



**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**Facultad de Ingeniería Química**



---

**Maestría en Ingeniería Química**

**TESIS**

**“Estudio de la respuesta plasmónica de nanopartículas de Au y su  
aplicación en fotocatalisis”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

Maestra en Ingeniería Química

**PRESENTA**

I.Q. Paulina Márquez Vázquez

**DIRECTORA DE TESIS:**

Dra. Esmeralda Vidal Robles

**CODIRECTOR DE TESIS:**

Dr. Jesús Andrés Arzola Flores

Puebla, Pue., enero 2025.



**BUAP**

Oficio: FIQ/SIEP/003/2025

**Mtro. Ricardo Valderrama Valdez**  
**Director de la Dirección de Administración Escolar**  
**Benemérita Universidad Autónoma de Puebla**  
**PRESENTE**

Reciba un afectuoso saludo y al mismo tiempo me permito presentar a usted a los integrantes del jurado de examen que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería Química sustentará el:

**I. Q. Paulina Márquez Vázquez**

perteneciente a la generación 2022 con número de matrícula 222470213 y cuyo tema de tesis es: "ESTUDIO DE LA RESPUESTA PLASMÓNICA DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y DE SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS".

Dicho jurado está integrado por:

**JURADO**

Presidente	Dr. Edgar Ayala Herrera
Secretario	Dr. Miguel Ángel García Castro
Vocal	Dra. Esmeralda Vidal Robles
Vocal	Dr. Jesús Andrés Arzola Flores

Asimismo, comunico a usted que el alumno cumple con todos los requisitos para poder llevar a cabo su examen de grado, y que los integrantes de este jurado están citados con anticipación para la fecha y lugar indicados a continuación.

FECHA DE EXAMEN: 30 de enero de 2025  
HORA: 10:00 horas  
LUGAR: Edificio FIQ7/302  
DÍA: Jueves

Sin otro particular, me es grato quedar de usted.

Atentamente,  
"Pensar bien, para vivir mejor"  
H. Puebla de Z. a 21 de enero de 2025

**Dra. Esmeralda Vidal Robles**  
Secretaria de Investigación y Estudios de Posgrado



c.c.p. Archivo  
E-mail: esmeralda.vidal@correo.buap.mx

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



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA  
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**



**ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS**

Nombre de la estudiante: PAULINA MÁRQUEZ VÁZQUEZ

Matrícula: 222470213

Nombre del director: DRA. ESMERALDA VIDAL ROBLES

Nombre del codirector: DR. JESÚS ANDRÉS ARZOLA FLORES

**Título de la Tesis:**

“ESTUDIO DE LA RESPUESTA PLASMÓNICA DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS”

**Comisión Revisora:**

Presidente: Dr. Edgar Ayala Herrera

Firma: \_\_\_\_\_

Secretario: Dr. Miguel Angel García Castro

Firma: \_\_\_\_\_

Vocal (1): Dra. Esmeralda Vidal Robles

Firma: \_\_\_\_\_

Vocal (2): Dr. Jesús Andrés Arzola Flores

Firma: \_\_\_\_\_

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta la estudiante arriba indicado, por lo que estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que la estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.

Fecha de examen: 30 de enero de 2025

Hora: 10:00 a.m.

Día de la semana: jueves

Lugar: Salón FIQ7/302



## Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Esmeralda Vidal Robles por su confianza, apoyo y gestión de recursos, así como al Dr. Jesús Andrés Arzola Flores, por compartir sus conocimientos y por sus asesorías para la realización de este proyecto.

Al Dr. Fortino Bañuelos Romero, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por su contribución con recursos, materiales y uso de equipos para la caracterización de las muestras.

A la Maestra Mayte Juárez Meneses, por todas las facilidades otorgadas para el uso de los equipos del Laboratorio de Análisis Instrumental de la Facultad de Ingeniería Química y por su amistad y cariño.

A la Dra. Claudia Martínez Gómez del Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato por el apoyo para la caracterización de los catalizadores sintetizados.

A mis compañeros de generación: Mariana Mota Toquero, Jaret Wendolyn Varela Pérez, Francisco Carvajal Huerta y José Antonio Domínguez Calva, por todo su apoyo, amistad y cariño, fueron fundamentales para llegar hasta aquí.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por permitirme realizar mis estudios de Maestría.

Finalmente, agradezco al CONAHCYT por brindarme el apoyo económico para poder culminar mis estudios.

## **Dedicatoria:**

*A mis hijas, Aranza y Lily, quienes me impulsan a ser mejor cada día. Gracias por todo su amor. Este trabajo es para ustedes, para que nunca olviden que siempre deben perseguir sus sueños y no rendirse aún en los momentos más difíciles.*

*A mis papás y a mi hermano: gracias por todo su apoyo y amor incondicional, por ser mi soporte cuando más lo necesité, por su paciencia y sus palabras de aliento, sin ustedes no hubiera llegado hasta aquí.*

# ÍNDICE

<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>1 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>5</b>
1.1 COLORANTES TEXTILES.....	5
1.1.1 Origen y características.....	5
1.1.2 Azul de metileno .....	6
1.1.3 Contaminación de aguas residuales por colorantes de la industria textil .....	7
1.2 TÉCNICAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES .....	8
1.3 FOTOCATÁLISIS .....	9
1.3.1 Mecanismo de la fotocatalisis.....	9
1.3.2 Materiales utilizados en fotocatalisis .....	10
1.3.3 Fotocatalizadores plasmónicos (semiconductor/metal).....	11
1.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	12
1.4.1 Nanopartículas de oro (AuNp's).....	13
<b>2 HIPÓTESIS</b> .....	<b>18</b>
<b>3 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS</b> .....	<b>18</b>
3.1 Objetivo general .....	18
3.2 Objetivos específicos.....	18
<b>3 METODOLOGÍA</b> .....	<b>19</b>
3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	19
3.1.1 Síntesis de nanocubos de oro (NCAu).....	19
3.1.2 Preparación de los catalizadores NCAu -ZnO .....	20
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	21
3.2.1 Técnicas de caracterización para los NCAu .....	21
3.2.2 Técnicas de caracterización para los catalizadores NCAu – ZnO preparados.....	23
3.2.3 Pruebas de actividad fotocatalítica.....	27
<b>4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>29</b>
4.1 Caracterización de NCAu.....	29
4.2 Caracterización de los catalizadores NCAu – ZnO preparados.....	31
4.2.1 Propiedades estructurales y composición química.....	31

---

4.2.2 Propiedades ópticas .....	33
4.2.3 Morfología y composición elemental .....	41
4.3 Pruebas de actividad fotocatalítica .....	43
<b>5 CONCLUSIONES .....</b>	<b>57</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>59</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Molécula de azul de metileno .....	7
<b>Figura 2:</b> Esquema del mecanismo de fotocatalisis de un semiconductor [9] .....	10
<b>Figura 3:</b> Imagen con el rango de color de soluciones de nanoesferas huecas de oro. El color de la disolución va cambiando al aumentar el diámetro y espesor de la pared [15].....	14
<b>Figura 4:</b> Semillas precursoras, alícuota y disolución de NCAu. ....	20
<b>Figura 5:</b> Proceso de fotólisis de azul de metileno .....	27
<b>Figura 6:</b> a) Proceso adsorción desorción. b) Fotocatalisis con radiación solar .....	28
<b>Figura 7:</b> Espectros de absorción de semillas precursoras y NCAu.....	30
<b>Figura 8:</b> Imagen TEM de NCAu.....	31
<b>Figura 9:</b> Patrones de difracción de las muestras a) NCAu -ZnO 1/20 0.5 ml, b) NCAu -ZnO 1/20 1 ml, c) NCAu -ZnO 1/20 1.5ml, d) NCAu -ZnO 1/100 2 ml y e) NCAu -ZnO 1/100 2.5ml ..	32
<b>Figura 10:</b> Espectros FTIR de las muestras a) NCAu -ZnO 1/20 0.5 ml, b) NCAu -ZnO 1/20 1 ml, c) NCAu -ZnO 1/20 1.5ml, d) NCAu -ZnO 1/100 2 ml y e) NCAu -ZnO 1/100 2.5ml.....	33
<b>Figura 11:</b> Espectros DRS del ZnO y catalizadores preparados .....	34
<b>Figura 12:</b> Gráficas para realizar el cálculo de $E_g$ de los catalizadores preparados .....	38
<b>Figura 13:</b> Micrografías SEM y gráficas EDS de los catalizadores: a) NCAu -ZnO 1/20 0.5 ml, b) NCAu -ZnO 1/20 1 ml, c) NCAu -ZnO 1/20 1.5ml, d) NCAu -ZnO 1/100 2 ml y e) NCAu -ZnO 1/100 2.5ml.....	42
<b>Figura 14:</b> Espectro de absorción UV-Vis durante la prueba de fotólisis .....	43
<b>Figura 15:</b> a) Espectro de absorción UV-Vis de la prueba de fotocatalisis de azul de metileno con ZnO. b) Curva de decoloración de azul de metileno con ZnO .....	45
<b>Figura 16:</b> Degradación de compuestos orgánicos por ZnO bajo luz solar.[6].....	46
<b>Figura 17:</b> Espectros de absorción de degradación de azul de metileno. ....	48
<b>Figura 18:</b> Comparación de las curvas de degradación con los catalizadores NCAu -ZnO preparados. ....	50
<b>Figura 19:</b> Apariencia de la disolución de azul de metileno durante el proceso de degradación con el fotocatalizador a) NCAu-ZnO 1/100 2 ml y b) NCAu-ZnO 1/100 2.5 ml. ....	52
<b>Figura 20:</b> Gráfica de ajuste lineal para determinar el valor de la constante k para ZnO sin impregnar. ....	53
<b>Figura 21:</b> Gráficas de ajustes lineales para determinar los valores de la constante k. ....	53

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Valores de la RPS para semillas precursoras y NCAu's sintetizados .....	29
<b>Tabla 2:</b> Tamaño y posición de la RPS medido por absorbancia de espectrometría UV-Vis [18] .....	30
<b>Tabla 3:</b> Valores de banda de brecha prohibida (Bandgap).....	40
<b>Tabla 4:</b> Comparación de resultados de actividad fotocatalítica .....	51
<b>Tabla 5:</b> Valores de la constante k y tiempos de vida media .....	54

## RESUMEN

La contaminación del agua por colorantes o tintes sintéticos, producto de la actividad industrial, ha generado graves problemas ambientales. La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que puede utilizarse para el tratamiento de aguas residuales utilizando un fotocatalizador, generalmente un material semiconductor expuesto a una fuente de radiación, que sea capaz de degradar dichos contaminantes. Sin embargo, óxidos semiconductores como el óxido de zinc (ZnO), solo pueden activarse con radiación ultravioleta, por lo que se ha buscado modificarlos para que puedan aprovechar una mayor porción de la radiación solar. Una forma de lograr este objetivo es decorar la superficie del material semiconductor con nanopartículas de un metal noble, como el oro, logrando mejorar su actividad fotocatalítica.

En este trabajo, se realizó la síntesis de nanocubos cóncavos de oro (NCAu) por la técnica mediada por semillas. Las semillas precursoras se sintetizaron por el método de Turkevich modificado, posteriormente se realizaron dos disoluciones de semillas precursoras (1/20 % vol y 1/100 % vol), que se agregaron a una solución de crecimiento, dando lugar a la formación de los NCAu. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por espectrometría UV-Vis para determinar la resonancia de plasmón superficial (RPS) y por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Los NCAu sintetizados se utilizaron para decorar ZnO por el método de impregnación, así, se prepararon 5 catalizadores con diferentes volúmenes de NCAu: NCAu-ZnO (1/20) 0.5ml, NCAu-ZnO (1/20) 1ml, NCAu – ZnO (1/20) 1.5 ml, NCAu -ZnO (1/100) 2 ml y NCAu – ZnO (1/100) 2.5 ml. Las muestras obtenidas se caracterizaron por DRS, DRX, FTIR y FE SEM. Para evaluar su actividad fotocatalítica, los catalizadores se utilizaron para degradar azul de metileno 10 ppm bajo radiación solar. Las muestras obtenidas se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis para determinar el porcentaje de degradación. Además, se realizó el estudio de la cinética de las reacciones mediante el modelo Langmuir -Hinshelwood, para cinéticas de pseudo primer orden y se determinó el tiempo de vida media.

Finalmente, el catalizador NCAu – ZnO (1/100) 2.5 ml, fue el que presentó mejor actividad fotocatalítica, logrando degradar el 99.93 % del colorante en 12 minutos, además de que presentó

el mejor valor de la constante de velocidad y el menor tiempo de vida media. Estos resultados pueden atribuirse al efecto de los NCAu en la superficie del ZnO, logrando mejorar su actividad catalítica al reducir el proceso de recombinación de los pares electrón- hueco, además de aprovechar el efecto de la RPS de los NCAu debido a su forma y tamaño, que permiten una mayor absorción de la luz visible.

# INTRODUCCIÓN

El proceso de industrialización ha generado grandes beneficios a la humanidad, pero también ha causado daños al medio ambiente. Los niveles de contaminación del agua han aumentado por el vertido de aguas residuales de la industria a los cuerpos de agua sin tratamiento o tratadas de manera incompleta, en particular las que utilizan tintes o colorantes [3][5]

Los colorantes o tintes sintéticos son compuestos orgánicos aromáticos que se aplican a los sustratos para darles color permanente, pueden resistir la decoloración ante la exposición al agua, la luz, agentes oxidantes y ataques microbianos. Debido a estas propiedades, los colorantes se utilizan en diferentes industrias como la textil, de alimentos, del caucho, impresión, cosméticos, medicina, plásticos, hormigón y papel. Estas industrias generan una gran cantidad de aguas residuales que contienen colorantes carcinógenos y tóxicos que contaminan el agua, haciéndola no apta para el consumo humano.[30]

Las aguas residuales que contienen colorantes deben tratarse antes de depositarse en los cuerpos de agua, usando tecnologías que sean respetuosas con el medio ambiente. Dichos tratamientos pueden ser biológicos, físicos o químicos. De los procesos químicos, los procesos de oxidación avanzada han resultado ser eficientes para reducir la cantidad de contaminantes orgánicos.[2][5][6]

La fotocatalisis es un proceso de oxidación avanzada que se puede utilizar para el tratamiento de aguas residuales con colorantes. Es un proceso donde se acelera una reacción química cuando una fuente de luz interactúa con la superficie de un fotocatalizador que debe de ser capaz de absorber una porción significativa del espectro solar, mantener su estabilidad química y que pueda producir pares electrón-hueco que den lugar a semirreacciones de oxidación y reducción en su superficie, capaces de degradar contaminantes orgánicos en condiciones de presión y temperatura ambiente.[2][7][8]

En la fotocatalisis heterogénea, los materiales más utilizados como fotocatalizadores son los óxidos semiconductores, como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) debido a sus características como baja toxicidad, estabilidad física y química, gran abundancia y bajo costo. La principal desventaja de estos materiales es que su banda prohibida (3.2 eV) hace que solo se activen con radiación ultravioleta (UV), que corresponde únicamente al 4-5% de la luz solar.[10][11]. En busca de mejorar el desempeño de estos materiales, se pueden modificar sus propiedades de manera que puedan aprovechar un rango más amplio del espectro solar. Una de las opciones que se ha planteado, es decorarlos con nanopartículas de metales nobles (NP's), como oro (AuNP's), ya que se ha encontrado que tienen gran capacidad de recolectar energía luminosa para procesos químicos por su alta absorción óptica en una amplia gama del espectro de la luz solar, incluida la luz visible y la ultravioleta. El origen de esta absorción se atribuye a la oscilación colectiva de los electrones de la banda de conducción como respuesta al campo eléctrico de la radiación electromagnética de la luz. A este proceso de absorción óptica se le conoce como resonancia de plasmón superficial (RPS). Además, la presencia de la RPS de los metales genera una mayor cantidad de electrones para participar en la reducción fotocatalítica aumentando la vida útil del fotocatalizador, incrementando su actividad. Los compuestos formados por semiconductores y metales nobles se conocen como catalizadores plasmónicos [12][14].

Se han realizado estudios sobre las propiedades ópticas de las NP's, como las AuNP's, y se ha observado que son eficientes en los procesos de fotocatalisis y que, además, al modificar su morfología o tamaño, se modifica su eficiencia óptica (absorción y dispersión de la luz), la RPS y su desempeño fotocatalítico.

# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1 COLORANTES TEXTILES

### 1.1.1 Origen y características

Desde el inicio de la civilización, el ser humano ha explorado el proceso de coloración de fibras textiles y para ello recurrieron al uso de los recursos naturales que tenían a su alcance, como árboles, plantas, líquenes, moluscos y algunos insectos. Sin embargo, el proceso de obtención de los colorantes resultaba muy laborioso o el proceso de aplicación era difícil de conseguir.

Es a mediados del siglo XIX, cuando se considera el inicio de la industria de los colorantes sintéticos a partir del descubrimiento de la “Mauveine” por W. H. Perkin en 1856, quien al intentar sintetizar la droga quinina oxidando anilina en medio ácido, obtuvo un precipitado negro del que extrajo un colorante violeta que se utilizó para teñir seda. Gracias a sus descubrimientos, Perkin fue nombrado fundador de la industria de los colorantes y sus descubrimientos dieron lugar a que los químicos se interesaran en esta industria, buscando obtener los colorantes naturales ya conocidos a partir de compuestos más baratos y con mayor grado de pureza, así como también, obtener nuevos colorantes. [1]

Los colorantes o tintes sintéticos son compuestos químicos que se utilizan para darle color a las fibras textiles. Están formados por un grupo de átomos que le dan color al tinte llamados cromóforos y por auxocromos que son átomos sustituyentes aceptores o donadores de electrones que intensifican el color de los cromóforos, además de que ayudan a que la molécula sea soluble en agua y se una fácilmente a las fibras [2][3]

Además de la textil, industrias como las de cosméticos, fabricación de plásticos, alimentos, farmacéutica, del papel y de la impresión de papel utilizan colorantes en grandes cantidades, ya que representan un ingrediente importante en sus productos [1]. Se calcula que, a nivel mundial, se producen  $10^9$  kg al año de colorantes, siendo los colorantes azoicos los más producidos (70%

del total de kilos producidos) [3] y además son de los más utilizados, ya que son de bajo costo, muy estables y tienen la capacidad de producir una amplia variedad de colores.[1]

Los colorantes azoicos se emplean para la obtención de los colores amarillo, naranja y rojo principalmente. Los colorantes de antraquinona constituyen la segunda clase más importante de colorantes textiles, estos abarcan una amplia gama de colores en casi todo el espectro visible y se utilizan frecuentemente para obtener los colores violeta, azul y verde. [3]

### 1.1.2 Azul de metileno

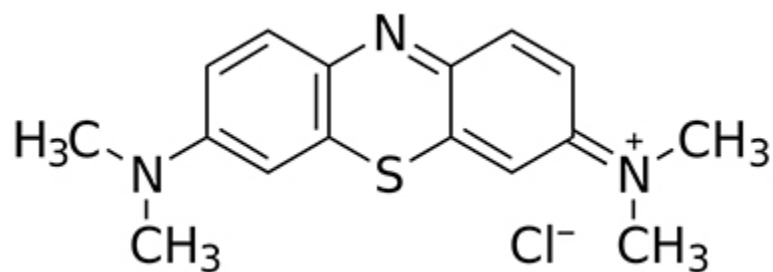
El azul de metileno (AM) es un colorante ampliamente usado en la industria del tinte. Es un colorante básico heterocíclico aromático cuya fórmula molecular es  $C_{16}H_{18}N_3ClS$  y su nombre de acuerdo con la IUPAC es [3,7-bis (dimetilamino)-; Cloruro de fenazationio; Cloruro de tetrametiltionina]. Es un sólido en polvo, inodoro y de color verde oscuro a temperatura ambiente, altamente soluble en agua formando una solución azul. Su color depende de sus grupos cromóforos y auxocromos. El grupo cromóforo es el sistema conjugado N-S en el heterociclo aromático central y el grupo auxocromo son los grupos que contienen N con pares de electrones solitarios en el anillo de benceno.[30]

Los estudios de espectrometría UV-Vis, revelan su pico de absorción más intenso alrededor de 664 nm asociado a un monómero de AM y un pico de hombro alrededor de 612 nm atribuido al dímero de AM. Dos bandas adicionales aparecen en la región ultravioleta con picos alrededor de 292 nm y 245 nm (asociados con anillos de benceno sustituidos). Estos picos de absorción disminuyen gradualmente a medida que avanza la reacción de fotodegradación.[30]

El colorante AM es ampliamente utilizado en la industria textil, farmacéutica, del papel, impresión, pintura, medicina y de alimentos. Es el colorante textil más común, ya que se adhiere firmemente en los espacios intersticiales de las fibras de algodón fijándose en el tejido. También se emplea como fotosensibilizador, indicador de óxido reducción, indicador óptico de reacciones redox en química analítica y en el análisis de trazas de surfactantes aniónicos, como material en celdas solares sensibilizadas por colorantes, capacitores, sensores, celdas de combustible microbianas, entre otras aplicaciones. En el área biomédica, se ha utilizado principalmente en medicina humana y veterinaria para procedimientos diagnósticos y terapéuticos como tratamientos para el

cáncer, la enfermedad de Alzheimer, en medicamentos para la metahemoglobinemia, infecciones del tracto urinario, cirugía de tiroides, así como en medicamentos antidepresivos [30]

El AM es perjudicial para la salud humana y el medio ambiente por encima de cierta concentración debido a que es tóxico, carcinogénico y no biodegradable. La incorporación de AM en el medio ambiente representa una amenaza, ya que reduce la penetración de la luz en el agua debido a la producción de subproductos altamente coloreados, afectando la actividad fotosintética de la vida acuática además de disminuir la solubilidad del oxígeno. [30]



**Figura 1:** Molécula de azul de metileno

### 1.1.3 Contaminación de aguas residuales por colorantes de la industria textil

Con el desarrollo de la industria en los últimos años ha aumentado la contaminación del agua, provocada por el vertido de aguas residuales no tratadas o tratadas parcialmente a los cuerpos de agua, en particular las industrias que utilizan colorantes o tintes, cuya actividad genera gran cantidad de aguas residuales con alto contenido de sustancias químicas tóxicas que pueden ser mutagénicas o cancerígenas y que, sin un tratamiento adecuado, pueden permanecer en el medio ambiente durante un periodo de tiempo prolongado. [3]

Entre las principales industrias que están generando la liberación de colorantes al agua, se encuentra la textil que generan el 54% de las descargas de colorantes en el ambiente a nivel mundial (se estima que entre el 10% y el 15% de los colorantes que se utilizan en esta industria se desechan en las aguas residuales debido a que no se unen a las fibras textiles [2]), seguida por la industria del teñido 21%, la del papel y pulpa 10%, la de curtidos y pinturas 8% y la fabricación de tintes 7%. [2] La composición de las aguas residuales de estas industrias, incluye varios tipos de materias primas, productos químicos, compuestos de base orgánica y diferentes

tipos de colorantes, principalmente colorantes azoicos, que son una fuente importante de contaminación ambiental y causantes de diversas enfermedades en humanos, animales y plantas.[5] La vida acuática se encuentra en grave peligro por la presencia de colorantes en los cuerpos de agua, ya que la presencia de colorantes provoca que se reduzcan los niveles de oxígeno disuelto (OD) debido al bloqueo de la luz solar y la resistencia a las reacciones fotoquímicas. Además, los colorantes aumentan los niveles de demanda química de oxígeno y la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) de las fuentes de agua.[2]

## 1.2 TÉCNICAS DE DEGRADACIÓN DE COLORANTES TEXTILES

Las aguas residuales que contienen colorantes deben tratarse antes de depositarse en los cuerpos de agua, usando tecnologías que sean respetuosas con el medio ambiente. Los métodos de tratamiento pueden ser biológicos, físicos y químicos.

- a) **Procesos biológicos:** El objetivo de estos procesos es convertir los residuos biodegradables en productos más simples e inofensivos usando diferentes microorganismos, como bacterias, algas y hongos con capacidad para degradar los contaminantes en las aguas residuales, principalmente por adsorción en la biomasa microbiana y biodegradación del tinte por células microbianas que se utilizan como biocatalizador. Los procesos, además pueden ser aeróbicos y anaeróbicos [2]
  
- b) **Procesos físicos:** Estos métodos de eliminación de tintes se basan en transferencia de masa, son sencillos, de bajo costo, de fácil operación, alta eficiencia (en el rango de 85% a 99%) e implican menor requerimiento de productos químicos. Estos procesos pueden ser de adsorción, filtrado por membrana e intercambio iónico [2]
  
- c) **Procesos químicos:** Los métodos químicos pueden complementar otros enfoques físicos y biológicos para lograr una eficiente eliminación de contaminantes. Los *procesos de oxidación avanzada* han resultado ser eficientes para reducir la cantidad de contaminantes orgánicos de las aguas residuales de la industria de colorantes, éstos se llevan a cabo bajo condiciones específicas de temperatura, presión, luz ultravioleta y en presencia de agentes oxidantes como los radicales hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), reactivo de Fenton, luz ultravioleta o un catalizador.[2][3][5][6] Las ventajas de estos métodos son: rápida degradación, mineralización de compuestos orgánicos en compuestos verdes, pueden utilizarse a presión y temperatura ambiente y ayudan a reducir la toxicidad de compuestos orgánicos.[6]

## 1.3 FOTOCATÁLISIS

La fotocatalisis, es un proceso de oxidación avanzada donde se acelera una reacción química cuando una fuente de luz interactúa con la superficie de un material semiconductor, llamado *fotocatalizador*, que debe ser capaz de absorber una porción significativa del espectro solar, mantener su estabilidad química y estructural y que pueda producir pares electrón-hueco. Además, la superficie del fotocatalizador debe permitir que se lleven a cabo semirreacciones de oxidación y reducción. Con este proceso, se pueden degradar contaminantes orgánicos persistentes sin la adición de oxidantes químicos y en condiciones de presión y temperatura ambiente. El proceso de fotocatalisis se emplea para generar radicales (OH) para la degradación de moléculas de colorantes de las aguas residuales textiles. [2][7][8]

La fotocatalisis se clasifica en dos categorías principales: homogénea y heterogénea, dependiendo de la fase en la que se encuentran los catalizadores en relación con los sustratos y los productos de la reacción. En la *fotocatalisis homogénea*, los catalizadores están en la misma fase que los reactivos, es decir, el catalizador está disuelto en la misma solución que los compuestos que participan en la reacción. En la *heterogénea*, el catalizador está en una fase diferente de los sustratos y productos. Generalmente, el catalizador es un sólido y los sustratos están en fase líquida o gaseosa. [11]

En la fotocatalisis heterogénea, los semiconductores son los materiales más ampliamente utilizados por su capacidad de generar electrones par-hueco cuando se exponen a radiación de una longitud de onda determinada. Además, su estructura electrónica y sus propiedades de absorber la luz son características que les permiten realizar semirreacciones de oxidación/reducción antes de que los pares electrón-hueco se recombinen en la superficie.[10][11]

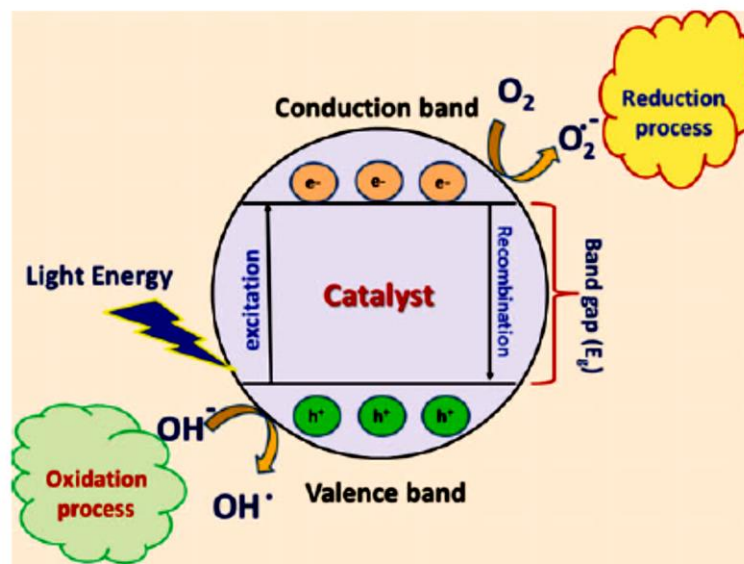
### 1.3.1 Mecanismo de la fotocatalisis

El mecanismo de la fotocatalisis involucra varias etapas (figura 2):

- a) Absorción de luz: El fotocatalizador absorbe la luz incidente, generalmente luz ultravioleta (UV) o luz visible, dependiendo el material utilizado. Si la energía del rayo incidente es

igual o mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor, los electrones de la banda de valencia se mueven a la banda de conducción del material semiconductor [9]

- b) Generación de pares electrón-hueco: Los electrones excitados que se movieron de la banda de valencia a la de conducción, generan pares electrón-hueco. Estos electrones y huecos pueden migrar dentro del fotocatalizador y sufrir sucesivas reacciones de oxidación y reducción con cualquier especie.[2][9]
- c) Reacciones redox: Los huecos que quedan en la banda de valencia del semiconductor pueden oxidar moléculas donantes y reaccionar con moléculas de agua para generar radicales hidroxilos ( $\text{*OH}$ ) que tienen un alto poder oxidante y producen la degradación de contaminantes. Los electrones de la banda de conducción reaccionan con oxígeno formando iones superóxido ( $\text{O}_2^-$ ), que dan lugar a reacciones redox.[2][9]



**Figura 2:** Esquema del mecanismo de fotocatalisis de un semiconductor [9]

### 1.3.2 Materiales utilizados en fotocatalisis

En la fotocatalisis heterogénea, los materiales más utilizados son los óxidos semiconductores, como el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) debido a sus características como baja toxicidad, estabilidad física y química, gran abundancia y bajo costo. La principal desventaja de estos materiales es que su banda prohibida (3.2 eV) hace que solo se activen con radiación ultravioleta (UV), que corresponde únicamente al 4-5% de la luz solar.[10][11]

El  $\text{TiO}_2$  ha sido el semiconductor más estudiado y empleado en el proceso de foto degradación de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, colorantes azo no biodegradables, compuestos orgánicos volátiles y pesticidas con una fuente de luz ultravioleta. Sin embargo, se considera esencial mejorar su rendimiento, ya que una de sus desventajas es la rápida recombinación de pares electrón-hueco y los valores de energía de banda prohibida (fase anatasa: 3.2 eV, fase rutilo: 3.0 eV), lo que limita su absorción ultravioleta.[10]

Otro semiconductor muy utilizado en fotocatalisis es el ZnO que se ha propuesto como fotocatalizador alternativo a  $\text{TiO}_2$ , ya que posee la misma energía de banda prohibida, pero presenta mayor eficiencia de absorción en una gran parte del espectro solar a temperatura ambiente. El ZnO es un semiconductor de banda directa con un valor de banda prohibida de 3.37 eV y sus propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas son similares a las de  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, su actividad fotocatalítica también se ve limitada por la rápida recombinación electrón-hueco y su rendimiento se ve afectado por su gran energía de banda prohibida, es por ello por lo que se ha buscado la forma de minimizar esta energía e inhibir la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados. [6]

### 1.3.3 Fotocatalizadores plasmónicos (semiconductor/metal)

La banda prohibida de un semiconductor determina la cantidad de luz que puede absorber. Un material semiconductor puede absorber energía mayor o igual a su energía de banda prohibida, por lo que sus electrones de valencia son excitados a la banda de conducción, dejando huecos con carga positiva en la banda de valencia. Las cargas separadas viajan a la superficie sólida y pueden reducir y oxidar las especies absorbidas en la superficie. Los semiconductores con bandas prohibidas muy anchas o estrechas presentan actividad limitada [12]

En busca de mejorar su desempeño, se han realizado investigaciones para modificar las propiedades de estos semiconductores, de manera que puedan aprovechar un rango más amplio del espectro solar. Una de las opciones que se han planteado, es depositarles nanopartículas metálicas (NP's), ya que se presentan dos ventajas en la formación de la estructura con estos óxidos semiconductores: la presencia de resonancia de plasmón superficial (RPS) que genera una mayor cantidad de electrones para participar en la reducción fotocatalítica y la formación de una barrera de Schottky, que actúa como recolector de electrones que alcanzan la superficie del semiconductor, aumentando la vida útil del fotocatalizador al disminuir el proceso de

recombinación de pares electrón-hueco en la superficie, incrementando su actividad.[12] Sin embargo, parámetros como el tamaño, la forma y la concentración de las NP's pueden afectar las propiedades plasmónicas de los metales nobles. Los compuestos formados por semiconductores y metales nobles se conocen como *catalizadores plasmónicos*. [14]

En fotocatalisis heterogénea se ha investigado el efecto de utilizar nanopartículas de oro (AuNP's) y un óxido semiconductor para la degradación de tintes, síntesis orgánica y generación de fuentes de energía, como hidrógeno y metano [12]

Se ha observado que cuando la superficie del ZnO está recubierto con metales como AuNP's, ocurre una transferencia de electrones desde la superficie del ZnO fotoexcitado hacia las AuNP's, evitando la recombinación de pares electrón-hueco y fomentando la reacción con el O<sub>2</sub> adsorbido en la superficie de las AuNP's, generando radicales de oxígeno altamente reactivos (O<sub>2</sub>\*). La presencia de AuNP's en la superficie del ZnO, incrementa la vida útil de los portadores de carga, aumentando la formación de radicales hidroxilos (\*OH) a partir de la reacción de los huecos en la banda de valencia del ZnO. Estos radicales hidroxilos degradan los colorantes, por lo tanto, cuanto mayor sea el número de radicales hidroxilos, mayor será la actividad fotocatalítica del compuesto. [12][13]

#### 1.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las nanopartículas de metales nobles (NP's) como oro (AuNP's) y plata (AgNP's) han sido reconocidas como medios adecuados para recolectar energía luminosa para procesos químicos debido a su alta absorción óptica en una amplia gama del espectro de la luz solar, incluida la luz visible y la ultravioleta.[12] El origen de esta absorción se atribuye a la oscilación colectiva de electrones de la banda de conducción como respuesta al campo eléctrico de la radiación electromagnética de la luz, transformando la energía del campo electromagnético incidente, en por ejemplo, energía térmica. Este proceso de absorción óptica se conoce como *resonancia de plasmón superficial (RPS)*, fenómeno en el que las cargas netas se desplazan en la superficie de la partícula durante la oscilación electrónica. Cada oscilación colectiva está asociada a diferentes distribuciones de carga en la superficie. [15]

Las propiedades ópticas de las NP's de metales nobles dependen, principalmente, de factores como los valores de las constantes dieléctricas tanto del metal como del material circundante, el

tamaño y la forma de las partículas del metal y el entorno. A medida que cambia la forma y/o el tamaño de la NP, también cambia la densidad del campo electromagnético en la superficie de la NP.[12]

Se ha encontrado que las formas de las NP's inducen mayor RPS cuando las NP's de metales nobles tienen puntas afiladas, bordes y curvaturas cóncavas como nanocables, cubos, placas triangulares y uniones de NP's. En cuanto al tamaño, se ha observado que, por ejemplo, las AuNP's con un diámetro <5nm no muestra ninguna absorción RSP mientras que las AuNP's de 5-50 nm muestran una banda de absorción importante en la región de 520-530 nm. Por lo tanto, a medida que las partículas crecen, la banda de absorción se ensancha y se desplaza hacia longitudes de onda más largas.[12] Así mismo, las NP's <40 nm de diámetro solo absorben energía y el proceso de radiación es despreciable, en cambio, cuando el tamaño de las NP's >100 nm dominan los efectos de dispersión, ya que, al incrementar el tamaño de la NP, los electrones ya no se desplazan de manera homogénea y se inducen distribuciones de carga multipolares. [16]

También se ha observado que la RPS cambia a medida que la forma de la partícula varía, por ejemplo, de una esfera a un cubo durante la irradiación con luz visible, haciéndose evidente un cambio en el color de la suspensión coloidal. La RPS de las NP's es sensible al entorno circundante, como pueden ser las moléculas de disolvente y surfactante. Además de la absorción de luz debido al efecto de RPS, las NP's también absorben luz ultravioleta debido a transiciones interbanda, por lo que una vez que los electrones conductores ganan energía por irradiación de luz, se redistribuyen a estados de mayor energía desde niveles más bajos. Los electrones energéticos de las NP's, resultantes de la irradiación lumínica, permanecen en estado excitado durante 0.5 -1 ps, por lo tanto, es posible que los electrones excitados en las NP's ganen la energía suficiente para activar moléculas e inducir reacciones químicas. [12]

#### **1.4.1 Nanopartículas de oro (AuNP's)**

El oro Au (0), se caracteriza por su color amarillo, es estable y posee un alto potencial redox gracias a su estructura; puede formar diversos compuestos y sus principales estados de oxidación son Au (I) y Au (III). Su absorbancia inicia a los 2.4 eV, reflejando el rojo y amarillo mientras que absorbe la luz azul y violeta. Su unidad de celda es cúbica de cara centrada (FCC) con un radio

atómico de 0.144 nm. Generalmente se encuentra en forma de hoja o esfera donde pueden observarse superficies cúbicas, octaédricas y dodecaédricas. [11]

Con el desarrollo de la tecnología, es posible observar y estudiar las propiedades de nanopartículas, como las AuNP's, cuyas propiedades dependen de su tamaño, composición y forma. Una propiedad importante de las AuNP's es que la RPS es sensible a los cambios en el entorno de las partículas y a los cambios de tamaño y forma. A escala nanométrica este fenómeno se percibe a simple vista, por la presencia de colores muy específicos en las disoluciones coloidales de NP's como sucede en el caso de AuNP's. (Figura.3) [11]



**Figura 3:** Imagen con el rango de color de soluciones de nanoesferas huecas de oro. El color de la disolución va cambiando al aumentar el diámetro y espesor de la pared [15]

Las AuNP's pueden ganar energía absorbiendo fotones cuando son expuestas a la luz en el espectro visible. Esta energía se libera en forma de calor y puede modificar la temperatura de su entorno, a esta propiedad se le conoce como capacidad fototérmica.[11]

#### 1.4.2 Métodos de síntesis de AuNP's

La síntesis de NP's normalmente se basa en técnicas físicas y químicas. Los métodos para obtener nanopartículas se pueden clasificar en 2 tipos: un enfoque “de arriba hacia abajo” (top - down) y un enfoque “de abajo hacia arriba” (bottom-up).[11]

- Enfoque “de arriba hacia abajo” (top – down): Las nanopartículas se obtienen disminuyendo el tamaño del material en bulto con procesos como molienda o ablación con láser. Sin

embargo, con estos procesos pueden generar imperfecciones en la estructura superficial del nanomaterial. [11]

- Enfoque “de abajo hacia arriba” (bottom – up): En este tipo de síntesis se involucran métodos químicos y biológicos. Las nanopartículas se generan uniendo átomos y/o moléculas mediante procesos químicos, como el método sol-gel, síntesis coloidal, síntesis de microemulsión o mediante deposición química de vapor. [11]

La síntesis más común de nanopartículas metálicas se realiza mediante métodos químicos que involucran la reducción de una sal o iones metálicos utilizando un agente reductor. Estos procesos generalmente producen nanopartículas casi esféricas, pero para sintetizar estructuras más complejas como nanotubos, nanocables, nanocajas, nanoprismas o nanocubos, la síntesis es más compleja.[15]

La síntesis de AuNP's por reducción química, consta principalmente de 2 pasos:

- a) El uso de agentes reductores como borohidruros, ácido cítrico, polioles, peróxido de hidrógeno, sulfitos, entre otros. Su función es proporcionar electrones que reducirán los iones de  $\text{Au}^{3+}$  y  $\text{Au}^+$  a  $\text{Au}^0$  [17]
- b) El uso de agentes estabilizadores como el citrato trisódico dihidratado, polímeros, tensioactivos (bromuro de cetiltrimetilamonio CTAB) entre otros. Su función es estabilizar las NP's y evitar la agregación, así como controlar el crecimiento de las nanopartículas en cuanto a velocidad, tamaño final o forma geométrica. [17]

### **Método de Turkevich**

El método más popular para la síntesis de AuNP's es el método desarrollado por Turkevich, en el que se usa citrato trisódico que actúa tanto como material de recubrimiento, como agente reductor. La síntesis de AuNP's involucra una etapa de *nucleación o formación de semillas* y otra de *crecimiento* [15]. En la etapa de nucleación, el proceso de reducción acelera la formación de partículas, dando lugar a la formación de conglomerados con tamaños de 1 a 2 nm. Posteriormente, el proceso de reducción continúa de manera más lenta y las partículas que se vayan formando probablemente sean poco estables y experimenten procesos de coalescencia,

en el que las partículas pueden fusionarse durante el tiempo que estén en contacto para formar una sola partícula. Una vez que la partícula alcanza un radio promedio de 2.5 nm aproximadamente, el número de partículas se vuelve constante, pero su tamaño sigue aumentando. El crecimiento de las AuNP's se produce debido a la difusión de átomos de oro reducidos en la solución y cuando las partículas alcanzan un radio de 4 a 5 nm aproximadamente, la tasa de crecimiento aumenta drásticamente y lo que resta de la sal de oro se reduce rápidamente, aumentando el tamaño de la partícula hasta alcanzar el radio final. [17]

En la etapa de crecimiento, el surfactante que se utilice como estabilizador o material de recubrimiento de las AuNP's tiene una función muy importante en la forma y tamaño de la nanopartícula resultante. Si el surfactante se une débilmente a la partícula podría ocasionar que las nanopartículas sigan creciendo o que empiecen a agregarse. Sin embargo, si el surfactante está fuertemente adherido a la superficie, puede limitar o detener el crecimiento y por lo tanto controlar el tamaño y la forma de la nanopartícula. [15]

Debido a que la nucleación y crecimiento de las partículas puede producirse al mismo tiempo, se pueden seguir formando conglomerados mientras las partículas iniciales están en crecimiento. Por ello, se ha desarrollado la *técnica de crecimiento mediada por semillas*, en el que primero se sintetizan partículas pequeñas que servirán como "semillas" por el método de Turkevich y luego se diluyen y se mezclan en una "solución de crecimiento" con iones de oro adicionales. En esta etapa de la síntesis, se agrega un agente reductor débil (por ejemplo, hidracina o ácido ascórbico) que provocará que el oro solo crezca en la superficie de las partículas y que se formen pocas o ninguna semilla adicional. Al separar estas etapas de síntesis, es posible producir partículas relativamente grandes (>100 nm).

Con este método, es posible controlar la estructura de las nanopartículas y ya que sus propiedades ópticas dependen fuertemente de su forma, se pueden lograr propiedades ópticas diferentes. Es importante destacar, que, dependiendo del surfactante utilizado, es posible producir formas diferentes a las esferas durante el crecimiento mediado por semillas. Por ejemplo, si el surfactante es CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) permite la formación de tetrahedros, pero si el surfactante es CTAC (cloruro de cetiltrimetilamonio) se pueden formar cubos cóncavos.[15]

## Otros métodos de síntesis de AuNP's

- *Síntesis con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) con/sin citrato:* La adición de borohidruro de sodio al método de Turkevich se estableció en un intento de simplificar la síntesis, eliminando el proceso de calentamiento.[17]
- 
- *Síntesis por el método Brust-Schiffrin:* Es un método para sintetizar AuNP's esféricas solubles en solventes orgánicos. La formación de pequeñas partículas (<100 nm) se debe a que la superficie del Au presenta afinidad con los ligandos tiol, lo que impide el crecimiento de las NP's.[17]
- *Síntesis por ácido ascórbico:* El ácido ascórbico, es conocido por su papel antioxidante en reacciones bioquímicas. Es amigable con el medio ambiente ya que es biodegradable, biocompatible, presenta baja toxicidad y alta solubilidad en el agua. Sin embargo, existen diferentes opiniones respecto a su capacidad de reducción:  $\text{HAuCl}_4$  a  $\text{AuCl}^{2+}$  o  $\text{HAuCl}_4$  a  $\text{Au}^0$ . [17]
- *Método de síntesis verde:* En este método, se utilizan extractos de plantas que contienen diferentes agentes reductores que participan en la síntesis, de manera que se pueden obtener varias formas geométricas y diferentes tamaños de nanopartículas. Los aminoácidos, enzimas, flavonoides, aldehídos, cetonas, aminas, ácidos carboxílicos, fenoles, proteínas y alcaloides de diferentes plantas pueden producir los electrones necesarios para reducir el oro en AuNP's. La configuración final depende de la concentración de extracto vegetal, sal precursora, pH de la reacción, temperatura.[17]

## 2 HIPÓTESIS

La actividad fotocatalítica del ZnO puede incrementarse aprovechando el efecto de la resonancia de plasmón superficial generada por nanocubos cóncavos de oro de diferentes tamaños

## 3 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS

### 3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar catalizadores impregnados con nanocubos cóncavos de oro (NCAu) soportados en ZnO, con el propósito de optimizar su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno.

### 3.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar AuNP's utilizando la técnica de síntesis mediada por semillas.
2. Caracterizar las nanopartículas sintetizadas mediante las técnicas de Espectroscopía UV-Vis y Microscopía Electrónica de Transmisión
3. Obtener catalizadores de NCAu soportados en ZnO y caracterizarlos
4. Estudiar la actividad fotocatalítica de los catalizadores en la degradación de azul de metileno

## 3 METODOLOGÍA

### 3.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 3.1.1 Síntesis de nanocubos de oro (NCAu)

La síntesis de NCAu s se llevó a cabo por el proceso *de síntesis mediado por semillas*, según lo reportado por Romo-Herrera y colaboradores.[18] La síntesis de AuNP's involucra una etapa de nucleación o formación de semillas precursoras por el método de Turkevich y otra etapa de crecimiento.

##### a) Síntesis de semillas precursoras

Para la síntesis de las semillas precursoras, se prepararon los siguientes reactivos, utilizando como disolvente agua desionizada (18 $\Omega$ cm):

1. Solución de cloruro de trimetilcetilamonio (CTAC) 100 mM (Sigma Aldrich, 25% peso)
2. Solución de ácido cloroáurico H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> 10mM (Sigma Aldrich 99.99%)
3. Solución de borohidruro de sodio NaBH<sub>4</sub> 10mM (Sigma Aldrich  $\geq$ 98%)

En un vial se vertieron 5 ml de la solución de CTAC 100mM en agitación constante. Posteriormente se agregaron 0.125 ml de solución H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> 10mM y finalmente se agregaron rápidamente 0.300 ml de solución de NaBH<sub>4</sub> 10mM recién preparada y fría, observándose un cambio de color amarillo a rojo-marrón debido a la formación de las semillas precursoras. Una vez obtenidas las semillas precursoras, se mantuvieron en agitación constante durante media hora y finalmente se prepararon alícuotas de concentraciones en %volumen 1/20 y 1/100 y %vol, empleando como solvente la solución de CTAC 100mM.

##### b) Etapa de crecimiento

Para la etapa de crecimiento, se prepararon los siguientes reactivos, utilizando como disolvente agua desionizada con una resistividad de (18 $\Omega$ cm):

1. Solución de cloruro de trimetilcetilamonio (CTAC) 100 mM (Sigma Aldrich, 25% peso)
2. Solución de ácido cloroáurico  $\text{HAuCl}_4$  10mM (Sigma Aldrich 99.99%)
3. Solución de nitrato de plata  $\text{AgNO}_3$  (Sigma Aldrich 99%) 10 mM
4. Solución de HCl (Karal, 36.5 - 38.0%) 1M
5. Solución de ácido ascórbico (Sigma Aldrich) 10mM
6. Solución de semillas precursoras a concentraciones 1/20 y 1/100 %vol

En un vial se vertieron 5 ml de la solución de CTAC con una concentración 100mM y se sometieron a agitación constante. El resto de las disoluciones se fue agregando en el siguiente orden: 0.25 ml de solución de  $\text{HAuCl}_4$  10mM, 0.05 ml de solución de  $\text{AgNO}_3$  10 mM, 0.1 ml de de HCl 1M y 0.05 ml de ácido ascórbico 10 mM observándose el cambio de coloración de la solución de crecimiento de amarillo claro a transparente, indicativo de que hubo un cambio de estado de oxidación de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^{1+}$ . Una vez preparada la solución de crecimiento se agregó una alícuota de 0.05 ml de semillas precursoras y se mantuvo en agitación constante, hasta observar un cambio de color de transparente a azul, indicativo de la reducción de  $\text{Au}^{1+}$  a  $\text{Au}^0$ , y por lo tanto a la formación de los NCAu. El procedimiento anterior se realizó para cada una de las soluciones de semillas precursoras a diferentes concentraciones.



**Figura 4:** Semillas precursoras, alícuota y disolución de NCAu.

### 3.1.2 Preparación de los catalizadores NCAu -ZnO

Para eliminar el exceso de CTAC de las disoluciones coloidales de NCAu, se sometieron a centrifugación a 5000 rpm durante 15 min. Una vez separados los NCAu, se retiró la mitad del

volumen de CTAC y se redispersaron los NCAu. El procedimiento se repitió 3 veces hasta obtener una solución concentrada de partículas. Finalmente, estas disoluciones fueron lavadas con agua desionizada (18 $\Omega$ cm) y sometidas a centrifugación a 5000 rpm durante 10 min. El proceso se repitió 4 veces.

Los catalizadores ZnO - NCAu se prepararon utilizando óxido de zinc (ZnO, Sigma Aldrich, 99%) como soporte, impregnados con 0.5, 1 y 1.5 ml de NCAu's sintetizados a partir de la disolución de semillas precursoras de concentración 1/20 %vol y 2 y 2.5 ml de NCAu's sintetizados a partir de la disolución de semillas precursoras de concentración 1/100 %vol.

Para ello, en 5 ml de agua desionizada se disolvió el volumen de NCAu correspondiente y se mezcló con 0.2 g de ZnO en agitación constante a 50°C hasta secar completamente.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.2.1 Técnicas de caracterización para los NCAu

- a) **Espectroscopía UV-Vis:** Es una técnica analítica que se basa en la absorción de la luz por una sustancia desconocida, y se utiliza para registrar los espectros de absorción de las muestras, utilizando luz ultravioleta (UV) y visible (Vis). Esta técnica se realiza mediante un espectrofotómetro, que es un instrumento que puede medir el espectro de la muestra en el rango UV-Vis. Para ello, la muestra se ilumina con rayos electromagnéticos de diversas longitudes en el rango visible, el ultravioleta y la región del infrarrojo cercano. Según el tipo de muestra, la luz es parcialmente absorbida y la luz restante, es decir, la luz transmitida, se registra mediante un detector, lo que proporciona el espectro UV/Vis de la muestra. Un espectrofotómetro UV-Vis mide la intensidad de la luz que atraviesa una solución muestra en una celda y la compara con la intensidad de la luz antes de pasar por la muestra.[32]

Los principales componentes de un espectrofotómetro UV/Vis son [32]:

1. Fuente de luz: emite la radiación electromagnética necesaria para el análisis.
2. Soporte para la muestra: Donde se coloca la celda que contiene la solución muestra.

3. Dispositivo dispersivo: Separa las diferentes longitudes de onda de la luz, como un monocromador
4. Detector adecuado: Registra la intensidad de la luz transmitida después de pasar por la muestra.

El espectro obtenido por esta técnica puede utilizarse para identificar o cuantificar una sustancia, ya que cada sustancia absorbe la luz de manera diferente de tal forma que existe una relación única entre la sustancia y su espectro. La espectroscopía UV-Vis, se aplica generalmente a moléculas orgánicas, iones inorgánicos o complejos en solución, así como materiales sólidos, como películas o vidrios.[32]

A partir del espectro UV-Vis, también se pueden obtener propiedades específicas de una muestra, como el coeficiente de extinción, que es la medida de cómo la sustancia absorbe la luz en una longitud de onda específica. El máximo de la extinción de las NP's se encuentra en la misma posición de la absorción y esta medida se relaciona con la longitud de onda de la RPS.[18][32]

- b) Microscopía electrónica de transmisión (TEM):** La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que se utiliza para obtener imágenes de alta resolución, en comparación con la microscopía óptica, ya que utiliza un haz concentrado de electrones de alta energía para transmitirlos a través de una muestra y crear una imagen en 2D, haciendo posible el análisis de muestras de hasta 1 nm ( $1 \times 10^{-9} \text{m}$ ). Su principal uso, es para generar imágenes de una muestra, iluminándola con electrones en un vacío y detectando los electrones que atraviesan la muestra, haciendo posible visualizar su estructura y composición a nivel atómico. Durante el análisis, el haz de electrones a pasa a través de la muestra y algunas zonas del material desvían o detienen más electrones que otras. Los electrones son recolectados debajo de la muestra mediante una pantalla fosforescente. En las zonas donde los electrones no atraviesan la muestra, la imagen aparece oscura, en cambio, en las zonas donde los electrones pasan, la imagen es brillante con una gama de grises, dependiendo de cómo los electrones interactúan y se dispersan a través de la muestra. Los electrones transmitidos permiten formar imágenes de alta resolución que dan información de la estructura interna de la muestra, el tamaño de sus partículas y su distribución, así como de su morfología. [33][34]

### 3.2.2 Técnicas de caracterización para los catalizadores NCAu – ZnO preparados

- a) **Difracción de rayos X (DRX):** Se utiliza para analizar la composición y estructura cristalina de materiales como minerales, metales, materiales catalíticos, aleaciones, etc.

Se basa en la interacción de un haz de rayos X con la estructura ordenada de los átomos en un cristal. Cuando un material cristalino es irradiado con rayos X, estos son dispersados por los electrones de los átomos en el material, generando un patrón característico.

En el momento en que los rayos X atraviesan la muestra, la radiación interactúa con sus átomos produciéndose difusión; si la muestra es un cristal, hay interferencias tanto constructivas (aumenta la amplitud) como destructivas (disminuye la amplitud) entre los rayos dispersados, debido a que los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, dando lugar a la difracción. Se considera que los rayos X son difractados, cuando las condiciones cumplen con la **Ley de Bragg**:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3.1)$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X incidentes,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de incidencia. [35]

En esta técnica se utiliza un difractómetro en el que un detector de rayos X en movimiento registra los ángulos  $2\theta$  hacia los cuales se difracta el haz, generando un patrón característico conocido como difractograma, a partir del cual, si se conoce la longitud de onda de los rayos X, es posible determinar los espaciados interplanares, la identidad de los planos que ocasionan la difracción, el sistema cristalino al que pertenece el compuesto o los parámetros de celda, que es la unidad mínima de organización de un cristal. Por otra parte, los picos o máximos de difracción permiten determinar el tamaño de los cristales. También es posible determinar las estructuras de nuevos compuestos a partir de sus patrones de difracción y asociar sus propiedades con su estructura cristalina, así como identificar sus componentes a partir del perfil de difracción de rayos X característico para compuestos naturales o sintéticos, que es como una huella digital. [35][36][37]

- b) **Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR:** Es una técnica analítica que se utiliza para identificar y caracterizar materiales mediante interacción de la radiación infrarroja

con una muestra, cuyas moléculas absorben parte de la radiación provocando vibraciones moleculares características. La señal que recibe el detector produce un espectro que representa la “huella” de la muestra y por medio de la transformada de Fourier, la salida del detector se convierte en un espectro interpretable, que proporciona información estructural [38]

En un espectrómetro FTIR, la radiación que proviene de la fuente pasa a través de un interferómetro hacia la muestra antes de llegar a un detector, entonces se amplifica la señal y se eliminan las altas frecuencias con un filtro. En un análisis FTIR, el interferograma reúne la información sobre las diferentes frecuencias de luz infrarroja que llegaron al detector, entonces los datos se convierten en formato digital y son enviadas a una computadora y se aplica la transformada de Fourier para extraer las frecuencias de luz IR que absorbió la muestra y de esta forma se obtiene el espectro infrarrojo.

[38][39][40]

La ventaja de un espectrofotómetro FTIR sobre uno dispersivo, es que son más veloces, ya que recolecta los datos espectrales de todas las longitudes de onda en un solo proceso de análisis.

- c) **Espectroscopía de reflectancia difusa:** Es una técnica que se utiliza para estudiar las propiedades de reflexión en muestras en polvo. La reflectancia difusa es un fenómeno óptico que se produce cuando un haz de luz incide sobre una superficie y se refleja en varias direcciones debido a la estructura irregular o rugosa de la superficie del material, a diferencia de la reflectancia especular, donde la luz es reflejada a partir de una superficie lisa en un ángulo determinado [41]

Para medir la reflectancia difusa, se utiliza un espectrómetro UV-Vis, que permite determinar las propiedades de absorción de la muestra. Para los semiconductores, las propiedades que se pueden estimar son la energía de banda prohibida (band gap) y el coeficiente de absorción. [29][42]

Gracias a la teoría de Kubelka- Munk, es posible el uso de los espectros de reflectancia difusa. Dicha teoría, explica el fenómeno de reflectancia difusa, el cual describe la radiación incidente sobre una muestra la cual sufre fenómenos simultáneos de absorción y dispersión, expresadas por los coeficientes de dispersión y absorción S y K conocidos como coeficientes de Kubelka-

Munk, que representan porciones de luz dispersada y absorbida. Este modelo es válido cuando el tamaño de las partículas es comparable o menor que la longitud de onda de la luz incidente y la reflectancia difusa ya no permite separar las contribuciones de la reflexión, refracción y difracción.[29]

La razón entre los coeficientes de absorción y dispersión generan la función de Kubelka-Munk  $F(R_\infty)$ , que es aplicable para muestras en polvo, superficies rugosas y películas delgadas.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.2)$$

Donde  $R_\infty$  se define como:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \quad (3.3)$$

La banda prohibida ( $E_g$ ) y el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de un semiconductor se relacionan mediante la ecuación:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (3.4)$$

Donde:

- $\alpha$ : es el coeficiente de absorción lineal del material
- $h\nu$ : es la energía del fotón
- $C_1$ : es la constante de proporcionalidad
- $n$ : toma el valor de  $\frac{1}{2}$  para semiconductores de banda directa y de 2 para semiconductores de banda indirecta

Considerando como constante el coeficiente de dispersión  $S$  y combinando las ecuaciones (2.2) y (2.4), tenemos:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = C_2(h\nu - E_g) \quad (3.5)$$

Finalmente, a través de una gráfica  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$  vs  $h\nu$  es posible determinar el valor de la banda prohibida del semiconductor [29]

- d) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):** Se utiliza para estudiar la topografía superficial, la morfología y la composición química de muestras de escala microscópica.

Un microscopio electrónico de barrido funciona escaneando una muestra con un haz de electrones de alta energía, generando una diversidad de señales que resultan de la interacción de los electrones con la superficie de la muestra sólida, cuyos átomos expulsan electrones debido a las dispersiones elásticas (producen electrones retrodispersados) e inelásticas (producen electrones secundarios).[43]. Está compuesto por un detector de electrones ubicado en la lente, un sistema de escaneo de haces de rayos X para generar espectros de dispersión de energía (EDS) y detectores de electrones secundarios y de electrones retrodispersados.[33]

El detector de electrones secundarios (electrones que se generan cuando el ángulo de dispersión es menor a  $90^\circ$ , tienen energía menor a 50 eV), se utiliza para analizar la muestra a bajos aumentos y es el que proporciona la imagen topográfica o de textura de la superficie de la muestra. El detector de electrones retrodispersados (electrones que se generan cuando el ángulo de dispersión del haz de electrones es mayor a  $90^\circ$  y tienen la misma energía que el haz primario de electrones), es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos de la superficie y por lo tanto generan información sobre la composición de la superficie. El detector de rayos X, captura la energía de los rayos X que se producen en la superficie y permite obtener información sobre la composición elemental de la muestra. [43][44]

Al preparar la muestra, es necesario considerar su origen, tamaño y si se ajusta a la cámara del SEM. Para evitar la acumulación de carga en muestras aislantes, las muestras se recubren con carbono, sin embargo, también se puede utilizar un recubrimiento metálico de oro para mejorar la calidad del análisis. [33][43]

- e) Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM):** El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, al igual que el SEM, proporciona información de la superficie de la muestra utilizando mayores rangos de energía y resolución.

La diferencia entre un SEM y un FESEM radica en el sistema de generación de electrones que utilizan. La fuente de electrones de un FESEM es un cañón de electrones de emisión de campo que genera haces de alta y baja energía, por lo que la resolución espacial es mejor y además, permite trabajar a potenciales bajos (0.02 – 5kV), minimizando el efecto de carga en muestras no conductoras y evitando daños en las muestras sensibles al haz electrónico.[44]

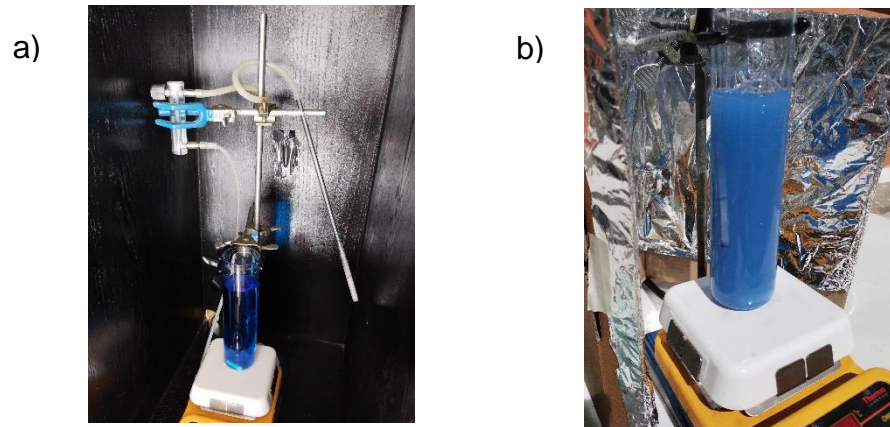
### 3.2.3 Pruebas de actividad fotocatalítica

- a) **Prueba de fotólisis:** Mediante esta prueba, se evaluó el grado de degradación de azul de metileno debido al efecto de la radiación visible. En una celda de cuarzo se vertieron 250 ml de una disolución de azul de metileno de concentración de 10 ppm bajo agitación constante y flujo de aire bajo exposición al sol. Bajo estas condiciones se tomaron alícuotas cada minuto durante 20 min para ser analizadas por espectroscopía UV-Vis.



*Figura 5: Proceso de fotólisis de azul de metileno*

- 1) **Fotocatálisis:** El estudio de la actividad fotocatalítica se realizó con ZnO sin impregnar y con cada uno de los catalizadores impregnados con NCAu's de la siguiente forma: en una celda de cuarzo, se vertieron 250 ml de disolución de azul de metileno con una concentración de 10 ppm bajo agitación constante e inyectando flujo de aire. Posteriormente se dispersaron 0.2 g del catalizador y se mantuvo el proceso en ausencia de luz durante 30 min con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción – desorción. Luego, se tomó la muestra y se continuó la prueba bajo exposición a la radiación solar. En estas condiciones, se tomaron muestras cada minuto durante un periodo de 20 min y posteriormente fueron analizadas por espectroscopía UV-Vis.



**Figura 6:** a) Proceso adsorción desorción. b) Fotocatálisis con radiación solar

**2) Porcentaje de degradación del colorante:** Para calcular el porcentaje de degradación del colorante, se utilizaron las siguientes ecuaciones [30]:

$$\% \text{ Degradación} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.6)$$

$$\% \text{ Degradación} = \left( \frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

Donde:

- $C_0$ : concentración inicial del colorante
- $C$ : concentración del colorante después de la reacción
- $A_0$ : absorbancia inicial medida en  $\lambda = 664 \text{ nm}$
- $A$ : absorbancia después de la reacción medida en  $\lambda = 664 \text{ nm}$

## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

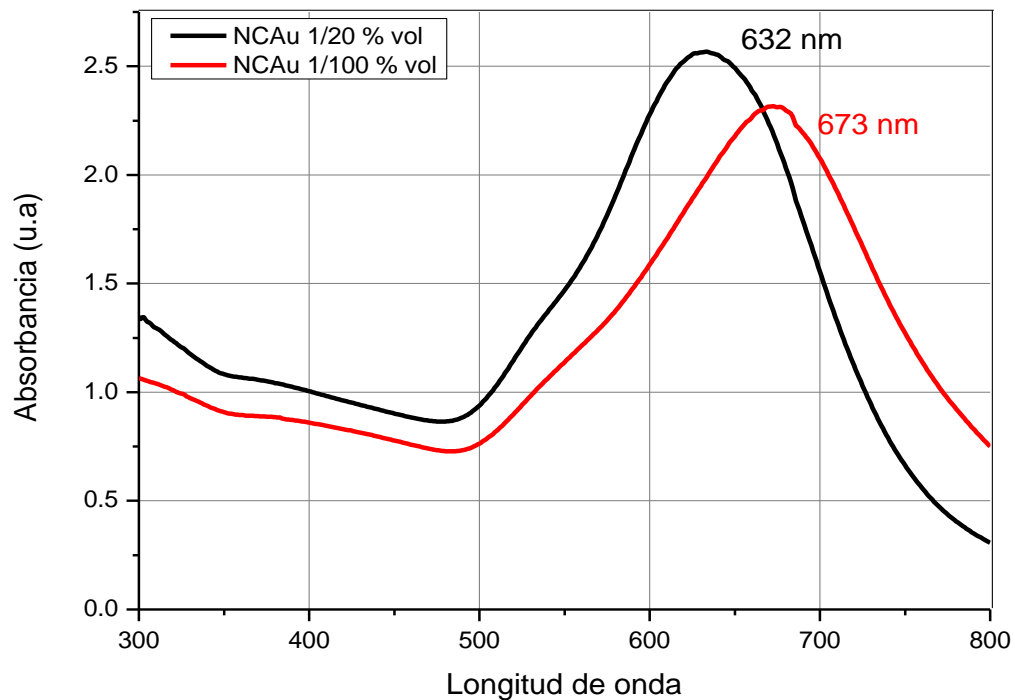
### 4.1 Caracterización de NCAu

Las semillas precursoras y los NCAu sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis, en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Lambda 25, para obtener su espectro de absorción, con el fin de identificar la resonancia de plasmón superficial (RPS). A partir del espectro UV-Vis, se obtiene el coeficiente de extinción, que es la medida de cómo la sustancia absorbe la luz en una longitud de onda específica. Además, el máximo de la extinción de las nanopartículas metálicas se relaciona con la longitud de onda de la RPS. [11][18][32]. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1:

**Tabla 1:** Valores de la RPS para semillas precursoras y NCAu's sintetizados

Disolución de semillas (% vol)	RPS semillas precursoras	RPS NCAu
1/20	510 nm	632 nm
1/100	522 nm	673 nm

Es posible modificar la longitud de arista y por lo tanto el tamaño de los NCAu, variando el volumen de semillas precursoras agregadas a la solución de crecimiento [15]. Al incrementarse la disolución de semillas precursoras, se obtienen longitudes de onda más grandes de la RPS para los NCAu, este desplazamiento se puede observar en los espectros obtenidos (figura 7). Por lo tanto, puede deducirse que dicho desplazamiento es debido al aumento de tamaño de los NCAu sintetizados.



**Figura 7:** Espectros de absorción de semillas precursoras y NCAu

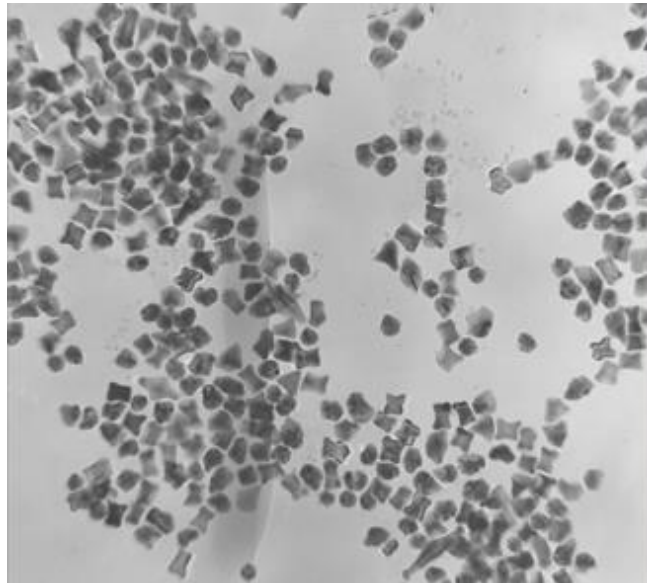
En la tabla 2, se muestra el tamaño y la posición de la RPS que se ha reportado de acuerdo con los análisis de espectroscopía UV-Vis [18]:

**Tabla 2:** Tamaño y posición de la RPS medido por absorbancia de espectrometría UV-Vis [18]

Muestra	Tamaño promedio (nm)	RPS (nm)
Semillas de oro	$5.11 \pm 0.86$ (diámetro)	525 nm
NCAu pequeños	$18.4 \pm 2.73$ (longitud de arista)	544 nm
NCAu medianos	$34.7 \pm 3.7$ (longitud de arista)	609 nm
NCAu grandes	$60.7 \pm 9$ (longitud de arista)	691 nm

De acuerdo con los datos anteriores y comparando con los resultados obtenidos, podemos concluir que se obtuvieron cubos medianos con las disoluciones 1/20 y 1/100 %vol

Para caracterizar la morfología de las NCAu's sintetizadas, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) empleando el equipo. En la figura 8 se observa la imagen obtenida de los NCAu sintetizados, donde se pueden observar nanopartículas con forma de cubos cóncavos.

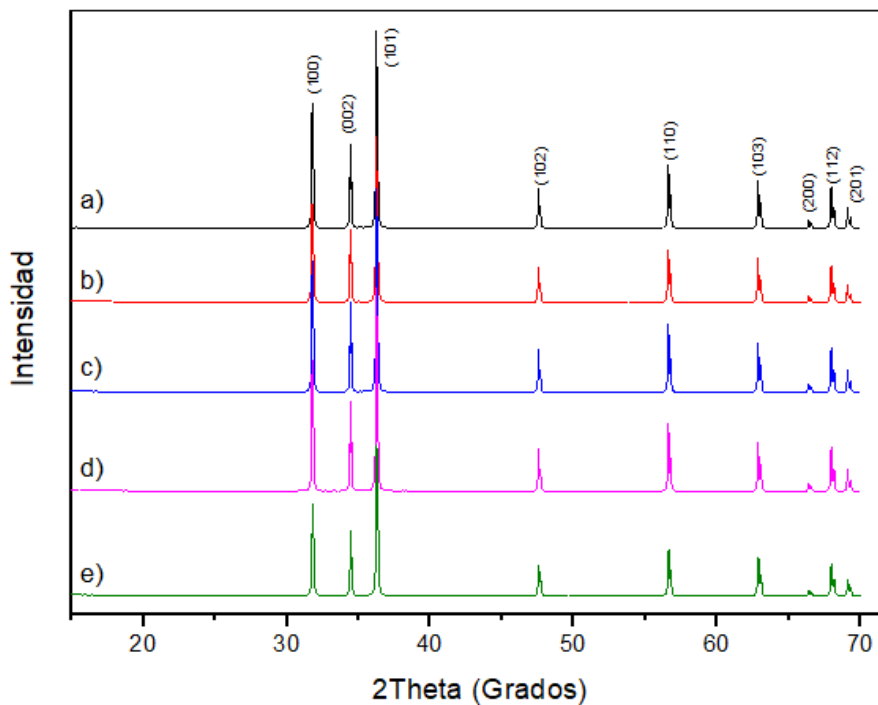


**Figura 8:** Imagen TEM de NCAu.

## 4.2 Caracterización de los catalizadores NCAu – ZnO preparados

### 4.2.1 Propiedades estructurales y composición química

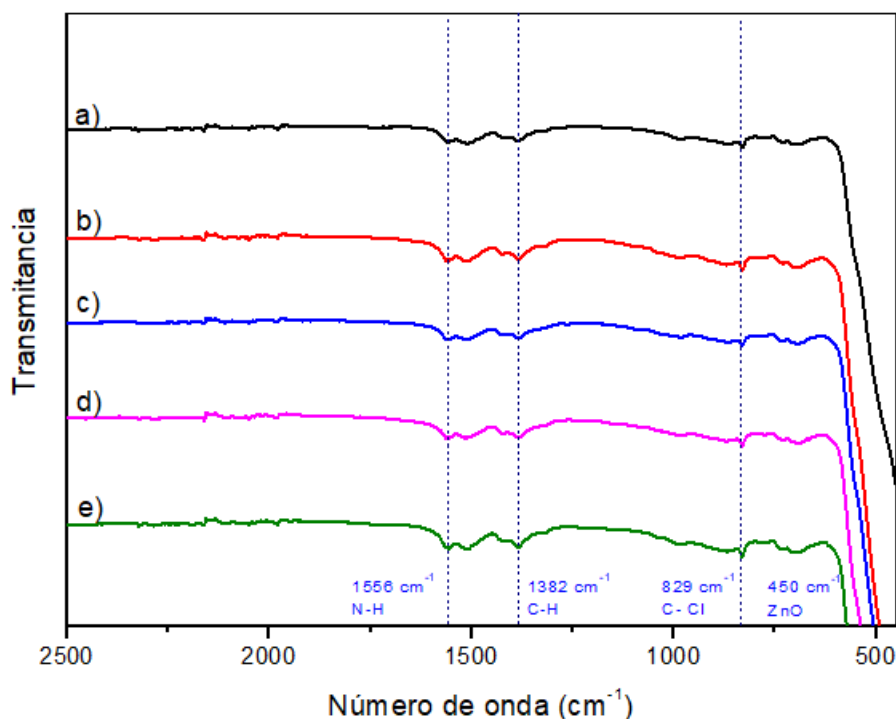
El estudio de la composición y estructura cristalina de los catalizadores preparados de ZnO impregnados con 0.5, 1 y 1.5 ml de NCAu's sintetizados a partir de la disolución de semillas precursoras de concentración 1/20 % vol y 2 ml y 2.5 ml de NCAu's obtenidos a partir de la disolución de semillas precursoras de concentración 1/100 %vol, se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro Bruker D8 Advance. En la figura 9, se muestran los difractogramas obtenidos de los catalizadores preparados. En todos ellos se observan picos de difracción correspondientes a la fase wurzita-hexagonal de acuerdo con la tarjeta JCPDS 36 -1451 [45].



**Figura 9:** Patrones de difracción de las muestras a) NCAu -ZnO 1/20 0.5 ml, b) NCAu -ZnO 1/20 1 ml, c) NCAu -ZnO 1/20 1.5ml, d) NCAu -ZnO 1/100 2 ml y e) NCAu -ZnO 1/100 2.5ml

En los difractogramas obtenidos, no se encuentra ningún pico de difracción que corresponda a Au metálico, debido a que el tamaño de los NCAu es muy pequeño y la cantidad del metal en la muestra no es detectada por el instrumento, no obstante, la estructura cristalina del ZNO es confirmada.

Para determinar la posible presencia de compuestos orgánicos durante el proceso de impregnación de NCAu que pudieran interferir en la actividad fotocatalítica de las muestras, se realizó el análisis por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un Bruker modelo Tensor 27. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 10:



**Figura 10:** Espectros FTIR de las muestras a) NCAu -ZnO 1/20 0.5 ml, b) NCAu -ZnO 1/20 1 ml, c) NCAu -ZnO 1/20 1.5ml, d) NCAu -ZnO 1/100 2 ml y e) NCAu -ZnO 1/100 2.5ml

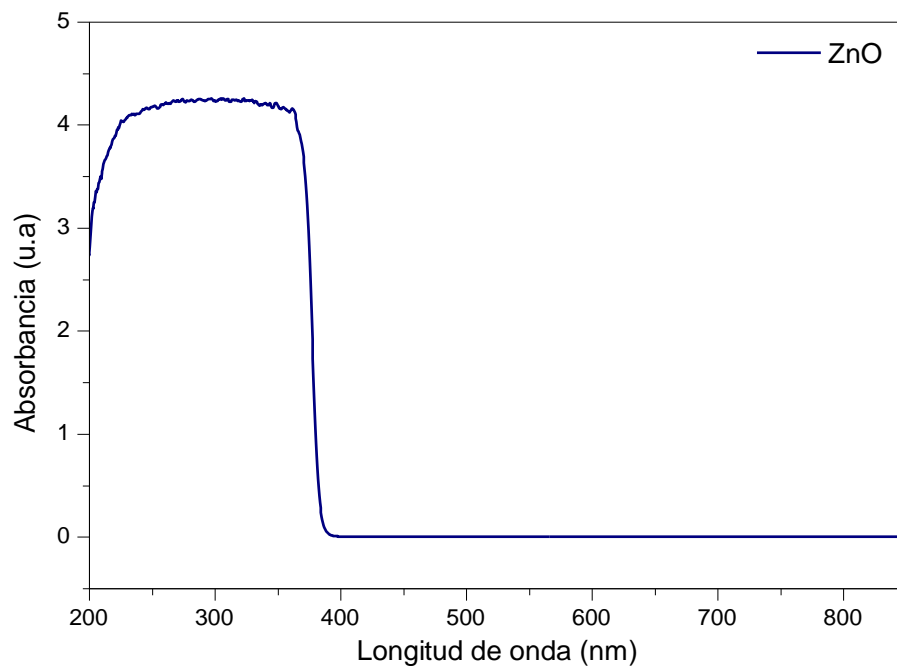
Las bandas observadas en  $1556\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a flexiones producidas por enlaces N-H; las bandas ubicadas en  $1382\text{ cm}^{-1}$  se producen por enlaces de flexión simétrica de grupos metilo (C-H); también se encontraron bandas en  $829\text{ cm}^{-1}$  que están asociadas a la presencia de halógenos, como podría ser el Cl [39]. De acuerdo con el espectro FTIR reportado para CTAC (John Wiley & Sons, s.f.) [46] y las bandas observadas, se concluye la presencia de residuos de este surfactante utilizado durante la síntesis de los NCAu.

Finalmente se observa una banda en  $450\text{ cm}^{-1}$ , que es característica para ZnO que se está utilizando como soporte de los catalizadores preparados [47]

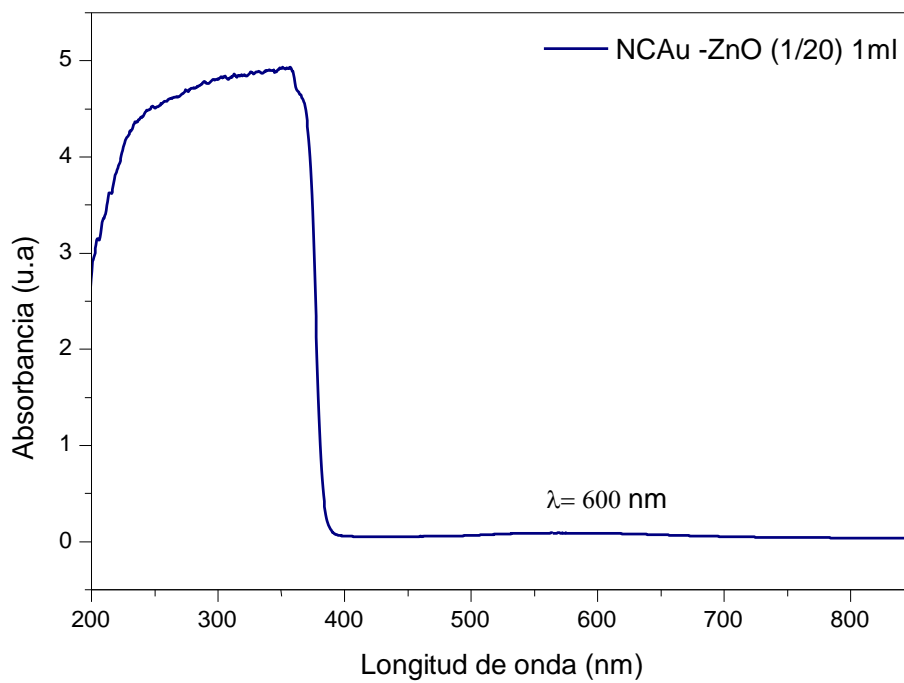
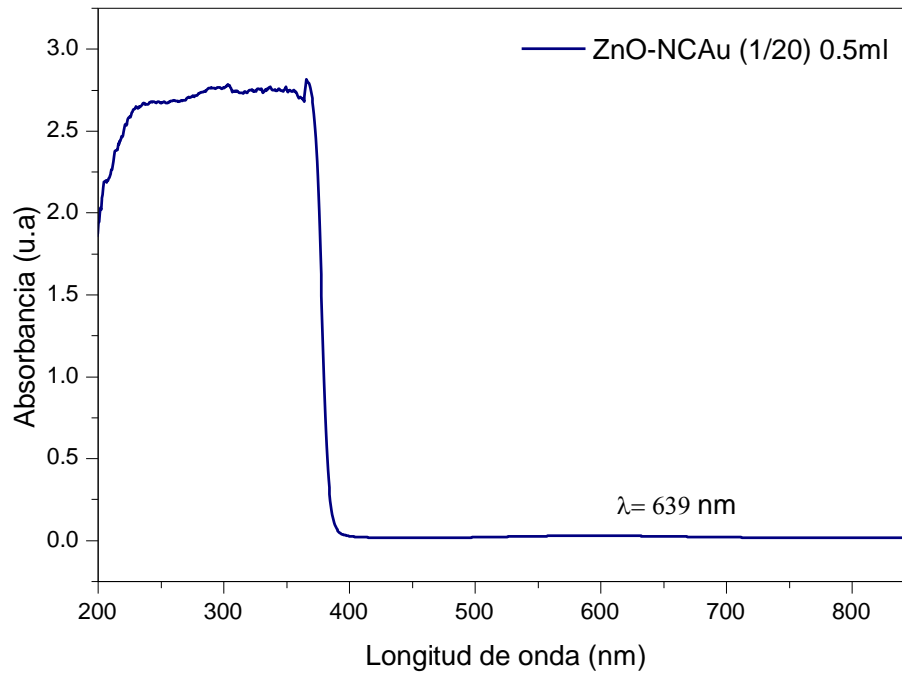
#### 4.2.2 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de los catalizadores preparados se estudiaron por medio de espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) en un Espectrofotómetro UV-Visible Shimadzu UV-2450.

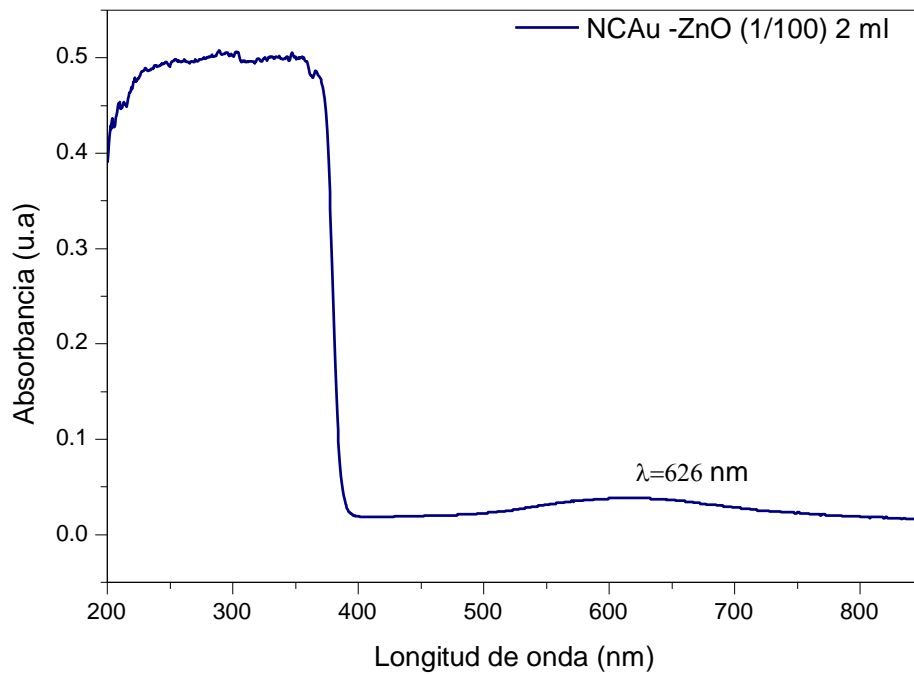
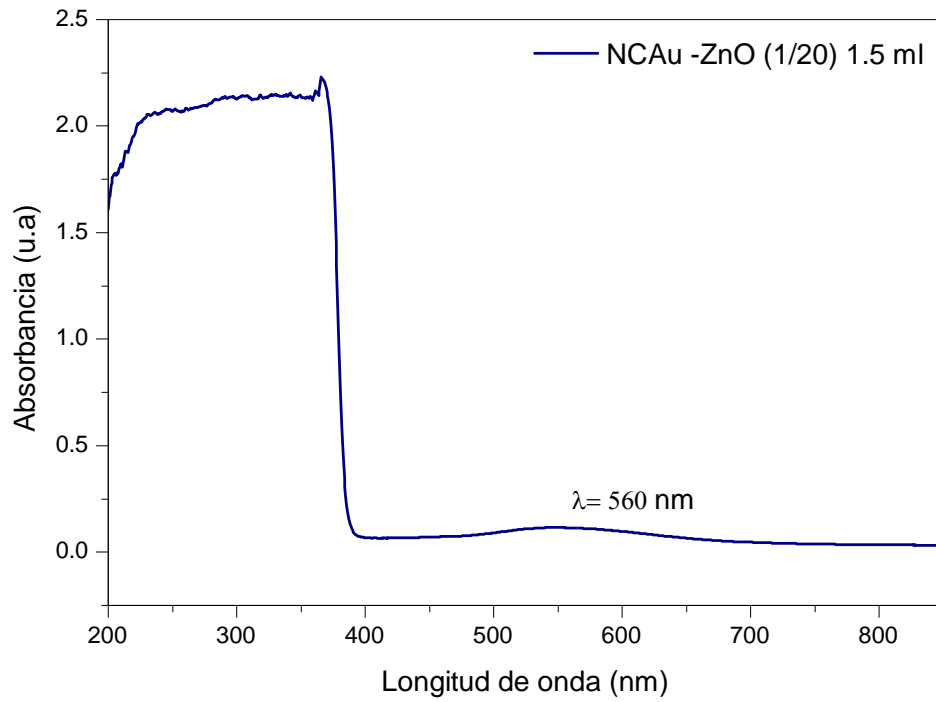
En la figura 11 se presentan los espectros de reflectancia difusa del ZnO y de los 5 catalizadores preparados. El espectro DRS del ZnO puro presenta un pico de absorción alrededor de los 350 nm que es característico para este compuesto y demuestra su baja eficiencia para absorber la luz visible.[23] Entonces, para utilizar materiales semiconductores, como el ZnO, en procesos de fotocatalisis con luz visible, los catalizadores pueden ser decorados para modificar el ancho de banda prohibida o retardar la recombinación de portadores de carga.[36] En este caso, se impregnó el semiconductor con NCAu, permitiendo que el catalizador presente mayor absorción en la región visible, en comparación con el semiconductor sin impregnar. Los espectros de los catalizadores impregnados con diferentes volúmenes de NCAu, muestran picos alrededor de los 560 nm y 641 nm, que corresponden a la RPS de las nanopartículas de oro.[23]



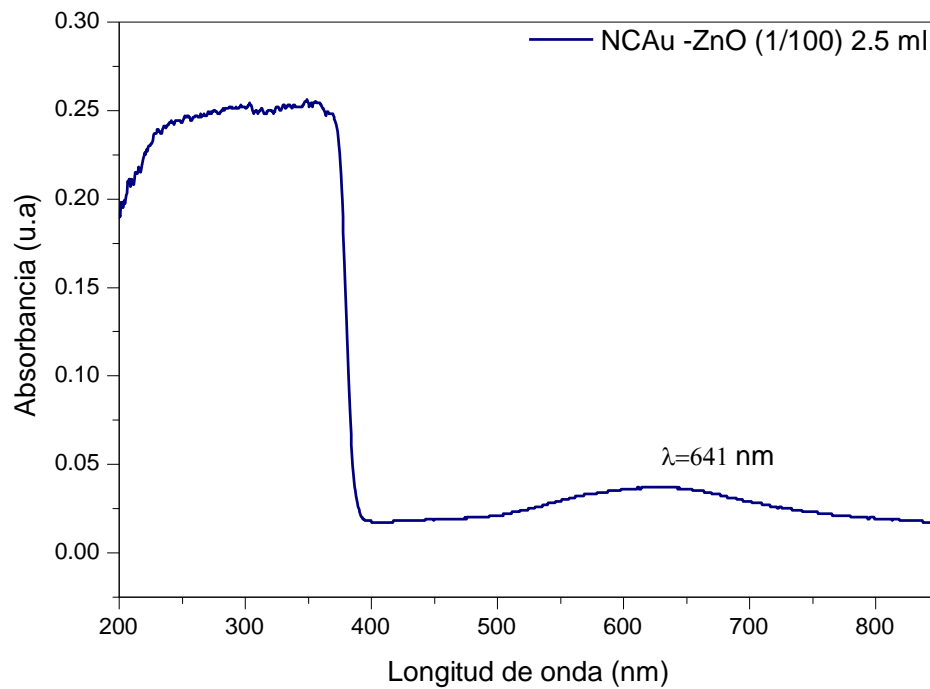
**Figura 11:** Espectros DRS del ZnO y catalizadores preparados



**Figura 11:** Espectros DRS del ZnO y catalizadores preparados (continuación)

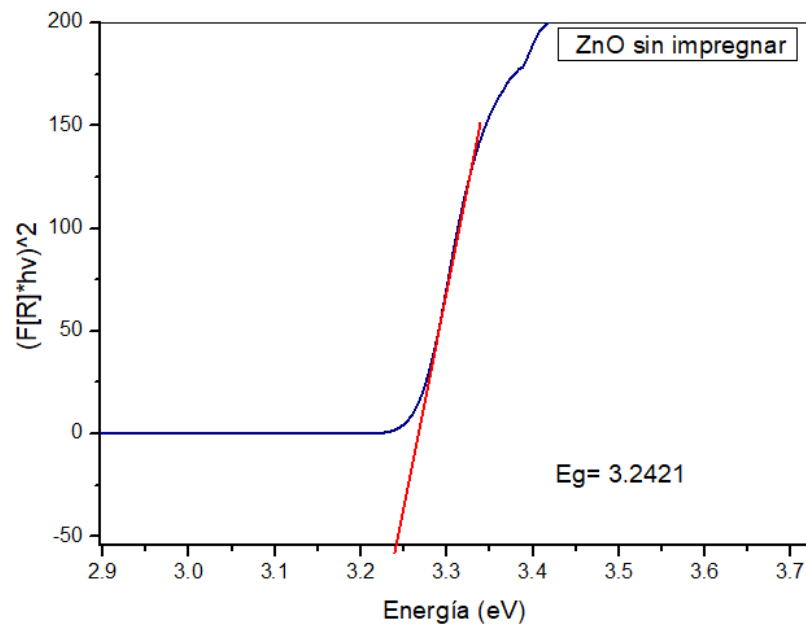


**Figura 11:** Espectros DRS del ZnO y catalizadores preparados (continuación)



**Figura 11:** Espectros DRS del ZnO y catalizadores preparados (continuación)

Para calcular el valor de la banda prohibida ( $E_g$ ) de los catalizadores se construyó una gráfica  $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$  vs  $hv$ , de tal forma que la intersección entre el ajuste lineal y el eje de energía de fotones permite obtener el valor  $E_g$ . [29] En la figura 12, se muestran las gráficas generadas:



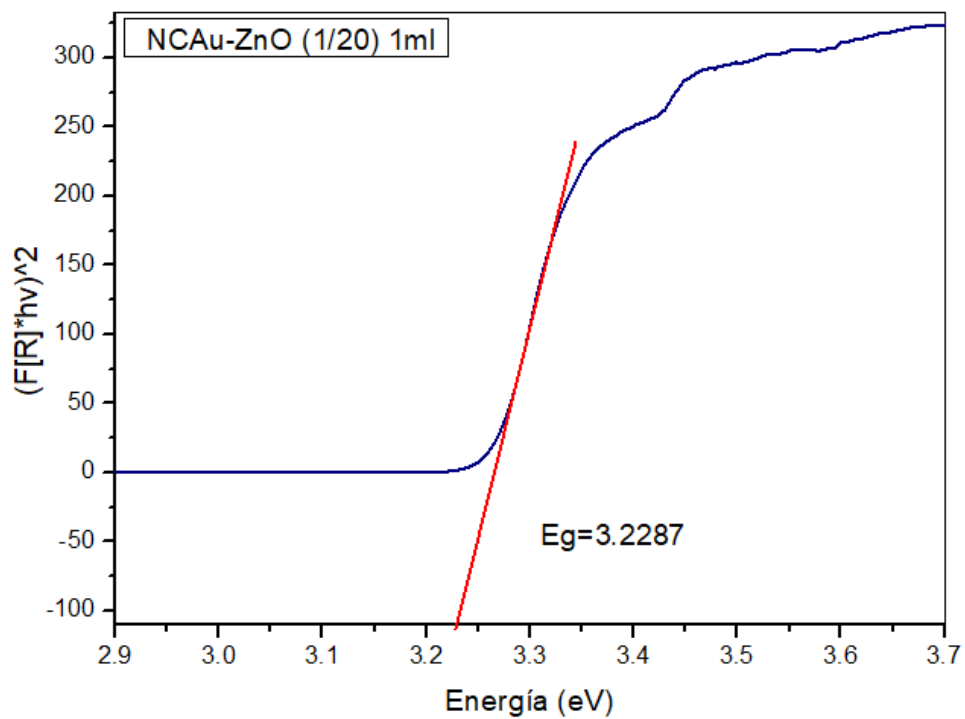
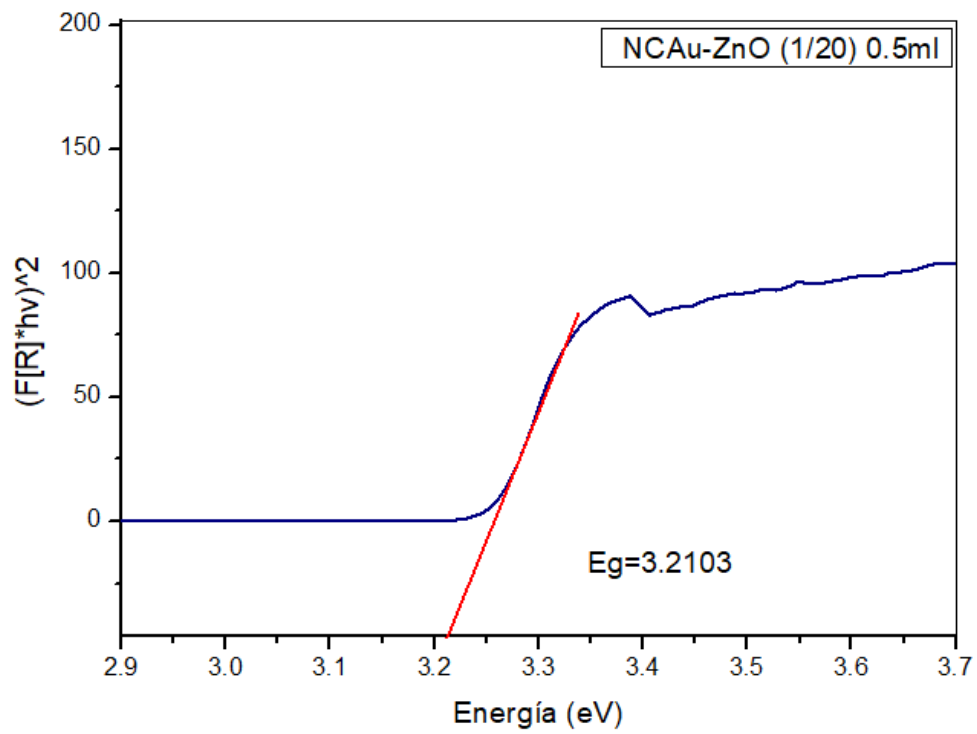


Figura 12: Gráficas para realizar el cálculo de  $E_g$  de los catalizadores preparados

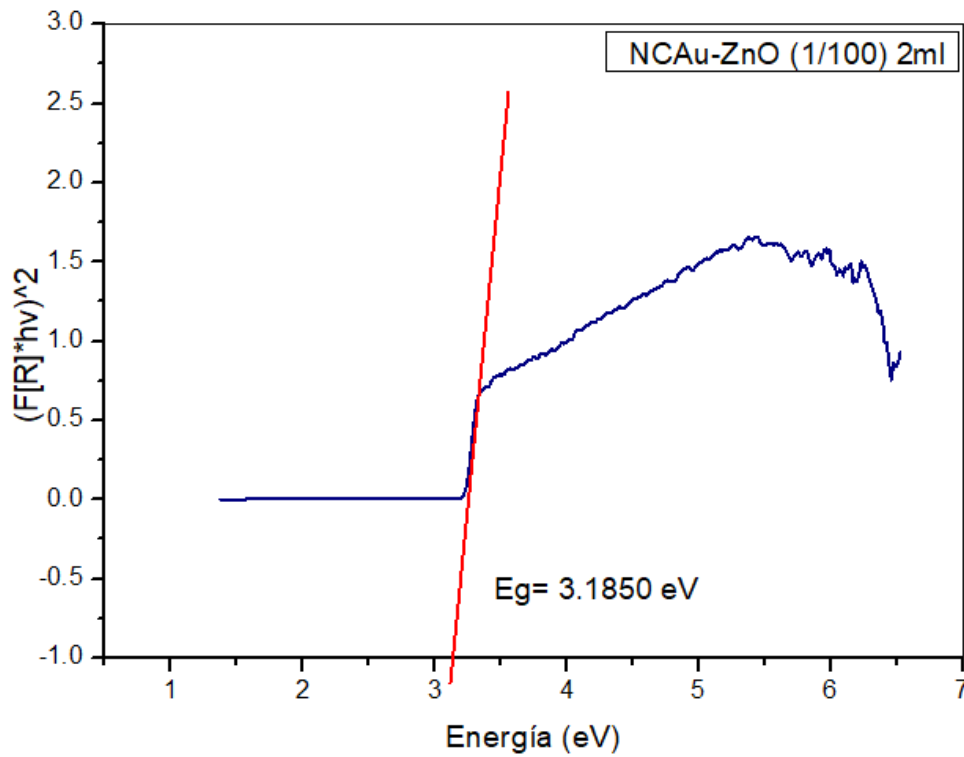
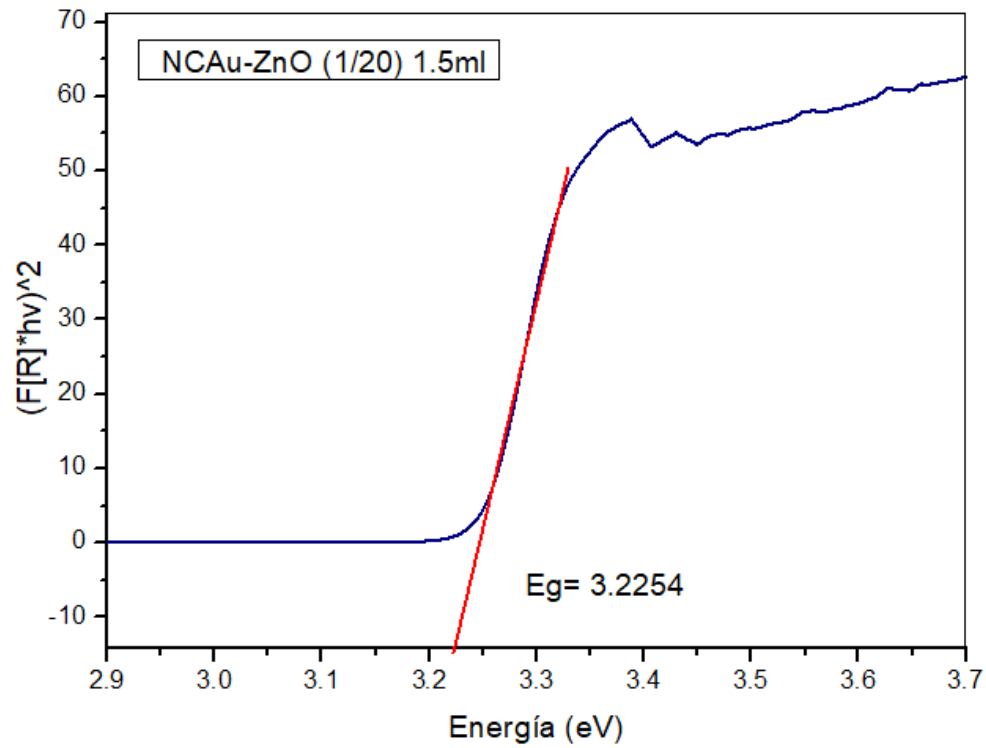
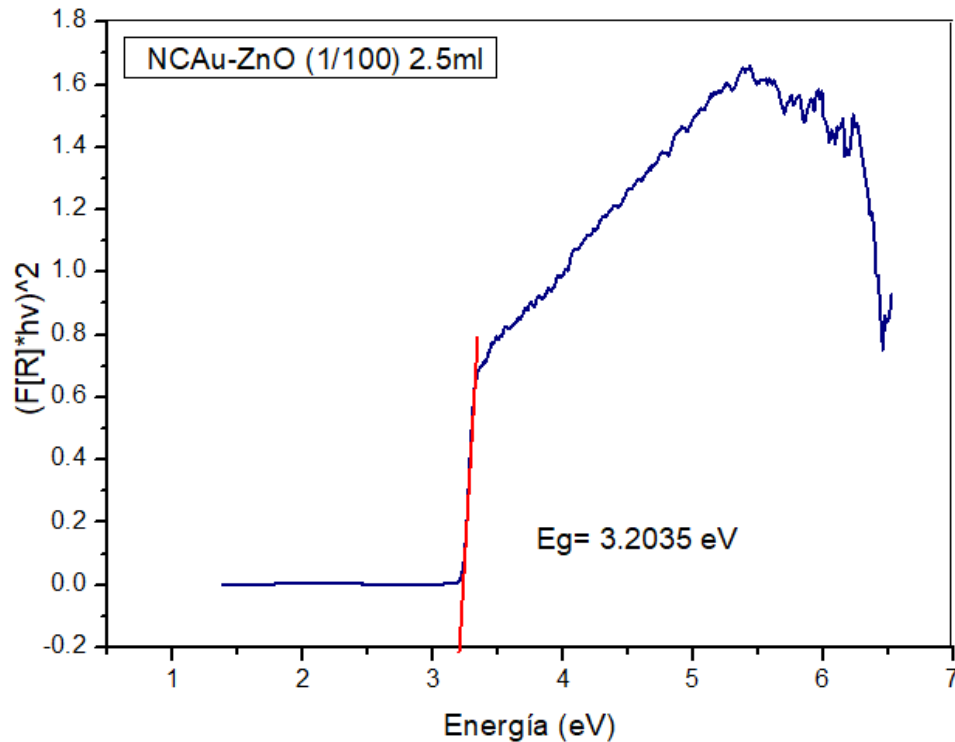


Figura 12: Gráficas para realizar el cálculo de  $E_g$  de los catalizadores preparados (continuación)



**Figura 12:** Gráficas para realizar el cálculo de  $E_g$  de los catalizadores preparados (continuación)

En la tabla 3, se muestran los valores de banda prohibida obtenidos para cada una de las muestras preparadas:

**Tabla 3:** Valores de banda prohibida (Bandgap)

Catalizador NCAu-ZnO	Bandgap (eV)	Bandgap en nm
ZnO comercial	3.2421	382.4681
NCAu-ZnO (1/20) 0.5ml	3.2103	386.2567
NCAu-ZnO (1/20) 1ml	3.2287	384.0555
NCAu-ZnO (1/20) 1.5ml	3.2254	384.4484
NCAu-ZnO (1/100) 2 ml	3.1850	389.3249
NCAu-ZnO (1/100) 2.5 ml	3.2035	387.0766

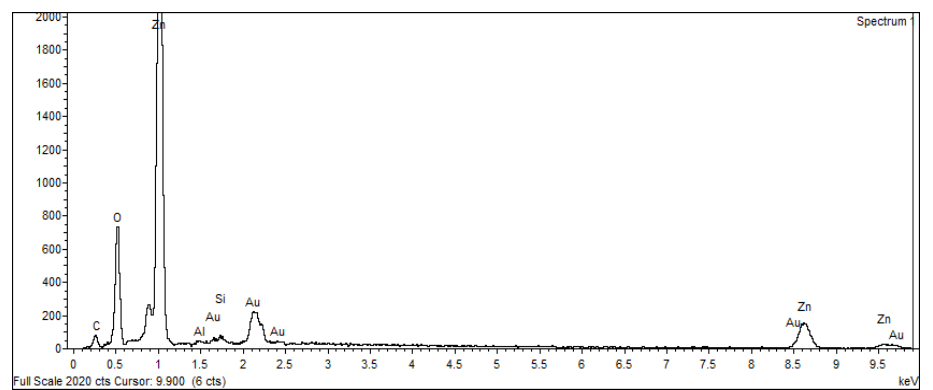
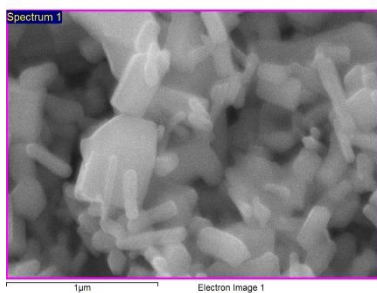
A partir de los resultados de la tabla 3, se puede observar que se logró reducir el valor de la banda prohibida, de tal forma que el catalizador tiene mejor actividad fotocatalítica con luz visible, como se explicará más adelante.

### 4.2.3 Morfología y composición elemental

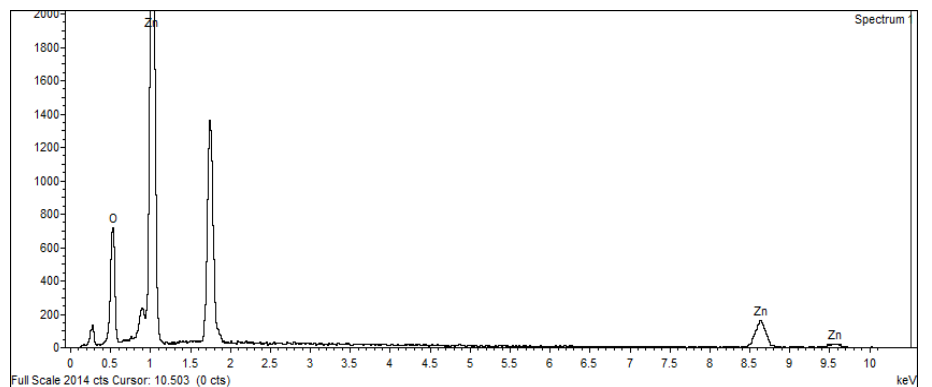
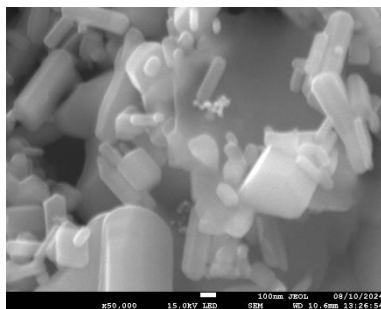
El estudio de la morfología de los catalizadores se realizó con la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE SEM), utilizando un microscopio JEOL JSM-7800F. En la figura 13, se presentan las micrografías y las gráficas EDS obtenidas de cada una de las muestras, donde se observan algunos de los NCAu soportados en el ZnO.

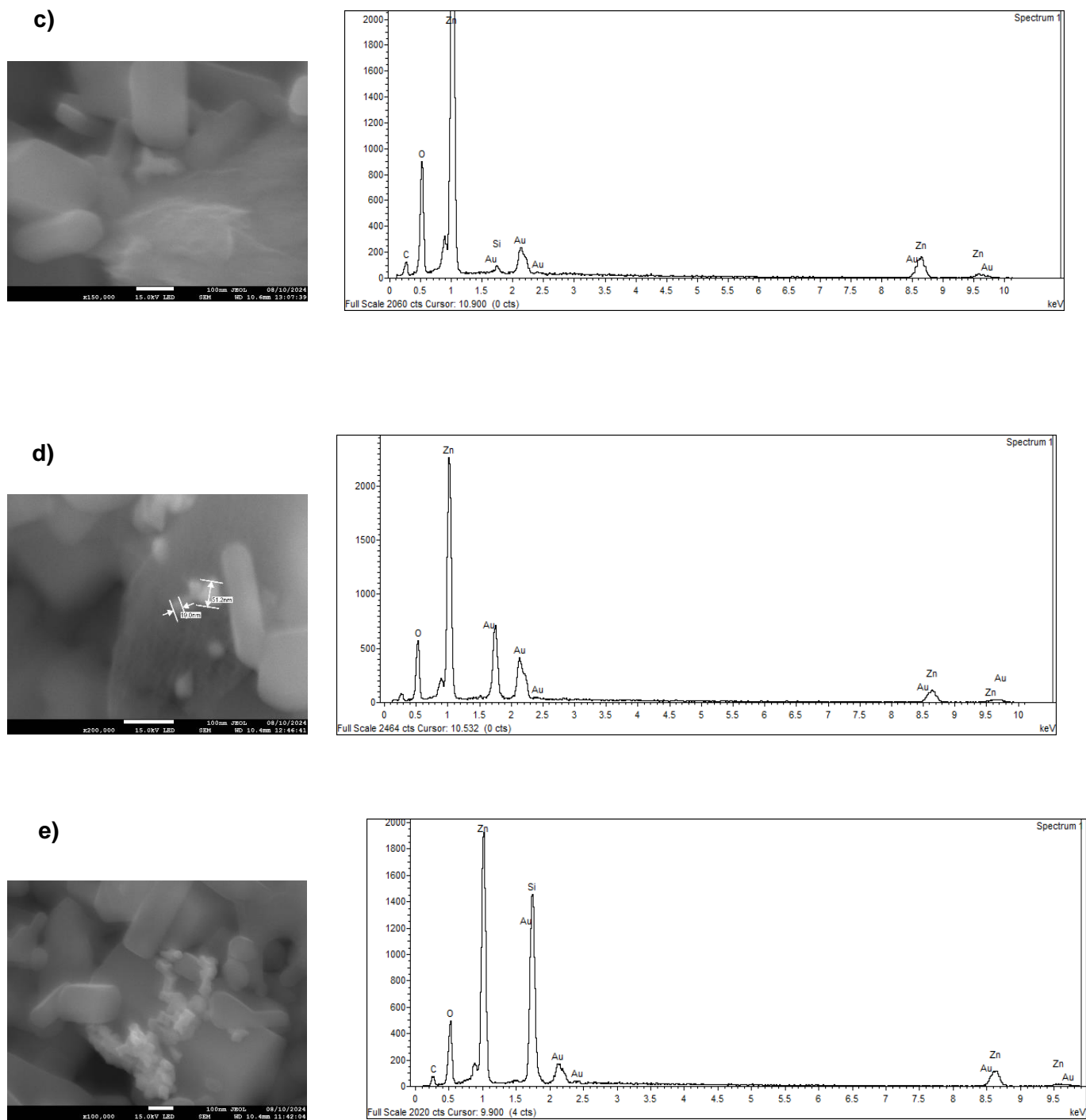
En el caso del catalizador NCAu -ZnO (1/20 %v) 0.5 ml figura 13 a), no fue posible detectar la presencia de las nanopartículas debido a la baja concentración en volumen con la que fue impregnada.

a)



b)

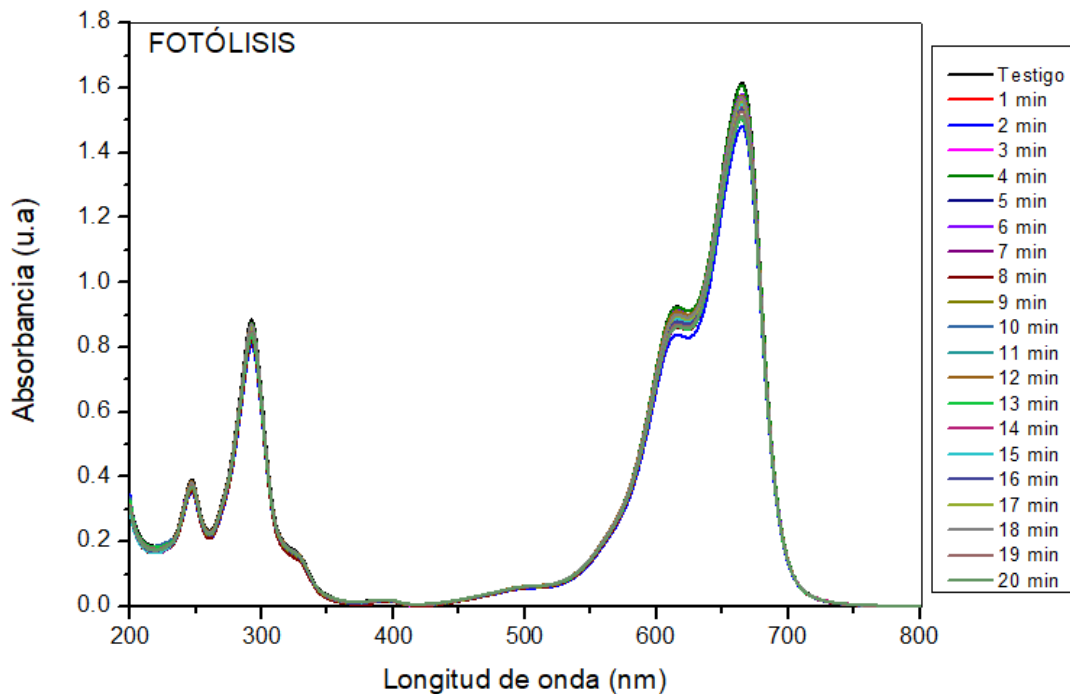




**Figura 13:** Micrografías SEM y gráficas EDS de los catalizadores: a) NCAu -ZnO 1/20 0.5 ml, b) NCAu -ZnO 1/20 1 ml, c) NCAu -ZnO 1/20 1.5ml, d) NCAu -ZnO 1/100 2 ml y e) NCAu -ZnO 1/100 2.5ml

### 4.3 Pruebas de actividad fotocatalítica

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los catalizadores NCAu/ ZnO, se utilizó una disolución de azul de metileno con una concentración de 10 ppm. En primer lugar, se llevó a cabo la prueba de fotólisis para evaluar el efecto de la luz visible en la de degradación del colorante; el proceso se llevó a cabo durante un periodo de 20 min tomándose una muestra por minuto. Las muestras recolectadas se analizaron por espectroscopía UV-Vis. Los resultados se muestran en la figura 14. Durante esta prueba, no se observaron cambios significativos en la intensidad de la banda de absorción cuando la muestra fue irradiada con luz visible, por lo que puede concluirse que la degradación del colorante se debe a la actividad del catalizador.

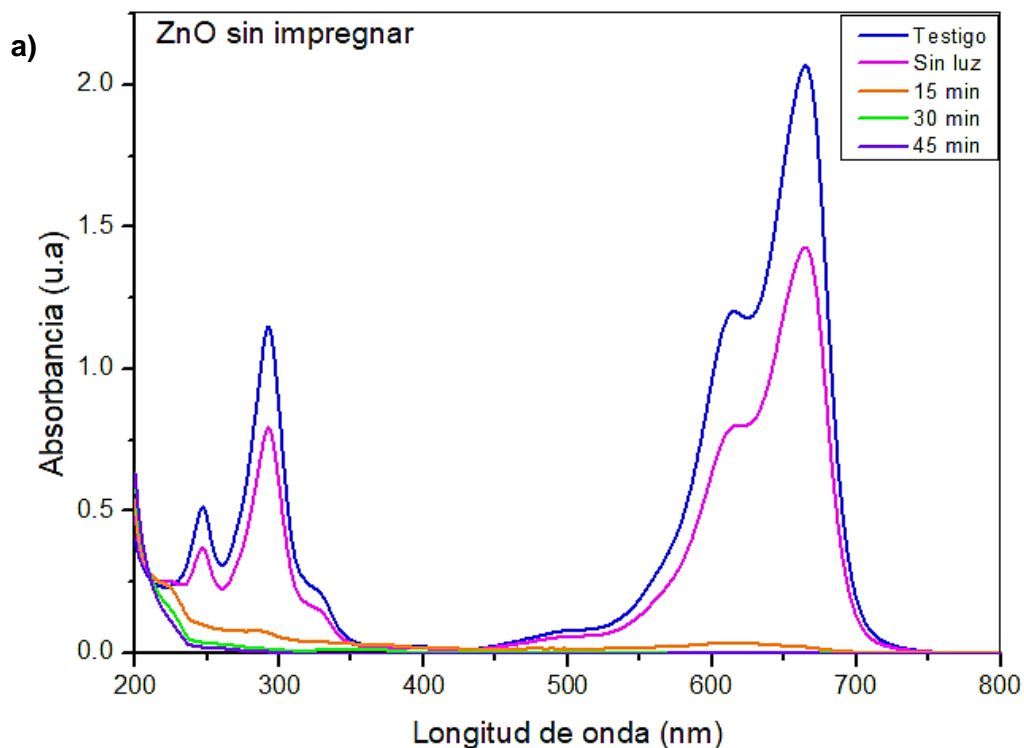


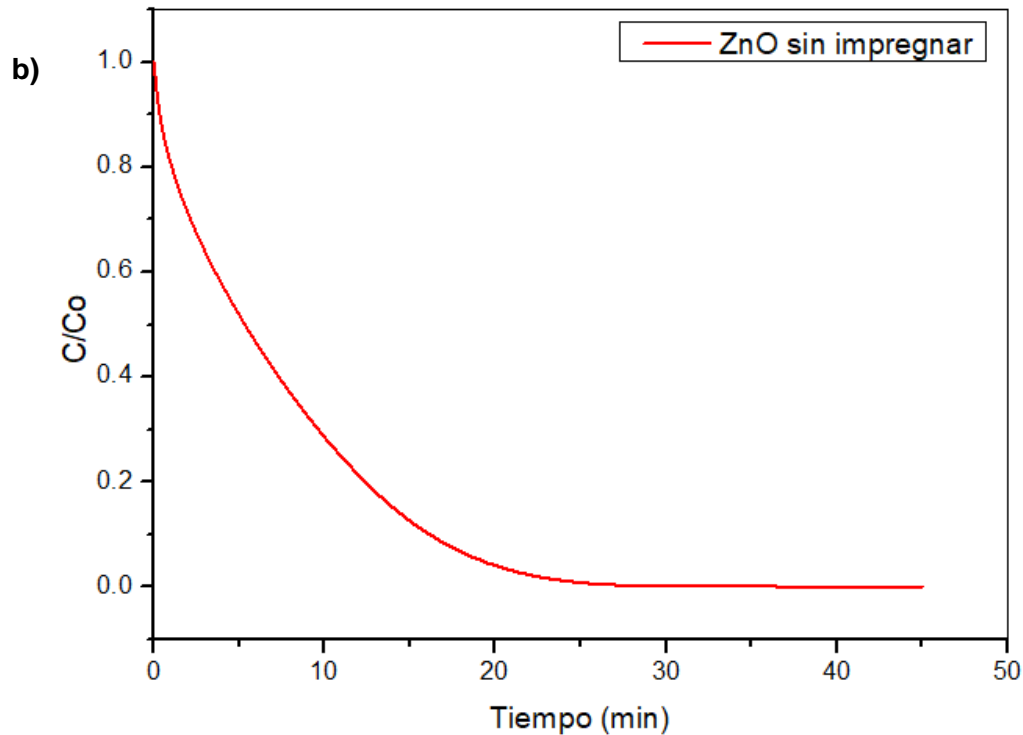
**Figura 14:** Espectro de absorción UV-Vis durante la prueba de fotólisis

Las pruebas de fotocatalisis con luz visible, utilizando ZnO sin impregnar y con cada uno de los catalizadores NCAu/ZnO, se llevaron a cabo en dos etapas: en la primera, se agregó el

catalizador a la solución de azul de metileno y se mantuvo en agitación constante, con flujo de aire y en oscuro, para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción; en la segunda, la muestra en las mismas condiciones fue expuesta a la luz visible.

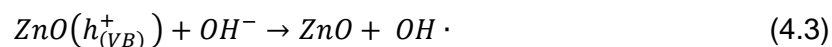
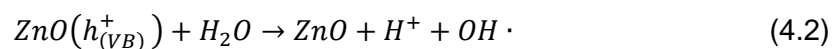
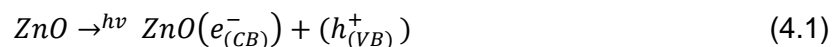
En a figura 15 se muestra el espectro de absorción de las muestras tomadas durante el proceso de fotocatalisis del azul de metileno utilizando ZnO. Se puede observar la disminución de la absorbancia en el pico máximo de 665 nm (absorbancia máxima del azul de metileno), debido a la disminución de la concentración del colorante durante el proceso de degradación, en un periodo de 45 min.

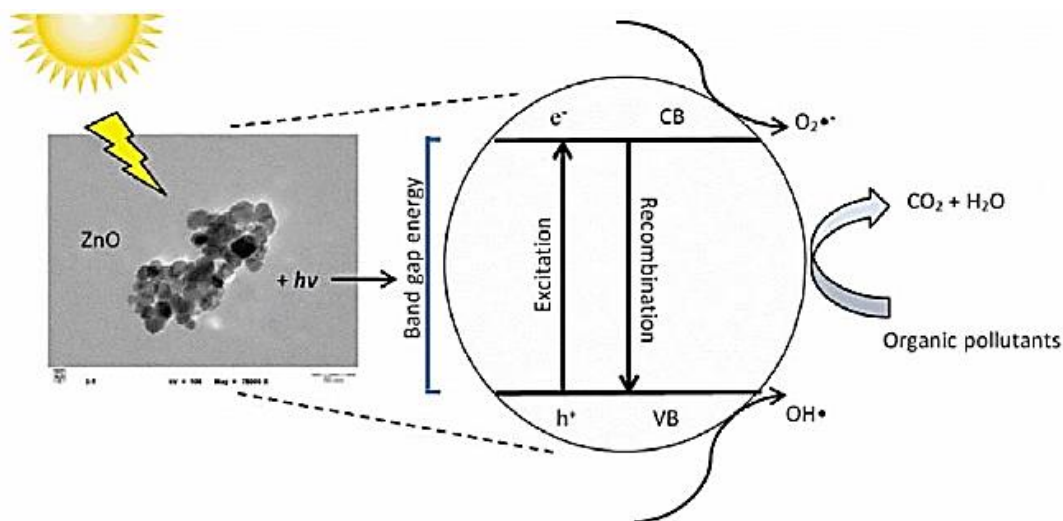
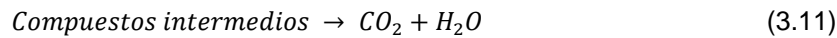
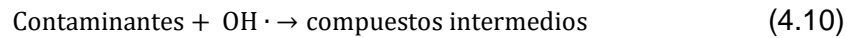




**Figura 15:** a) Espectro de absorción UV-Vis de la prueba de fotocatalisis de azul de metileno con ZnO. b) Curva de decoloración de azul de metileno con ZnO

Cuando el ZnO es irradiado con energía solar ( $h\nu$ ) igual o mayor a la energía de excitación de la banda prohibida, los electrones de la banda de valencia se transfieren a la banda de conducción produciéndose pares electrón- hueco ( $e^-/h^+$ ) (Ec. 3.1), que se mueven hacia la superficie del ZnO, generando reacciones de óxido reducción (Ec. 3.2 – 3.4). Los huecos ( $h^+$ ) reaccionan con agua y iones hidróxido para producir radicales hidroxilos ( $\cdot OH$ ), mientras que los electrones ( $e^-$ ) reaccionan con oxígeno para formar radicales superóxidos produciendo peróxido de hidrógeno (Ec. 3.5); éste reacciona con radicales superóxido para formar más radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) (Ec. 3.6-3.9) que se combinan con los contaminantes adsorbidos en la superficie del ZnO, formando compuestos intermedios que finalmente se convierten en  $CO_2$ ,  $H_2O$  y sales minerales (Ec. 10 - 11).[6] El mecanismo de degradación se resume en las siguientes ecuaciones:





**Figura 16:** Degradación de compuestos orgánicos por ZnO bajo luz solar.[6]

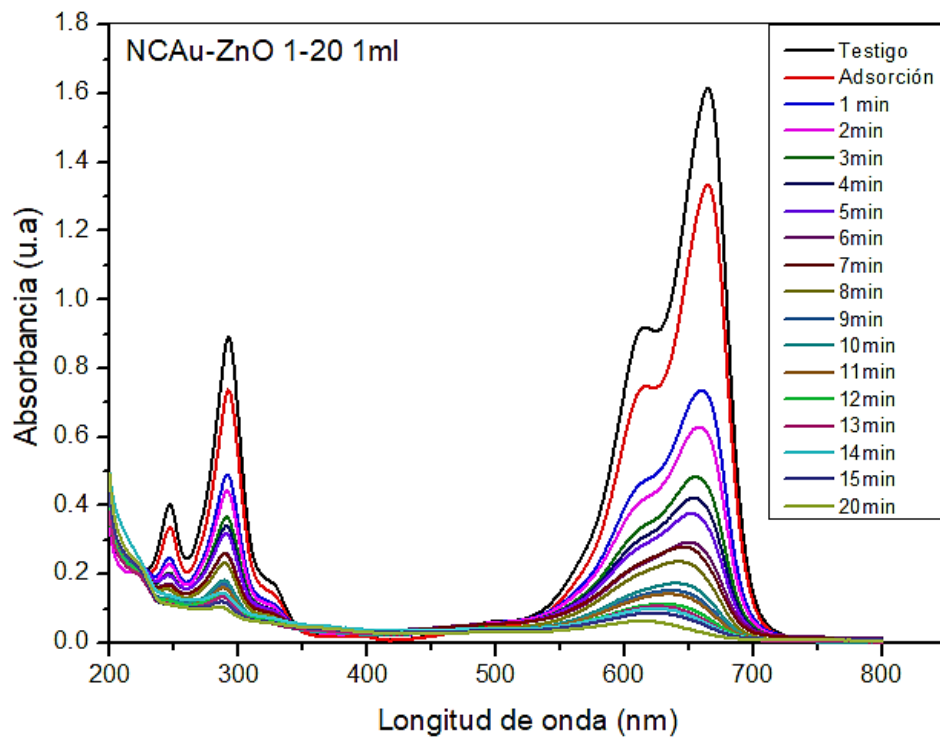
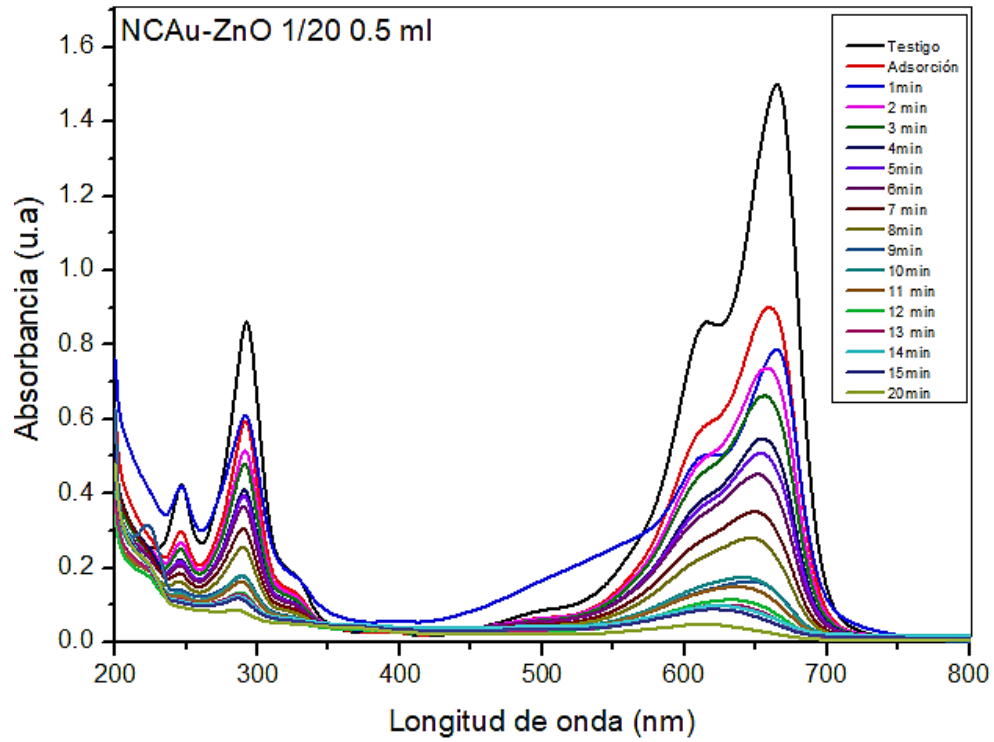
Una de las aplicaciones más importantes de los semiconductores es en fotocatalisis, en procesos donde las muestras se irradian con luz UV, debido a su alto valor de banda de brecha prohibida. Esta característica, hace que solo aprovechen alrededor del 4% de la luz solar, limitando su actividad bajo luz visible.[28]

El ZnO es un semiconductor de banda directa con una energía de brecha prohibida de 3.37 eV por lo que presenta mayor actividad con luz UV. Además, el ZnO presenta una tasa rápida de recombinación de pares electrón-hueco, afectando su capacidad de foto degradación. Así mismo, su capacidad de absorción de luz visible se ve afectada por su amplia energía de banda de brecha prohibida. [6][11][20][21]

Para desarrollar fotocatalizadores más eficientes bajo luz visible, es necesario modificarlos con la finalidad de reducir el ancho de banda prohibida y la recombinación de electrones par-hueco [23]. Una forma de lograr este objetivo es añadiendo nanopartículas de metales nobles (NP's) como Au, Ag y Pt en la superficie del ZnO, ya que son muy eficientes para absorber la luz visible debido a su RPS, lo que permite que la absorción óptica del ZnO se desplace hacia la región visible y sean capaces de producir reacciones de óxido reducción en procesos catalíticos, permitiendo utilizar la energía solar. A este tipo de compuestos, se les denomina fotocatalizadores plasmónicos.[20][28]

Se ha reportado que la degradación de colorantes bajo radiación solar mejora considerablemente cuando se depositan nanopartículas de oro (AuNP's) en la superficie del ZnO, debido a la creación de una barrera de Schottky que actúa como una "trampa" de los electrones excitados facilitando la separación y transferencia de carga. De esta forma se reduce la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco, debido a que los electrones excitados de la banda de conducción del ZnO pueden transferirse rápida y fácilmente a la superficie de las AuNP's. Este proceso, combinado con la RPS de las AuNP's intensifica la absorción de luz visible y la generación de pares electrón-hueco responsables de la degradación, mejorando su actividad fotocatalítica [20][28]. Asimismo, al utilizar AuNP's que presenten morfologías con puntas, como es en el caso de cubos, estrellas, etc., la radiación electromagnética interactúa con mayor intensidad con las AuNP's, incrementando con esto, la actividad fotocatalítica del material semiconductor.

Dicho lo anterior, se prepararon 5 catalizadores NCAu-ZnO, considerando el tamaño y forma de las nanopartículas, así como el volumen impregnado en cada uno y se evaluó su actividad fotocatalítica degradando azul de metileno 10 ppm bajo luz visible. En la figura 17 se muestran los espectros obtenidos durante la fotocatalisis:



**Figura 17:** Espectros de absorción de degradación de azul de metileno.

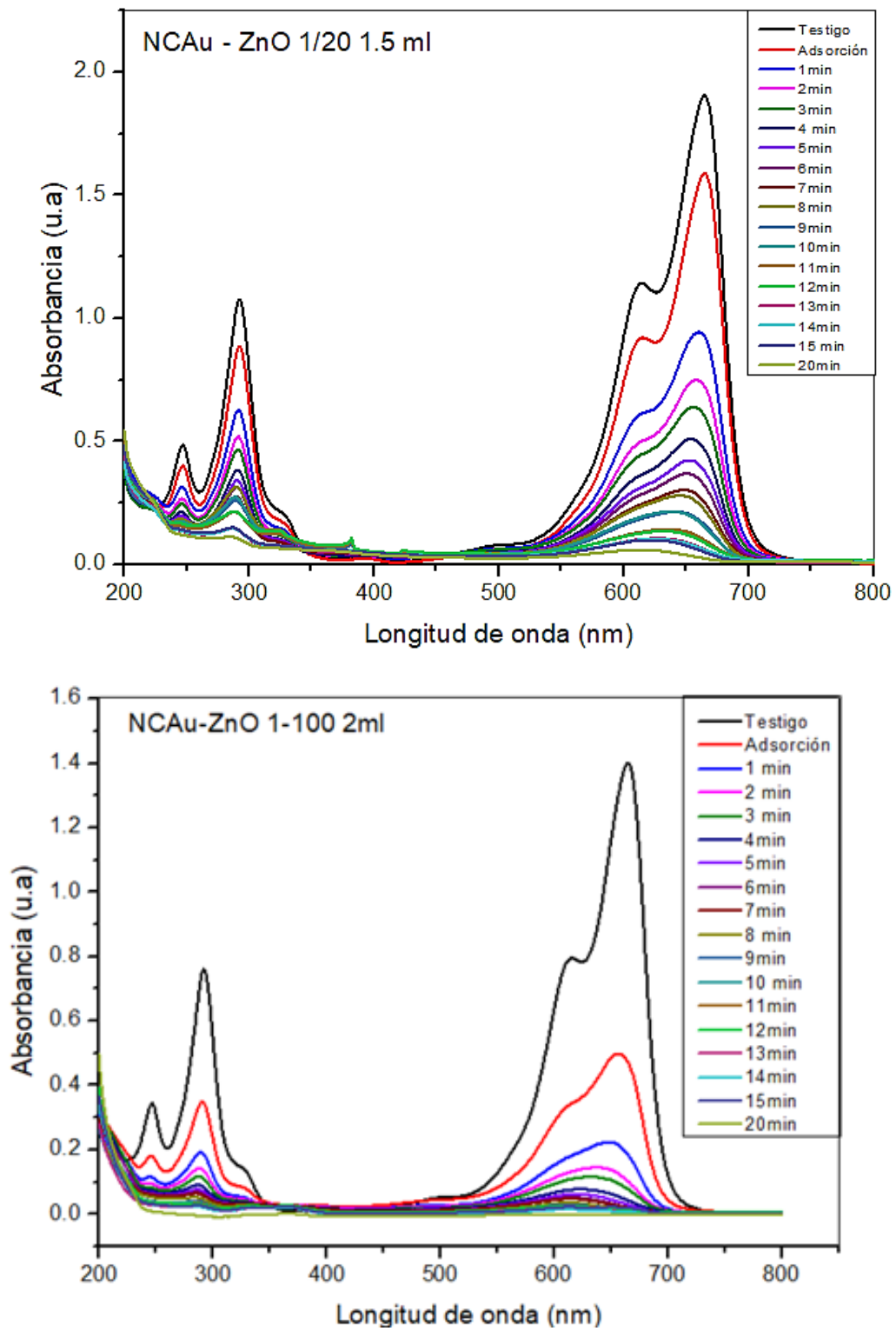
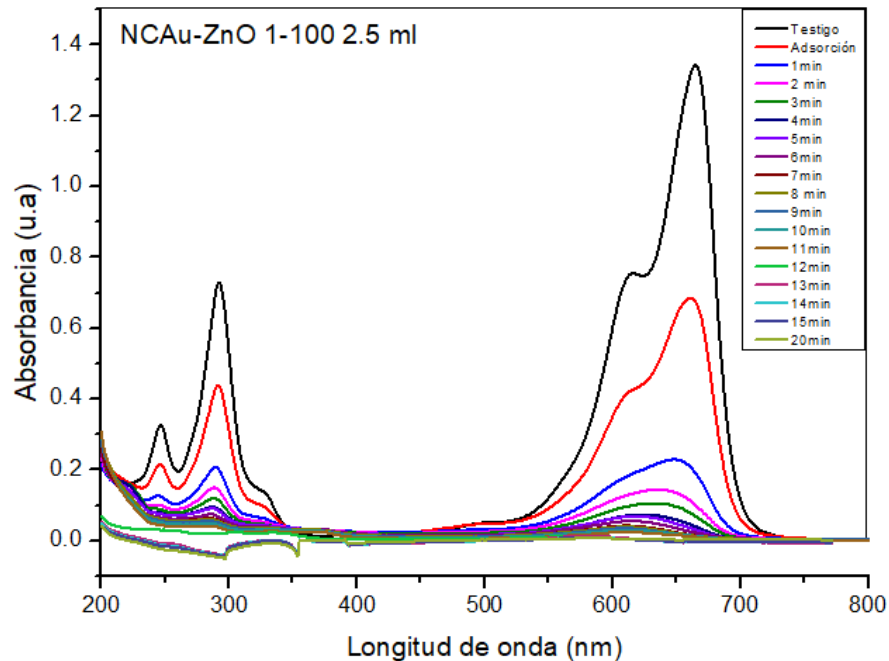
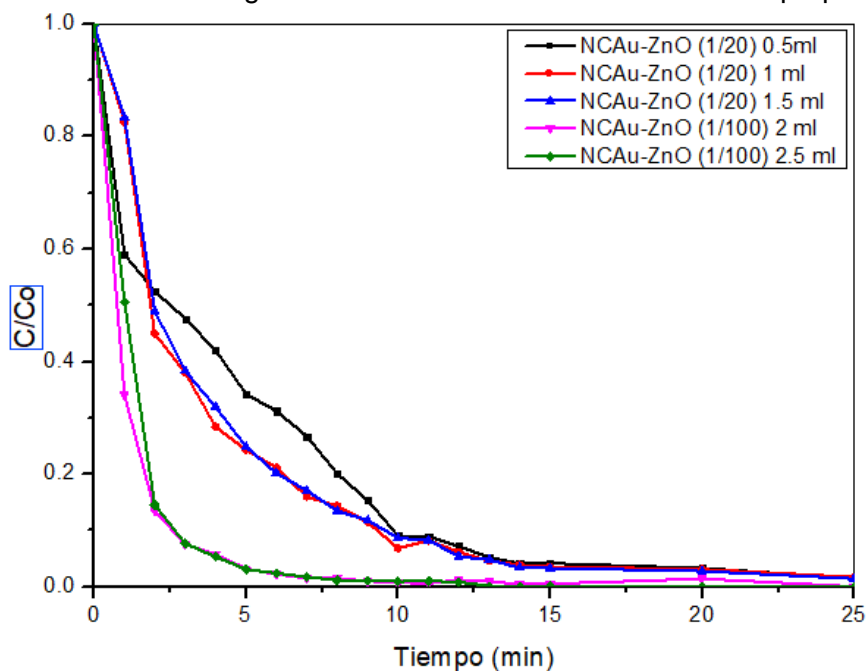


Figura 17: Espectros de absorción de degradación de azul de metileno (continuación)



**Figura 17:** Espectros de absorción de degradación de azul de metileno (continuación)

En todos los casos, se observa una disminución en el pico máximo de absorción del azul de metileno, resultado del proceso de adsorción y fotocatalisis. En la figura 18, se muestra la comparación de las curvas de degradación de utilizando los catalizadores preparados.



**Figura 18:** Comparación de las curvas de degradación con los catalizadores NCAu-ZnO preparados.

Como puede observarse, los catalizadores impregnados con los NCAu presentaron mejor desempeño fotocatalítico, en comparación con el ZnO puro. Sin embargo, los catalizadores impregnados con la disolución de semillas precursoras 1/20 %vol y RPS 632 nm (NCAu-ZnO 1/20 0.5 ml, NCAu-ZnO 1/20 1ml, NCAu-ZnO 1/20 1.5 ml) presentaron menor actividad fotocatalítica que aquellos impregnados con la disolución de semillas precursoras 1/100 %vol y RPS 673 nm (NCAu-ZnO 1/100 2 ml, NCAu-ZnO 1/100 2.5 ml).

En la tabla 4 se presenta un resumen de los resultados de porcentaje de degradación obtenidos. Como puede observarse, el catalizador que presentó mejor actividad fotocatalítica fue NCAu-ZnO 1/100 2.5 ml, logrando el porcentaje de degradación más alto en menos tiempo (12 min). Este resultado puede atribuirse al volumen de NCAu impregnado y a la RPS derivado del tamaño de los NCAu.

**Tabla 4:** Comparación de resultados de actividad fotocatalítica

Catalizador NCAu-ZnO	Tiempo (min)	%Adsorción	%Degradación
ZnO comercial	45	30.97	99.96
NCAu-ZnO (1/20) 0.5ml	20	41.52	98.51
NCAu-ZnO (1/20) 1ml	20	17.41	98.35
NCAu-ZnO (1/20) 1.5ml	20	16.60	98.66
NCAu-ZnO (1/100) 2 ml	20	66.35	99.81
NCAu-ZnO (1/100) 2.5 ml	12	49.85	99.93

En la figura 19 se muestran las imágenes de la apariencia de la disolución de azul de metileno durante el proceso de degradación con los fotocatalizadores NCAu-ZnO 1/20 1.5 ml y NCAu-ZnO 1/100 2.5 ml, donde se puede observar la diferencia de coloración de las muestras después del proceso de degradación.



**Figura 19:** Apariencia de la disolución de azul de metileno durante el proceso de degradación con el fotocatalizador a) NCAu-ZnO 1/100 2 ml y b) NCAu-ZnO 1/100 2.5 ml.

Para estudiar la cinética de las reacciones de degradación, se utilizó el modelo Langmuir – Hinshelwood para cada catalizador, aplicando la ecuación 3.12, que corresponde a una cinética de pseudo primer orden [50][51]:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (3.12)$$

Donde:

- C es la concentración inicial
- $C_0$  es la concentración en el tiempo t (min)
- k es la constante de velocidad ( $\text{min}^{-1}$ )

Si se grafica  $[-\ln(C/C_0)]$  vs t, el valor de la pendiente corresponde al valor de la constante k. [50][51]. En la figura 20, se muestra la gráfica con el ajuste lineal para determinar el valor de la constante k para el ZnO sin impregnar y en la figura 21 para los catalizadores preparados:

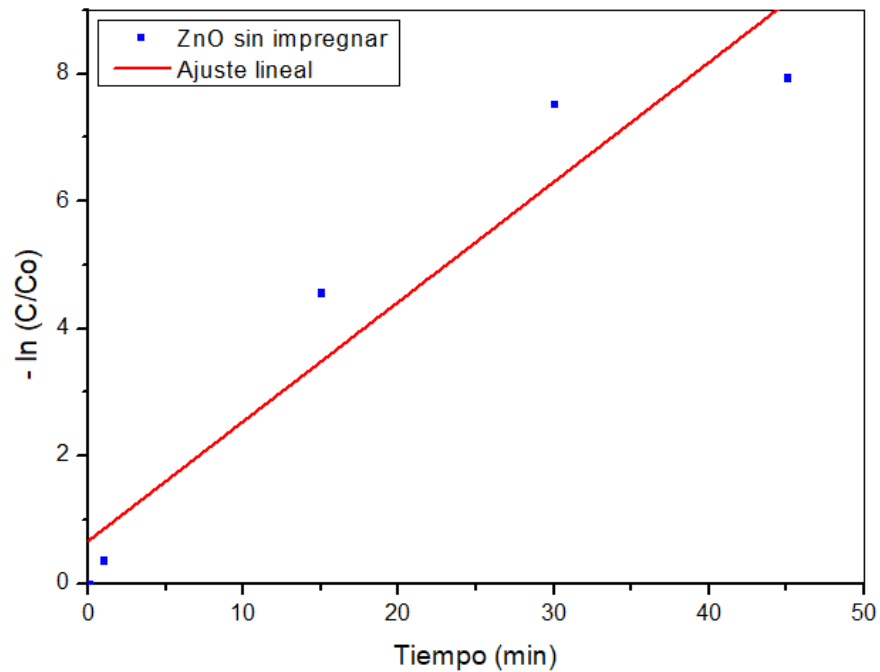


Figura 20: Gráfica de ajuste lineal para determinar el valor de la constante  $k$  para ZnO sin impregnar.

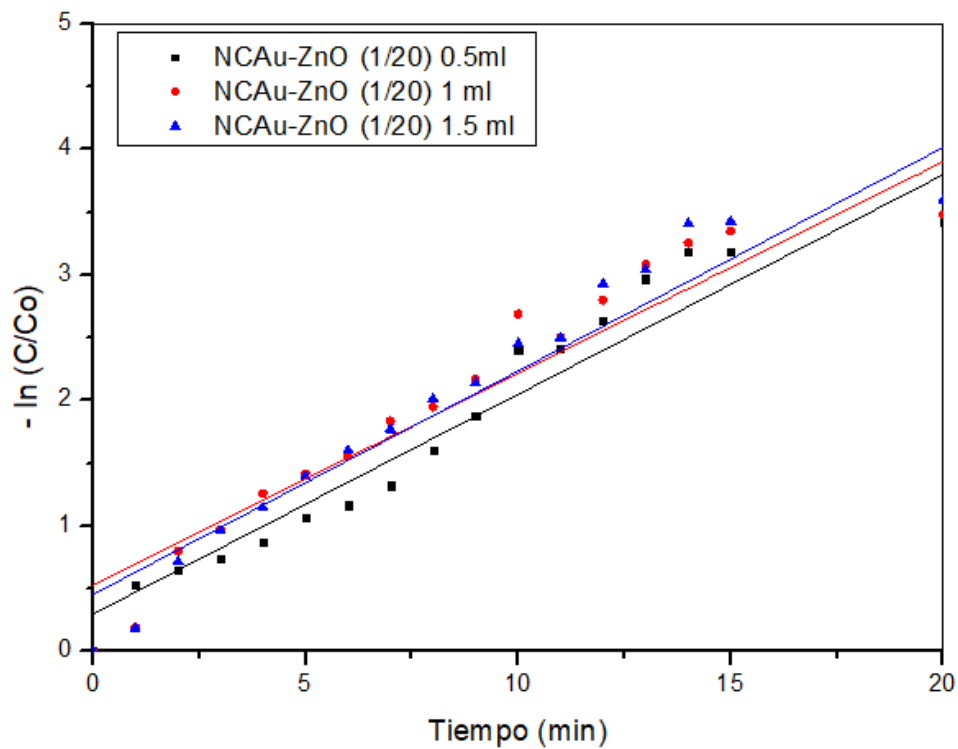
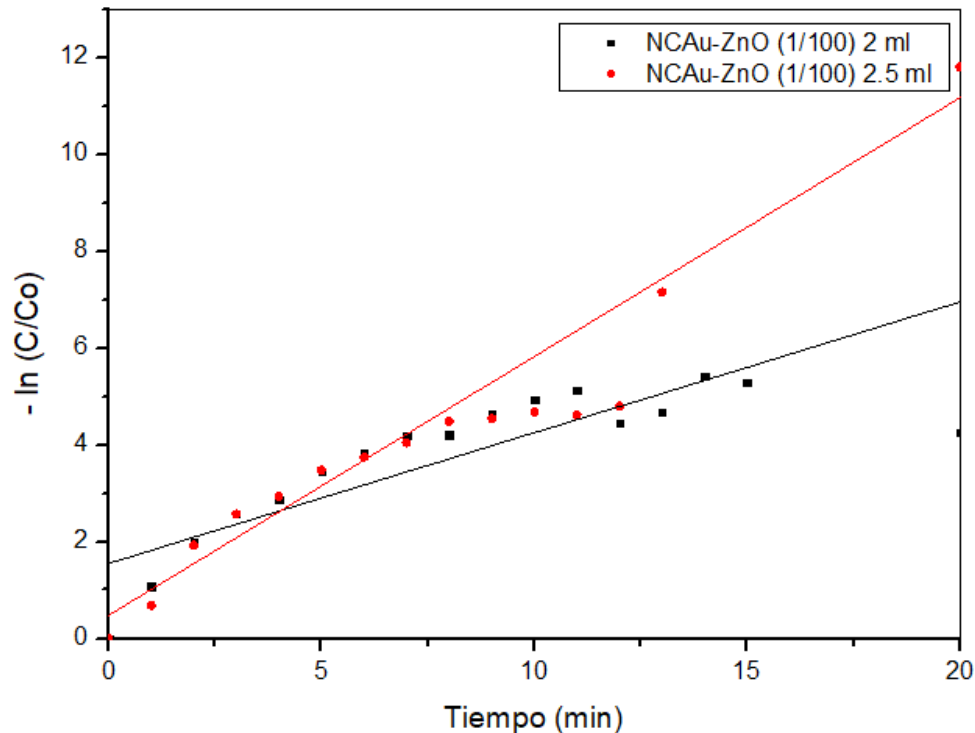


Figura 21: Gráficas de ajustes lineales para determinar los valores de la constante  $k$ .



**Figura 21:** Gráficas de ajustes lineales para determinar los valores de la constante  $k$ . (continuación)

El tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ ) para una reacción de primer orden, es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo se reduzca a la mitad de su valor inicial y se calcula utilizando la ecuación 3.13 [52]:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (3.13)$$

En la tabla 5, se muestran los valores obtenidos para la constante de velocidad  $k$  y los valores de tiempo de vida media para cada catalizador

**Tabla 5:** Valores de la constante  $k$  y tiempos de vida media

Catalizador NCAu-ZnO	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
ZnO comercial	0.1879	3.70
NCAu-ZnO (1/20) 0.5ml	0.1750	3.96
NCAu-ZnO (1/20) 1ml	0.1686	4.11
NCAu-ZnO (1/20) 1.5ml	0.1781	3.89
NCAu-ZnO (1/100) 2 ml	0.2702	2.56
NCAu-ZnO (1/100) 2.5 ml	0.5308	1.30

De acuerdo con los resultados obtenidos, las velocidades de reacción en el proceso de fotocatalisis fueron mayores cuando se utilizaron los catalizadores NCAu-ZnO (1/100) 2 ml y NCAu-ZnO (1/100) 2.5 ml en comparación al ZnO sin impregnar. Además, el menor valor de  $t_{1/2}$  se presentó con el catalizador NCAu-ZnO (1/100) 2.5 ml, siendo éste el que presentó mejor actividad fotocatalítica.

Se ha encontrado que, al aumentar el tamaño de las AuNP's, aumentan su actividad catalítica, ya que pueden extraer electrones de manera más eficiente que una AuNP de menor tamaño y como resultado, mayor cantidad de electrones son separados, lo que implica que haya más huecos disponibles, generando reacciones de oxidación y reducción [13].

Según estudios sobre las propiedades ópticas de las NP's se ha observado que, al modificar su morfología o tamaño, se modifica su eficiencia óptica (absorción y dispersión de la luz), la RPS y su desempeño fotocatalítico. El volumen de semillas precursoras agregadas a la solución de crecimiento durante la síntesis de los NCAu, permite modificar su tamaño, por lo que, al agregar menor cantidad de semillas precursoras, se producen estructuras más grandes debido a que existen menos sitios de nucleación.[48]

Uno de los factores que afectan la RPS es el tamaño de la nanopartícula, por lo tanto, al generarse nanopartículas más grandes, aumenta la longitud de onda de la RPS.

En la síntesis de los NCAu que se utilizaron para impregnar el ZnO, se pudo observar que los NCAu generados a partir de la solución de semillas precursoras de 1/20 %vol, presentaron menor RPS (632 nm) en comparación con los NCAu sintetizados a partir de la disolución 1/100 %vol, cuya RPS fue mayor (673 nm), lo que implica que sean de mayor tamaño y por ello sean más eficientes en el proceso de degradación catalítica. [16][18][48]

Otro factor que afecta la posición de la RPS es la morfología de la nanopartícula. La teoría sugiere que la longitud de onda de la RPS para NCAu con puntas afiladas es mayor que en los cubos con caras planas, debido a que pueden concentrar campos eléctricos muy grandes alrededor de sus regiones agudas y también se observan incrementos en los bordes de los cubos, provocando un corrimiento hacia el rojo.[16][18][48]

Las AuNP's pueden generar energía absorbiendo fotones cuando son expuestas a la luz incidente del espectro visible, esta energía es liberada en forma de calor, lo que permite que se modifique la temperatura de su entorno, a lo que se conoce como capacidad fototérmica.[11] En NCAu pequeños y medianos, los puntos calientes más eficientes se producen en las esquinas cuando son excitados con luz de alrededor de 633 nm [18]. Los NCAu presentan 8 vértices, donde se presenta mayor densidad de carga debido al efecto punta por lo que existe mayor interacción con el campo electromagnético incidente generándose puntos calientes en esos sitios. Como los NCAu se encuentran en disolución acuosa, el calor generado se aprovecha para generar radicales OH que participan en la degradación del colorante.

## 5 CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la síntesis de los NCAu, preparación, caracterización y la evaluación de la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores NCAu-ZnO preparados, se tienen las siguientes conclusiones:

1. Se sintetizaron NCAu utilizando la técnica mediada por semillas. Las semillas precursoras se obtuvieron por el método de Turkevich modificado y posteriormente se agregaron a una solución de crecimiento. La morfología cúbica cóncava se pudo verificar a través de la caracterización de las muestras por microscopía electrónica de transmisión (TEM) [18]
2. Para controlar el tamaño de los NCAu, se llevaron a cabo disoluciones de semillas precursoras 1/20 %vol y 1/100 %. Los NCAu sintetizados se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis para determinar su RPS, los valores obtenidos fueron de 632 nm y 673 nm, observándose un desplazamiento a valores mayores de longitud de onda al incrementar el %volumen de dilución, lo que indica un incremento en la longitud de arista en los NCAu sintetizados [48]
3. Se prepararon 5 catalizadores, utilizando ZnO como soporte e impregnando NCAu. Tres se prepararon con NCAu sintetizados a partir de la disolución de semillas precursoras 1/20 %vol e impregnando ZnO con 0.5ml, 1 ml y 1.5 ml de NCAu y los otros dos se prepararon con NCAu sintetizados a partir de semillas precursoras 1/100 %vol e impregnando 2ml y 2.5 ml de NCAu en ZnO.
4. Los catalizadores se caracterizaron por las técnicas de DRX, FTIR, DRS, FESEM y EDS. En los resultados obtenidos por FTIR, además de la banda característica de ZnO, se encontraron bandas relacionadas al surfactante utilizado como agente estabilizador durante la síntesis de los NCAu, a pesar de haber realizado 4 ciclos de lavado. Mediante DRX no fue posible detectar los NCAu, sin embargo, su presencia en los catalizadores fue corroborada en las pruebas de FESEM y EDS e incluso fue posible observar algunas nanopartículas donde se también se aprecia la forma cúbica cóncava.

5. En los resultados obtenidos por las pruebas de DRS, los fotocatalizadores preparados con NCAu, presentaron valores de banda prohibida menores al valor del ZnO sin impregnar, logrando así el objetivo de estrechar su banda de brecha prohibida y extender la respuesta del semiconductor cuando se utiliza en procesos fotocatalíticos impulsados por luz visible [29][49]
  
6. Para evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras preparadas, se realizaron pruebas de degradación de azul de metileno 10 ppm bajo luz visible (solar). El tiempo de degradación con todos los fotocatalizadores impregnados con NCAu fue menor que cuando se utilizó ZnO puro. Sin embargo, el fotocatalizador NCAu-ZnO 1/100 2.5 ml fue el que presentó mejor actividad fotocatalítica, logrando el 99.93 % de degradación en un tiempo de 12 min, el mayor valor de  $k$  ( $0.5308 \text{ min}^{-1}$ ) y el menor valor de  $t_{1/2}$  (1.3) Este resultado puede atribuirse a la reducción de la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco, debido a que los electrones excitados de la banda de conducción del ZnO pueden transferirse rápida y fácilmente a la superficie de las AuNP's. Este proceso, combinado con los valores de la RPS de los NCAu obtenidos por su forma y tamaño, intensifica la absorción de luz visible mejorando la actividad catalítica [20][28]

## REFERENCIAS

- [1] Gilabert Pérez, E. (2020). Química textil. Tomo II: Materias colorantes: (ed.). Valencia, Editorial de la Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://elibro.bibliotecabuap.elogim.com/es/ereader/bibliotecasbuap/153584?page=97>.
- [2] Samsami, S., Mohamadizani, M., Sarrafzadeh, M. H., Rene, E. R., & Firoozbahr, M. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*, 143, 138-163.
- [3] Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., & Van Lier, J. B. (2007). Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource technology*, 98(12), 2369-2385.
- [4] Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 30(4), 449-505.
- [5] Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H. H., Guo, W., ... & Taherzadeh, M. J. (2021). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 12(1), 70-87.
- [6] Ong, C. B., Ng, L. Y., & Mohammad, A. W. (2018). A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
- [7] González-Béjar, M. (2018). Nanopartículas metálicas para fotocatalisis con luz visible. *Anales de Química de la RSEQ*, 114(1), 31-39.
- [8] Khademalrasool, M., Farbod, M., & Talebzadeh, M. D. (2021). Investigation of shape effect of silver nanostructures and governing physical mechanisms on photo-activity: Zinc oxide/silver plasmonic photocatalyst. *Advanced Powder Technology: The International Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 32(6), 1844–1857. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.03.008>
- [9] Saravanan, R., Gracia, F., & Stephen, A. (2017). Basic principles, mechanism, and challenges of photocatalysis. *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*, 19-40.
- [10] Rivas-Moreno, F. K., Luna-Flores, A., Cruz-González, D., González-Coronel, V. J., Sánchez-Cantú, M., Rodríguez-López, J. L., ... & Tepale, N. (2021). Effect of Pluronic P103 Concentration

on the Simple Synthesis of Ag and Au Nanoparticles and Their Application in Anatase-TiO<sub>2</sub> Decoration for Its Use in Photocatalysis. *Molecules*, 27(1), 127.

[11] Tepale, N., Fernández-Escamilla, V. V. A., Carreon-Alvarez, C., González-Coronel, V. J., Luna-Flores, A., Carreon-Alvarez, A., & Aguilar, J. (2019). Nanoengineering of gold nanoparticles: Green synthesis, characterization, and applications. *Crystals*, 9(12), 612. <https://doi.org/10.3390/cryst9120612>

[12] Sarina, S., Waclawik, E. R., & Zhu, H. (2013). Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC*, 15(7), 1814. <https://doi.org/10.1039/c3gc40450a>

[13] Lee, J., Shim, H. S., Lee, M., Song, J. K., & Lee, D. (2011). Size-controlled electron transfer and photocatalytic activity of ZnO–Au nanoparticle composites. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(22), 2840–2845. <https://doi.org/10.1021/jz2013352>

[14] Khademalrasool, M., Farbod, M., & Talebzadeh, M. D. (2021). Investigation of shape effect of silver nanostructures and governing physical mechanisms on photo-activity: Zinc oxide/silver plasmonic photocatalyst. *Advanced Powder Technology: The International Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, 32(6), 1844–1857. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.03.008>

[15] Zhang, J. Z., & Noguez, C. (2008). Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. *Plasmonics (Norwell, Mass.)*, 3(4), 127–150. <https://doi.org/10.1007/s11468-008-9066-y>

[16] Noguez, C. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*, 111(10), 3806–3819. <https://doi.org/10.1021/jp066539m>

[17] Daruich De Souza, C., Ribeiro Nogueira, B., & Rostelato, M. E. C. M. (2019). Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 714–740. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153>

[18] Romo-Herrera, J. M., González, A. L., Guerrini, L., Castiello, F. R., Alonso-Nuñez, G., Contreras, O. E., & Alvarez-Puebla, R. A. (2016). A study of the depth and size of concave cube Au nanoparticles as highly sensitive SERS probes. *Nanoscale*, 8(13), 7326–7333. <https://doi.org/10.1039/c6nr01155a>

[19] Sosa, I. O., Noguez, C., & Barrera, R. G. (2003). Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 107(26), 6269–6275. <https://doi.org/10.1021/jp0274076>

[20] Kim, K. J., Kreider, P. B., Chang, C. H., Park, C. M., & Ahn, H. G. (2013). Visible-light-sensitive nanoscale Au–ZnO photocatalysts. *Journal of nanoparticle research*, 15, 1-11.

- [21] Dong, B., Yu, X., Dong, Z., Yang, X., & Wu, Y. (2017). Facile synthesis of ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 82(1), 167–176. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4297-4>
- [22] Lu, J., Wang, H., Peng, D., Chen, T., Dong, S., & Chang, Y. (2016). Synthesis and properties of Au/ZnO nanorods as a plasmonic photocatalyst. *Physica. E, Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 78, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.11.035>
- [23] Mondal, C., Pal, J., Ganguly, M., Sinha, A. K., Jana, J., & Pal, T. (2014). A one pot synthesis of Au–ZnO nanocomposites for plasmon-enhanced sunlight driven photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry*, 38(7), 2999-3005.
- [24] Horvath, H. (2009). Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110(11), 787–799. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.022>
- [25] González, A. L., & Noguez, C. (2007). Influence of morphology on the optical properties of metal nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 4(2), 231–238. <https://doi.org/10.1166/jctn.2007.2309>
- [26] Noguez, C. (2005). Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Optical Materials*, 27(7), 1204–1211. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.012>
- [27] Draine, B. T., & Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and Vision*, 11(4), 1491. <https://doi.org/10.1364/josaa.11.001491>
- [28] Sasmal, A. K., & Pal, T. (2017). Role of Metal Nanoparticles and Its Surface Plasmon Activity on Nanocomposites for Visible Light-Induced Catalysis. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, 69-105.
- [29] Morales, A. E., Mora, E. S., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista mexicana de física*, 53(5), 18-22.
- [30] Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14(2), 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>
- [31] Rivas-Moreno, F. K., Luna-Flores, A., Cruz-González, D., González-Coronel, V. J., Sánchez-Cantú, M., Rodríguez-López, J. L., Caudillo-Flores, U., & Tepale, N. (2021). Effect of Pluronic P103 concentration on the simple synthesis of Ag and Au nanoparticles and their application in anatase-TiO<sub>2</sub> decoration for its use in photocatalysis. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 27(1), 127. <https://doi.org/10.3390/molecules27010127>

- [32] Caro, D., & Haller, C. A. (2015). *UV/VIS Spectrophotometry-Fundamentals and Applications*. Mettler-Toledo International.
- [33] Kamaraj, S.-K., Thirumurugan, A., Dhanabalan, S. S., & Hevia, S. A. (Eds.). (2022). *Microscopic techniques for the non-expert*. Springer International Publishing.
- [34] (N.d.). Sigmaaldrich.com. Retrieved December 3, 2024, from [https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/materials-science-and-engineering/electron-microscopy?srsIid=AfmBOorJaukQI\\_i1fRo4EI5zTg57XQXnjhVoD6BObW70Vx0SKyjxnAA](https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/materials-science-and-engineering/electron-microscopy?srsIid=AfmBOorJaukQI_i1fRo4EI5zTg57XQXnjhVoD6BObW70Vx0SKyjxnAA)
- [35] Crouch, S., West, D. M., Holler, F., & Skoog, D. A. (2008). *Principios de Analisis Instrumental* (6th ed.). Cengage Learning Editores S.A. de C.V.
- [36] Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 3(2), 62-72.
- [37] Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2017). *Ciencia e ingeniería de materiales*. México, DF: CENGAGE learning
- [38] FTIR | FTIR Spectroscopy Academy - US. (n.d.). Retrieved December 4, 2024, from <https://www.thermofisher.com/ie/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/molecular-spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy/resources/ftir-spectroscopy-academy.html>
- [39] Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [40] *Difference IR vs FTIR*. (n.d.). Bruker.com. Retrieved December 4, 2024, from <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy/difference-ir-vs-ftir.html>
- [41] *La reflexión de la luz: Introducción*. (n.d.). Olympus-lifescience.com. Retrieved December 5, 2024, from <https://www.olympus-lifescience.com/es/microscoperesource/primer/lightandcolor/reflectionintro/>
- [42] Murphy, A. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells: An International Journal Devoted to Photovoltaic, Photothermal, and Photochemical Solar Energy Conversion*, 91(14), 1326–1337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>
- [43] Jaidka, S., Sharma, R., Kaur, S., Singh, D.P. (2022). Scanning Electron Microscopy (SEM): Learning to Generate and Interpret the Topographical Aspects of Materials. In: Kamaraj, SK., Thirumurugan, A., Dhanabalan, S.S., Hevia, S.A. (eds) *Microscopic Techniques for the Non-Expert*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-99542-3\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-030-99542-3_7)
- [44] *Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo: Servicio de Microscopía Electrónica: UPV*. (n.d.). Upv.Es. Retrieved December 5, 2024, from <https://www.upv.es/entidades/SME/info/859071normalc.html>

- [45] Ding, a., Tai, w., Li, q., Liu, x., Li, h., & Yao, c. (2023). Using zif-8 to synthesize ZnO/C composite with enhanced photocatalytic property. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 20(10), 2517–2525. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02850-6>
- [46] *Ammonyx cetac*. (n.d.). Spectrabase.com; Wiley. Retrieved December 21, 2024, from <https://spectrabase.com/spectrum/FzZqy9NVhNv>
- [47] *Zinc oxide*. (n.d.). Spectrabase.com; Wiley. Retrieved December 21, 2024, from <https://spectrabase.com/spectrum/LaebCPaKLXR>
- [48] Zhang, J., Langille, M. R., Personick, M. L., Zhang, K., Li, S., & Mirkin, C. A. (2010). Concave cubic gold nanocrystals with high-index facets. *Journal of the American Chemical Society*, 132(40), 14012–14014. <https://doi.org/10.1021/ja106394k>
- [49] Wellia, D. V., Kusumawati, Y., Diguna, L. J., & Amal, M. I. (2017). Introduction of Nanomaterials for Photocatalysis. In *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (pp. 1–17). Springer International Publishing.
- [50] Ambrocio, M. M., & AMBROCIO, M. M. (2017). *Estudio de la Actividad Fotocatalítica de Au/ZnO Nanoestructurado Bajo Irradiación Visible* (Doctoral dissertation, Master's thesis, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla).
- [51] Liu, B., & Zeng, H. C. (2008). Carbon nanotubes supported mesoporous mesocrystals of anatase TiO<sub>2</sub>. *Chemistry of Materials*, 20(8), 2711-2718.
- [52] Jerónimo, G. F., Salazar, C. G., González, V. G., Salas, T. G., & Ramírez, T. L. (2020). Evaluación de la actividad fotocatalítica de compósitos ZnS-rGO. *Ingenierías*, 23(86), 23-34.

