratar térmicamente dentro del tubo de cuarzo	28

Figura 2.5. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del difractómetro de rayos X [47]	31
Figura 2.6. a) Ley de Bragg representada en los planos cristalinos y b) difractograma de cobre metálico (Cu^0)	31
Figura 2.7. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [52]	33
Figura 2.8. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido, componentes de los análisis por SEM y EDS [53]	35
Figura 2.9. Esquema representativo de a) reflexión especular y b) reflexión difusa [57]	36
Figura 2.10. a) Espectros de absorbancia de las soluciones de 4-CP y b) curva de calibración	39
Figura 2.11. Sistema empleado en las pruebas de fotólisis, equilibrio Ads-Des y fotocátalisis bajo irradiación de luz visible y UV.....	41
CAPÍTULO III	
Figura 3.1. Difractograma de la muestra M1 (CuO ; soporte), a) antes y b) después de ser tratado térmicamente	43
Figura 3.2. Difractograma del nanocomposito $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (M2)	44
Figura 3.3. Imágenes típicas SEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra M1, a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico y c) histograma de distribución de tamaño	47
Figura 3.4. Micrografía SEM a) de la muestra M2 y b) histograma de distribución de tamaño	48
Figura 3.5. Imágenes típicas SEM y espectros de EDS característicos de las muestras M1 y M2	49
Figura 3.6. Espectros de reflectancia difusa para las muestras a) M1 y b) M2	51

Figura 3.7. Estimación de la energía de brecha prohibida (E_g) de las muestras a) M1 y b) M2 aplicando el formalismo Kubelka-Munk	52
Figura 3.8. Espectros de absorbancia de las muestras a) M1 y b) M2 e inserto del espectro de absorción de las NP's de Cu	52
Figura 3.9. Espectro de absorbancia del 4-CP	53
Figura 3.10. Espectros de absorbancia del 4-CP obtenido a distintos tiempos de irradiación durante la prueba de fotólisis bajo irradiación con luz visible en presencia de H_2O_2	55
Figura 3.11. Espectros de absorbancia del 4-CP obtenido a distintos tiempos de irradiación durante la prueba de fotólisis bajo irradiación con luz UV en presencia de H_2O_2	55
Figura 3.12. Esquema representativo de las pruebas de fotocatalisis utilizando CuO y Cu/Cu ₂ O/CuO	56
Figura 3.13. Vía de reacción sugerida para la formación de los subproductos aromáticos primarios en la descomposición fotocatalítica del 4-CP [85]	57
Figura 3.14. a) Evolución temporal del espectro de absorción óptica UV del 4-CP bajo irradiación de luz visible utilizando la muestra M1 y b) acercamiento a la banda a 280 nm	58
Figura 3.15. a) Evolución temporal del espectro de absorción óptica UV del 4-CP bajo irradiación de luz visible utilizando la muestra M2 y b) acercamiento a la banda a 280 nm	56
Figura 3.16. Curva de cambios de concentración del 4-CP bajo irradiación Visible, en presencia de CuO (M1) y Cu/CuO (M2)	59
Figura 3.17. Espectros de absorbancia de la prueba de fotocatalisis empleando la muestra M1 bajo irradiación de luz UV y b) acercamiento a la banda a 280 nm	61

Figura 3.18. Espectros de absorbancia de la prueba de fotocátalisis empleando la muestra M2 bajo irradiación de luz UV y b) acercamiento a la banda a 280 nm 61

Figura 3.19. Curva de cambios de concentración del 4-CP bajo irradiación UV, en presencia de CuO (M1) y Cu/CuO (M2) 62

Figura 3.20. Formación de especies activas en la superficie del fotocatalizador después de la absorción de luz ($h\nu$) [88] 64

Figura 3.21. Esquema sugerido del proceso de degradación del 4-CP [89] 65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Parámetros de red del óxido de cobre II (CuO)	15
Tabla 1.2. Propiedades físicas del 4-clorofenol	21
Tabla 2.1. Condiciones experimentales: Prueba de Fotocatálisis	41
Tabla 3.1. Datos obtenidos del análisis EDS de la muestra M1	50
Tabla 3.2. Datos obtenidos del análisis EDS de la muestra M2	50

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó óxido de cobre II (CuO, soporte) y el nanocomposito Cu/CuO, mediante el método de precipitación (CuO) y el método de poliol para la formación de las nanopartículas de cobre (NP's Cu) sobre la superficie del CuO. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas utilizando técnicas tales como: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) y Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS). Se identificó la fase cristalina del material y la pureza mediante la técnica de XRD, por SEM se estudió la morfología y el tamaño de los materiales obtenidos, se realizó un análisis químico elemental por EDS y por último se determinó el valor de la energía de brecha prohibida mediante un análisis por DRS para el CuO y el nanocomposito. Finalmente se detallan los parámetros empleados en la evaluación fotocatalítica del CuO prístino y el nanocomposito Cu/CuO en la degradación de 4-clorofenol. La Espectroscopía de absorción UV-Vis se utilizó para el análisis de las alícuotas obtenidas en cada una de las pruebas de fotocatalisis.

Los resultados obtenidos por XRD revelaron que para cada muestra obtenida existe la presencia de CuO (tenorita) y óxido de cobre I (Cu₂O; cuprita), por otra parte, en el material composito además de estos dos óxidos de cobre también existen NP's Cu (cobre metálico Cu⁰). De acuerdo a las micrografías obtenidas por SEM el CuO presenta una morfología cuasi esférica y en determinadas zonas se aprecian aglomeraciones, éstas compuestas principalmente de partículas de un menor tamaño. Por DRS se determinó el valor de energía de brecha prohibida para cada muestra. Por último, el análisis por espectroscopia de absorción UV-Vis de las pruebas de fotocatalisis mostró excelentes resultados en la degradación del 4-clorofenol empleando CuO y el nanocomposito Cu/CuO bajo irradiación UV.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas los materiales nanoestructurados (NsM, *por sus siglas en inglés*) se han investigado con gran interés alrededor del mundo, debido a las potenciales aplicaciones que estos presentan en diferentes campos de estudio, incluyendo energía y medio ambiente. Estos materiales exhiben propiedades excepcionales que mejoran notablemente las funciones de los dispositivos en diferentes campos de estudio, incluyendo energía, medicina, biología, optoelectrónica, óptica, magnética, electrónica y muchos más; además estos con frecuencia poseen propiedades físicas y químicas superiores en comparación con su contraparte en bulto debido a la diferente composición química, tamaño y arreglo de los átomos [1].

Las nanopartículas (NPs) y óxidos derivados del cobre (Cu) son una clase importante de nanomateriales semiconductores. El óxido de cobre (CuO; Tenorita) es clasificado como un óxido de metal de transición (TMOs, *por sus siglas en inglés*) el cual ha sido estudiado debido a sus propiedades, éste es un material semiconductor tipo-p él cual posee una energía de brecha prohibida (E_g) directa con valores que van de 1.35 a 1.4 eV de acuerdo con diferentes reportes. Por otra parte, el CuO es un material prometedor para su uso en fotocatalisis, debido a su mayor capacidad para absorber luz solar en comparación con otros materiales semiconductores que absorben en la región del ultravioleta (UV). En general las NPs de materiales semiconductores (llámese CuO, TiO₂, ZnO, etc.) muestran una reactividad significativamente mejorada en comparación con partículas más grandes o material en bulto debido a la gran área superficial que presentan, por tal motivo son excelentes candidatos para su uso como materiales fotocatalizadores.

La importancia tecnológica y económica de la fotocatalisis ha incrementado considerablemente en la última década. Las mejoras en el rendimiento se han

correlacionado fuertemente con los avances en la nanotecnología. Sin embargo, una extensa investigación aún continúa y con ello la optimización de la tecnología para lograr ampliar el espectro de aplicaciones potenciales. Los focos de investigación y aplicación incluyen descomposición de materia orgánica, como microbios o grasas.

Los clorofenoles (CPs), en general son un grupo importante de contaminantes de preocupación ambiental debido a su alta toxicidad y usos generalizados. Estos productos químicos no son de naturaleza biodegradable y se sabe que tienen efectos tóxicos, cancerígenos, mutagénicos o crónicos ya que los compuestos orgánicos clorados, en particular, son altamente resistentes a condiciones ambientales.

Debido que el 4-clorofenol es conocido como un contaminante persistente es considerado como un agente teratogénico, carcinogénico, mutagénico y altamente tóxico en efluentes industriales. Los métodos físicos, químicos y biológicos han sido investigados para la eliminación de clorofenoles de cuerpos de aguas residuales. De todos los métodos investigados destaca la fotocatalisis, este método brinda una excelente efectividad en la degradación de contaminantes orgánicos solubles en agua, proporcionando una degradación casi total. Recientemente se han desarrollado diferentes investigaciones alrededor del mundo en las cuales se hace uso de materiales fotocatalizadores a escala nanométrica que son aplicados a la fotodegradación de 4-CP.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación del 4-clorofenol en medio acuoso empleando óxido de cobre (CuO) prístino y el nanocomposito Cu/CuO como materiales fotocatalizadores irradiados con luz visible y luz UV.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener CuO por el método de precipitación.
2. Fabricar el material nanocomposito Cu/CuO por el método de poliol.
3. Caracterizar el CuO y el nanocomposito Cu/CuO por medio de Difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) con el fin de determinar la pureza y fase cristalina.
4. Caracterizar la morfología del CuO y el nanocomposito Cu/CuO mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés).
5. Realizar un análisis químico elemental del CuO y el nanocomposito Cu/CuO por medio de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés).
6. Determinar el valor de la energía de banda prohibida del soporte (CuO) y el nanocomposito Cu/CuO mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS, por sus siglas en inglés).
7. Evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras, CuO prístino y el nanocomposito Cu/CuO en la degradación de 4-clorofenol.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

Este capítulo explica de forma general el concepto de materiales nanoestructurados, las características de los materiales compuestos, además se exponen las propiedades distintivas que presenta el óxido de cobre (CuO), las nanopartículas de cobre (NP's Cu) y las diferentes aplicaciones en diversos campos de estudio. Por otra parte, se describen los Procesos de Oxidación Avanzada (AOP's) y fotocatalisis. Finalmente se mencionan algunas características importantes del 4-clorofenol (4-CP) la cual es, la molécula de interés que se desea degradar.

Quien no haya experimentado la irresistible atracción a la ciencia, no podrá comprender su tiranía.

—Frankenstein. Mary Shelley—

1.1. Materiales nanoestructurados (NsM) y aplicaciones

En las últimas décadas los materiales nanoestructurados (NsM, *por sus siglas en inglés*) han sido investigados y explorados con gran interés en todo el mundo, debido a las aplicaciones que estos presentan en diferentes campos de estudio, incluyendo energía y medio ambiente. Los NsM pueden ser definidos como sólidos compuestos de elementos estructurales, principalmente de cristalitos con un tamaño característico en al menos una de sus direcciones, estos son de unos pocos nanómetros de longitud (1-100 nm) (Figura 1.1). Estos materiales exhiben propiedades excepcionales y con frecuencia superiores propiedades físicas y químicas en comparación con su contraparte en bulto debido a la diferente composición química, arreglo de los átomos y tamaño [1].

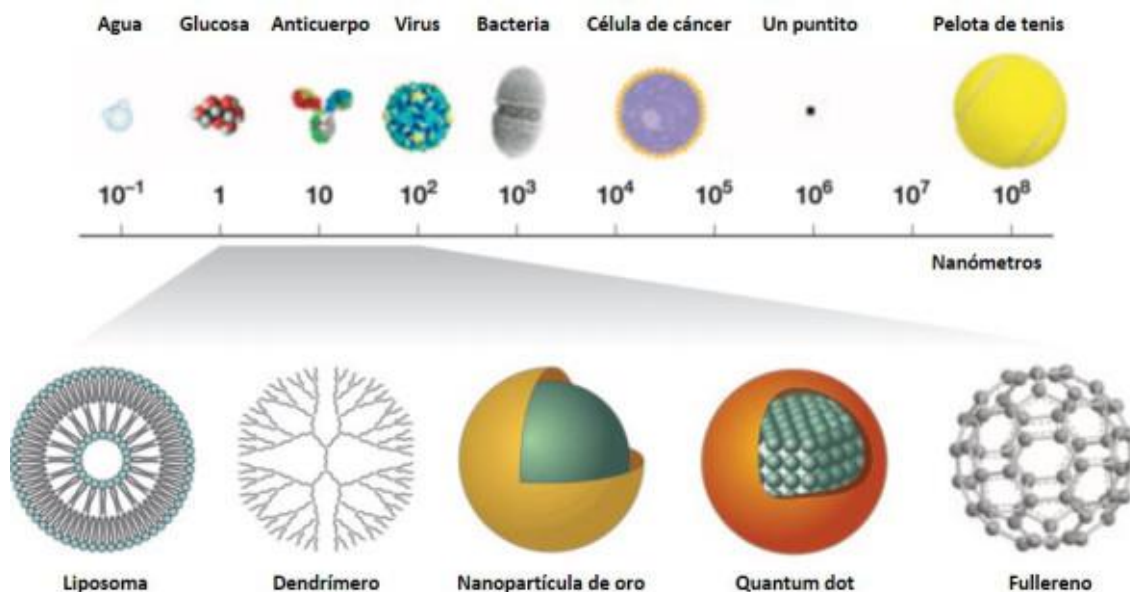


Figura 1.1. Esquema comparativo de la materia a diferentes escalas [2].

El crecimiento de los NsM en una, dos y tres dimensiones genera nuevas propiedades interesantes, que mejoran notablemente las funciones para la

fabricación de dispositivos en diferentes campos, incluyendo energía, medicina, biología, optoelectrónica, óptica, magnética, electrónica y muchos más [1]. Los NsM pueden ser clasificados en cuatro tipos de acuerdo con sus dimensiones (Figura 1.2):

- I. Cero dimensional (0D): las tres dimensiones (x,y,z) <100 nm. Los electrones están confinados en las tres dimensiones (fullerenos, partículas coloidales, puntos cuánticos, nanoclusters).
- II. Uni dimensional (1D): dos dimensiones <100 nm. Los electrones están confinados en dos dimensiones (nanocables, nanotubos, nanofibras).
- III. Bi dimensional (2D): una dimensión <100 nm. Los electrones están confinados en una dirección (monocapas, nanorecubrimientos, películas delgadas).
- IV. Tri dimensional (3D): Ninguna dimensión <100 nm. Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente (materiales nanoestructurados, policristales, nanoflores).

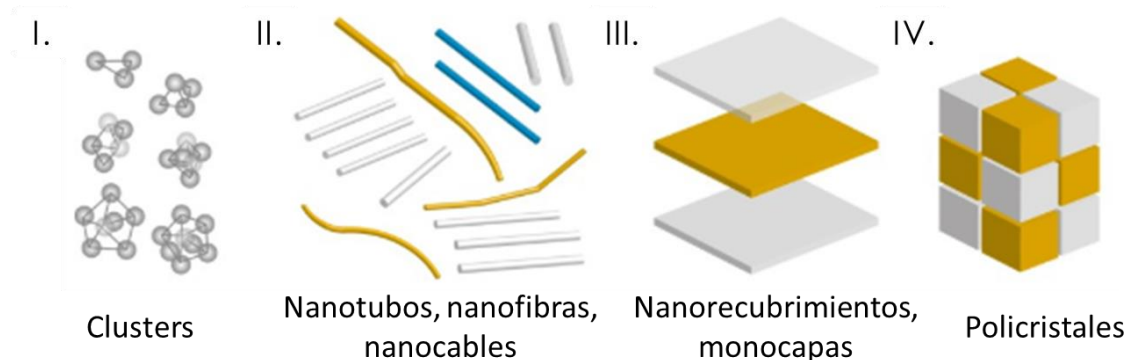


Figura 1.2. Esquema de los cuatro tipos de materiales nanoestructurados I) 0D, II) 1D, III) 2D y IV) 3D [3].

Las propiedades de los NsM son examinadas por su distribución de tamaño, forma, composición química y reactividad interfacial además del tipo de granos

presentes en las interfases [4]. La variación en el tamaño de los materiales hace que estos tengan diferentes cambios electrónicos en términos de energía y número de niveles, de esta manera los nanomateriales se pueden comportar de forma electrónica diferente. El origen de las propiedades inducidas por el tamaño en nanomateriales depende básicamente de los fenómenos de superficie (contribución extrínseca) y efectos de confinamiento cuántico (contribución intrínseca).

Se han investigado y utilizado varias rutas fáciles y rentables para diseñar, producir y caracterizar numerosos NsM, incluyendo nanopartículas, nanocubos, nanobarras, nanoalambres y nanotubos, que mantienen propiedades físicas, químicas, ópticas que son fundamentalmente dependientes del tamaño. Desde la perspectiva de aplicaciones, estas estructuras tienen una amplia utilidad en áreas tan diversas como catálisis, almacenamiento de energía, celdas solares, biomedicina, computación, generación de energía, fotónica, remediación de la contaminación y censado de gases [1]. Existen parámetros que deben tenerse en cuenta para la fabricación de dispositivos avanzados basados en NsM, como el costo, uso de productos químicos no tóxicos, uso máximo de solventes acuosos, temperatura y etapas con un alto rendimiento durante la síntesis.

Hoy en día la síntesis de nuevos nanomateriales utilizando métodos químicos se han enfocado en gran medida debido a la baja temperatura y el costo con mejores funciones para aplicaciones ambientales y energéticas; la síntesis de nanomateriales es un campo de investigación interesante. Hasta ahora se han explorado una gran cantidad de técnicas para la síntesis de nanomateriales, que podría dividirse en: “top-down” y “bottom-up”. Esta última basada en la síntesis ya que presenta ventajas como: costo relativamente bajo y alto rendimiento [5]. En este proceso, el material inicia creciendo de átomo a átomo, molécula a molécula. Recientemente, se han desarrollado una serie de técnicas, incluyendo la coprecipitación, los procesos sol-gel, las microemulsiones, los procesos hidrotérmicos, la pirólisis por láser, la irradiación de ultrasonido y microondas, la

deposición química en fase vapor para controlar el crecimiento, tamaño y morfología de los nanomateriales [6].

1.1.1. Aplicación de NsM en fotocatalisis

La importancia tecnológica y económica de la fotocatalisis se han incrementado considerablemente en la última década. La introducción de fotocatalizadores nanoestructurados ha mejorado en gran medida la eficiencia catalítica de materiales específicos. Una variedad de aplicaciones que van desde superficies antimicrobianas hasta la purificación de agua y aire, por otra parte, la producción de hidrógeno inducido por radiación solar, de las cuales muchas de estas se han convertido en productos comerciales. Sin embargo, una extensa investigación continúa optimizando aún más esta tecnología y ampliando el espectro de aplicaciones potenciales. Los focos de investigación y aplicación incluyen recubrimientos antiadherentes, repelencia a la suciedad y descomposición de materia orgánica, como microbios o grasas. Cuando se exponen a la luz ciertos materiales semiconductores como los “fotocatalizadores”, estos activan o aceleran las reacciones químicas de óxido-reducción, por ejemplo, en la descomposición de moléculas orgánicas en medio acuoso [7], las cuales son completamente mineralizadas. Debido a su gran área superficial, las partículas de materiales catalizadores de tamaño nanométrico muestran una reactividad significativamente mejorada en comparación con partículas más grandes o material en bulto.

Algunas de las aplicaciones de fotocatalisis se muestran en la Figura 1.3. En años recientes, las aplicaciones se han dirigido hacia la remediación ambiental, tratamiento de agua potable, industrial y de salud.



Figura 1.3. Aplicaciones de fotocatalisis [1].

I. Extracción de trazas de metales: Los residuos de metales, como el mercurio (Hg), cromo (Cr), plomo (Pb) y otros metales son considerados altamente peligrosos para la salud. En consecuencia, el remover estos metales tóxicos es esencialmente importante para la salud humana y la calidad del agua. Las aplicaciones ambientales de la fotocatalisis heterogénea incluyen extracción de metales pesados como cadmio (Cd), arsénico (As), níquel (Ni) y cobre (Cu). La capacidad fotorreductora de la fotocatalisis se ha utilizado para recuperar metales caros de efluentes industriales como el oro, el platino y la plata [8].

II. Degradación de compuestos orgánicos: La fotocatalisis ha sido utilizada para la degradación de compuestos orgánicos, como son los alcoholes, ácidos

carboxílicos, derivados de fenólicos o aromáticos clorados, en productos inocuos, por ejemplo, dióxido de carbono, agua y ácidos minerales simples. El agua contaminada puede ser tratada eficientemente por reacciones fotocatalíticas. Los herbicidas y pesticidas que contaminan el agua como es el 2,4,5-triclorofenociacético, el 2,4,5-triclorofenol y los herbicidas s-triazina, también pueden ser mineralizados [9].

III. Extracción de compuestos inorgánicos: Además de los compuestos orgánicos existe una amplia gama de compuestos inorgánicos que son sensibles a la transformación fotoquímica en las superficies del material fotocatalizador. Las especies inorgánicas como bromatos, cloratos, azidas, iones de haluro y óxido nítrico pueden descomponerse a especies menos tóxicas [10]. Las sales metálicas como AgNO_3 , HgCl_2 , y compuestos organometálicos, por ejemplo, CH_3HgCl pueden ser removidos del agua, así como cianuros, tiocianatos, amoníaco, nitratos y nitritos.

IV. Desinfectantes del agua: La fotocatálisis también puede ser usada para eliminar bacterias y virus. Tal es el caso de *Streptococcus mutans*, *Streptococcus natans*, *Streptococcus cricetus*, *Escherichia coli*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Lactobacillus acidophilus* y poliovirus 1, todos estos fueron eliminados efectivamente usando fotocatálisis heterogénea [11].

V. Degradación de materia orgánica natural: Las sustancias húmicas (HS, *por sus siglas en inglés*) son ubicuas y se definen como una categoría de sustancias orgánicas heterogéneas biogénicas que se producen de forma natural y que generalmente se caracterizan por ser de color marrón amarillento y tener un alto peso molecular [12].

VI. Tratamientos de agua de mar: Recientemente, las HS se ha descompuesto en agua altamente salina (agua de mar artificial) y agua de mar natural utilizando diferentes materiales fotocatalizadores. La descomposición de las HS en agua de

mar fue muy lenta en comparación con los medios donde se usa agua pura. No se detectaron subproductos tóxicos durante la descomposición. *Minero et al. (1997)* [13] estudiaron la descomposición de algunos componentes en petróleo crudo (dodecano y tolueno) en los medios de agua de mar, ellos descubrieron que no se habían detectado compuestos clorados durante la irradiación y además se logró la descomposición completa después de algunas horas de irradiación.

1.2. Materiales nanocompositos

Un material compuesto es un sistema integrado por una mezcla o combinación de dos o más micro o macroconstituyentes que difieren en forma y composición química, además de que son esencialmente insolubles entre sí, estos materiales pueden ser semiconductores, metales, cerámicos o polímeros. Estos compositos tienen la característica de que algunas de sus propiedades son conservadas desde sus constituyentes, pero otras son de origen sinérgico, es decir, no estaban presentes en sus constituyentes [14]. El objetivo de diseñar un composito es lograr la combinación de las propiedades que no se presentan en un solo material, así la combinación de dos materiales brinda mejores características a el material resultante.

La combinación de nanopartículas (NP) metálicas, especialmente Au y Ag con semiconductores es una excelente estrategia para mejorar la eficiencia fotocatalítica de los semiconductores debido a las propiedades ópticas y eléctricas únicas de los metales plasmónicos [15, 16]. Se han establecido diferentes estrategias para unir NPs plasmónicas con semiconductores para optimizar su eficiencia en determinadas aplicaciones. Uno de los enfoques más simples es la adsorción de los precursores del metal en la superficie de un semiconductor (óxido metálico), seguido por la reducción y formación de las NPs en el medio donde se desenvuelve dicha reacción. De forma alternativa, las NPs sintetizadas se pueden adsorber en la superficie del soporte, esto ocurre mezclando la solución coloidal de las NPs con la dispersión del semiconductor.

Tal es el caso de *Zhaoyang Liu et al. (2011)* [17] quienes desarrollaron un nanocomposito CuO/ZnO en el cual lograron una arquitectura “corn-like” diseñada y sintetizada por la combinación de los métodos hidrotérmal y fotodeposición. Los resultados mostraron una mayor eficiencia en la producción de hidrógeno del nanocomposito en comparación con el ZnO prístino, esto se debe a que el CuO actúa como un co-catalizador, reduciendo la energía de brecha prohibida y mejorando la absorción de luz, además reduce la velocidad de recombinación del par electrón-hueco, aumenta el valor del área de superficie específica, se proporcionan más sitios de reacción y se promueve la transferencia de masa.

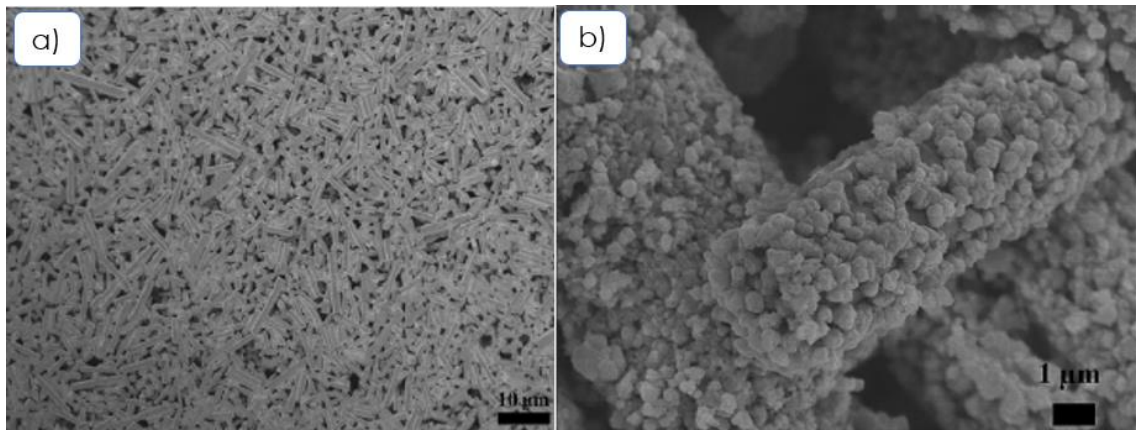


Figura 1.4. a) rodillos de ZnO y b) compuesto “corn-like” CuO/ZnO [17].

Los materiales compósitos son de creciente interés y además estos ofrecen una amplia gama de aplicaciones en campos tan diversos como mecánica, electrónica y óptica. Gracias al aumento excepcional del área de interfaz entre los dos materiales (nanopartículas y semiconductor), los nanocompositos permiten en particular, obtener combinaciones originales para determinadas aplicaciones.

1.3. Óxido de cobre

Los óxidos de metales de transición (TMOs, *por sus siglas en inglés*) nanoestructurados, son una clase particular de nanomateriales, los cuales han recibido mucha atención en años recientes, debido a las propiedades físicas y químicas excepcionales que estos presentan [18]. Estas propiedades dependen en gran medida del tamaño, forma, composición y estructura de las partículas. Por lo tanto, la manipulación de la síntesis y fabricación de estos materiales es importante en el avance de la nanociencia y nanotecnología [19].

Las nanopartículas (NPs) y óxidos derivados del cobre (Cu) son una clase importante de nanomateriales semiconductores. El óxido de cobre II (CuO) es un material semiconductor tipo-p con una energía de brecha prohibida de 1.2 eV en bulto, que es barato y está disponible en abundancia. Las nanoestructuras de CuO poseen propiedades físicas y químicas superiores que difieren notablemente de sus contrapartes en bulto. El óxido de cobre es un polvo de color oscuro como el hierro, tiene una estructura de tenorita muy compleja, la cual es asociada a una celda unitaria monoclinica que pertenece al grupo espacial C2/c (Figura 1.5) [20].

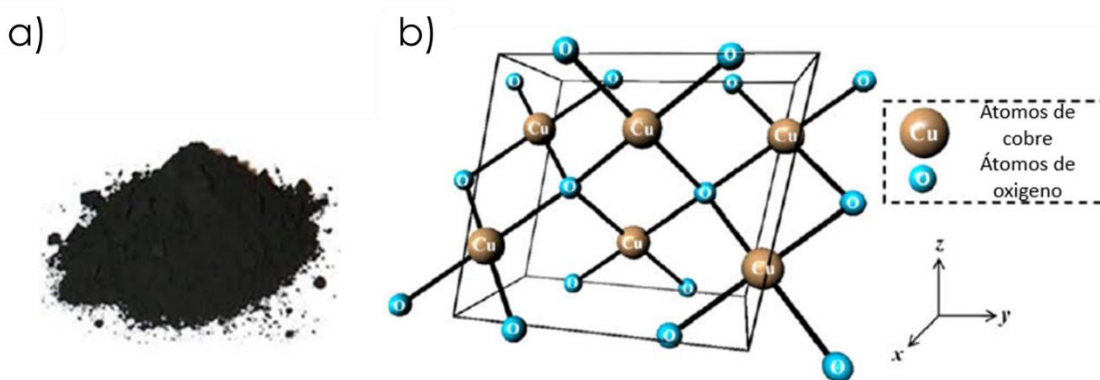


Figura 1.5. Aspecto del óxido de cobre (a) y (b) estructura cristalina CuO [20].

La estructura cristalina original fue determinada por Tunnel en 1993 y con el paso del tiempo fue refinada por métodos de difracción de rayos X de monocristal (SC-XRD, *por sus siglas en inglés*) [21]. La celda unitaria monoclinica contiene cuatro moléculas de CuO. Los parámetros de red resumidos por Meyer, B. K. et al. (2012) [22] se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Parámetros de red del óxido de cobre II (CuO)					
Grupo espacial	Parámetros de red (Å)	Ángulos de red (°)	Volumen de la celda (Å ³)	Peso molecular (g/mol)	Distancias de los átomos (Å)
C2/c	a= 4.6837 b= 3.4226 c=5.1288	$\alpha=\gamma$ 90 β = 99.54	81.08	79.57	Cu-O: 1.96 O-O: 2.62 Cu-Cu: 2.90

El CuO es un material semiconductor aplicado en la fabricación de celdas solares debido a su alta capacidad para absorber luz solar, baja emisión térmica, propiedades eléctricas relativamente buenas y alta concentración de portadores [23]. Además, el CuO nanoestructurado han sido ampliamente usadas en otros campos de estudio, algunas de las aplicaciones que ha recibido incluyen catálisis, conversión de energía solar, sensores de gas, fases de transición magnética y campos de emisión, bio-sensores, nanofluidos, fotodetectores, materiales energéticos (EMs), supercapacitores y eliminación de contaminantes inorgánicos [19]. Por otra parte, el CuO es un material prometedor para su uso en fotocatalisis [24], debido a su mayor capacidad para absorber luz solar en comparación con otros materiales semiconductores como el óxido de titanio (TiO₂), el cual es excitado bajo luz ultravioleta (UV, longitud de onda < 387 nm). El TiO₂ ha sido el material más estudiado como fotocatalizador, este tiene una energía de brecha prohibida de 3.2 eV [25] lo cual es una limitante comparado con el CuO, ya que solo el 4 % de la energía solar que llega a la superficie de la tierra es luz UV [26].

1.4. Procesos de Oxidación Avanzada y Fotocatálisis

1.4.1. Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (AOPs, *por sus siglas en inglés*) son un grupo de técnicas amigables con el medio ambiente para la degradación de contaminantes específicos: contaminantes del aire, compuestos aromáticos, contenidos derivados del petróleo, pesticidas, insecticidas, compuestos orgánicos volátiles (VOC, *por sus siglas en inglés*), colorantes, y reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos [27]. Los AOPs se basan en la generación de especies de oxígeno reactivo como los radicales hidroxilo con un electrón no apareado ($\text{OH}\cdot$), debido a esto, poseen tiempos de vida cortos. Por lo tanto, estos radicales reaccionan activa y fácilmente con una serie de especies químicas, que de otra manera son difíciles de degradar. Varios AOPs han sido desarrollados y estudiados, por lo cual pueden ser clasificados principalmente en cuatro tipos diferentes con respecto a la producción de radicales $\text{OH}\cdot$ (ver Figura 1.6).

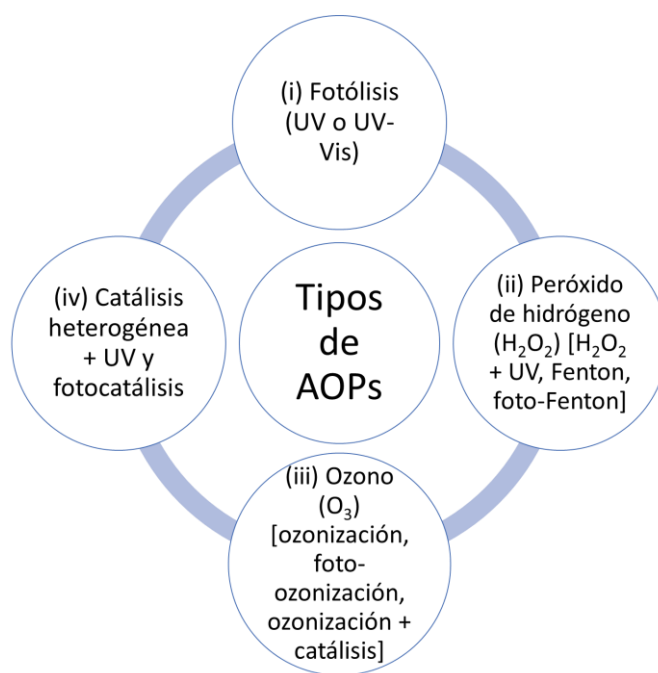


Figura 1.6. Tipos de AOPs [27].

Los AOPs son considerados métodos más eficientes con respecto a los métodos convencionales, debido a que generan productos de oxidación termodinámicamente estables como es el caso del dióxido de carbono, el agua y compuestos orgánicos biodegradables. Entre estos, la fotocatalisis basada en materiales semiconductores se ha aplicado en el tratamiento de aguas residuales y la producción de hidrógeno, por tanto, los materiales fotocatalizadores tienen un papel importante en la absorción de luz solar, que es una fuente de energía verde y abundante. Los materiales fotocatalizadores se han utilizado eficazmente para atender problemáticas relacionadas con la contaminación ambiental y la crisis energética en presencia de diferentes gamas del espectro solar [28].

1.4.2. Fotocatálisis

Los fotocatalizadores son los materiales que cambian la velocidad de una reacción química en la exposición a la luz. Este fenómeno es conocido como fotocatalisis el cual incluye reacciones que tienen lugar utilizando una fuente de luz y un material semiconductor. La fotocatalisis es un fenómeno en el cual se genera un par electrón/hueco (e^-/h^+) al exponer un material semiconductor a la luz.

La diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción es conocida como energía de brecha prohibida (E_g). Con este concepto los materiales se pueden clasificar en tres categorías básicas (ver Figura 1.7):

- I. Metal o conductor: $E_g = 0$ eV
- II. Semiconductor: E_g 0.1-4.0 eV
- III. Aislante: $E_g > 4.0$ eV

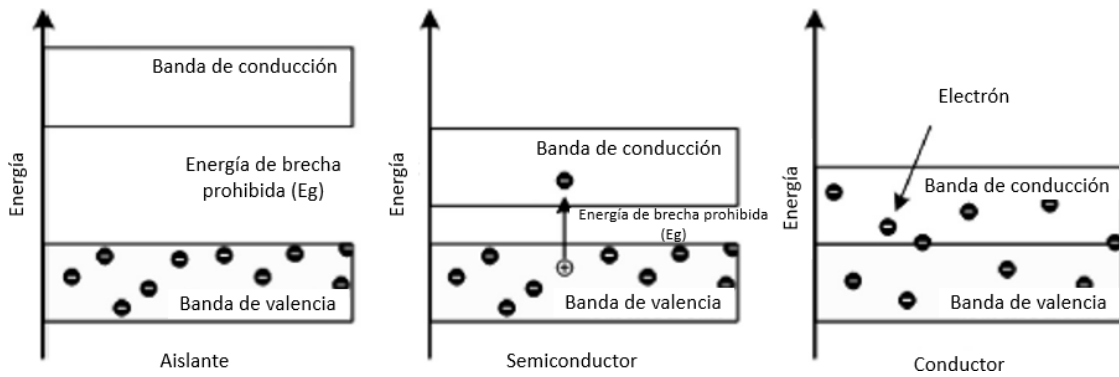


Figura 1.7. Clasificación de los materiales de acuerdo con su valor de E_g [29].

Los semiconductores son capaces de conducir electricidad incluso a temperatura ambiente en presencia de luz, por lo tanto, funcionan como materiales fotocatalizadores. Cuando un fotocatalizador se expone a una longitud de onda con un valor mayor o igual a su banda prohibida, la energía de los fotones es absorbida por un electrón (e^-) de la banda de valencia y este es promovido a la banda de conducción. En este proceso se crea un hueco (h^+) en la banda de valencia, lo cual conduce a la formación del estado de fotoexcitación y se genera el par electrón/hueco (e^-/h^+) capaz de generar radicales libres los cuales, son especies activas en reacciones de oxidación y reducción simultáneamente (Figura 1.8).

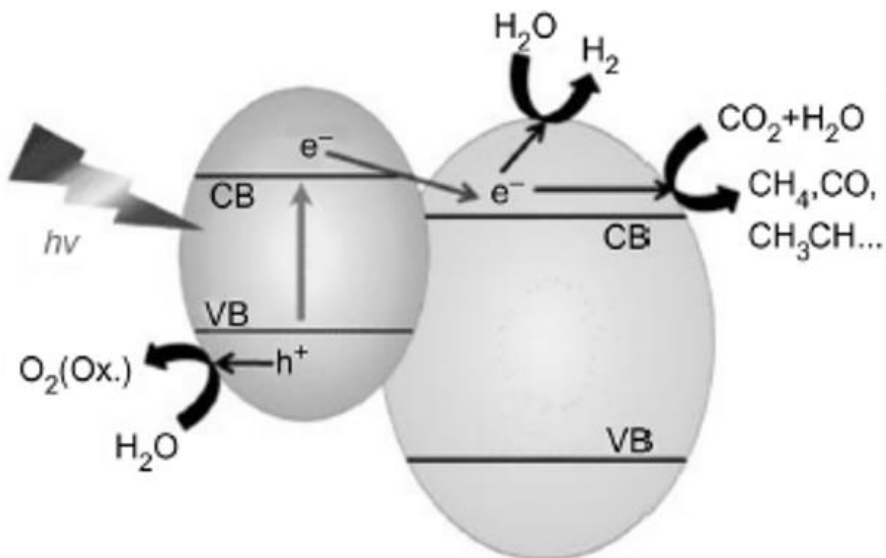


Figura 1.8. Esquema del mecanismo de fotocatalisis [29].

Algunos semiconductores son capaces de lograr la completa mineralización de muchos contaminantes, hidrocarburos, insecticidas, pesticidas, colorantes y surfactantes [29].

Las reacciones fotocatalíticas en función de la apariencia del estado físico del fotocatalizador y el reactivo de estudio se pueden categorizar en dos tipos:

- I. *Fotocatálisis homogénea*: Cuando tanto el semiconductor como la molécula de estudio están en la misma fase, es decir, gas, líquido o sólido.
- II. *Fotocatálisis heterogénea*: Cuando tanto el semiconductor como la molécula de estudio están en diferentes fases.

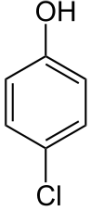
1.5. 4-Clorofenol

En años recientes la descarga de grandes cantidades de químicos sintéticos como solventes, plastificantes e insecticidas en el medio ambiente se lleva a cabo a través de actividades industriales, agrícolas, médicas y domésticas, estas actividades han producido importantes problemas eco-toxicológicos con graves consecuencias para

todos los organismos vivos [30]. Estas sustancias incluyen clorofenoles, los cuales se consideran contaminantes prioritarios, debido a que se utilizan en la síntesis de colorantes, bactericidas, insecticidas, herbicidas, fungicidas, conservantes de la madera y productos farmacéuticos [31].

Estos productos químicos no son de naturaleza biodegradable y se sabe que tienen efectos tóxicos, cancerígenos, mutagénicos o crónicos, los compuestos orgánicos clorados, en particular, son altamente resistentes a condiciones ambientales. Los CPs incluyen mono-, di-, tri-, tetra- y penta- fenoles clorados (CP, DCP, TCP, TTCP y PCP respectivamente). Entre los 19 posibles congéneres de clorofenoles el 2-CP, 4-CP y 2,4,6-TCP son los fenoles clorados más importantes formados como subproductos de la cloración del agua [32].

Los clorofenoles son estructuras de anillos aromáticos clorados que consisten en un anillo de benceno, el grupo -OH y átomos de cloro. Conjuntamente con los 19 posibles isómeros, los derivados del cloro con los radicales metil- y etil- fenoles también se consideran clorofenoles. Todos los clorofenoles son sólidos a temperatura ambiente exceptuando el 2-CP, que es líquido. Los clorofenoles son empleados en numerosos procesos industriales y en particular el 4-clorofenol (4-CP) es involucrado en la síntesis de muchos pesticidas, productos farmacéuticos y colorantes. El uso desmedido del 4-CP lo categoriza como un contaminante prioritario de alta toxicidad en efluentes industriales y municipales [33]. La exposición de organismos vivos a altas concentraciones de 4-CP induce mutaciones, anomalías, debilidad muscular, temblores y coma [34]. Las propiedades físicas del 4-CP se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades físicas del 4-clorofenol					
Estructura	Peso molecular	Solubilidad en agua	Densidad	Punto de fusión	Punto de ebullición
	128.56 g mol ⁻¹	27.1 gL ⁻¹ a 20 °C	1.2238 g cm ⁻³	43.2 °C	220 °C

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

Este capítulo explica los métodos de síntesis que se siguieron para la obtención del óxido de cobre II (CuO, soporte) y del material nanocomposito (Cu/CuO). Además, se describe brevemente cada una de las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de las propiedades de los materiales obtenidos. Finalmente se describen los parámetros empleados en la evaluación fotocatalítica del CuO y el nanocomposito Cu/CuO en la degradación de 4-clorofenol.

El fracaso es una gran oportunidad para empezar otra vez con más inteligencia.

—Henry Ford—

2.1. Métodos de síntesis

Los métodos utilizados en la síntesis de los materiales fotocatalizadores fueron el de precipitación (CuO, soporte) y el método del poliol (para sintetizar nanopartículas de Cu sobre la superficie del soporte). La síntesis del material nanocomposito consistió en dos etapas: 1) la síntesis del óxido de cobre y 2) la funcionalización de las nanopartículas de cobre (Cu, NP's) sobre la superficie del CuO.

2.1.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras de óxido de cobre

El desarrollo de métodos de síntesis es de mucha importancia para la aplicación de materiales a nanoescala, ya que permiten controlar diferentes parámetros como son la morfología, el tamaño de la partícula y la composición. Se han desarrollado diferentes métodos para sintetizar nanoestructuras de CuO con diversas morfologías, tamaños y dimensiones. Algunos de los métodos químicos empleados en la síntesis de nanopartículas de CuO son sonoquímica [35], precipitación [36], electroquímica [37], método químico asistido por microondas [38] y método hidrotermal [39], por otra parte, algunos de los métodos físicos empleados son: ablación por láser pulsado [40], deposición de vapor al vacío [41], plasma de ablación producido por un haz de iones de luz pulsada [42] y fresado mecánico [43].

Los métodos de síntesis basados en soluciones son muy comunes y efectivos para fabricar varias nanoestructuras TMO's con un buen control de la morfología, composición y reproducibilidad. Estos métodos por lo general tienen una temperatura de reacción relativamente baja, son flexibles y adecuados para producción en gran escala. Por otra parte, los parámetros de este tipo de síntesis se pueden adaptar a lo largo de todo el proceso, esto da lugar a un control más preciso de las composición, tamaño y dimensiones de los materiales resultantes [44].

2.1.2. Método de precipitación

La síntesis por el método de precipitación es similar al método hidrotermal, debido a que en ambos la reacción ocurre en solución, sin embargo, en el primero las reacciones químicas pueden ser llevadas a cabo en un recipiente abierto y a una baja temperatura de reacción (normalmente menor a 100 °C). Este proceso se puede definir simplemente como la reacción química entre los precursores para producir núcleos de crecimiento que posteriormente darán lugar a los materiales resultantes [45].

El método de precipitación también se puede utilizar para sintetizar nanoestructuras de CuO en una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D).

La síntesis de nanopartículas de CuO utilizando métodos ordinarios de precipitación química generalmente tienen un problema en común, es decir, las nanopartículas logradas tienden a aglomerarse. Para resolver esta gran limitación, los métodos de precipitación química han sido ampliamente investigados para mejorar la separación de las nanopartículas mediante la aplicación de alguna energía externa, como la ultrasónica o la alta presión. El método sonoquímico se utiliza para aplicar cavitación ultrasónica durante el procedimiento de síntesis y así evitar la aglomeración de las nanopartículas.

2.1.3. Obtención de las nanopartículas de óxido de cobre (CuO)

El óxido de cobre (CuO) se sintetizó a partir de una solución acuosa de 300 ml de acetato de cobre [Cu(CH₃COO)₂•H₂O; Merck (99 %)] 0.02 M. La cual, se vertió en un matraz de tres bocas y enseguida se mezcló con 1 ml de ácido acético glacial [CH₃COOH; Meyer (99.7 %)], el ácido acético se agregó para evitar la hidrólisis de iones Cu²⁺. El matraz de tres bocas se acopló a un sistema de reflujo (Figura 2.1 a, b) y posteriormente la solución se calentó hasta una temperatura de 100 °C con agitación vigorosa.

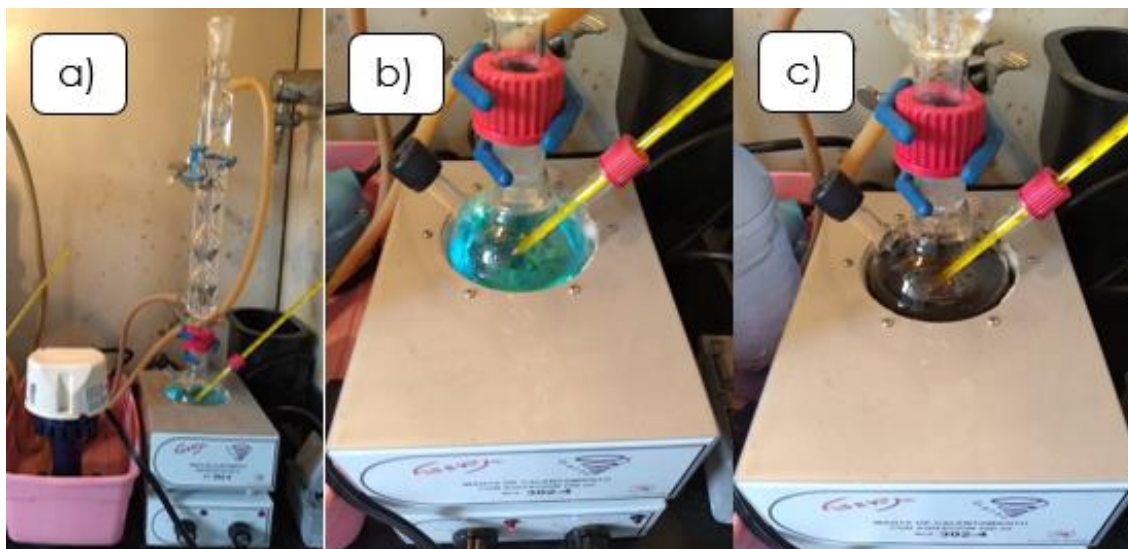


Figura 2.1. a) Matraz, sistema de reflujo y bomba de recirculación, b) solución de acetato de cobre y ácido acético glacial y c) formación del precipitado.

Una vez que la solución alcanzó los 100 °C, con ayuda de una jeringa se agregó de manera rápida hidróxido de sodio [NaOH; Macron (98%)] 0.33 M como agente reductor. Enseguida se observó la formación de un precipitado de color negro, sugiriendo la formación del CuO (Figura 2.1 c), la reacción se mantuvo durante 20 minutos bajo las mismas condiciones. Al término de los 20 minutos el sistema se apagó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

La suspensión resultante fue sonicada en una cubeta de ultrasonido FS20D Fisher Scientific en ambiente de aire durante 1 hora (Figura 2.2 a), además se cuidó que la temperatura del agua de la cubeta de ultrasonido se mantuviera constante a ≈ 25 °C.

Finalmente, la suspensión fue centrifugada a 8000 rpm durante 10 minutos en una centrifuga Sorvall Legend X1 Thermo Scientific (Figura 2.2 b), se extrajo todo el sobrenadante y el precipitado obtenido se lavó con etanol [C₂H₅OH, CTR Scientific, Alcohol Etílico 96° Industrial], el etanol del lavado se extrajo para

posteriormente re-dispersar el precipitado nuevamente con etanol en la cubeta de ultrasonido y posteriormente dejar secando en una caja Petri a temperatura ambiente.

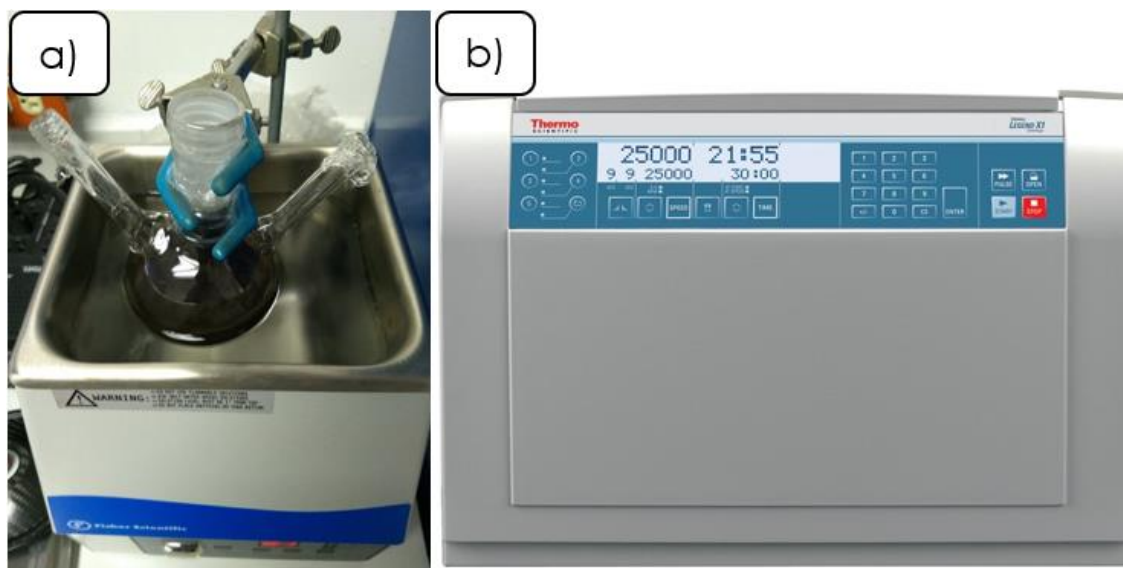


Figura 2.2. a) Cubeta de ultrasonido Fisher scientific y b) centrifugadora Sorvall Legend X1 empleadas en la sonicación y centrifugado del CuO.

La muestra obtenida fue sometida a las condiciones de impregnación, y un tratamiento térmico a 300 °C (4 °C/min) durante 1 hora en un ambiente de aire, esta muestra fue denominada como M1 [CuO (amorfo) + condiciones de impregnación + tratamiento térmico].

2.1.4. Obtención del material nanocomposito Cu/CuO

La síntesis del material nanocomposito se llevó a cabo basándonos en el trabajo realizado por *Boita J. et al. (2014)* [46], en este estudio ellos plantean la síntesis de nanopartículas de platino, así al observar sus buenos resultados, partimos de su método de síntesis propuesto el cual se ajustó para la obtención de las

nanopartículas de Cu. La metodología resultante emplea 4 soluciones las cuales se enlistan a continuación:

Solución 1: Cloruro de cobre di-hidratado [$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich (99 %)] 0.2 M en 3 ml de etilenglicol [EG; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; J. T. Baker (99.9 %)].

Solución 2: Polivinilpirrolidona [PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$; Sigma Aldrich] 3.75 mM en 9 ml de EG.

Solución 3: Ácido L-ascórbico [$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$; Sigma Aldrich (99 %)] 1 M en 10 ml de EG.

Solución 4: Citrato de sodio di-hidratado [$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma Aldrich (99 %)] 0.27 M en 3 ml de EG.

Todos los reactivos se disolvieron a una temperatura de 50 °C con agitación magnética constante. Después de disolverse por completo las soluciones 1, 2, 3 y 4 se vertieron en un matraz de tres bocas y enseguida se agregaron 500 mg de CuO (amorfo), el matraz se acopló a un sistema de reflujo para posteriormente ser sumergido en un baño maría en aceite (Figura 2.3), la solución contenida se mantuvo con agitación magnética constante y se elevó gradualmente la temperatura hasta 120 °C. Una vez que se alcanzó la temperatura adecuada se dejó reaccionando durante 4 horas, al finalizar las 4 horas el matraz se retiró del baño maría y se dejó enfriando hasta llegar a temperatura ambiente.

La suspensión resultante se centrifugó a 10,000 rpm durante 10 min al precipitado se le hizo 1 lavado con agua desionizada ($\text{H}_2\text{O}_{\text{Des}}$) por 5 con etanol [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CTR Scientific, Alcohol Etílico 96° Industrial]. Estos lavados sirven para la eliminación de trazas de reactivos utilizados en la síntesis.

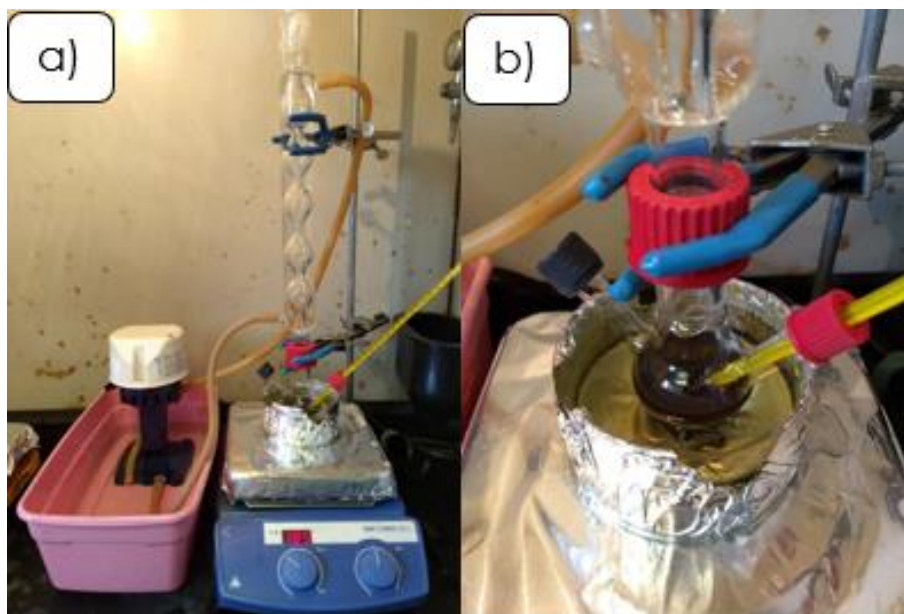


Figura 2.3. a) matraz, sistema de reflujo, bomba de recirculación y baño maría en aceite y b) matraz con el CuO (amorfo) y las 4 soluciones mezcladas.

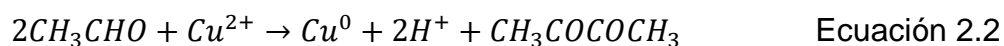
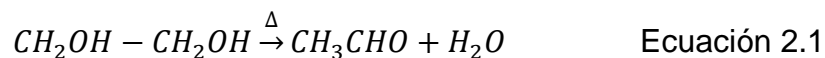
Finalmente, el material sólido obtenido fue tratado térmicamente a 300 °C (4 °C/min) durante 1 hora en un ambiente de aire, empleando un horno tubular Thermo Scientific Lindberg Blue M (Figura 2.4). Al término del tratamiento térmico se dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente.



Figura 2.4. a) y b) controlador y horno tubular abierto respectivamente y c) crisol de cerámica con la muestra a tratar térmicamente dentro del tubo de cuarzo.

La muestra obtenida fue denominada como M2 [CuO (amorfo) + funcionalización NPs-Cu + tratamiento térmico].

La síntesis de las nanopartículas de Cu se realizó utilizando EG como principal agente reductor, debido a que la síntesis se llevó a cabo a una temperatura de 120 °C el EG se condensa para formar acetaldehído más agua (Ec. 2.1), la reacción se llevó a cabo en un ambiente ácido (pH=5) donde dos moles de acetaldehído reaccionan con los iones Cu^{2+} ; el hidrógeno (H) que se encuentra en los grupos funcionales *formilo* de la molécula de acetaldehído se rompen homolíticamente para formar dos aniones hidruro (H^-), los cuales reaccionaron con los iones de Cu^{2+} , finalmente se obtienen como productos cobre metálico (Cu^0), 2 protones (H^+) y diacetilo (Ec 2.2) [47,48].



2.2. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización son parte fundamental para el estudio de las propiedades de los materiales empleados en este trabajo. Mediante las técnicas de caracterización se puede obtener información significativa, la cual ayudará a entender las propiedades estructurales, físicas, químicas, ópticas, etcétera, que presentan los materiales empleados, además con base en los resultados se podrá conocer mejor el comportamiento del material en el proceso de fotocatalisis. Las subsecciones a continuación presentan de manera breve información relevante de cada una de las técnicas de caracterización empleadas en el desarrollo de este trabajo.

2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La información estructural de un material sólido se puede obtener mediante un buen número de técnicas, sin embargo, la técnica que permite obtener la mayor información estructural es la difracción de rayos X (XRD, *por sus siglas en inglés*).

En la actualidad la difracción de rayos X es una de las técnicas que tiene muchas aplicaciones en el estudio y caracterización de materiales cristalinos. Esta técnica permite identificar la fase cristalina presente en el material con un alto grado de certeza, en el sentido que el difractograma de XRD es único para cada material, por otra parte, proporciona información importante como los parámetros de red, tamaño de cristal, orientación cristalina, etcétera. La caracterización por esta técnica emplea una radiación electromagnética conocida como rayos X.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La XRD se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Los rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimados para concentrarse y ser dirigidos hacia la muestra. Los rayos X son difractados por los electrones (e^-) que rodean los átomos, esto se debe a que la longitud de onda empleada es del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X que emerge tras esta interacción contiene información sobre la posición y el tipo de átomos encontrados en su camino (Figura 2.5).

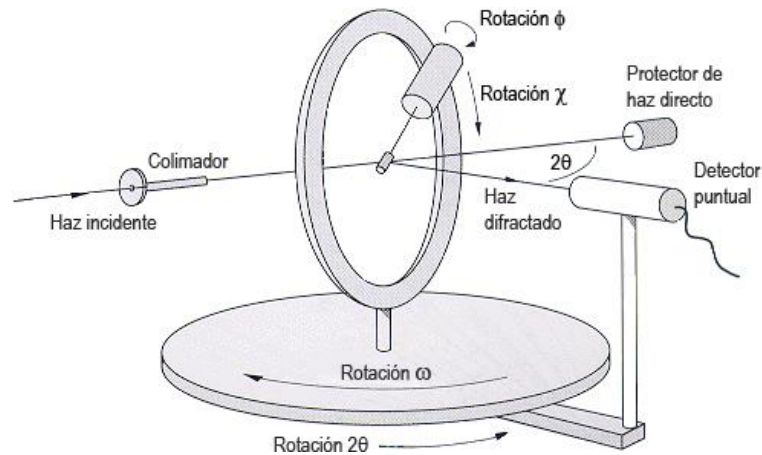


Figura 2.5. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales del difractómetro de rayos X [49].

Los cristales, gracias a su estructura periódica, dispersan elásticamente los haces de rayos X en ciertas direcciones y los amplifican por interferencia constructiva, originando un patrón de difracción (difractograma; Figura 2.6) [50]. Para que se pueda observar esta interferencia constructiva de rayos X a un ángulo de observación 2θ , se debe cumplir la expresión conocida como Ley de Bragg [51].

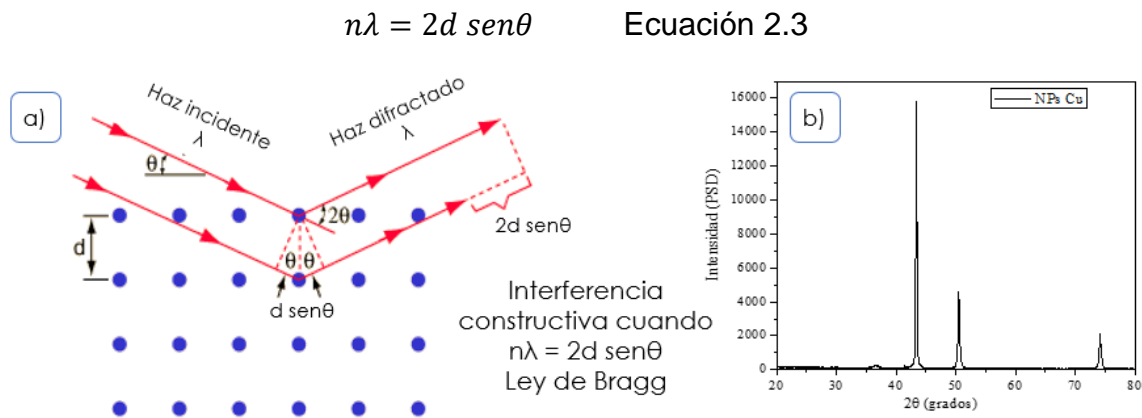


Figura 2.6. a) Ley de Bragg representada en los planos cristalinos y b) difractograma de cobre metálico (Cu^0) [51].

2.2.2. Microscopia Electrónico de Barrido (SEM)

Con el fin de obtener una caracterización morfológica más detallada de los materiales, el microscopio óptico fue suplantado por un instrumento más potente: el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*), un SEM es una poderosa herramienta de ampliación que utiliza un haz de electrones enfocados para obtener información de la morfología y el tamaño de las partículas presentes en la muestra en cuestión [52].

La resolución del SEM puede acercarse a unos pocos nanómetros (nm) y operar a aumentos que se ajustan fácilmente desde aproximadamente 10x-300,000x [53]. Un SEM proporciona datos de superficie detallados de muestras sólidas, esta información puede ser topográfica, morfológica y de composición con respecto a la superficie de la muestra en cuestión.

En el SEM, un haz de electrones se enfoca (en vacío) sobre la superficie de la muestra en cuestión, a medida que los electrones penetran en la superficie, ocurren varias interacciones que pueden resultar en la emisión de electrones o fotones desde (o a través) de la superficie. Esta emisión de electrones o fotones son analizados por los detectores para posteriormente obtener las imágenes de la superficie. Las imágenes principales producidas en el SEM son de tres tipos: imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones retrodispersados y mapeos de rayos X elementales, esta última es obtenida con un sistema de detección de EDS (ver apartado 2.2.3).

Los electrones secundarios y retrodispersados se separan convencionalmente de acuerdo con sus energías. Estos son producidos por diferentes mecanismos. Cuando un electrón primario de alta energía interactúa con un átomo, experimenta una dispersión inelástica con electrones atómicos o una dispersión elástica con el núcleo atómico. En la coalición inelástica con un electrón, cierta cantidad de energía

se transfiere al otro electrón. Cuando la energía del electrón emitido es menor a 50 eV, por convención se le conoce como un electrón secundario (SE). Por otra parte, se considera que los electrones retrodispersados (BSEs) son los electrones que salen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Sin embargo, la mayoría de los BSEs tienen energías comparables a la energía del haz primario. Cuando mayor sea el número atómico de un material, más probable es que se produzca una retrodispersión [53].

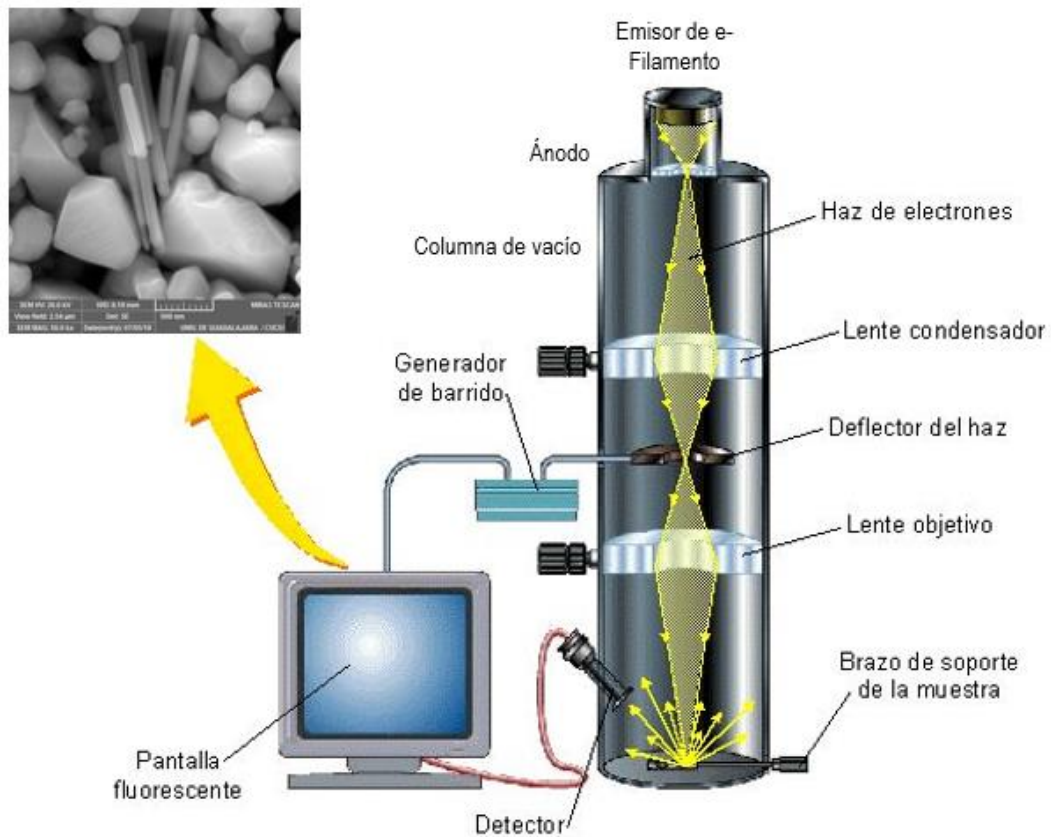


Figura 2.7. Diagrama esquemático que muestra los componentes fundamentales de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) [54].

2.2.3. Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

La Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, *por sus siglas en inglés*) es una técnica analítica que provee información valiosa sobre la composición química de algún compuesto. Esta técnica permite realizar un estudio cualitativo de los elementos presentes en casi cualquier muestra, y recopilar datos suficientes para la cuantificación. La técnica EDS se ha utilizado para el control de calidad y el análisis de pruebas en muchas industrias, éste análisis es aplicado a materiales semiconductores, metales, cemento, papel, polímeros y también se pueden estudiar muestras no conductoras si se pueden recubrir con una película conductora delgada [53].

En el análisis por EDS es importante la generación de los rayos X, esto sucede cuando los electrones de las capas internas son emitidos de sus respectivos átomos debido a la irradiación de electrones incidentes, los orbitales con vacantes son llenados por los electrones de las capas externas y en ese evento se presenta la emisión de rayos X cuya energía corresponde a la diferencia de los niveles energéticos de los electrones de las capas externas y los electrones de las capas internas. A estos rayos X se les denomina “rayos X característicos” porque el valor de su energía es característico de cada elemento. Por otro lado, los electrones incidentes que son desacelerados por los núcleos de los átomos emiten diferentes rayos X y son llamados “rayos X continuos”, “rayos X blancos” o “rayos X de fondo”.

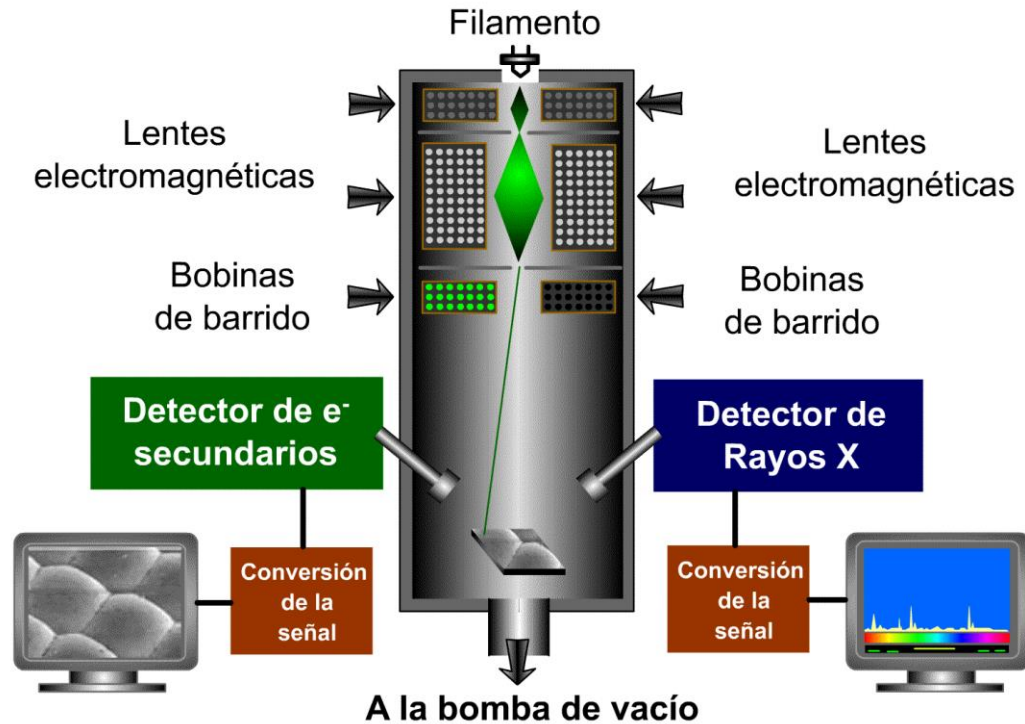


Figura 2.8. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido, componentes de los análisis por SEM y EDS [55].

Los rayos X característicos al ser únicos de cada elemento químico son la razón principal que condujo al desarrollo de los sistemas de detección de EDS en microscopía electrónica, por consiguiente, esta técnica amplió su uso en la caracterización microestructural de materiales [56].

2.2.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS)

La caracterización óptica es el uso de instrumentación especializada para ampliar el alcance, agudeza, sensibilidad y precisión al usar cuantitativamente fotones para determinar las propiedades ópticas que presentan los materiales. Existen diferentes técnicas de caracterización que utilizan fotones con energías en el rango del espectro electromagnético. Las técnicas de caracterización ópticas son

generalmente no destructivas, rápidas y de implementación simple, la mayoría requiere muy poca preparación de muestras [57].

La Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS, *por sus siglas en inglés*) es una de las técnicas de caracterización ópticas más versátiles para el análisis de materiales tales como muestras en polvo. Esta técnica estudia la radiación reflejada por la muestra. Al incidir radiación electromagnética sobre una muestra la reflexión de la radiación puede ser de dos tipos: especular y difusa (Figura 2.9). En el caso de la reflexión especular el haz de luz se refleja en el mismo ángulo que el del haz de luz incidente. Por otro lado, la luz reflejada difusa implica fotones que se dispersan en todas las direcciones [58].

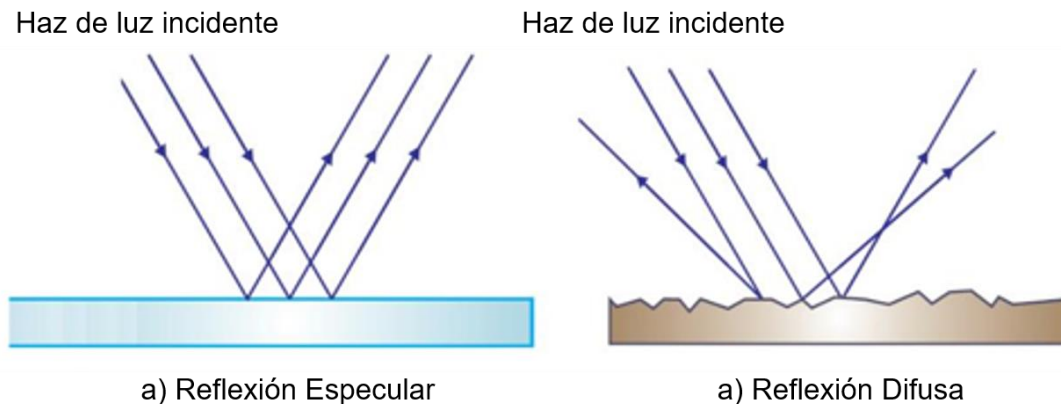


Figura 2.9. Esquema representativo de a) reflexión especular y b) reflexión difusa [59].

Esta técnica permite calcular valores de energía de brecha prohibida de los materiales de estudio. La teoría que hace posible utilizar espectros de DRS fue propuesta por Kubelka y Munk [60]. El modelo Kubelka-Munk (K-M) está basado en una serie de resoluciones de ecuaciones diferenciales, este método describe la disminución de la intensidad de la radiación debido a la dispersión y absorción. Si

se considera que el espesor de la capa de una muestra sólida es infinito o bien un sólido completamente opaco, la ecuación de Kubelka-Munk es la siguiente:

$$R_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{estandar}} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde $F(R_{\infty})$ es también llamada función de remisión o función K-M, R_{∞} es la reflectancia de la capa, K y S son las constantes de absorción y dispersión respectivamente [61]. R_{∞} está definida por el cociente de la reflectancia de la muestra y el valor de la reflectancia estándar. De acuerdo con la estructura de bandas electrónicas, el coeficiente de absorción lineal de los materiales semiconductores está relacionado estrechamente con su valor de energía de brecha prohibida mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde α es el coeficiente de absorción lineal, $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es la energía de brecha prohibida, C_1 es la constante de proporcionalidad y n toma el valor de $\frac{1}{2}$ para semiconductores de banda directa y 2 para semiconductores de banda indirecta [60]. Cuando el material se dispersa de manera perfectamente difusa (o cuando este es iluminado desde un ángulo de 60° de incidencia), el coeficiente de absorción K-M K es igual a 2α ($K = 2\alpha$). En este caso, considerando el coeficiente de dispersión K-M S como constante con respecto a la longitud de onda, y utilizando la función de remisión en la ecuación 2.5 obtenemos la expresión:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^{\frac{1}{n}} = C_2 (h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 2.7}$$

Por lo tanto, obteniendo $F(R_{\infty})$ de la ecuación 2.5 y al graficar $[F(R_{\infty})h\nu]^{\frac{1}{n}}$ contra $h\nu$, el valor de energía de brecha prohibida (E_g) de una muestra en polvo se puede extraer fácilmente [63].

2.3. Evaluación Fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica del CuO y el nanocomposito Cu/CuO se realizó en diferentes etapas primero se obtuvo la curva de calibración y posteriormente se realizaron las pruebas de: fotólisis, equilibrio adsorción-desorción y fotocátalisis. El análisis de cada una de estas pruebas se llevó a cabo por espectroscopía UV-Vis, empleando para ello un espectrofotómetro Varían (Agilent), modelo CARY 5000 UV-Vis-NIR equipado con el accesorio para absorbancia de líquidos.

2.3.1. Curva de calibración

Con el fin de determinar los cambios de absorbancia con respecto a la concentración de las soluciones de 4-clorofenol (4-CP) se elaboró una curva de calibración. Primero se preparó una solución madre de 4-CP con una concentración de 100 ppm, posteriormente se prepararon diferentes soluciones de 4-CP con concentraciones de 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 3 y 2 ppm. El espectro de 4-CP presenta una banda de absorbancia a 280 nm, esta es tomada como referencia para el futuro análisis de los resultados. Se graficó: C (ppm) vs $Abs_{\lambda = 280 \text{ nm}}$ (Figura 2.10 b), mediante un ajuste lineal se obtiene una ecuación que relaciona el máximo de absorbancia del analito observado en 280 nm con la concentración del 4-CP. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$Abs_{\lambda = 280 \text{ nm}} = 0.01196[C_{4-CP}] - 0.00122 \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde $Abs_{\lambda = 280 \text{ nm}}$ son los valores de absorbancia obtenidos a 280 nm y $[C_{4-CP}]$ es la concentración del 4-CP expresada en ppm, despejando $[C_{4-CP}]$ obtenemos la ecuación 2.9, con esta última podemos conocer la concentración de cualquier solución de 4-CP dentro del rango de 2 a 100 ppm.

$$[C_{4-CP}] = \frac{Abs_{\lambda = 280 \text{ nm}} + 0.00122}{0.01196} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

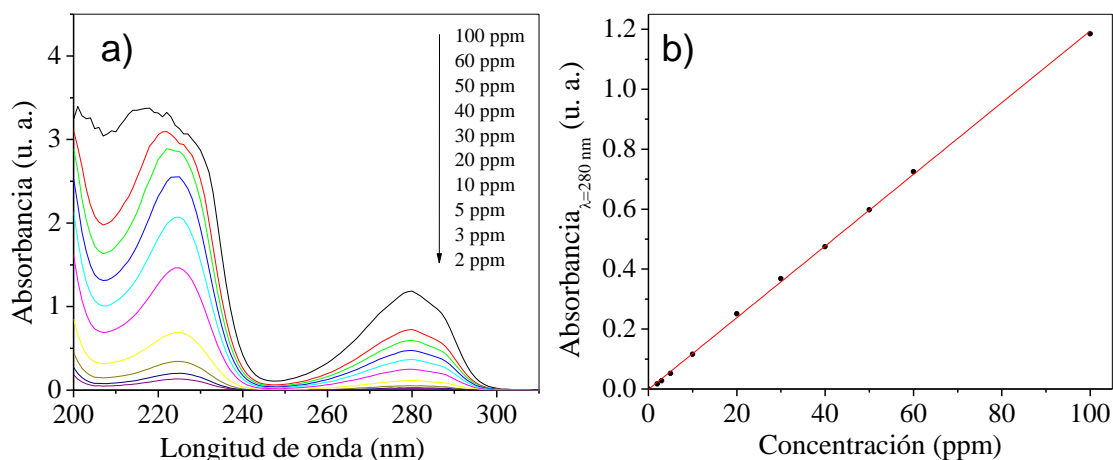


Figura 2.10. a) Espectros de absorbancia de las soluciones de 4-CP y b) curva de calibración.

2.3.2. Prueba de fotólisis

La prueba de fotólisis se realizó utilizando 2 diferentes fuentes de irradiación (luz visible y luz ultravioleta (UV)) con el objetivo de evaluar la fotoestabilidad de la molécula de 4-CP en disolución acuosa. Para ésta se utilizó un reactor enchaquetado el cual se acopló a un sistema de reflujo para mantener una temperatura constante de 20 °C, en el reactor se vertieron 200 ml de una solución acuosa de 4-CP (30 ppm), la solución se dejó bajo agitación y burbujeo de aire constante ($400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 20 min en obscuro con el fin de homogeneizar la solución, un minuto antes de encender la fuente de irradiación se agregó H_2O_2 (0.025 M). Al término de los 20 min haciendo uso de una lámpara (*luz visible*: UVP-XX-15S, 8 W; o *luz UV*: UVP 34-0007-01, Hg con $\lambda = 254 \text{ nm}$) se irradió la solución por 6 h. La toma de alícuotas se realizó a los minutos 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45 y 60 durante la primera hora, el resto de alícuotas fueron tomadas cada 30 minutos hasta completar las 6 horas bajo irradiación.

2.3.3. Prueba equilibrio Adsorción-Desorción (Ads-Des)

Esta prueba se realizó con el objetivo de conocer y determinar cuál es el tiempo óptimo en el que se logra el equilibrio adsorción-desorción de la molécula de 4-CP en la superficie del material fotocatalizador. Este experimento se realizó bajo las mismas condiciones que la prueba de fotólisis exceptuando el uso de las lámparas de luz visible y luz UV.

2.3.4. Prueba de fotocatálisis

El objetivo general de este trabajo es evaluar la actividad fotocatalítica en la degradación de 4-CP en medio acuoso empleando CuO y el nanocomposito Cu/CuO como materiales fotocatalizadores irradiados con luz visible y luz UV. Para las pruebas de fotocatálisis se adicionó en el reactor peróxido de hidrógeno (H_2O_2 ; 0.025 M) 1 minuto antes de encender la lámpara, además se utilizaron dos fuentes de irradiación (luz visible (UVP-XX-15S) y luz ultravioleta (UVP 34-0007-01)) tal como se realizó en la prueba de fotólisis.

El tiempo de irradiación para las pruebas con luz visible y luz ultravioleta fue de 6 horas, las alícuotas fueron tomadas respetando los tiempos empleados en la prueba de fotólisis, estas alícuotas se centrifugaron a 8,000 rpm durante 10 min en una centrifuga Sorvall Legend X1 Thermo Scientific para posteriormente ser analizadas por Espectroscopía de absorción óptica. El sistema empleado en esta prueba se muestra en la Figura 2.11.

En la tabla 2.1 se enlistan las condiciones experimentales empleadas en las pruebas de fotocatálisis para las muestras M1* y M2* empleando luz visible y luz UV.



Figura 2.11. Sistema empleado en las pruebas de fotólisis, equilibrio Ads-Des y fotocatalisis bajo irradiación de luz visible y UV.

Tabla 2.1. Condiciones experimentales: Prueba de Fotocatalisis	
Solución 4-clorofenol	200 ml (30 ppm)
Dosis del material fotocatalizador	250 mg
Tiempo equilibrio Ads-Des	2 h
Tiempo de irradiación	6 h
Fuente de irradiación	<i>luz visible:</i> UVP-XX-15S, 8 W <i>luz UV:</i> UVP 34-0007-01, Hg con $\lambda = 254$ nm
H ₂ O ₂	0.025 M
Otras	Agitación magnética, burbujeo constante de aire (400 cm ³ min ⁻¹) y reflujo de agua (20 °C)

*Muestras:

M1: CuO (amorfo) + condiciones de impregnación + tratamiento térmico (300 °C por 1 h).

M2: CuO (amorfo) + funcionalización NPs-Cu + tratamiento térmico (300 °C por 1 h).

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas: XRD, SEM, EDS y DRS para el CuO y el nanocomposito Cu/CuO. Se identificó la fase cristalina del material y la pureza de este mediante la técnica de XRD, por SEM se estudió la morfología y el tamaño que presentan las partículas de los materiales sintetizados, se realizó un análisis químico por EDS y por último se determinó el valor de la energía de brecha prohibida mediante un análisis por DRS para el CuO y el nanocomposito. Finalmente se discuten los resultados de las evaluaciones fotocatalíticas de los materiales fotocatalizadores empleados en la degradación de 4-clorofenol bajo irradiación con luz visible y luz UV.

*Para empezar un gran proyecto, hace falta valentía. Para terminar un gran proyecto,
hace falta perseverancia.*

—Anónimo—

3.1. Estructura cristalina

El estudio de la estructura cristalina del CuO y el nanocomposito Cu/CuO se realizó mediante un análisis por difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro Bruker D8 Discover equipado con una fuente de rayos-X con una longitud de onda característica de $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (Cu-K α). El patrón de difracción fue adquirido haciendo un barrido de 20° a 80° en 2θ , además de un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1 s.

En la Figura 3.1 se presentan los patrones de difracción de la muestra M1 (CuO) antes y después del tratamiento térmico. El patrón de difracción obtenido de la muestra sin tratamiento térmico presenta reflexiones que coinciden en posición con los datos reportados en la ficha JCPDS 80-0076 para el óxido de cobre II (CuO, tenorita) con una estructura cristalina monoclinica [64, 65]. El patrón de DRX del soporte después de ser tratado térmicamente se muestra en la Figura 3.1 b, además de las reflexiones asociadas al CuO se observan otras que corresponden al óxido de cobre I (Cu₂O, cuprita), identificadas de acuerdo con la ficha JCPDS 77-0199.

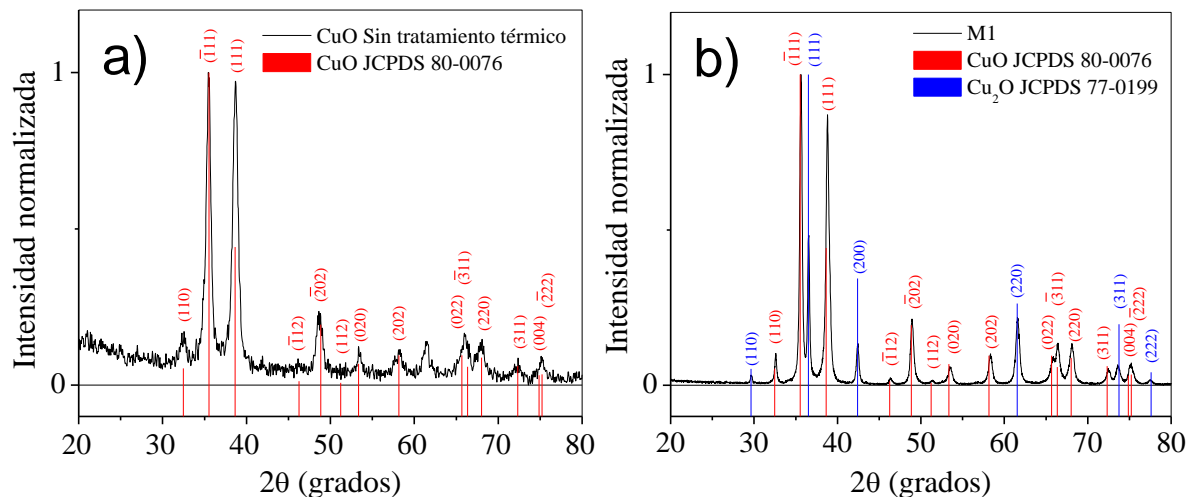


Figura 3.1. Difractograma de la muestra M1 (CuO; soporte), a) antes y b) después de ser tratado térmicamente.

En el caso de la muestra M2, además de la presencia del CuO y Cu₂O se identificaron reflexiones asociadas al cobre metálico (Cu⁰, Figura 3.2), el cual fue indexado de acuerdo con la ficha JCPDS 85-1326 reportada para el Cu⁰ con estructura cristalina cúbica (grupo espacial Fm $\bar{3}$ m).

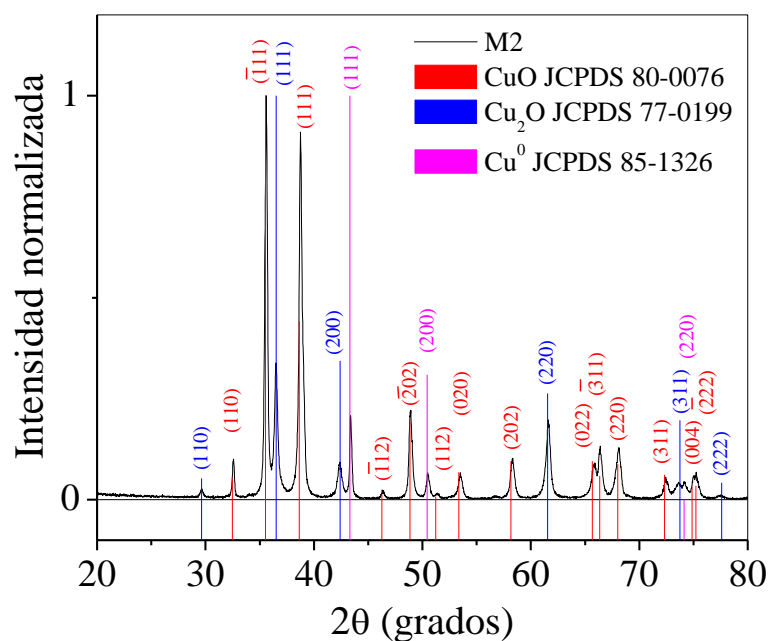
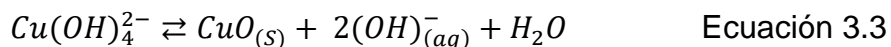
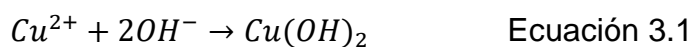
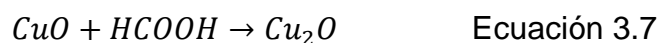
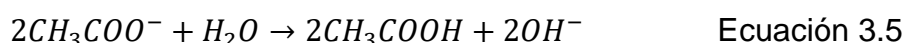
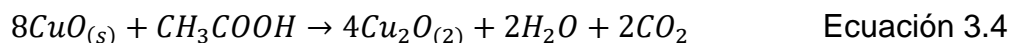


Figura 3.2. Difractograma del nanocomposito Cu/Cu₂O/CuO (M2).

La presencia de Cu₂O en el soporte puede asociarse a las condiciones y precursores de la síntesis, así como la reducción del Cu₂O durante el tratamiento térmico. La síntesis de CuO se realizó utilizando el método de precipitación en la cual se forma hidróxido de cobre a partir de la adición de hidróxido de sodio (Ec. 3.1), debido a que la síntesis se realizó a una temperatura de 100°C en un ambiente básico (pH=10) los iones hidróxido reaccionan para formar aniones de tetrahidro cuprato (II) (Ec. 3.2). Finalmente, una reacción de condensación forma 2 iones de hidróxido, agua y CuO como precipitado (Ec. 3.3). [66].



El Cu_2O se puede formar debido a que el ácido acético presente reacciona con CuO (Ec. 3.4) [67] o bien, a la presencia de iones acetato resultado de la disociación del acetato de cobre, el cual reacciona con agua para formar ácido acético e iones hidroxilo (Ec. 3.5), bajo condiciones hidrotermales ($T=175^\circ\text{C}$) los iones acetato se pueden descomponer en ácido fórmico (Ec. 3.6), un agente reductor débil, capaz de convertir CuO en Cu_2O (Ec. 3.7) [68], es posible que durante el tratamiento térmico los iones acetato presentes en la superficie del material reaccionaran para formar Cu_2O . *Pike J. et al. (2006)* [69] reportaron la reducción de nanopartículas de CuO a través de tratamiento térmico a 240°C para la formación de Cu_2O . Debido a que la muestra M1 se trató a 300°C , es posible que una parte de la muestra se halla reducido.



3.2. Morfología

El estudio de la morfología de las muestras sintetizadas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *por sus siglas en inglés*), el equipo utilizado fue un microscopio TESCAN modelo MIRA 3 LMU.

En la Figura 3.3 se presentan las imágenes típicas SEM de la muestra M1 antes y después del tratamiento térmico, la morfología del soporte (CuO) consiste en partículas cuasi-esféricas aglomeradas de diferente tamaño; a partir del histograma de distribución se calculó un tamaño promedio de 106 nm. La muestra tratada no presenta cambios significativos de morfología después del tratamiento térmico; sin embargo, se aprecian pequeños cúmulos (Figura 3.3 b), los cuales se formaron a partir de la aglomeración y sinterización de partículas de un menor tamaño [70]. La aglomeración de todas estas partículas se presenta en forma irregular, dando una textura rugosa a la superficie de estas (Figura 3.3 b, inserto).

En la Figura 3.4 se presenta la micrografía del material compuesto (M2), en esta se observa la formación de partículas que, podemos clasificar en dos grupos. El primero corresponde a partículas de forma irregular con superficies rugosas formadas a partir de poliedros irregulares con lados aparentes en el intervalo de 50 a 200 nm con un tamaño promedio de partícula de 113.5 nm (Figura 3.4 b). Por otra parte, una partícula grande parecida a un rodillo se ve en la región central de la micrografía (Figura 3.4 b, inserto), este tipo de partículas se presentan de manera escasa, además en esta misma micrografía las partículas se caracterizan por tener caras cúbicas y rectangulares que presentan fronteras o dominios como si se hubieran formado por aglomeración o amontonamiento de la sinterización de las partículas existentes antes del tratamiento térmico.

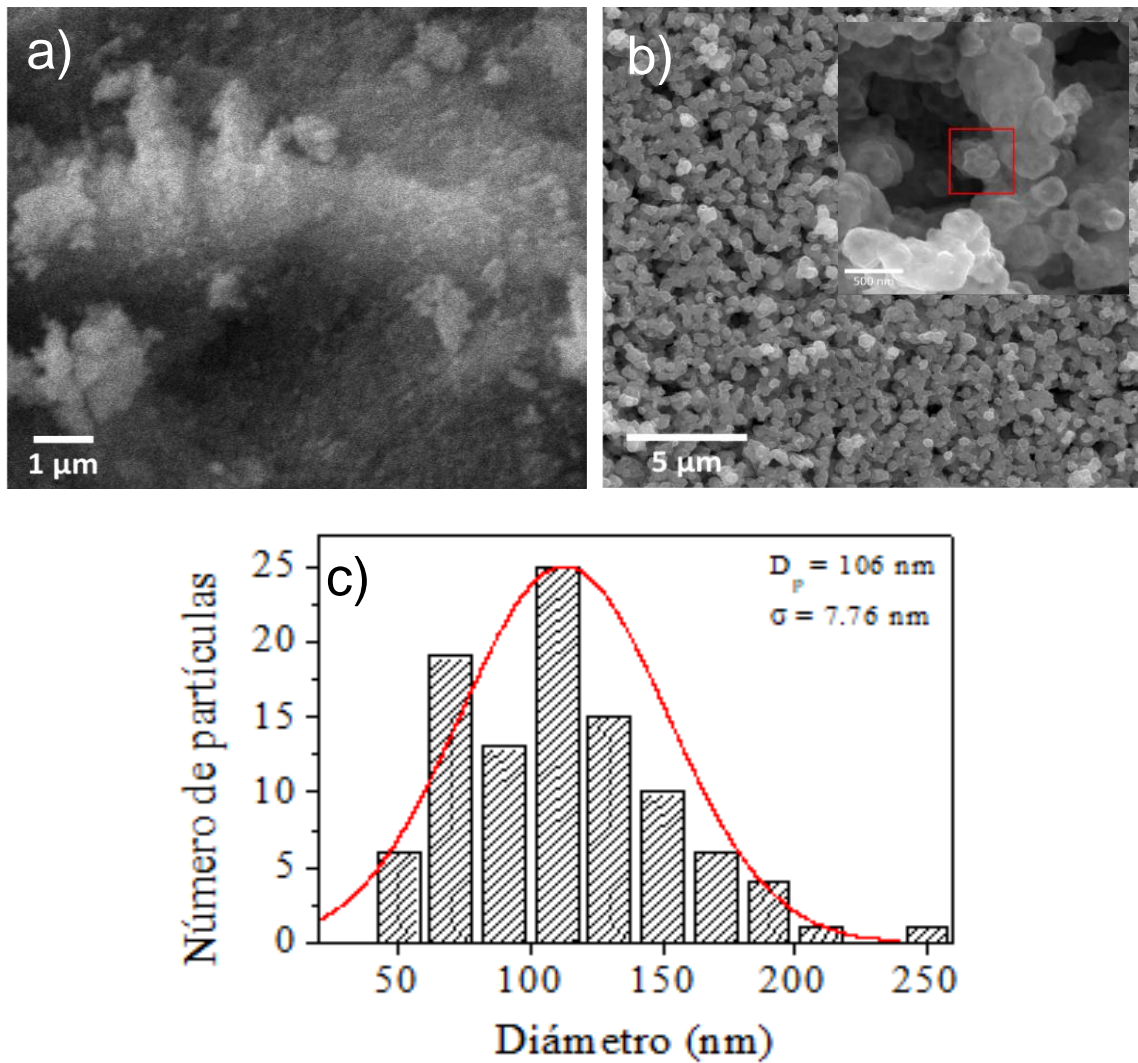


Figura 3.3. Imágenes típicas SEM e histograma de distribución de tamaño de la muestra M1, a) sin tratamiento térmico, b) con tratamiento térmico y c) histograma de distribución de tamaño.

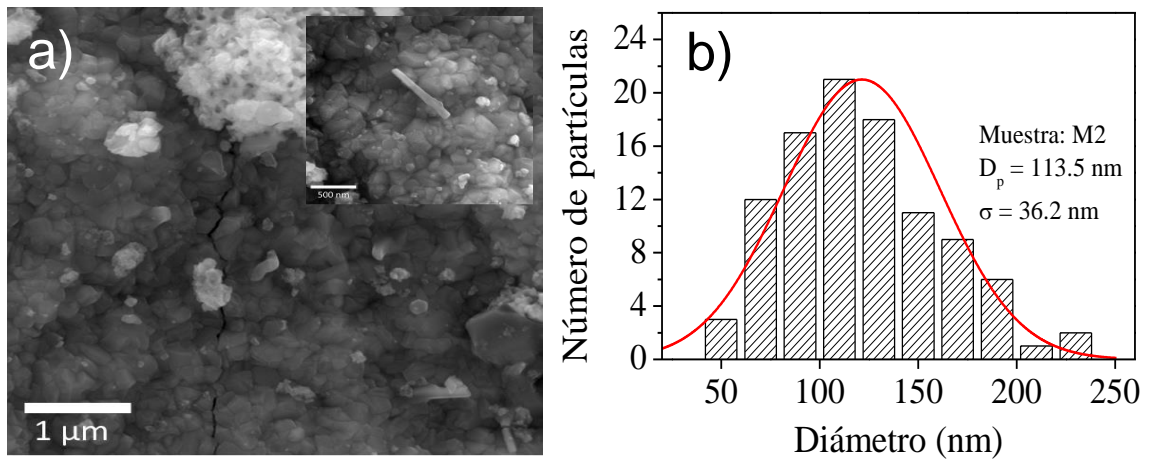


Figura 3.4. Micrografía SEM a) de la muestra M2 y b) histograma de distribución de tamaño.

3.3. Análisis elemental

El análisis cualitativo y semicuantitativo de las micro/nanoestructuras se llevó a cabo mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, *por sus siglas en inglés*).

En cada micrografía tomada de las muestras se seleccionaron diferentes áreas para su análisis. La Figura 3.5 a) muestra una imagen típica SEM en la cual se indicaron las zonas que fueron analizadas por EDS con las etiquetas X1, X2 Y X3 para la muestra M1; los valores registrados de cada uno de los elementos presentes se concentraron en la Tabla 3.1. Por otra parte, en la micrografía de la Figura 3.5 c se señalan con las etiquetas Y1, Y2 y Y3 las zonas analizadas para la muestra M2, estos valores se reportan en la Tabla 3.2.

Los resultados EDS presentan una distribución heterogénea de Cu y O en la superficie de la muestra M1. Estos valores obtenidos demuestran que las partículas analizadas están cercanas a la estequiometría del CuO. Particularmente en la muestra M2 se presentan específicamente las señales de oxígeno (O) y cobre (Cu) con un aumento en el porcentaje en peso lo cual sugiere una mayor cantidad del

elemento que puede ser asociado al crecimiento de nanopartículas de Cobre sobre la superficie del soporte.

En el espectro obtenido de la muestra M1 se aprecia una señal correspondiente a silicio (Si), esta señal es despreciable porque en los análisis por EDS ocurren en algunos casos la interacción de los rayos X con el Si que se encuentra presente en el detector, este efecto puede ser considerado como picos de “escape” o picos de “fluorescencia interna”, en estos casos un rayo X entrante puede excitar la emisión de un rayo X del Si (Ka) o del Ge (K, L) del detector, con este efecto presente el detector no puede distinguir su procedencia y procederá a registrarlo como originario de la muestra.

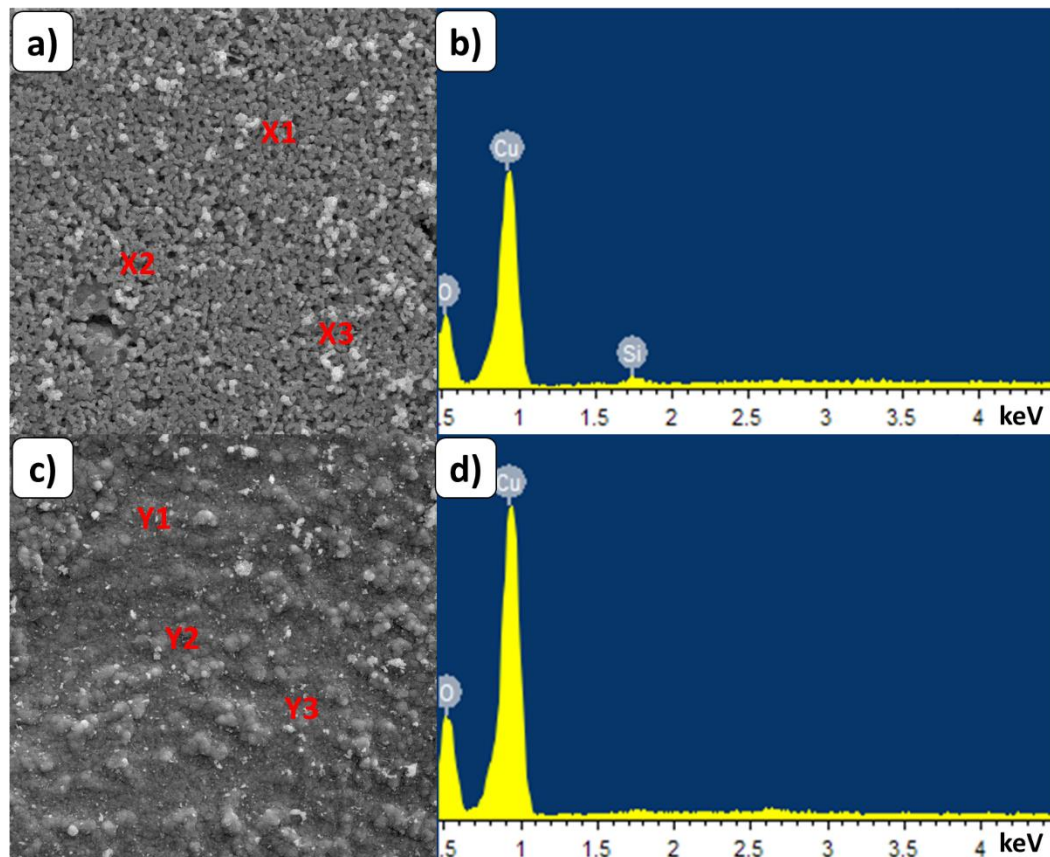


Figura 3.5. Imágenes típicas SEM y espectros de EDS característicos de las muestras M1 y M2.

Tabla 3.1. Datos obtenidos del análisis EDS de la muestra M1					
Figura 3.5 a		X1	X2	X3	Promedio
	Elemento	(wt %)			
	Cu	53.45	41.21	44.92	46.52
	O	45.05	57.33	53.80	52.06
	Si	1.69	1.45	1.66	1.60

Tabla 3.2. Datos obtenidos del análisis EDS de la muestra M2					
Figura 3.5 c		Y1	Y2	Y3	Promedio
	Elemento	(wt %)			
	Cu	45.50	42.51	47.88	45.30
	O	54.50	57.49	52.12	54.70

3.4. Mediciones ópticas

El estudio de las propiedades ópticas de las muestras M1 y M2 se realizó mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa (DRS, *por sus siglas en inglés*), empleando para ello un espectrofotómetro Varían (Agilent), modelo CARY 5000 UV-Vis-NIR equipado con un accesorio DRA-2500.

La Figura 3.6 muestra los espectros de reflectancia difusa de las muestras M1 y M2 los cuales presentan un borde de absorción alrededor de 915 nm el cual está asociado a las transiciones de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Utilizando el formalismo Kubelka-Munk (K-M) se determinó el valor de energía de brecha prohibida de cada una de las muestras. Los espectros de DRS después del tratamiento Kubelka-Munk se muestran en la Figura 3.7, estos espectros se obtienen al graficar la expresión $[F(R_{\infty})hv]^2$, contra la energía del

fotón $h\nu$ (eV). La intersección entre el ajuste lineal y el eje de energía del fotón determina el valor de la energía de brecha prohibida (E_g).

El valor de E_g estimado para las muestras M1 y M2 fue de 1.46 y 1.4 eV respectivamente. El CuO es un semiconductor tipo p, que posee una energía de brecha prohibida directa con valores que van de 1.35 a 1.4 eV [71-73]. Los valores obtenidos se encontraron cercanos a los valores reportados para el CuO en bulto [74]. Por otro lado, el nanocomposito (muestra M2) no presentó una diferencia significativa en el valor de E_g con respecto al soporte.

Las propiedades ópticas como la absorbancia son importantes en materiales fotocatalíticos, en el caso de partículas metálicas nanoestructuradas, la luz es capaz de excitar a los electrones para moverse de manera colectiva, tal efecto es conocido como resonancia de plasmón superficial (SPR, por sus siglas en inglés). En la Figura 3.8 se observan los espectros normalizados de las muestras M1 y M2 además del espectro característico de las NPs-Cu (inserto). En particular la muestra M2 no presenta una banda de absorbancia asociada al efecto de resonancia de plasmón superficial de las NPs de Cu debido a que éstas absorben en la región visible del espectro electromagnético (590 nm), sin embargo, se observa un desplazamiento del borde de absorción hacia el rojo que puede ser asociado a la presencia de nanopartículas de Cu en el material composito [75].

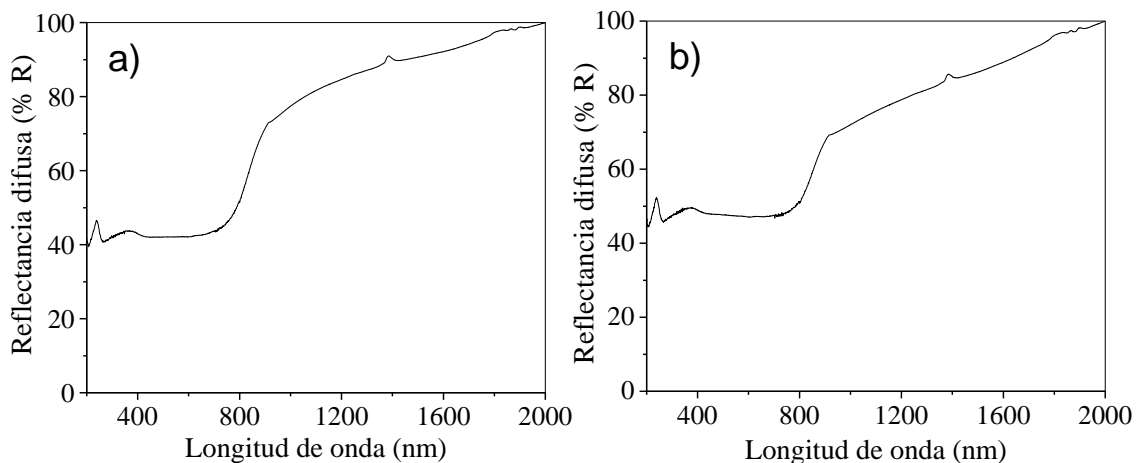


Figura 3.6. Espectros de reflectancia difusa para las muestras a) M1 y b) M2.

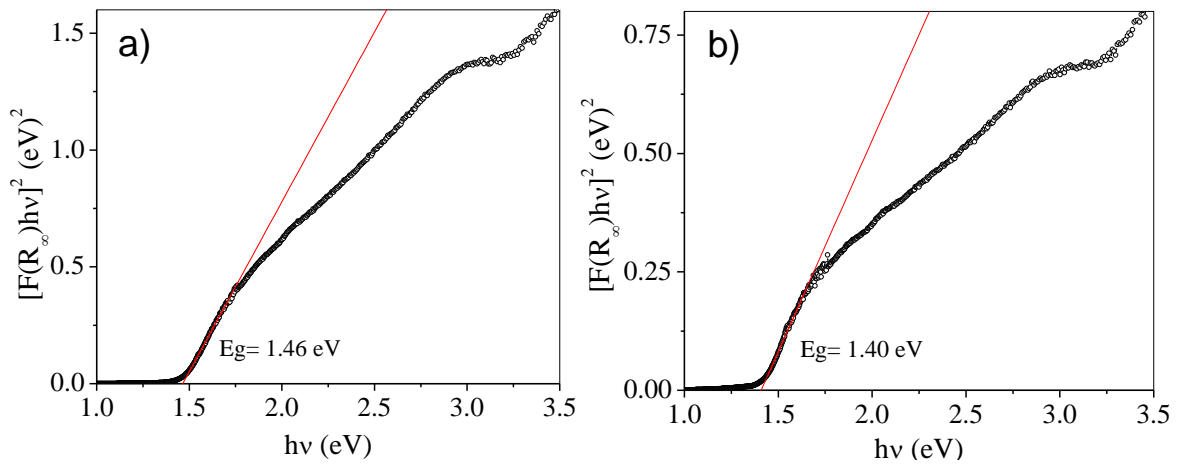


Figura 3.7. Estimación de la energía de brecha prohibida (E_g) de las muestras a) M1 y b) M2 aplicando el formalismo Kubelka-Munk.

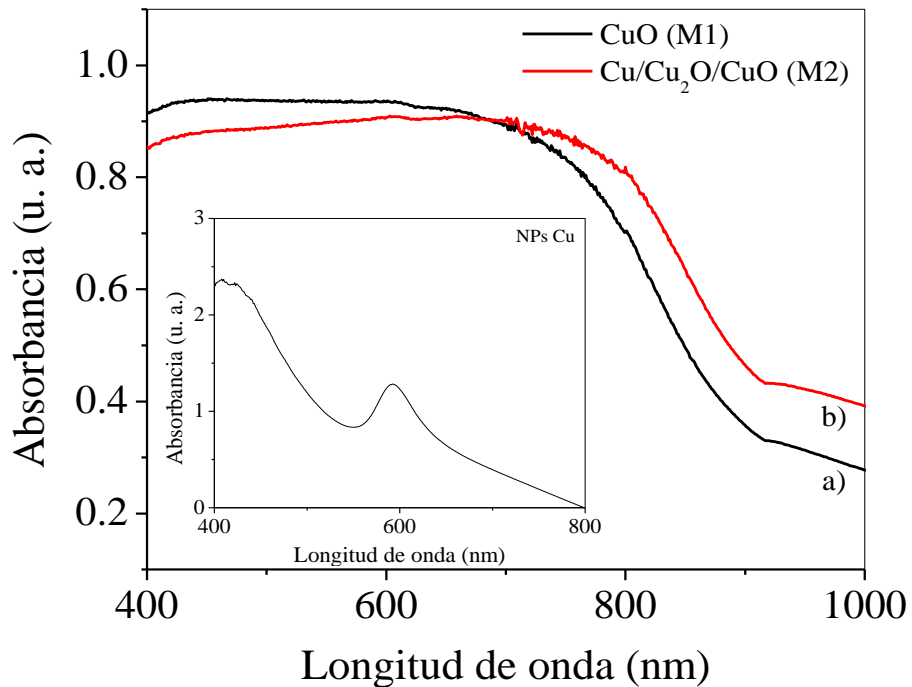


Figura 3.8. Espectros de absorbancia de las muestras a) M1 y b) M2 e inserto del espectro de absorción de las NP's de Cu.

3.5. Evaluación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica consistió en: a) prueba de fotólisis, b) prueba de adsorción desorción (ads-des) y c) fotocatalisis. Las muestras M1 y M2 se evaluaron como materiales fotocatalizadores en la degradación de 4-clorofenol (4-CP), donde los cambios en la absorbancia del 4-CP fue monitoreados por medio de espectroscopia de absorción óptica.

En la Figura 3.9 se presenta el espectro de absorbancia del 4-CP con dos bandas características en 225 y 280 nm. La banda de absorción ubicada cerca de $\lambda = 225$ nm se asigna a las transiciones ($\pi \rightarrow \pi^*$) del grupo aromático. Por otro lado, la banda a $\lambda = 280$ nm es asignada a transiciones ($n \rightarrow \pi^*$) del enlace "C-Cl" de la molécula de 4-CP [76-78].

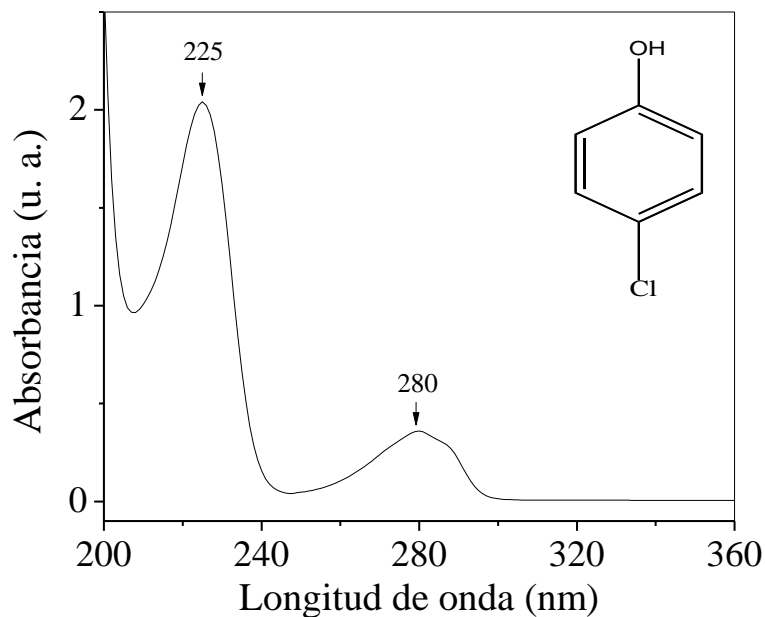


Figura 3.9. Espectro de absorbancia del 4-CP.

3.5.1. Fotólisis

La prueba de fotólisis se realizó utilizando 2 fuentes distintas de irradiación (luz visible y luz ultravioleta) con la finalidad de determinar el efecto de la radiación incidente en la foto-descomposición del 4-CP.

En el caso de la prueba de fotólisis utilizando luz visible (ver figura 3.10 a) el espectro del 4-CP presenta un aumento en la absorbancia y un ligero desplazamiento hacia una menor longitud de onda (280 a 278 nm) al agregar la solución de H_2O_2 (tiempo cero; *0 min*), sin embargo, a mayor tiempo de irradiación, no se observaron cambios significativos en los espectros obtenidos (Figura 3.10 b).

El aumento en la absorbancia del espectro representativo del 4-CP, es atribuido a un efecto hipercrómico mientras que el desplazamiento de la banda de absorbancia se asocia a un efecto hipsocrómico. Estos cambios observados en el espectro del 4-CP son asociados a la presencia del H_2O_2 ya que es considerado un compuesto altamente polar, además de poseer un alto contenido de oxígeno activo [79]. A partir de estos resultados se infiere que, al utilizar luz visible, el 4-CP es altamente foto-estable bajo estas condiciones.

La prueba de fotólisis con luz UV se muestra en la Figura 3.11. Al igual que en el experimento con luz visible se adicionó H_2O_2 . Se observa un aumento en la absorbancia en los primeros tiempos de irradiación y un corrimiento de la banda a 280 nm hacia una menor longitud de onda (278 nm). Bajo irradiación UV ocurre una reacción fotoquímica en la cual, en la primera etapa se rompe el enlace C-Cl del 4-CP [80], con la posterior descomposición del ion intermedio o radical [81], además que el H_2O_2 se fotodisocia para formar radicales libres ($\bullet OH$), que atacan a la molécula de 4-CP promoviendo una mineralización rápida o formación de subproductos.

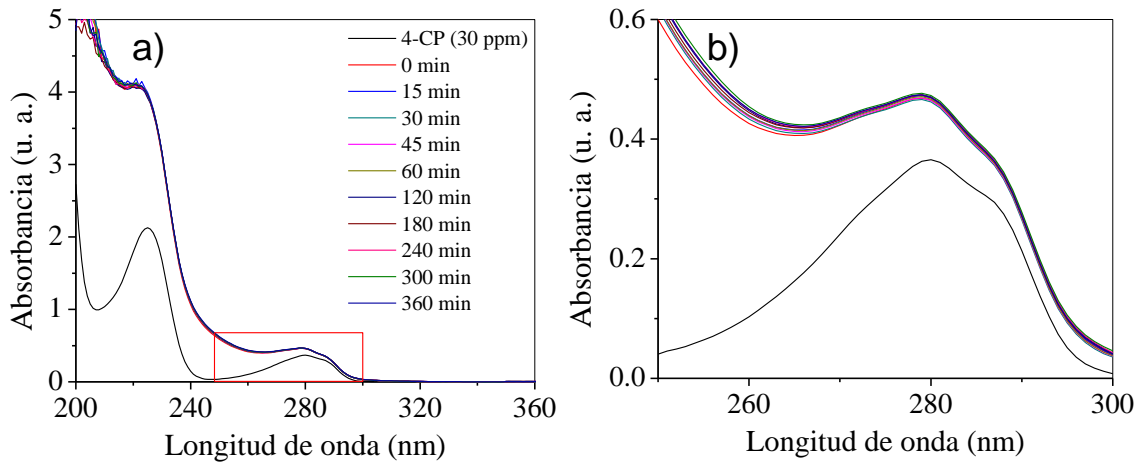


Figura 3.10. Espectros de absorbancia del 4-CP obtenido a distintos tiempos de irradiación durante la prueba de fotólisis bajo irradiación con luz visible en presencia de H_2O_2 .

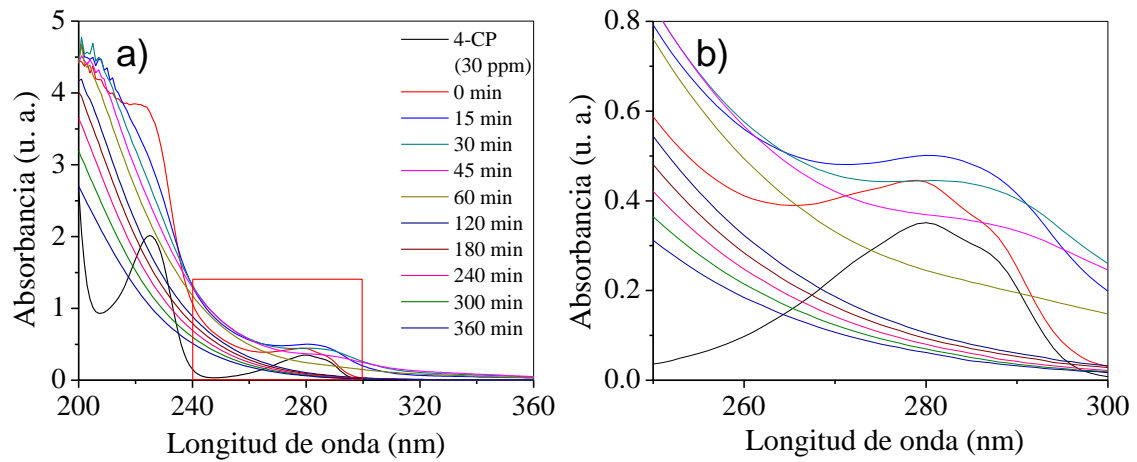


Figura 3.11. Espectros de absorbancia del 4-CP obtenido a distintos tiempos de irradiación durante la prueba de fotólisis bajo irradiación con luz UV en presencia de H_2O_2 .

3.5.2. Pruebas de fotocatalisis

Los experimentos de fotocatalisis se realizaron probando al material soporte CuO y el nanocomposito Cu/Cu₂O/CuO bajo irradiación visible y ultravioleta. En la Figura 3.12 se presenta un esquema de las pruebas realizadas.

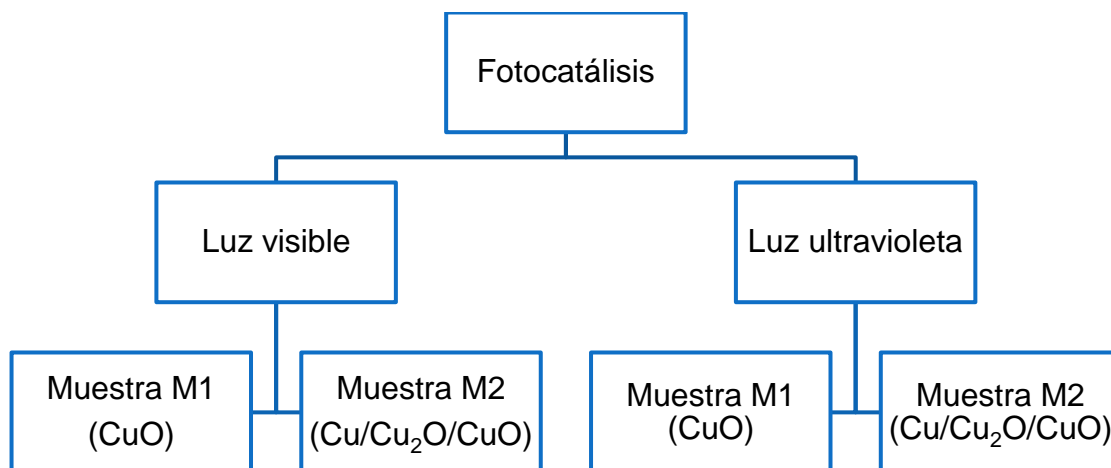


Figura 3.12. Esquema representativo de las pruebas de fotocatalisis utilizando CuO y Cu/Cu₂O/CuO.

La Figura 3.14 muestra los espectros del 4-CP bajo irradiación visible utilizando la muestra M1 como catalizador, el cual presenta un aumento en la absorbancia de las bandas características del 4-CP a 225 y 280 nm además de la formación de un hombro a ~286 nm en los primeros 120 minutos de irradiación (Figura 3.14 b), lo que sugiere la formación de intermediarios derivados del 4-CP; como son benzoquinonas [82] e hidroquinonas [83], estas últimas se han reportado como los principales subproductos en la degradación fotocatalítica del 4-CP (ver Figura 3.13) [84].

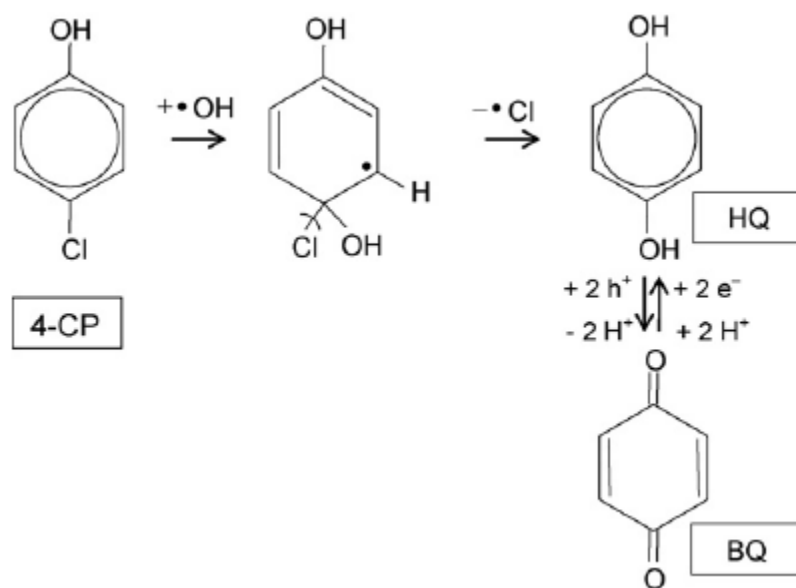


Figura 3.13. Vía de reacción sugerida para la formación de los subproductos aromáticos primarios en la descomposición fotocatalítica del 4-CP [85].

A mayor tiempo de irradiación (360 min) la banda a 225 nm decrece significativamente y el hombro a 286 nm desaparece asociado con la descomposición de los intermediarios formados al inicio de la prueba de fotocatalisis; se ha reportado que el mecanismo por el cual estos subproductos se degradan es a través de la escisión de su anillo aromático [86].

En el caso de la evaluación fotocatalítica utilizando el material compuesto (M2) (ver Figura 3.15), el comportamiento es similar, se observa un aumento en la absorbancia de las bandas en 225 y 280 nm a lo largo de los primeros 180 minutos de irradiación, lo que sugiere la formación de una mayor cantidad de intermediarios con respecto a la muestra M1, la disminución de la absorbancia comienza a los 240 min de irradiación asociado a la descomposición rápida de los subproductos debido a la alta reactividad del enlace "C-Cl".

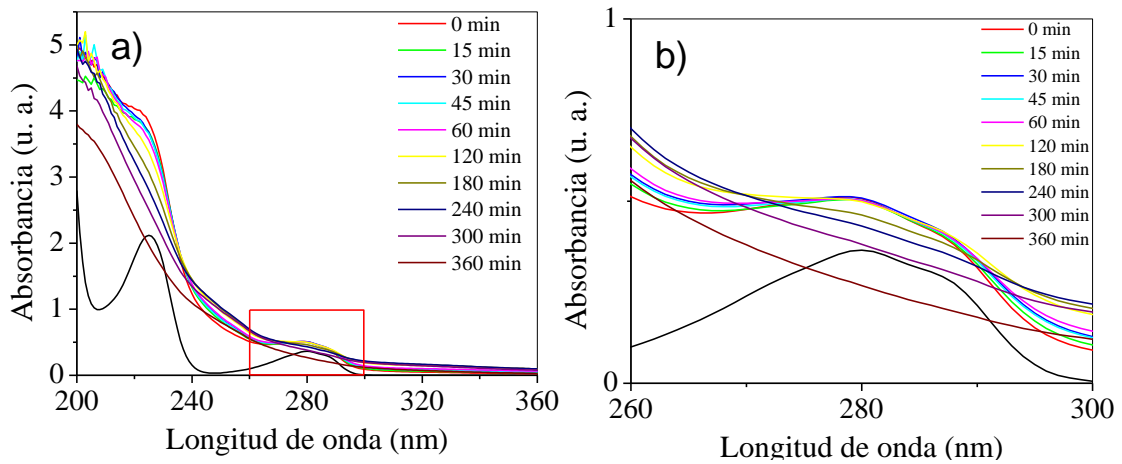


Figura 3.14. a) Evolución temporal del espectro de absorción óptica UV del 4-CP bajo irradiación de luz visible utilizando la muestra M1 y b) acercamiento a la banda a 280 nm.

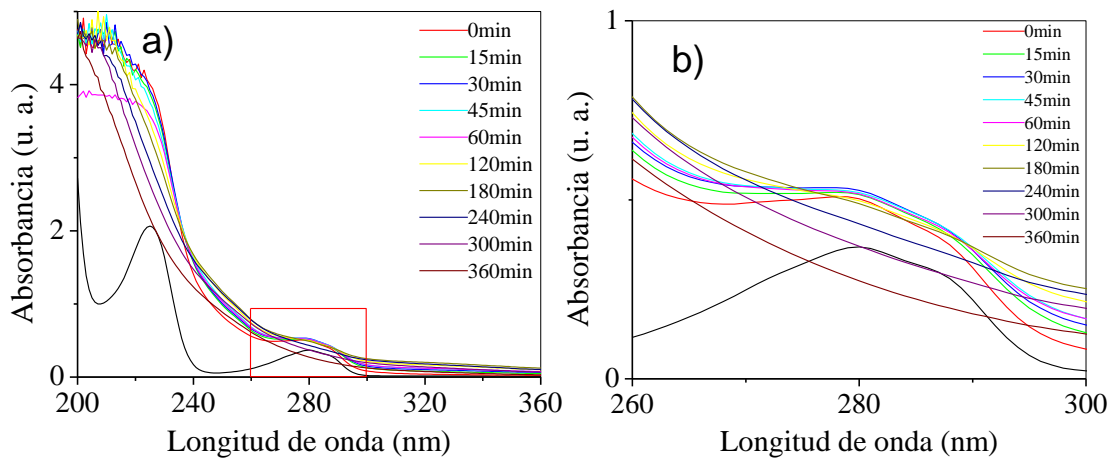


Figura 3.15. a) Evolución temporal del espectro de absorción óptica UV del 4-CP bajo irradiación de luz visible utilizando la muestra M2 y b) acercamiento a la banda a 280 nm.

En la Figura 3.16 se presenta los cambios de concentración del 4-CP con respecto al tiempo de irradiación tomando como referencia la banda a 280 nm utilizando los catalizadores CuO (M1) y Cu/Cu₂O/CuO (M2). Para la muestra M1 se observó que en los primeros 120 minutos no hubo cambios significativos en la concentración, sin embargo, después de los 180 minutos ésta disminuye sugiriendo

el rompimiento del enlace C-Cl. En el caso de la muestra M2, la relación C/C_0 se incrementa en los primeros 180 min de irradiación esto puede ser atribuido a una mayor formación de intermediarios como se observa en los espectros de absorbancia, sin embargo, una disminución significativa de C/C_0 ocurre después de 240 min. La eficiencia de los catalizadores utilizados se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde C_0 es la concentración inicial, C es la concentración final de la molécula de interés. De acuerdo con la ecuación anterior, la eficiencia de degradación fue de 46% y 72 % para las muestras M1 y M2 respectivamente.

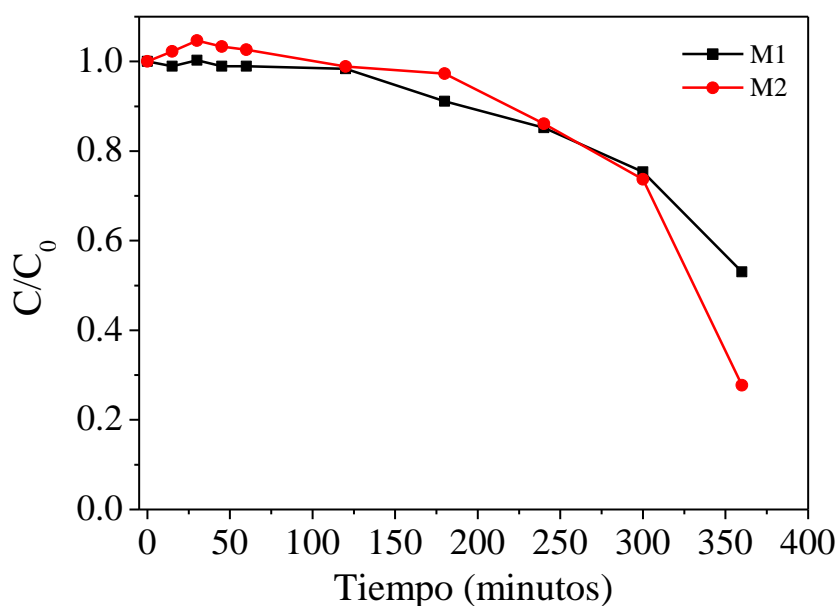
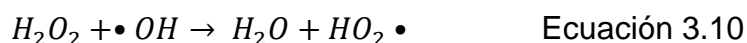


Figura 3.16. Curva de cambios de concentración del 4-CP bajo irradiación Visible, en presencia de CuO (M1) y Cu/CuO (M2).

Los espectros de absorción óptica UV del 4-CP a diferentes tiempos de irradiación evaluando los fotocatalizadores M1 y M2 bajo irradiación de luz UV se

presentan en las Figuras 3.17 y 3.18. En ambos casos se observa un aumento en la absorbancia debido a la interacción de la solución de 4-CP con el H_2O_2 que induce la formación de intermediarios en los primeros 3 min (Figura 3.17 b), después de 15 minutos de irradiación se observa una disminución en la absorbancia de la banda del 4-CP (280 nm) debido a la formación de radicales $\bullet OH$ por la fotodescomposición del peróxido de hidrógeno (Ec. 3.9 y Ec. 3.10) [87] logrando una desaparición completa después de 120 minutos.



En el caso de la prueba de fotocatalisis utilizando la muestra M2, no se observó un cambio significativo en los espectros de absorbancia del 4-CP, sin embargo, la banda a 280 nm desapareció a los 2 minutos que inició el experimento, después de 5 minutos de irradiación, no se observó la formación de otras bandas o el aumento en la absorbancia, comparando el tiempo en el cual, la banda a 280 nm desaparece, la muestra M2 demostró una mejor actividad fotocatalítica con respecto a la muestra M1 bajo irradiación de luz UV. La eficiencia de degradación fue de 89% y 95 % para las muestras M1 y M2 respectivamente. En la Figura 3.19, se presenta los cambios de concentración del 4-CP con respecto al tiempo de irradiación tomando como referencia la banda a 280 nm utilizando los catalizadores CuO (M1) y Cu/Cu₂O/CuO (M2), comparando con los resultados bajo irradiación UV, se observa una disminución significativa de la concentración del 4-CP en los primeros 120 minutos del experimento en ambos casos (M1 y M2), lo que sugiere una rápida degradación comparado con el experimento bajo irradiación visible.

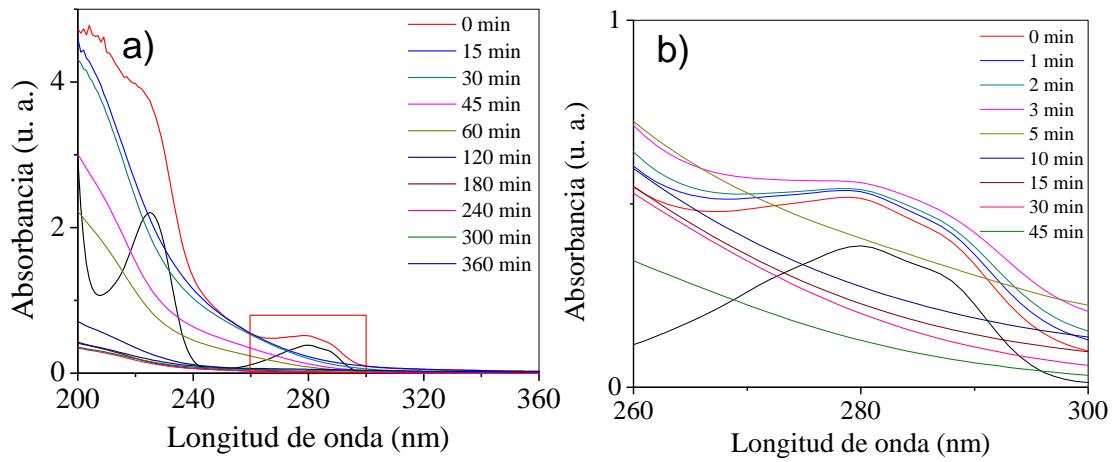


Figura 3.17. Espectros de absorbancia de la prueba de fotocatalisis empleando la muestra M1 bajo irradiación de luz UV y b) acercamiento a la banda a 280 nm.

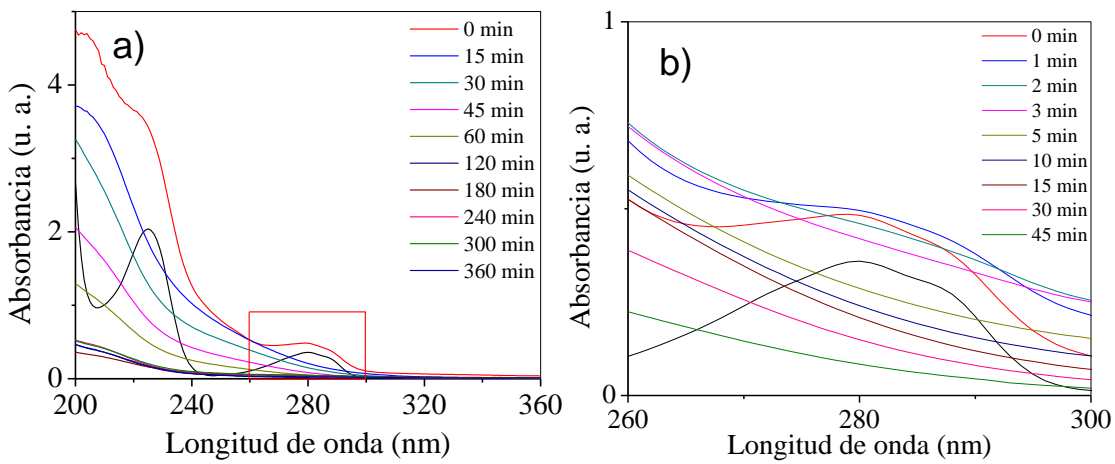


Figura 3.18. Espectros de absorbancia de la prueba de fotocatalisis empleando la muestra M2 bajo irradiación de luz UV y b) acercamiento a la banda a 280 nm.

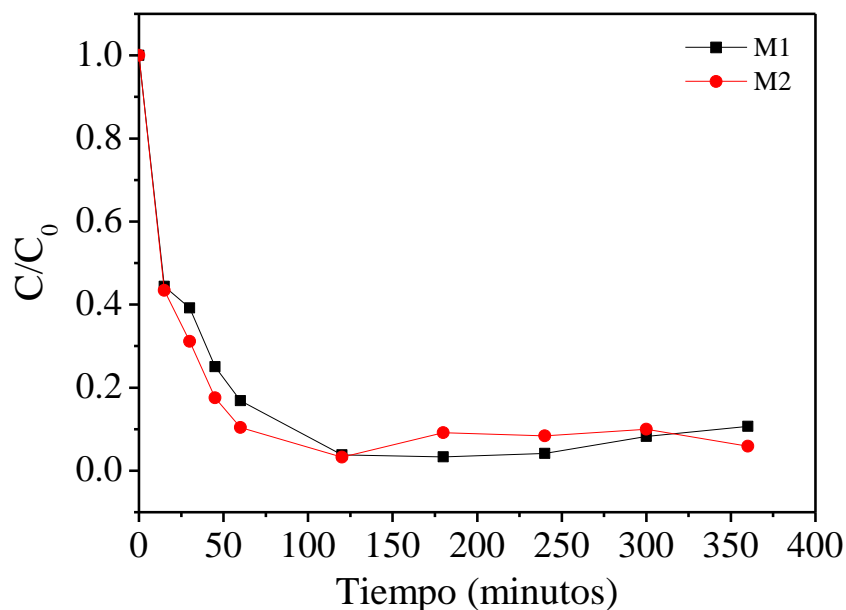
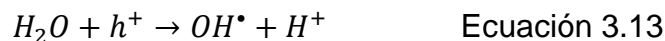
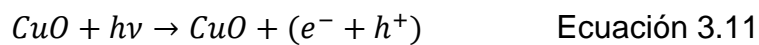


Figura 3.19. Curva de cambios de concentración del 4-CP bajo irradiación UV, en presencia de CuO (M1) y Cu/CuO (M2).

3.6 Mecanismo de reacción

Con base a los resultados obtenidos, se propone un posible mecanismo fotocatalítico para el soporte CuO y el material compuesto Cu/Cu₂O/CuO tomando en cuenta la presencia del H₂O₂ bajo irradiación Visible y UV. La fotocatalisis comienza cuando un semiconductor es irradiado con una energía igual o mayor a la energía de su brecha prohibida (Ec. 3.11), los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, por lo que los huecos pueden oxidar moléculas donadoras o reaccionar con las moléculas de agua para generar radicales hidroxilos (Ec. 3.12 y Ec. 3.13). Por otro lado, los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno disuelto para formar iones superóxido (Ec. 3.14) o radicales protonados (Ec. 3.15).



Cuando el CuO es irradiado con luz visible, el H₂O₂ presente puede ser oxidado por los pares electrón-hueco fotogenerados para formar radicales OH[•] [88] (Ec. 3.16 y 3.17) los cuales son especies reactivas oxidantes capaces de descomponer diversos contaminantes.



Diversos autores han investigado el efecto de la adición de aceptores de electrones como es el H₂O₂, KBrO₃ y (NH₄)₂S₂O₈ en la degradación fotocatalítica de varios compuestos orgánicos [89, 90] para mejorar la formación de radicales hidroxilo, así como para inhibir la recombinación de pares electrón hueco. En la mayoría de los casos la adición de agentes oxidantes tales como H₂O₂ han resultado en mayores tasas de degradación de contaminantes en comparación con el oxígeno molecular.

Bajo irradiación UV, la molécula de H₂O₂ se fotodisocia para formar radicales hidroxilos. Se ha sugerido que la producción fotocatalítica de éstos ocurre a través de la siguiente ruta:



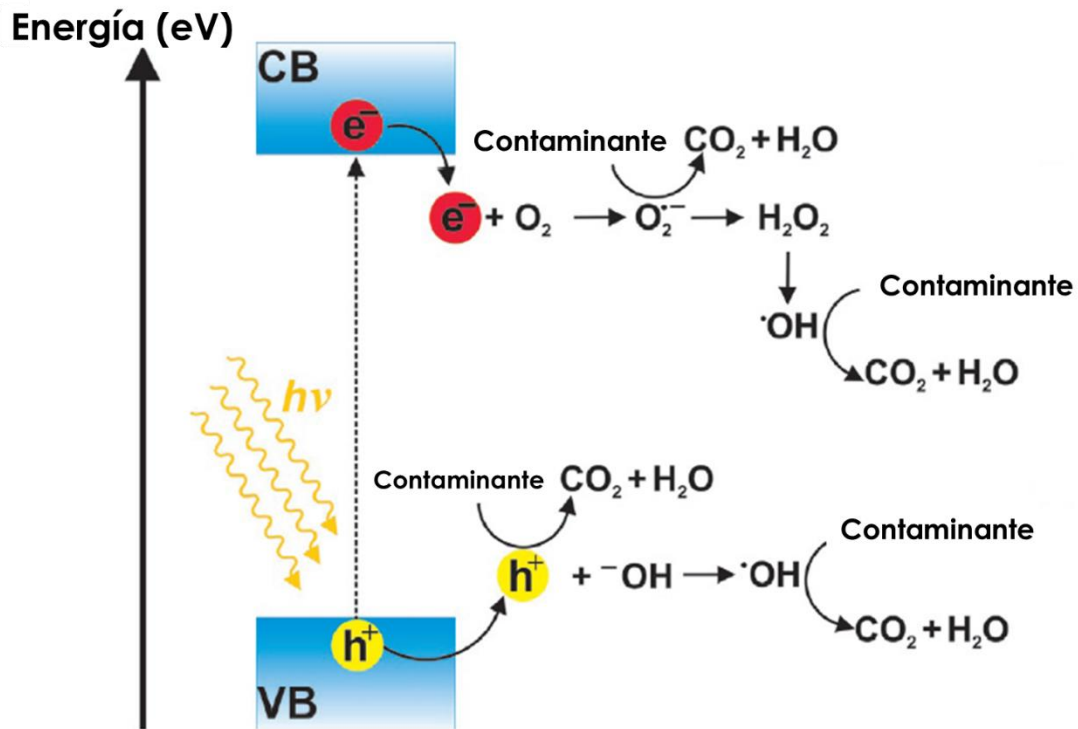


Figura 3.20. Formación de especies activas en la superficie del fotocatalizador después de la absorción de luz ($h\nu$) [91].

En la Figura 3.21 se muestra el esquema del proceso de degradación del 4-CP cuando se utiliza el material compuesto Cu/Cu₂O/CuO. Primero la solución de 4-CP que contiene la muestra M2 es irradiada por una fuente de luz la cual posee una energía suficiente para que el semiconductor sea excitado (paso 1). En seguida en el CuO los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, dejando tras de sí huecos, que a su vez forman los pares electrón-hueco (paso 2). Enseguida de esto los electrones interactúan con las moléculas de H₂O, H₂O₂ y oxígeno molecular para dar lugar a la formación de las especies reactivas que interactuarán con las moléculas de 4-CP (paso 3). La interacción de las especies reactivas con contaminantes orgánicos eventualmente conduce a la mineralización de estos compuestos.

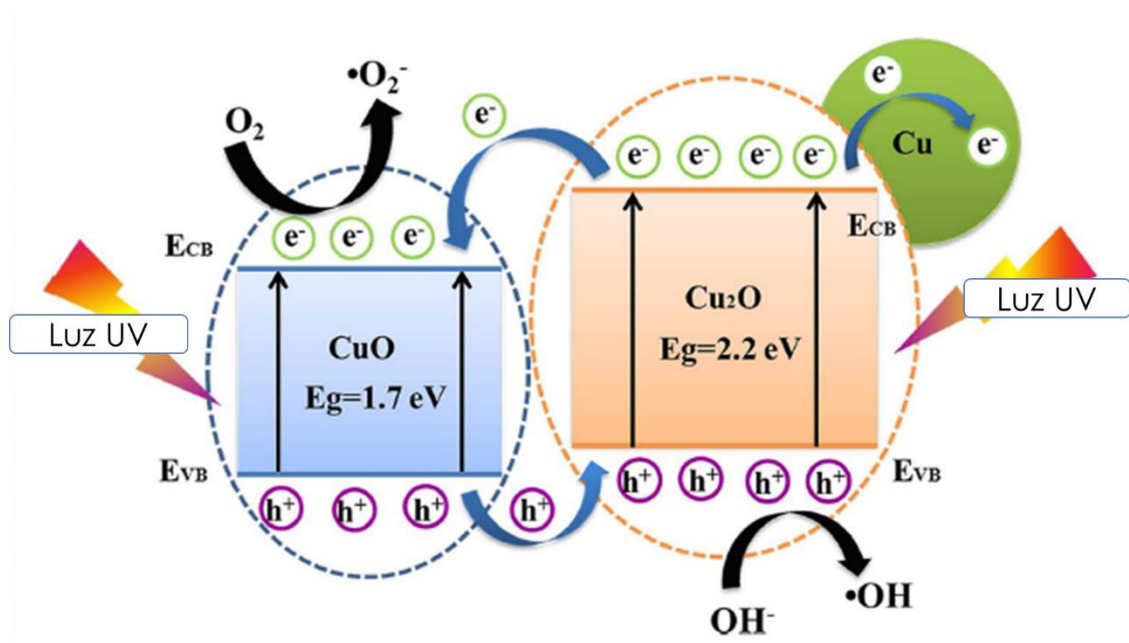


Figura 3.21. Esquema sugerido del proceso de degradación del 4-CP [92].

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos se presentan las siguientes conclusiones:

- 1.- De acuerdo con los resultados obtenidos por DRX los métodos empleados logran la obtención de los materiales fotocatalizadores, el soporte (CuO/Cu₂O) y el material compuesto (Cu/Cu₂O/CuO), sin embargo, existe la presencia de un segundo óxido derivado del cobre, éste corresponde al óxido de cobre I (Cu₂O), por otra parte se sugiere que la presencia del óxido de cobre I se debe a las condiciones de síntesis y los precursores empleados.
- 2.- Las micrografías obtenidas por SEM de las muestras M1 y M2 muestran de manera general la presencia de partículas de forma irregular y de diferentes tamaños. Los histogramas de distribución de tamaño revelan un diámetro promedio de 106 y 113.5 nm para las muestras M1 y M2 respectivamente. En las micrografías presentadas se aprecian cúmulos en toda la zona analizada, se plantea que estos cúmulos se formaron a partir de la aglomeración y sinterización de partículas de un menor tamaño debido al tratamiento térmico realizado a cada una de las muestras después de haber sido sintetizadas.
- 3.- Los resultados EDS presentan una distribución heterogénea de Cu y O en la superficie de la muestra M1, estos valores confirman que la muestra analizada son esencialmente óxidos derivados del cobre. Los valores obtenidos demuestran que las partículas analizadas están cercanas a la estequiometría del CuO. Por otra parte, en la muestra M2 se presentan específicamente las señales de oxígeno (O) y cobre (Cu) con un aumento en el porcentaje en peso lo cual sugiere una mayor cantidad del elemento que puede ser asociado al crecimiento de nanopartículas de Cobre sobre la superficie del soporte.

4.- Los datos obtenidos por DRS muestran un borde de absorción cercano a 915 nm para las muestras M1 y M2, por otro lado se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa que después de ser tratados con el formalismo Kubelka-Munk se lograron determinar los valores de E_g para ambas muestras, estos valores se encontraron dentro del rango reportado en la literatura, los valores obtenidos fueron de 1.46 (M1) y 1.40 eV (M2).

5.- El aumento y desplazamiento de la banda de absorción en 280 nm en la prueba de fotólisis bajo irradiación visible se atribuye a los efectos hipsocrómico e hiperocrómico.

6.- En las pruebas fotocatalíticas bajo luz visible se logró un porcentaje de degradación del 46 y 72 % para las muestras M1 y M2 respectivamente, sin embargo, para las pruebas con luz UV se obtuvieron eficiencias de 89% y 95% para las muestras M1 y M2 respectivamente. Estas diferencias en porcentaje bajo distintas fuentes se atribuyen a los diferentes mecanismos que sigue el proceso de fotodegradación, mientras que bajo irradiación visible la formación de radicales libres es debido a la formación de pares electrón-hueco, bajo irradiación UV adicionalmente el 4-CP y el H_2O_2 se fotodisocian lo que produce una rápida descomposición del 4-CP.

REFERENCIAS

CAPITULO I

- [1] Rajendra, C. Pawar & Caroline Sunyong Lee. (2015). «Chapter 2 - Nanomaterial-Based Photocatalysis». En Rajendra C. Pawar & Caroline Sunyong Lee. «Heterogeneous Nanocomposite - Photocatalysis for Water Purification». (pp. 25-41), William Andrew Publishing. ISBN 9780323393102. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39310-2.00002-3>.
- [2] McNeil, S. E. (2005). «Nanotechnology for the biologist». *Journal of Leukocyte Biology*, Vol. 78 (No. 3), 585-594. DOI: 10.1189 / jlb.0205074.
- [3] Cornejo, L. (17/07/2015). «Clasificación de los naomateriales». [Nuevas Tecnologías y Materiales] Recuperado de <http://nuevastecnologiasymateriales.com/clasificacion-de-los-nanomateriales/>, [última visita Junio 2019].
- [4] Siegel, R. W. (1994). «Nanostructured materials -mind over matter-». *Nano Structured Materials*, Vol. 4 (No. 1), 121-138. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0965-9773(94)90134-1).
- [5] Gleiter H. (1992). «Materials with Ultrafine Microstructures: Retrospective and Perspective». *Nanostructured Materials*, Vol. 1 (No. 1), 1-19. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90045-Y](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90045-Y).
- [6] Osterloh F. E. (2013). «Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting». *Chem. Soc. Rev.* Vol. 42, 2294-2320. DOI: 10.1039/C2CS35266D.
- [7] Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima A. (2005). «TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects». *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44 (No. 12), 8269-8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269.
- [8] Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., & Fujishima, A. (2012). «Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: new materials and recent applications». *Electrochem Acta*, Vol. 84, 103-111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.035>.
- [9] Gamage, J., & Zhang, Z. (2010). «Applications of Photocatalytic Disinfection». *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2010, 1-12. DOI: 10.1155/2010/764870.
- [10] Blake, D. M. et al. (2008). «Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells». *Separ Purif Methods*, Vol. 28 (No. 1), 1-50. <https://doi.org/10.1080/03602549909351643>.
- [11] Ljubas, D. (2005). «Solar photocatalysis-a possible step in drinking water treatment». *Energy*, Vol. 30 (No. 10), 1699-1710. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.11.010>.
- [12] Basca, R., Kiwi, J., Ohno, T., Albers, P., & Nadochenko, V. (2005). «Preparation, testing and characterization of doped TiO₂ able to transform biomolecules under visible light irradiation by peroxidation/oxidation». *J. Phys. Chem.*, Vol. 109 (No. 12), 5994–6003 DOI: 10.1021/jp044979c.

- [13] Minero, C., Maurino, V., & Pelizzetti, E. (1997). «Photocatalytic transformations of hydrocarbons at the sea water/air interface under solar radiation». *Marine Chemistry*, Vol. 58 (No. 3-4), 361-372. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00062-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00062-5).
- [14] Shackelford, James F. (2012). «Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros». Pearson Educación, S.A. pp. 547.
- [15] Kochuveedu, S. T., Jang, Y. H., & Kim, D. H. (2013). «A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications». *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 42, 8467-8493. DOI: 10.1039/c3cs60043b.
- [16] Kowalska, E. et al. (2015). «Hybrid photocatalysts composed of titania modified with plasmonic nanoparticles and ruthenium complexes for decomposition of organic compounds». *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 178, 133-143. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.003>.
- [17] Zhaoyang Liu, Hongwei Bai, Shiping Xu, & Darren Delai Sun. (2011). «Hierarchical CuO/ZnO “corn-like” architecture for photocatalytic hydrogen generation». *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36 (No. 21), 13473-13480. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.137>.
- [18] Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., & Kim, K. S. (2012). «Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices». *Progress in Materials Science*, Vol. 57 (No. 4), 724-803. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>.
- [19] Zhang, Q. et al. (2014). «CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications». *Progress in Materials Science*, Vol. 60, 208-337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>.
- [20] Ching, W., Xu, Y., & Wong, K. (1989). «Ground-state and optical properties of Cu₂O and CuO crystals». *American Physical Society*, Vol. 40, 7684-7695. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7684>.
- [21] Asbrink, S., & Norrby, L. J. (1970). «A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s». *Acta Cryst.* B26, 8-15. <https://doi.org/10.1107/S0567740870001838>.
- [22] Meyer B. K. et al. (2012). «Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices». *Phys Status Solidi (b)*, Vol. 249 (No. 8), 1487–1509. <https://doi.org/10.1002/pssb.201248128>.
- [23] Kislyuk, V. V., & Dimitriev, O. P. (2008). «Nanorods and Nanotubes for Solar Cells». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8 (No. 1), 131-148. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.N16>.
- [24] Schön, J. H. (2001). «Superconductivity in CaCuO₂ as a result of field-effect doping». *Nature* Vol. 414, 434-436. <https://doi.org/10.1038/35106539>.
- [25] Tang, H., Berger, H., Schmid, P. E., & Levy, F. (1994). «Optical properties of anatase (TiO₂)». *Solid State Communications*, Vol. 92 (No. 3), 267-271. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(94\)90889-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(94)90889-3).

- [26] Zou, Z. G., Ye, J. H., Sayama, K., & Arakawa, H. (2001). «Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst». *Nature*, Vol. 414, 625–627. <https://doi.org/10.1038/414625a>.
- [27] Zhang, T. et al. (2014). «Recent Progress in TiO₂-Mediated Solar Photocatalysis for Industrial Wastewater Treatment». *International Journal of Photoenergy*, Vol. 2014, 12. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/607954>.
- [28] Sang, Y., Liu, H. & Umar, A. (2015). «Photocatalysis from UV/Vis to Near-Infrared Light: Towards Full Solar-Light Spectrum Activity». *ChemCatChem*, Vol. 7 (No. 4), 559-573. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402812>.
- [29] Ameta, R., Solanki, M. S., Benjamin, S. & Ameta S. C. (2018). «Chapter 6 - Photocatalysis». En Ameta, S. C. & Ameta, R. «Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology». (pp. 135-175). ISBN 978-0-12-810499-6. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-00384-4>.
- [30] Furukawa, K. (2006). «Oxygenases and Dehalogenases: Molecular Approaches to Efficient Degradation of Chlorinated Environmental Pollutants». *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, Vol. 70 (No. 10), 2335-2348. DOI: 10.1271/bbb.60218.
- [31] Yang, C. & Lee, C. (2008). «Pentachlorophenol contaminated groundwater bioremediation using immobilized *Sphingomonas* cells inoculation in the bioreactor system». *J. Hazard. Mater.*, Vol. 152 (No. 1), 159-165. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.102.
- [32] Czaplicka, M. (2004). «Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment». *Science of The Total Environment*, Vol. 322 (No. 1–3), 21-39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.015>.
- [33] Yamazaki, S., Yamate, T. & Adachi, K. (2013). «Photocatalytic activity of aqueous WO₃ sol for the degradation of Orange II and 4-chlorophenol». *Applied Catalysis A: General*, Vol. 454 (No. 5), 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.038>.
- [34] Farah, M. A. et al. (2004). «Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms». *Chemosphere*, Vol. 55 (No. 2), 257-265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.063>.

CAPITULO II

- [35] Narongdet, W., Piyanut, C., Naratip, V., & Wisanu, P. (2011). «Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles». *Energy Procedia*, Vol. 9, 404-409. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.09.044>.
- [36] Zhe, J. et al. (2004). «Highly dispersed CuO nanoparticles prepared by a novel quick-precipitation method». *Materials Letters*, Vol. 58 (No. 26), 3324-3327. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.031>.
- [37] Molaes, M. E. T., Buschmann, V., & Dobrev, D. (2001). «Single-Crystalline Copper Nanowires Produced by Electrochemical Deposition in Polymeric Ion Track Membranes». *Advanced Materials*, Vol. 13 (No. 1), 62-65. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<62::AID-ADMA62>3.0.CO;2-7).

- [38] Takayama, S., Link, G., & Sato, M. (2004). «Microwave and Radio Frequency Applications, In: Proceedings of the Fourth World Congress on Microwave and Radio Frequency Applications». 311-318.
- [39] Chu, L. Y., Zhuo, Y., & Dong, L. (2007). «Controlled Synthesis of Various Hollow Cu Nano/MicroStructures via a Novel Reduction Route». *Advanced Functional Materials*, Vol. 17 (No. 6), 933-938. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600333>.
- [40] Yeh, M. S., Yang, Y. S., & Lee, Y. P. (1999). «Formation and Characteristics of Cu Colloids from CuO Powder by Laser Irradiation in 2-Propanol». *J Phys Chem (B)*, Vol. 103, 6851-6857. DOI: 10.1021/jp984163+.
- [41] Liu, Z., & Bando, Y. (2003). «A Novel Method for Preparing Copper Nanorods and Nanowires». *Advanced Materials*, Vol. 15 (No. 4), 303-305. DOI: 10.1002/adma.200390073.
- [42] Yatsui, K., Grigoriu, C., & Kubo, H. (1995). «Synthesis of nano size powders of alumina by ablation plasma produced by intense pulsed light ion beam». *Appl Physics Lett*, Vol. 67, 1214-1216. <https://doi.org/10.1063/1.115011>.
- [43] Oleszaka, D., & Shingu, P. H. (1996). «Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling». *Appl Phys*, Vol. 79 (No. 6), 1214-1216. DOI: 10.1063/1.361294.
- [44] Xia, Y. et al. (2003). «One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications». *Adv. Mater*, Vol 15, 353-389. <https://doi.org/10.1002/adma.200390087>.
- [45] Zhuang, Z., Peng, Q. & Li, Y. (2011). «Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase». *Chemical Society Reviews*, Vol. 40 (No. 11), 5492-5513. DOI:10.1039/C1CS15095B.
- [46] Boita, J., Nicolao, L., Alves, M. C. M., & Morais, J. (2014). «Observing Pt nanoparticle formation at the atomic level during polyol synthesis». *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 16 (No. 33), 17640-17647. DOI: 10.1039/c4cp01925c.
- [47] Morales, J., Morán, J., Quintana, M. & Estrada, W. (2009). «Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata por la ruta sol-gel a partir de nitrato de plata». *Revista de la Sociedad Química del Perú*, Vol. 75 (No.2), [fecha de Consulta 13 de Noviembre de 2019]. ISSN: 1810-634X. Disponible en: [//www.w3.org/1999/xhtml](http://www.w3.org/1999/xhtml)
- [48] Fernández, C. & Rafecas, M. (1985). «Origen del diacetilo en las mantequillas. Interés de su determinación». "Arxius de l'ESAB", No. 7. URI: <http://hdl.handle.net/2099/8454>, ISSN0212-4351
- [49] CSIC Cristalografía «Difracción experimental. Evaluación del patrón de difracción». Dept. de Cristalografía y Biol. Estruct. Recuperado de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>, [última visita Junio 2019].
- [50] Brindley, G. W. & Brown, G. (1980). «Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification». *MINERALOGICAL SOCIETY*, Vol. 5. DOI: <https://doi.org/10.1180/mono-5>.
- [51] Cullity, B. D. (1967). «Elements of X-Ray Diffraction». New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

- [52] Om Prakash Choudhary and Priyanka (2017). «Scanning Electron Microscope: Advantages and Disadvantages in Imaging Components». *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.*, Vol. 6 (No. 5), 1877-1882. doi: <https://doi.org/10.20546/ijcmas.2017.605.207>.
- [53] Brundle, C. R., Evans, Jr, C. A. & Wilson, S. (1992). «Encyclopedia of Materials Characterization». ISBN CL7506-9168-9. United States of America: Manning Publications Co.
- [54] Iglesias, Donaire, L. (30/10/2011). «Tema 6-7 biología celular». [SlideShare]. Recuperado de <https://es.slideshare.net/mihermosamuserusa/tema-6-7-biologa-celular>, [última visita Junio 2019].
- [55] Universidad Andrés Bello. «Microscopia Electrónica de Barrido con detector EDS (SEM-EDS)». [Departamento de Ciencias Químicas], Recuperado de <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>, [última visita Junio 2019].
- [56] Girao A. V., Caputo, G. & Ferro, M. C. (2017). «Application of Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS)». En Rocha-Santos, T. & Duarte, A. *Characterization and Analysis of Microplastics*. (p.p. 154-166), Elsevier. DOI: 10.1016/bs.coac.2016.10.002.
- [57] Julio A. N. T. Soares (2014). «Introduction to Optical Characterization of Materials». En Sardela, M. (Ed.) «Practical Materials Characterization». (p.p. 43-92). ISBN: 978-1-4614-92B0-1.
- [58] Weckhuysen B. M. (2004). «Chapter 12 Ultraviolet-Visible Spectroscopy». En Weckhuysen B. M. «In-situ Spectroscopy Catalysis». ISBN: 1-58883-026-8.
- [59] Iazar, (29/08/2012). «Física III, Naturaleza de la Luz». [SlideServe]. Recuperado de <https://www.slideserve.com/lazar/naturaleza-de-la-luz>, [última visita Junio 2019].
- [60] Kubelka, P. and Munk, F. (1931). «A contribution to the appearance of the paint». *Journal of Technical Physics*, 12, 593.
- [61] Torrent, J. & Barrón, V. (2002). «Encyclopedia of Surface and Colloid Science». New York: Marcel Dekker, Inc.
- [62] Pankove, J. I. (1971). «Optical Processes in Semiconductors». New Jersey: Dover Publications, Inc.
- [63] Escobedo-Morales, A., Sánchez-Mora, E. & Pal, U. (2007). «Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures». *Revista Mexicana de Física*, Vol. 53 (No. 78), 18-22.

Capítulo III

- [64] Åsbrink, S & Norrby, L. -J. (1970). «A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.'s». *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 26 (No. 1). <https://doi.org/10.1107/S0567740870001838>.
- [65] Zhao, Y., Zhu, J.-J., Hong, J.-M., Bian, N. & Chen, H.-Y. (2004). «Microwave-Induced Polyol-Process Synthesis of Copper and Copper Oxide Nanocrystals with Controllable Morphology». *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2004 (No. 20), 4072-4080. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400258>.

- [66] Yannick, C. & André, L. (2003). «The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited». *Solid State Sciences*, Vol. 5 (No. 11-12), 1471-1474. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009
- [67] Yu, H., Yu, J., Liu, S. & Mann, S. (2007) «Template-Free Hydrothermal Synthesis of $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ Composite Hollow Microspheres». *Chem. Mater.*, Vol. 19 (No. 17), 4327-4334. <https://doi.org/10.1021/cm070386d>
- [68] Vinod Kumar, V., Dharani, A., Mariappan Mariappan & Savarimuthu Philip Anthony, (2016) «Synthesis of CuO and Cu_2O nano/microparticles from a single precursor: effect of temperature on $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ formation and morphology dependent nitroarene reduction». *RSC Advances*, Vol. 6, 85083-85090. DOI: 10.1039/C6RA16553B
- [69] Pike, J., et al. (2006). «Formation of stable Cu_2O from reduction of CuO nanoparticles». *Applied Catalysis A: General*, Vol. 303 (No. 2), 273-277. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.008>
- [70] Darezereshki, E. & Bakhtiari, F. (2012). «Synthesis and characterization of tenorite (CuO) nanoparticles from smelting furnace dust (SFD)». *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy*, Vol. 49 (No. 1), 21-26. DOI: 10.2298/JMMB120411033D.
- [71] Koffyberg, F. P., Benko, F. A. (1982). «A photoelectrochemical determination of the position of the conduction and valence band edges of p-type CuO ». *Journal of Applied Physics*, Vol. 53 (No. 2), 1173-1177.
- [72] Nakaoka, K., Ueyama, J. & Ogura, K. (2004). «Photoelectrochemical Behavior of Electrodeposited CuO and Cu_2O Thin Films on Conducting Substrates». *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151 (No. 10), C661-C665. doi: 10.1149/1.1789155.
- [73] Chia-Ying Chiang, et al. (2011). «Copper oxide nanoparticle made by flame spray pyrolysis for photoelectrochemical water splitting – Part II. Photoelectrochemical study». *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36 (No. 24), 15519-15526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.041>.
- [74] Ghijsen, J. et al. (1988). «Electronic structure of Cu_2O and CuO ». *Phys. Rev.*, Vol. 38 (No. 16) 11322. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.11322>.
- [75] Pal, J., Kumar Sasmal, A., Ganguly, M. & Pal, T. (2015). «Surface Plasmon Effect of Cu and Presence of n-p Heterojunction in Oxide Nanocomposites for Visible Light Photocatalysis». *J. Phys. Chem. C.*, Vol. 119 (No. 7), 3780-3790. <https://doi.org/10.1021/jp5114812>
- [76] Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. (2008). «Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study». *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 82, 37-49. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.003
- [77] Bustos-Ramírez, K. et al. (2015). «4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts». *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, Vol. 13 (No. 1), 184. DOI: 10.1186/s40201-015-0184-0
- [78] Castañeda, C., Tzompantzi, F., Gómez, R. & Rojas, H. (2016). «Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol on in situ phosphated sol-gel TiO_2 ». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 91 (No. 8). <https://doi.org/10.1002/jctb.4943>
- [79] Mlochowski, J. & Said, S. (1997). «Catalyzed Hydrogen Peroxide Oxidation of Organic Compounds». *Polym. J. Chem.* 71, 149-169.

- [80] Czaplicka, M. (2006). «Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution». *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 134 (No. 1-3), 45-59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.039>.
- [81] Sharma, S., Mukhopadhyay, M. & Murthy Z. V. P. (2012). «Rate Parameter Estimation for 4-Chlorophenol Degradation by UV and Organic Oxidants». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 18 (No. 1), 249-254. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.11.033.
- [82] Thorsten Wilke, M. S. & Kleinermanns, K. (2013). «1,4-Hydroquinone is a hydrogen reservoir for fuel cells and recyclable via photocatalytic water splitting». *Open J Phys Chem* 3, 97–102. DOI: 10.4236/ojpc.2013.32012.
- [83] Vinodgopal, K., Hotchandani, S. & Kamat, P. V. (1993). «Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol». *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 97 (No. 35), 9040–9044. <https://doi.org/10.1021/j100137a033>.
- [84] Samantaray, S. K. & Parida, K. (2001). «Effect of phosphate ion on the textural and catalytic activity of titania-silica mixed oxide». *Appl Catal, A Gen* 220, 9–20.
- [85] Satuf, M. L., Brandi, R. J., Cassano, A. E. & Alfano, O. M. (2008). «Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol: A kinetic study». *Applied Catalysis B Environmental*, Vol. 82 (No. 1), 37-49. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.01.003
- [86] Sharma, S., Mukhopadhyay, M. & Murthy, Z. V. P. (2010). «Degradation of 4-Chlorophenol in Wastewater by Organic Oxidants». *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49 (No. 7), 3094-3098. <https://doi.org/10.1021/ie9018066>
- [87] Peng, M. et al. (2017). «Photo-degradation ibuprofen by UV/H₂O₂ process: response surface analysis and degradation mechanism». *Water Science & Technology*, Vol. 75 (No. 12), 2935-2951. DOI: 10.2166/wst.2017.149.
- [88] Jedsukontorn, T., Meeyoo, V., Saito, N. & Hunsom, M. (2016). «Effect of electron acceptors H₂O₂ and O₂ on the generated reactive oxygen species ¹O₂ and OH in TiO₂-catalyzed photocatalytic oxidation of glycerol». *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 37 (No. 11), 1975-1981. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62519-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62519-6)
- [89] Qamar, M., Saquib, M. & Muneer, M. (2005). «Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions». *Desalination*, Vol. 186 (No. 1-3), 255-271. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.05.021>.
- [90] Qamar, M., Saquib, M. & Muneer, M. (2005). «Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide». *Dyes and Pigments*, Vol. 65 (No. 1), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.006>.
- [91] Linsebigler, A. L., Lu, G. & Yates, J. T. (1995). «Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results». *Chemical Reviews*, Vol. 95 (No. 3), 735-758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- [92] Li, H., Su, Z., Hu, S. & Yan, Y. (2017). «Free-standing and flexible Cu/Cu₂O/CuO heterojunction net: A novel material as cost-effective and easily recycled visible-light photocatalyst». *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 207, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.013>

ANEXOS

Este trabajo fue presentado en los siguientes congresos.

- 1.- 13th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology (Nanotech 2017).

NANO TECH
Puerto Vallarta 2017

Awards the following

Certificate

to:

Alexis Martínez Peralta

For contributing to the poster entitled:

"Visible-light driven degradation of ibuprofen using Cu/CuO nanocomposites synthesized by two-step approach"

at the international conference Nanotech 2017.
Puerto Vallarta, Jalisco,
November 06th - 10th 2017.

Bertha Molina Brito

Dr. Bertha Molina Brito

Iván Guillén Escamilla

Dr. Iván Guillén Escamilla

Logos: CONTACT, IMF, Nanomaterials, DINAMO S.A.F., RedNAN, UTEQ, JEDU, MATERCONEX, JEDU, MATERCONEX.

2.- IV Encuentro de estudiantes en Ciencia e Ingeniería en Materiales.

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Dirección de Innovación y Transferencia de Conocimiento
Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

Otorgan la Presente

CONSTANCIA

Alexis Martínez Peralta

A:

Por haber participado en la Sesión de Carteles en el “IV Encuentro de estudiantes en Ciencia e Ingeniería en Materiales” que se llevó a cabo los días 15 y 16 de Febrero del 2018



Dr. Efraín Rubio Rosas
Director de CUWyTT



Sociedad Mexicana
de Materiales A.C.



