



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ingeniería Química

Colegio de Ingeniería en Materiales

Síntesis de Nanocompositos Au/ZnO: Efecto de la Incorporación de NPs de Au en la Actividad Fotocatalítica

Tesis

Que para obtener el título de:

LICENCIADA EN INGENIERÍA EN MATERIALES

Presenta

María Belén Juárez López

Asesor:

Dr. Alejandro Escobedo Morales

Co-asesor:

Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta

Agosto 2014

ÍNDICE

RESUMEN	VIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
ANTECEDENTES	3
1.1 LOS NANOMATERIALES Y SUS APLICACIONES.....	3
1.2 LOS NANOCOMPOSITOS	5
1.3 PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ZINC	6
1.1.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC	8
1.4 NANOPARTÍCULAS DE ORO	10
1.5 FOTOCATÁLISIS: GENERALIDADES	12
1.6 RODAMINA B	14
CAPÍTULO II	16
MÉTODOLOGÍA.....	16
2.1.1 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO	16
2.1.2 OBTENCIÓN DEL NANOCOMPOSITO Au/ZnO.....	18
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	19
2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.....	19
2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	21
2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA.....	23
2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	25
2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	27
2.2.6 ADSORCIÓN DE N ₂	28
2.2.7 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	33

CAPÍTULO III	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES	36
3.2 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	38
3.3 MORFOLOGÍA.....	41
3.4 PROPIEDADES DE TEXTURA.....	44
3.6 ACTIVIDAD FOTOCATILÍTICA	48
3.7 MECANISMO DE REACCIÓN	53
CONCLUSIONES.....	55
REFERENCIAS.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Esquema comparativo de materiales de distinta escala	4
Figura. 1.2. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de compositos a) fibra de vidrio-resina epoxi, b) carbón-SiC y c) ZnO-biopolímero.....	5
Figura. 1.3. Esquema de la estructura de bandas electrónicas de los materiales sólidos cristalinos.	7
Figura. 1.4. Fases alotrópicas del ZnO: a) blenda de zinc , b) tipo NaCl y c) wurtzita	8
Figura. 1.5. Morfología de ZnO sintetizado mediante a) sol-gel ,b) ruta hidrotermal y c) síntesis química asistida por microondas.	10
Figura. 1.6. Esquema del fenómeno de fotocatalisis heterogénea.....	13
Figura.1.7. Reacciones comunes para la obtención de RhB.....	14
Figura. 1.8. Estructura química del tinte Rodamina B (RhB).....	15
Figura. 2.1. Apariencia de la solución de acetato de zinc y peróxido de hidrógeno al comienzo de la reacción (a) y posterior a 5 h a una temperatura de 100 °C (b).	17
Figura. 2.2. Fotografías del horno tubular empleado para la transformación de ZnO ₂ en ZnO.....	17
Figura. 2.3. Fotografías mostrando el cambio de apariencia observado durante la obtención del nanocomposito Au/ZnO: (a) inicio y (b) final del proceso de impregnación.....	18
Figura. 2.4. Fotografías del material Au/ZnO en proceso de secado (a) y del tratamiento térmico realizado al nanocomposito Au/ZnO (b).....	19
Figura. 2.5. Interacción constructiva (a) e interacción destructiva (b) de un haz de rayos-X por un material cristalino.	20
Figura. 2.6. Apariencia típica de un patrón de difracción de rayos-X de materiales cristalinos	21

Figura. 2.7. Modos normales de vibración del agua	22
Figura. 2.8. Espectro de infrarrojo de cascarilla de arroz activada con H_3PO_4	23
Figura. 2.9. Reflexión especular a) y reflexión difusa b).....	23
Figura. 2.10. Esquema de transiciones electrónicas en la estructura de bandas de un semiconductor de a) banda directa b) y uno de banda indirecta.	25
Figura. 2.11. Esquema de microscopio electrónico de barrido.....	26
Figura. 2.12. Posibles señales generadas de la interacción de un haz de electrones con una muestra.	26
Figura. 2.13. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.....	28
Figura. 2.14. Tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC.	29
Figura. 2.15. Esquema del proceso de adsorción en monocapa (a) y ,multicapa(b).	31
Figura. 2.16. Tipos de ciclos de histéresis de isothermas tipo IV.	31
Figura. 2.17. a) Espectros de absorbancia de RhB de concentraciones conocidas, b) curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de RhB.	35
Figura. 2.18. a) Ensamble experimental de la prueba en oscuro y b) de un experimento de fotocatalisis.....	34
Figura.3.1. Patrones de difracción de las muestras: (a) ZnO prístino, (b) Au/ZnO y (c) Au/ZnO TT. En la parte inferior se muestran las posiciones e intensidades relativas de los picos de difracción reportados para las fases w-ZnO y c-Au para referencia	37
Figura. 3.2. Espectros de reflectancia difusa de las muestras (a) ZnO, (b) Au/ZnO y (c) Au/ZnO TT. Los espectros fueron desplazados verticalmente con fines de claridad.....	39
Figura. 3.3. Estimación de la energía de brecha prohibida (E_g) de la muestra de ZnO prístino aplicando el formalismo Kubelka-Munk	41

Figura.3.4. Micrografías SEM e histograma de distribución de tamaño de partícula de las muestras a) ZnO, b) Au/ZnO y c) Au/ZnO TT.	42
Figura. 3.5. Imagen TEM de las partículas de ZnO mostrando su naturaleza porosa	43
Figura. 3.6. Isotermas de adsorción(●)-desorción(O) de N₂ del soporte de ZnO y los nanocompositos AuZnO con y sin tratamiento térmico	45
Figura. 3.7. Esquema representativo del aumento del área BET del soporte fotocatalítico al impregnar éste con Au-NPs.....	46
Figura. 3.8. Espectros de infrarrojo de a) citrato de sodio, b) ZnO prístino, c) Au/ZnO y d) Au/ZnOTT.	47
Figura 3.9. Detalle de los espectros de infrarrojo de a) citrato de sodio, b) ZnO, c) Au/ZnO y d) Au/ZnOTT.	47
Figura. 3.10. Evolución del espectro de absorción óptica UV-Vis de una disolución de RhB bajo irradiación UV conteniendo el catalizador ZnO.....	49
Figura 3.11 Evolución del espectro de absorción óptica UV-Vis de una disolución de RhB bajo irradiación UV conteniendo el catalizador Au/ZnO.	49
Figura 3.12. Evolución del espectro de absorción óptica UV-Vis de una disolución de RhB bajo irradiación UV conteniendo el catalizador Au/ZnO TT.....	50
Figura. 3.13. Curvas de degradación de RhB empleando el soporte de ZnO prístino y los nanocompositos Au/ZnO con y sin tratamiento térmico como materiales fotocatalizadores. En el recuadro interior presenta el resultado de la prueba de fotólisis.	51
Figura. 3.14. Evolución de la apariencia de la disolución de RhB en función del tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador el composito Au/ZnO TT. ...	21
Figura 3.15. Esquema del proceso de degradación de RhB empleando el nanocomposito Au/ZnO.....	54

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Clasificación de los materiales de acuerdo al tamaño de poro	30
Tabla 2.2 Condiciones experimentales empleadas en las pruebas de fotocatalisis.	35
Tabla 3.1 Parámetros correspondientes a la reflexión (101) y tamaño de cristalito para el soporte de ZnO y los compositos Au/ZnO.....	48
Tabla 3.2 Energía de brecha prohibida (E_g) y longitudes de onda relacionadas al borde de absorción (λ_{Abs}) y la resonancia del plasmón de superficie (λ_{RPS}) para las distintas muestras	41
Tabla 3.3 Parámetros texturales del soporte fotocatalítico y los compositos Au/ZnO.....	45
Tabla 3.4 Frecuencia y asignación de las bandas de infrarrojo observadas en las muestras analizadas.....	48
Tabla 3.5 Eficiencia de degradación (μ) de RhB ($t = 450$ min), tasa de reacción aparente (k) y área específica BET (S_{BET}) para los distintos materiales fotocatalíticos empleados.....	52

RESUMEN

En los últimos años el óxido de zinc (ZnO) nanoestructurado ha sido reconocido como un material potencial para aplicaciones en optoelectrónica, [detección de gases](#), energías renovables, farmacia, cosméticos, catálisis, textiles, entre otras. En este sentido [se han realizado importantes esfuerzos](#) para desarrollar métodos simples que permitan controlar su tamaño, morfología y composición, y en consecuencia sus propiedades físicas y químicas.

En este trabajo de tesis se estudia el efecto en la actividad catalítica de partículas de ZnO de tamaño nanométrico debido a la incorporación de nanopartículas de Au (Au-NPs). Para ello se presenta un estudio comparativo de la actividad fotocatalítica entre el soporte de ZnO prístino y el compuesto Au/ZnO en la degradación del tinte rodamina B (RhB) en medio acuoso. Los resultados demuestran que la impregnación de la superficie del soporte de ZnO [con](#) Au-NPs incrementa la actividad fotocatalítica. [Una breve descripción](#) del [posible](#) origen de este efecto es proporcionada.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los materiales son parte indispensable de la vida cotidiana, estando presentes desde el transporte público, aparatos electrónicos, prótesis, productos domésticos, empaques de alimentos, hasta las viviendas mismas. El desarrollo de las sociedades ha propiciado que esta dependencia se incremente día tras día, dando como resultado una intensa actividad en la búsqueda y obtención de materiales cada vez más sofisticados para satisfacer las necesidades emergentes. La ciencia e ingeniería de los materiales se ha encargado de esta importante tarea. Esta disciplina estudia el diseño, procesamiento y aplicación de los materiales [1].

Con base en la naturaleza microscópica y las distintas propiedades como dureza, maleabilidad, ductilidad, resistencia al impacto, conductividad eléctrica y térmica, biocompatibilidad, reactividad química, fragilidad, elasticidad, por mencionar algunas, los materiales pueden agruparse en metales, polímeros, cerámicos, composites y materiales avanzados, entre estos últimos están los biomateriales y los nanomateriales [2].

Como es de notarse, las propiedades que exhiben los materiales son diversas, y su control y aprovechamiento ha originado el surgimiento de nuevas tecnologías y áreas de estudio especializadas. Un ejemplo claro de lo anteriormente dicho es la nanociencia y la nanotecnología. Estas disciplinas estudian la fabricación y manipulación de las propiedades de materiales de dimensiones nanométricas (10^{-9} m). La relevancia de manipular la materia en esta escala yace en que las propiedades que poseen los nanomateriales son frecuentemente diferentes a sus contrapartes de tamaños macroscópicos, propiciando su aplicación en diversas áreas del conocimiento.

Los nanomateriales son clasificados por su morfología, entre éstos se tienen a los nanorodillos, nanoalambres, nanobarras, materiales nanoporosos [3], nanoestructuras [4], nanocompositos [5], entre otros. En lo que se refiere a los nanocompositos, éstos son materiales que están constituidos por dos o más clases de materiales, donde al menos uno de ellos es de dimensiones nanométricas. En general, en los materiales composites hay un componente en

mayor proporción que actúa como soporte o matriz y otro embebido o soportado [6]. Esta clase de materiales tienen la peculiaridad de tener propiedades superiores (catalíticas, magnéticas, eléctricas, químicas, etc.) en comparación a sus constituyentes individuales [7]. Entre estas, la actividad catalítica es una de las propiedades más estudiadas al emplear este tipo de materiales, pues han sido de gran utilidad en la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran en aguas residuales, ello ha sido posible mediante procesos de fotocatalisis [8]. En éstos, el catalizador, que generalmente es un semiconductor, que en contacto con agua y oxígeno al ser irradiado con luz propicia la formación de radicales libres [9], que a su vez degradan la materia contaminante.

El uso de materiales fotocatalíticos ha mostrado gran eficacia en la eliminación de colorantes como el azul de metileno, naranja de metilo, rodaminas, etc. Al respecto, algunos compositos tales como Au/TiO₂ [10], Pt/TiO₂ [11], Zn_xCd_{1-x}/TiO₂, Ag/ZnO, entre otros, han demostrado superioridad con respecto al semiconductor base por sí solo.

Dado el incremento en problemática de contaminación ambiental de los recursos hídricos, este trabajo representa un esfuerzo en la búsqueda de materiales que contribuyan a su solución. Así, el objetivo de este trabajo refiere a la obtención de un nanocomposito basado en partículas de ZnO que pueda ser empleado en la degradación de compuestos orgánicos presentes en medios acuosos. Adicionalmente se verifica el efecto de la incorporación de nanopartículas de Au (Au-NPs) en la actividad fotocatalítica del soporte de ZnO en la degradación del tinte Rodamina B.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

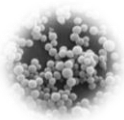
En este capítulo se detallan de forma general las principales características de los nanomateriales y los nanocompositos, además de las propiedades distintivas del óxido de zinc (ZnO) y las nanopartículas de oro (Au-NPs), así como algunas de sus potenciales aplicaciones. Por otra parte se describe el fenómeno de fotocatalisis y se proporciona información de algunas sustancias tóxicas que han impactado de forma negativa en los ecosistemas.

1.1 LOS NANOMATERIALES Y SUS APLICACIONES

El conocimiento de la naturaleza por el ser humano ha ido incrementándose notablemente desde la antigüedad hasta nuestros días, y con ello [éste](#) ha conseguido grandes avances tecnológicos; ejemplo de ello es la gran diversidad de materiales empleados hoy en día, los cuales [generalmente](#) han tenido un impacto benéfico en la sociedad.

Una de las tecnologías que ha causado gran motivación en la última década es la nanotecnología. En ella se estudia, diseña y fabrican materiales diminutos en escalas del orden de los nanómetros, 10^{-9} m, [esto es](#), una milmillonésima parte de metro (ver [figura 1.1](#)). La importancia de estudiar los materiales a esta dimensión yace en las propiedades que éstos pueden presentar, pues con frecuencia [éstas](#) son totalmente diferentes a las que presentan los materiales en bulto [\[12\]](#).

Científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas son partícipes en la investigación y estudio de los nanomateriales. Así, los químicos han efectuado experimentos relacionados al comportamiento de las moléculas al interactuar con otros elementos para generar a su vez nuevos compuestos de orden nanométrico. Por su parte los físicos también se han ocupado de examinar a fondo las propiedades físicas de la materia; pues está bien establecido que éstas suelen cambiar [en la](#) nanoescala; en tanto los científicos e ingenieros en ciencia de materiales han desarrollado esfuerzos importantes para [incorporar materiales](#)



nanométricos en nuevas tecnologías, y así generar nuevos materiales, ya sean polímeros, cerámicos, metales o materiales compuestos.

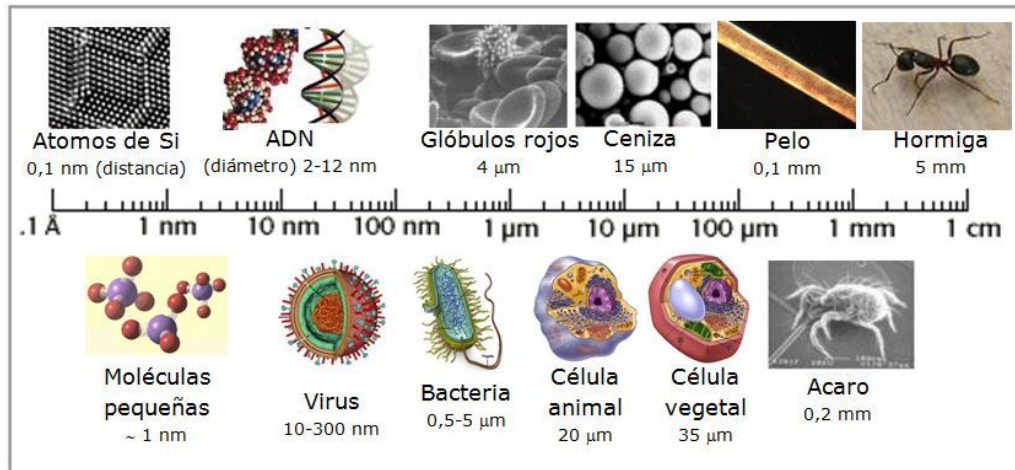


Figura 1.1. Esquema comparativo de materiales de distinta escala [13].

Debido a su alta razón superficie/volumen, entre las principales aplicaciones de los nanomateriales está la catálisis. Un ejemplo claro son las zeolitas que utiliza la industria petrolera como catalizadores en el proceso de convertir el petróleo crudo en los diferentes tipos de hidrocarburos [14]. Otro ejemplo son los nanotubos de carbón; materiales basados en este tipo de nanoestructuras tienen el potencial de sustituir a las fibras de carbón en muchas de sus aplicaciones ya que poseen propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas superiores [15]. Una de las industrias que también se ha visto beneficiada con el advenimiento de los nanomateriales es la automotriz, en la que al mezclar nanopartículas de óxido de aluminio con resinas se ha llegado a obtener una mejora importante en la pintura para autos, aumentando la resistencia a los rayones sin afectar las propiedades ópticas [16]. Otras aplicaciones relevantes de los nanomateriales son en las herramientas de corte empleadas en la industria metalmeccánica, en celdas solares del sector energético [17], en los diodos emisores de luz fabricados por la industria optoelectrónica, como aditivo en cosméticos para el sector farmacéutico, o en diversos productos deportivos, por nombrar sólo algunas de éstas.

1.2 LOS NANOCOMPOSITOS

El término composito es empleado para designar una material que está constituido por dos o más materiales, que combinados íntimamente forman un nuevo material con propiedades superiores a los constituyentes individuales. Al componente que se encuentra en mayor proporción se le denomina soporte o matriz. En el caso en que alguno de los constituyentes se encuentre en dimensiones del orden de los nanómetros a este material **se le designa como** nanocomposito.

Los compositos pueden clasificarse **con** base a su forma estructural, composición química o propiedades físicas o químicas que puedan tener como materiales individuales. Considerando su morfología los compositos se pueden clasificar en laminares, fibrosos o particulados (ver **figura 1.2**). De acuerdo a la naturaleza química su tipología varia, pues originalmente el material de soporte o el inmerso puede ser de carácter orgánico (como los polímeros), inorgánico (óxidos metálicos y no metálicos, cerámicos, semiconductores), metálico, etc, lo que permite obtener compositos metal-metal, metal-inorgánico, inorgánico-metal, orgánico-metal, orgánico-inorgánico, entre otros. En referencia a sus propiedades estos materiales se clasifican en funcionales **y** no-funcionales. En el primer caso se tratan de materiales donde la matriz tiene propiedades ópticas, eléctricas, químicas o magnéticas **que pueden ser empleadas en aplicaciones específicas, e inclusive susceptibles de** ser modificadas mediante procesos de impregnación o inclusión. De manera opuesta, en los compositos no-funcionales la matriz es inerte eléctrica y ópticamente [18].

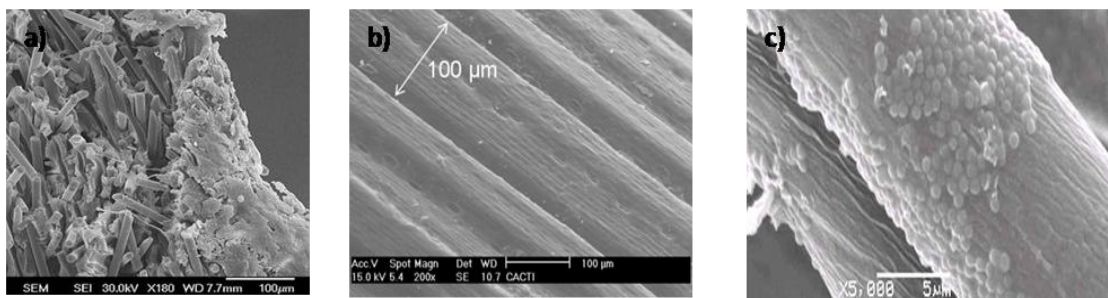
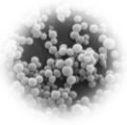


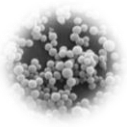
Figura 1.2. Micrografías de microscopía electrónica de barrido **de compositos** a) fibra de vidrio-resina epoxi [19], b) carbón-SiC [20] y c) ZnO-biopolímero [21].



En años recientes los nanocompositos **tienen** un uso extendido desde la industria automotriz hasta el campo de la medicina. Por ello, el estudio de **éstos** ha provocado un **amplio** interés en la comunidad de científicos e investigadores. Al respecto se ha demostrado que dichos materiales presentan frecuentemente propiedades superiores en comparación con sus contrapartes en bulto. Muestra de **ello** es lo reportado por Leey y Griffith [22], quienes estudiaron a fondo la manera de obtener una resina fluoroepoxica y el composito grafito-epoxi con propiedades hidrofóbicas y alta resistencia mecánica, características deseables en materiales integrados a naves espaciales. En otro estudio realizado Qiu [23] se da a conocer la síntesis de un nanocomposito **con alta actividad fotocatalítica constituido por óxidos metálicos (Cu_xO/TiO_2)**. Por otra parte Wu [24] obtuvo por medio de una síntesis solvotermal el composito basado en grafeno/ZnO, **de** este material se espera que posea una mejora en las propiedades ópticas, térmicas o catalíticas con respecto al ZnO. Otros ejemplos de nanocompositos basados en materiales metal-semiconductor son los sistemas Ag/TiO₂, Au/ZnO, Au/CdS, Pt/ZnO y Pd/ZnO [25], estos compositos han mostrado poseer una fuerte actividad catalítica en comparación al semiconductor constituyente aislado; inclusive se ha comprobado su utilidad en la degradación de algunos compuestos orgánicos presentes en aguas residuales.

1.3 PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ZINC

Entre los óxidos binarios más empleados en aplicaciones ópticas, electrónicas, farmacéutica, cosmética y de catálisis está el óxido de zinc (ZnO), lo que lo ha convertido en uno de los compuestos más exhaustivamente estudiados durante las últimas décadas. A éste se le clasifica como un material semiconductor, **esto es**, que no posee una **alta** conductividad eléctrica, pero tampoco tan baja como es el caso de los materiales aislantes o dieléctricos. Desde el punto de vista de la teoría de la mecánica cuántica (teoría de bandas electrónicas) se puede **describir** cuando un material sólido cristalino se comporta como conductor, semiconductor o aislante eléctrico. En la **figura 1.3** se representa un esquema de la estructura de bandas electrónicas de los **tipos de** materiales antes mencionados. En el caso los conductores la banda de valencia y la de conducción forman un continuo, lo que



permite a los electrones desplazarse fácilmente ante la presencia de un campo eléctrico por mínimo que éste sea. En lo que refiere a los semiconductores, su estructura de bandas se caracteriza por tener una separación energética entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, a esta discontinuidad se denomina como brecha prohibida (E_g), en la que no hay estados electrónicos permitidos [26]. Finalmente, para los materiales aislantes la estructura de bandas electrónica es similar a las de los semiconductores, pero con la diferencia de que la energía de brecha prohibida (E_g) es mayor a ~ 4 eV. Esta energía no puede ser superada fácilmente por los electrones, por tal motivo, estos materiales son malos conductores eléctricos.

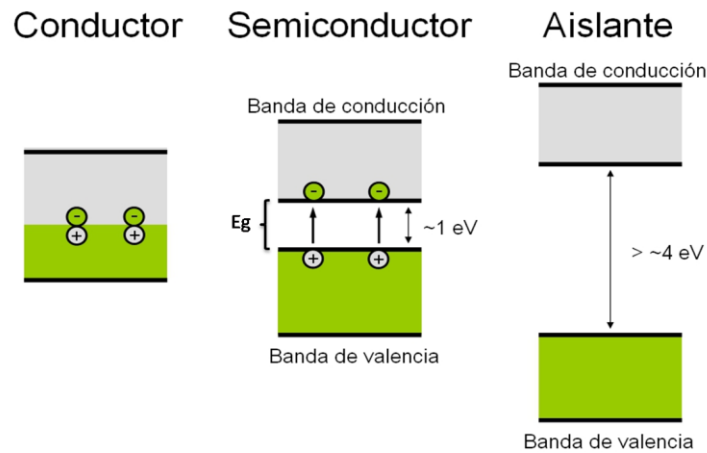
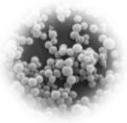


Figura 1.3. Esquema de la estructura de bandas electrónicas de los materiales sólidos cristalinos [27].

El ZnO posee una energía de brecha prohibida de 3.37 eV y una alta energía de enlace de excitón (60 meV) [28] a temperatura ambiente. Este semiconductor compuesto por Zn y O, elementos de los grupos IIB y VIA de la tabla periódica, respectivamente, le confieren un alto carácter iónico. El ZnO cristaliza en tres diferentes fases alotrópicas: blenda de zinc, tipo cloruro de sodio y wurtzita, siendo esta última la más estable en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm; 300K) (ver Figura 1.4). La estructura wurtzita del ZnO (w -ZnO) es hexagonal con un grupo espacial $P6_3mc$. Esta estructura se puede considerar como un arreglo alternado de monocapas de átomos de zinc y oxígeno a lo largo



del eje c , donde los átomos de zinc están coordinados por cuatro átomos de oxígeno formando tetraedros regulares y viceversa [29]. Los parámetros de red del w -ZnO son $a=3.249 \text{ \AA}$ y $c=5.206 \text{ \AA}$ [30]. En su conjunto las propiedades físicas y químicas de este óxido metálico lo convierten en un potencial candidato para aplicaciones como transductores acústicos, sensores de gas [31], varistores [32], dispositivos optoelectrónicos [33,34], etc.

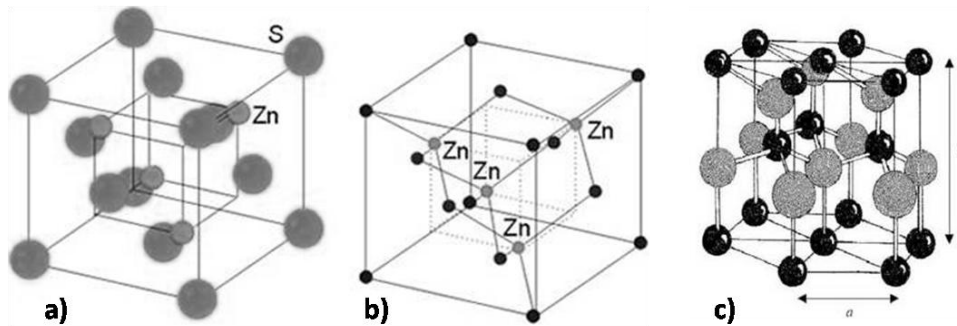


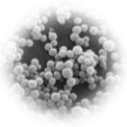
Figura 1.4. Fases alotrópicas del ZnO: a) blenda de zinc, b) tipo NaCl y c) wurtzita.

1.1.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE ZINC

Los métodos de síntesis son procesos químicos por los cuales empleando diversas sustancias es posible la obtención de los compuestos deseados. Sin embargo, uno de los grandes retos es lograr que éstos sean económicos, eficientes y amigables con el medio ambiente. Lo anterior es decisivo para que en un futuro cualquier procedimiento pueda ser aplicado a nivel industrial.

En lo que respecta a investigadores y científicos, éstos emplean diversas técnicas de síntesis para la elaboración de materiales, pues buscan que dichos procesos sean viables; siendo de primordial interés un control preciso sobre las condiciones en las que se lleva a cabo la experimentación, pues de ello depende en gran medida el tamaño y morfología del material obtenido, y con ello las potenciales aplicaciones.

El ZnO ha sido sintetizado mediante una gran variedad de métodos, ya sean físicos o químicos, dentro de los cuales destacan las técnicas de sol-gel [35], solvotermal [36], depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) [37], sonoquímica [38], ruta hidrotérmica [39], erosión catódica [40], ablación láser [41], termólisis [42], métodos asistidos por microondas, por mencionar algunas.



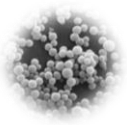
Mediante estas técnicas, y con tan sólo variar algunos parámetros experimentales, es posible adquirir diversas morfologías de este semiconductor.

En el año 2007 Niederbergen [43] reportó el método químico sol-gel para la obtención de nanoestructuras de óxidos metálicos, convirtiéndose enseguida éste en uno de los más socorridos. Posteriormente utilizando dicho método Kwon y Hyeon sintetizaron nanoestructuras de ZnO [44] obteniendo cristales de morfología cónica con un tamaño promedio de 70 nm (base) × 170 nm (altura). Mientras tanto Cho [45] reportó la síntesis química asistida por microondas para la obtención de diferentes tipos de nanoestructuras de ZnO.

Por otro lado, la ruta hidrotermal es un método de síntesis químico ampliamente utilizado, esta técnica permite la producción de algunos óxidos metálicos como el BaTiO₃ [46], ZnO [47], TiO₂[48], CeO₂[49], LiCoO₂ [50], entre otros. Dicha técnica posee la ventaja de trabajar a bajas temperaturas, emplear medios no corrosivos, un bajo costo, control adecuado de la morfología de los nanomateriales obtenidos y ser amigable con el medio ambiente.

La gran diversidad de métodos de síntesis empleados permite obtener diferentes morfologías de los materiales, que van desde cristales sólidos hasta materiales porosos. Estos últimos han causado gran interés, pues las características superficiales que poseen tales como su alta área superficial, tamaño y distribución de poro dan pauta a que dichos materiales sean ampliamente aplicados en catálisis, adsorción, detección y separación de sustancias. Entre algunos materiales que se han podido obtener con naturaleza porosa están algunos compuestos orgánicos e inorgánicos como el carbono, sílices, zeolitas, óxidos metálicos, polímeros, entre otros. Para ello se han explorado diferentes métodos de síntesis que permitan el control de las propiedades de textura. Ejemplo de ello son los reportes de Sahoo [51] respecto a la síntesis de nanopartículas mesoporosas de ZnO utilizando como precursores soluciones de acetato de zinc a diferentes concentraciones y polivinilpirrolidona (PVP).

Otro ejemplo del control que es posible obtener mediante procesos controlados de síntesis es el reporte de Zhang [52] en la que se describe la obtención de nanoestructuras unidimensionales de ZnO sobre un sustrato de



silicio, empleando para tal efecto nitrato de zinc hexahidratado y hexametilentetramina en proporciones específicas (ver [figura 1.5](#)).

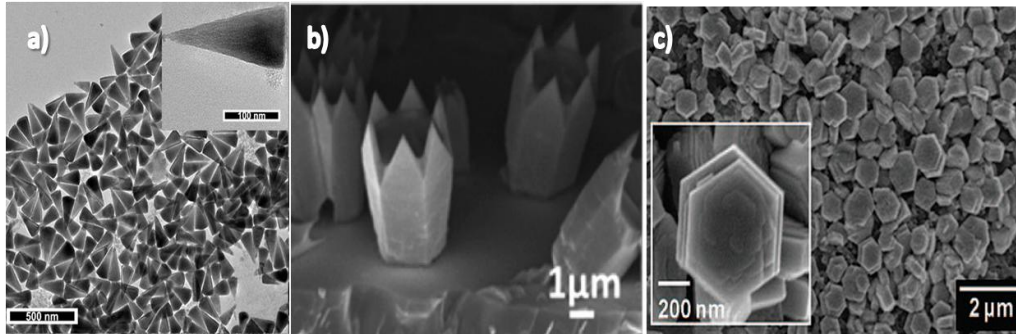


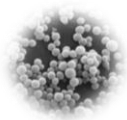
Figura 1.5. Morfología de ZnO sintetizado mediante a) sol-gel, b) ruta hidrotermal y c) síntesis química asistida por microondas.

Como fue descrito anteriormente el campo de síntesis para obtener diferentes formas de cristales de ZnO es amplio, sin embargo es de [mencionar que](#) todos los métodos poseen ventajas y desventajas unos respecto de otros.

1.4 NANOPARTÍCULAS DE ORO

El oro es un elemento químico que a escalas macroscópicas [presenta una](#) alta conductividad térmica y eléctrica, maleabilidad, ductilidad y considerable resistencia a la corrosión. Debido a sus propiedades físicas y químicas es empleado extensivamente en la industria electrónica, alimenticia y química. En escalas macroscópicas el oro es químicamente inerte, sin embargo, las investigaciones sobre este material han descubierto que si es obtenido en tamaños del orden de los nanómetros [exhibe](#) actividad química, además de adquirir nuevas propiedades físicas y químicas [53].

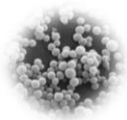
Desde tiempos antiguos la producción de partículas metálicas se ha [realizado](#). Durante la edad media los artesanos combinaban pequeñas cantidades de oro o de plata con el vidrio, esto daba como resultado vitrales de colores intensos. Si bien en esa época la razón de ello era desconocida, hoy en día se sabe que esta propiedad óptica se debe a que dichos metales se encontraban [en forma de nanopartículas menores a los 100 nm inmersos en una matriz de sílice](#).



En cuanto a la síntesis de nanopartículas metálicas en sistemas coloidales, con frecuencia se utilizan una gran diversidad de compuestos químicos, los cuales son encargados de promover y controlar las reacciones de reducción, nucleación y posterior crecimiento de las partículas. Dentro de los precursores se pueden encontrar a metales, sales metálicas y complejos metálicos como lo son el Ni, Co, HAuCl_4 , H_2PtCl_6 , RhCl_3 y PdCl_2 . Por otra parte, entre los agentes que fomentan la de reducción de los iones metálicos más utilizados están: citrato de sodio, peróxido de hidrógeno, clorhidrato de hidroxilamina, ácido cítrico, monóxido de carbono, fósforo, hidrógeno, formaldehído, metanol, carbonato de sodio, e hidróxido de sodio. Es importante mencionar que estos últimos además de actuar como reductores son utilizados como agentes estabilizadores. Otro ejemplo de agentes estabilizadores son el alcohol polivinílico (PVA) y el policrilato de sodio [54].

Entre los primeros estudios reportados para la obtención de nanopartículas de oro coloidales *está* el realizado Michael Faraday a mediados del s. XIX [55]. Hoy en día entre los métodos más empleados *está* la reducción química de iones de Au presentes en disoluciones de HAuCl_4 , siendo posible adquirir una diversidad *de* formas y tamaños de partícula [56]. Es importante mencionar que la distribución de tamaño de los coloides metálicos, así como la morfología de los mismos varían significativamente en función de los reactivos utilizados en la síntesis, además del control de pH, tiempo de reacción, concentraciones molares, temperatura, entre otras variables.

Como se señaló anteriormente, el oro en bulto no presenta reactividad química, más si éste es llevado a una dimensión nanométrica dicha propiedad cambia drásticamente, observándose inclusive actividad catalítica. Lo anterior fue corroborado por primera vez en 1997 por Haruta [57]. Dicha peculiaridad se atribuye a la combinación del efecto de tamaño de nanopartícula, una alta área superficial y a las propiedades del átomo de oro individualmente; esta última característica asociada a efectos relativistas de los electrones de valencia.



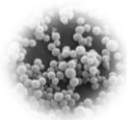
1.5 FOTOCATÁLISIS: GENERALIDADES

La catálisis es un **proceso** químico por el cual se produce una aceleración en las reacciones químicas en presencia de una sustancia o compuesto denominado catalizador. Este concepto fue introducido por Berzelius en 1836, no obstante estudios previos describen tal proceso, como el desarrollado por Parmentier (1781) y Kirchoff (1812) relacionado a la hidrólisis del almidón en presencia de ácidos minerales o el estudio de Doveiner (1822) en el que se produce la combustión del hidrógeno en presencia del platino [58].

Aunque el proceso de catálisis es uno de los fenómenos más estudiados y empleados por la industria, en relación a **éste** se han llegado a descubrir procesos novedosos y eficaces como es la fotocatálisis. **Ésta** es un tipo de catálisis donde las reacciones químicas que ocurren involucran la absorción de energía en forma de luz por parte del catalizador, **y** es una de las tecnologías avanzadas de oxidación que tienen mayor efectividad en la remoción de compuestos orgánicos presentes en aguas residuales [59].

Al igual que en catálisis, se distinguen dos clases generales de fotocatálisis: la homogénea y la heterogénea. En la primera, tanto los reactivos como el catalizador se encuentran en la misma fase física (sólido, líquido o gas), mientras que para la fotocatálisis heterogénea los reactivos y el material catalizador se encuentran en **distinto estado de agregación**. El fenómeno de fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción de fotones por un material semiconductor. La energía del **fotón incidente** debe ser igual o mayor a la energía de brecha prohibida (E_g) del semiconductor en cuestión, provocando que electrones de la banda de valencia sean promovidos a la banda de conducción, generándose **así** pares electrón-hueco. Estos últimos a su vez reaccionan químicamente con agua y oxígeno dando origen a radicales libres altamente reactivos **capaces de degradar sustancias o compuestos orgánicos con los que reaccionan**.

Las reacciones que se llevan a cabo durante el fenómeno de fotocatálisis son complejas, pues **ésta**s dependen del tipo de semiconductor o catalizador empleado, pero en general el procedimiento es el siguiente: 1) se produce la absorción de un fotón por el semiconductor catalítico (1.1); 2) los electrones (huecos) fotogenerados al combinarse con las moléculas de oxígeno (agua)



forman especies químicas como el ion superóxido (radical hidroxilo) (1.2 y 1.3); 3) dichos radicales interactúan con el compuesto orgánico provocando su degradación y la formación de otros productos, por ejemplo, dióxido de carbono y agua (1.4) [60]. Aunque el $\text{OH}\bullet$ es uno de los iones más reactivos dentro del proceso de degradación, las especies $\text{O}_2\bullet^-$ y $\text{HOO}\bullet$ (1.5) son también participantes en el proceso. Un esquema representativo de la fotocatalisis heterogénea se presenta en la figura 1.6.

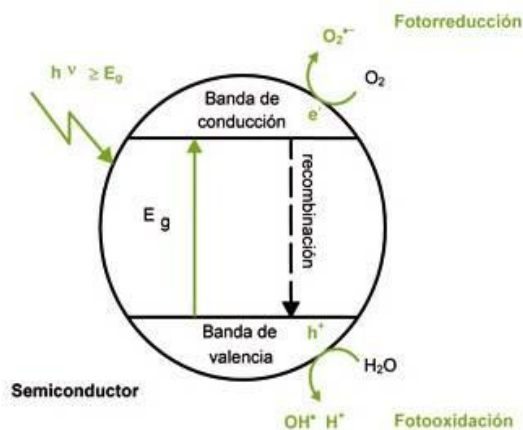
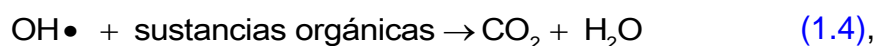
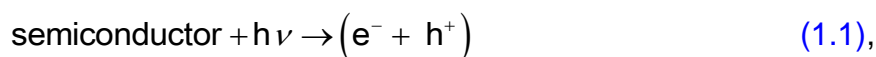


Figura 1.6. Esquema del fenómeno de fotocatalisis heterogénea [61].

En cuanto a los semiconductores más utilizados como fotocatalizadores se encuentran el TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , y CdS por mencionar algunos. Sin embargo, estudios recientes han reportado que materiales compositos como el $\text{Zn/Fe}_3\text{O}_4$, Ag/TiO_2 y Au/CdS [62] presentan una actividad fotocatalítica mayor al incorporar nanopartículas metálicas.

1.6 RODAMINA B

Los colorantes se denominan como sustancias orgánicas e inorgánicas capaces de teñir diversos tipos de materiales. Dentro de estos compuestos encontramos a la Rodamina B (RhB), sustancia que pertenece a un grupo de compuestos orgánicos heterocíclicos fluorescentes. Este compuesto se deriva de la familia del tinte xanteno; específicamente del subgrupo trifenilmetano [63], y tiene la peculiaridad de presentar fluorescencia la cual se atribuye a una fuerte rigidez estructural. Por tal motivo, la RhB es empleada en dispositivos láseres, biotecnología y microscopia de fluorescencia.

En la figura 1.7 se presenta el mecanismo de reacción para la obtención de RhB, que generalmente se produce por dos rutas diferentes: 1) por la condensación del compuesto *m*-dietilaminofenol con anhídrido ftálico y 2) mediante reacción de dietilamina con dicloruro de fluoresceína bajo presión.

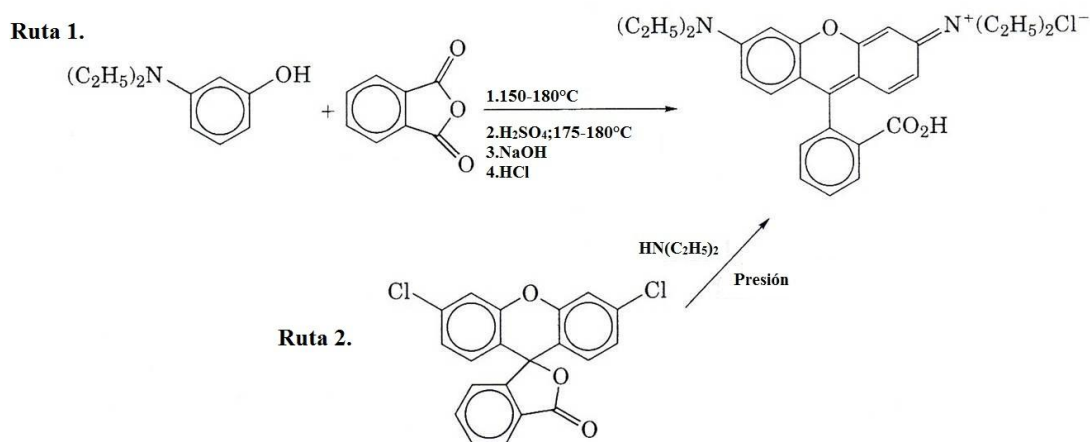


Figura 1.7. Reacciones comunes para la obtención de RhB.

La estructura de la RhB básicamente está constituida por una cadena de anillos heterocíclicos derivados de la estructura del xanteno, mientras que a sus costados hay grupos amino, en la parte inferior se localiza un anillo de benceno enlazado a un grupo carboxilo (ver figura 1.8).

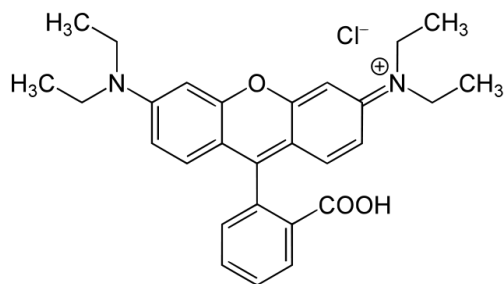


Figura 1.8. Estructura química del tinte Rodamina B (RhB).

El uso de **la RhB** fue cuestionado en el año de 1980, pues al realizar un estudio **en** mantos acuíferos se encontró que la sustancia es altamente tóxica a la vida acuática en concentraciones mayores a 10 ppm, lo que provocó su prohibición en varios países, entre ellos Estados Unidos. La toxicidad de la RhB se atribuye a la formación de di-nitrosamina, **un** compuesto cancerígeno. La eliminación de la RhB de los cuerpos de agua se ha continuado investigado, al respecto, materiales como el ZnO [64], FeO [65] y $Zn_xCd_{1-x}S/TiO_2$ [66] han sido aplicados en la remoción de esta sustancia obteniéndose resultados prometedores bajo ciertas condiciones de reacción.

CAPÍTULO II

MÉTODOLOGÍA

En este capítulo se presenta el método de síntesis empleado para la obtención [del soporte de ZnO y de los nanocompositos Au/ZnO](#). Por otra parte se presentan los conceptos fundamentales de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las características físicas de los materiales obtenidos, así como del método empleado para la evaluación de su actividad fotocatalítica.

2.1 MÉTODO DE SÍNTESIS

El [método de síntesis de los nanocompositos de Au/ZnO fue realizado](#) en dos etapas: 1) [la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc \(ZnO\)](#), las cuales tendrán la función de soporte fotocatalítico y 2) [la impregnación de nanopartículas de oro \(Au-NPs\)](#) sobre el soporte de ZnO para dar origen al nanocomposito [objeto de estudio de este trabajo](#).

2.1.1 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO

Las nanopartículas de ZnO empleadas en este estudio fueron obtenidas mediante la descomposición térmica de [peróxido de zinc \(ZnO₂\)](#) obtenido por la ruta química hidrotermal. Para la producción de [ZnO₂](#) se preparó una solución acuosa de acetato de zinc dihidratado (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O; J.T. Baker) disolviendo 1.086 g de [éste](#) en 150 ml de agua desionizada, para así obtener una concentración 33.0 mM. Posteriormente se agregaron a la anterior solución 15 ml peróxido de hidrógeno (H₂O₂ sol. 30 %; J.T. Baker). Enseguida la anterior mezcla se calentó hasta una temperatura de 100 °C bajo agitación [magnética](#) continua. Manteniéndose a esta temperatura por un periodo de 5 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente. Es de mencionarse que durante el tiempo de reacción se observa un cambio de apariencia de la solución, pasando de transparente a blanca (ver [figura 2.1](#)).

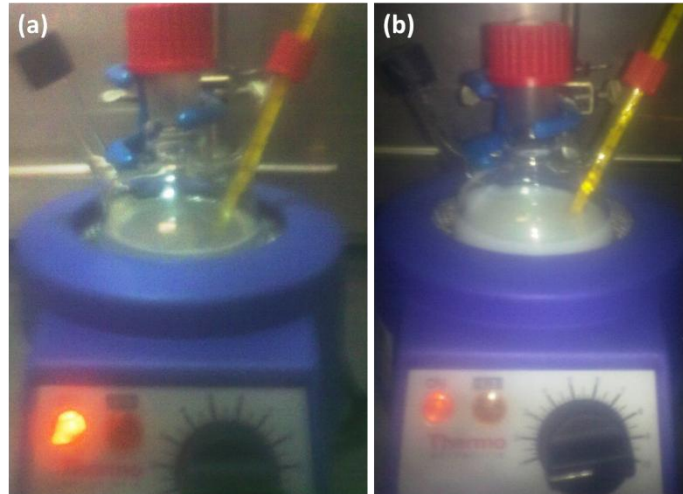
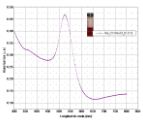
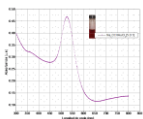


Figura 2.1. Apariencia de la solución de acetato de zinc y peróxido de hidrógeno al comienzo de la reacción (a) y posterior a 5 h a una temperatura de 100 °C (b).

Después el material sólido precipitado fue lavado con agua desionizada en repetidas ocasiones y centrifugado en un equipo Sigma 2-16 a 12,000 rpm por un tiempo de 15 min, para luego ser secado a una temperatura de 70 °C por 2 h. Para la transformación de ZnO_2 a ZnO se prosiguió a realizar un tratamiento térmico al polvo de ZnO_2 a una temperatura de 300 °C [67] (3°C/ min) por un tiempo de 2 h en atmosfera de aire, empleando para ello un horno tubular Thermocientific Linder Blue M (ver figura 2.2). Una vez concluido el tratamiento, la muestra se dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente. A esta muestra en lo sucesivo se le denomina ZnO prístino o simplemente ZnO .



Figura 2.2. Fotografías del horno tubular empleado para la transformación de ZnO_2 en ZnO .



2.1.2 OBTENCIÓN DEL NANOCOMPOSITO Au/ZnO

El procedimiento para la producción del nanocomposito Au/ZnO se describe a continuación. Inicialmente se prepararon dos soluciones acuosas: 150 ml de una solución madre de cloruro áurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) con una concentración de 0.25 mM y otra disolución de citrato de sodio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich) disolviendo 7 mg en 20 ml de agua desionizada. Después en un matraz de ebullición conectado a un sistema de reflujo se mezclaron 150 mg del polvo de ZnO obtenido, 100 ml de agua desionizada y 5 ml de la disolución de citrato de sodio, dicha mezcla se dejó en agitación continua por 6 h. En seguida se añadieron 25 ml de la disolución de HAuCl_4 para posteriormente incrementar la temperatura gradualmente hasta llegar al punto de ebullición de la solución (98-100°C), dejándose en esta condición durante un periodo de 30 min. En este punto se observa un cambio paulatino en la apariencia de la solución; en un principio la tonalidad es blanquecina y después de cierto tiempo la mezcla se torna de un color rosado sugiriendo la formación de nanopartículas de Au (ver figura 2.3).

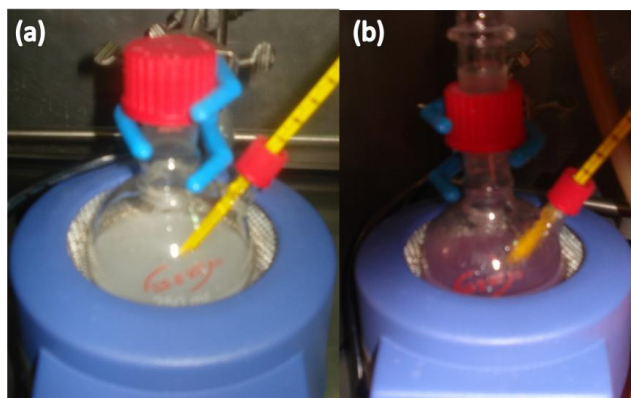
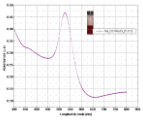


Figura 2.3. Fotografías mostrando el cambio de apariencia observado durante la obtención del nanocomposito Au/ZnO: (a) inicio y (b) final del proceso de impregnación.

Por último, el material fue extraído por decantación, lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada, y secado en una parrilla de calentamiento a una temperatura de 70°C por 2 h. Empleando el mismo procedimiento se obtuvo una muestra adicional de Au/ZnO la cual fue tratada térmicamente a 400 °C [68] (3°C /min) por un lapso de 2 h con la finalidad de eliminar posibles remanentes del



agente reductor (citrato de sodio) (ver [figura 2.4](#)). En lo sucesivo al composito sin tratamiento térmico se le [denominará](#) Au/ZnO y al [composito tratado](#) térmicamente como Au/ZnO TT.

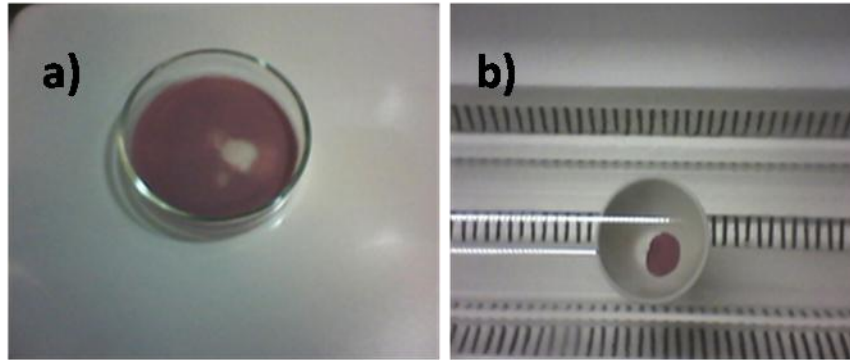


Figura 2.4. Fotografías del [material Au/ZnO](#) en proceso de secado (a) y [del](#) tratamiento térmico [realizado al](#) nanocomposito Au/ZnO (b).

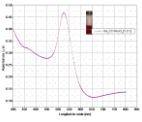
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En relación al estudio de los materiales es imprescindible el empleo de técnicas de caracterización mediante las cuales se puede obtener información valiosa acerca de los mismos. A partir del estudio de sus propiedades ópticas, químicas, físicas, estructurales, etcétera, es posible realizar una valoración de sus posibles aplicaciones. En las siguientes subsecciones se presenta brevemente información relevante de las técnicas de caracterización de materiales empleadas en este estudio.

2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La técnica de difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de caracterización más empleadas para el estudio de materiales como minerales, arcillas, materiales refractarios, aleaciones, productos corrosivos, etc. Con dicho estudio se puede obtener información relevante sobre la microestructura del material, por ejemplo su grado de cristalinidad, ordenamiento atómico, estrés residual, tamaño de grano, entre [otros \[69\]](#).

El experimento de difracción de rayos-X se basa en la dispersión elástica de radiación de rayos-X cuando [ésta](#) se hace incidir sobre una muestra. Dicha



radiación interactúa con los átomos del espécimen dispersando rayos-X en todas direcciones. En función del ordenamiento atómico de la muestra es posible observar haces intensos de rayos-X dispersados en ángulos específicos, este fenómeno ocurre cuando las ondas dispersadas se encuentran en fase y se refuerzan mutuamente. Por otro lado, también es posible que las ondas sean dispersadas en diferentes direcciones en las que éstas se encuentren fuera de fase y su interferencia será destructiva (ver figura 2.5). La condición de interferencia constructiva está establecida por la que se conoce como la Ley de Bragg (2.1) [70].

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (2.1),$$

donde de n es un número entero, λ es la longitud de onda de rayos-X incidentes, d es la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia.

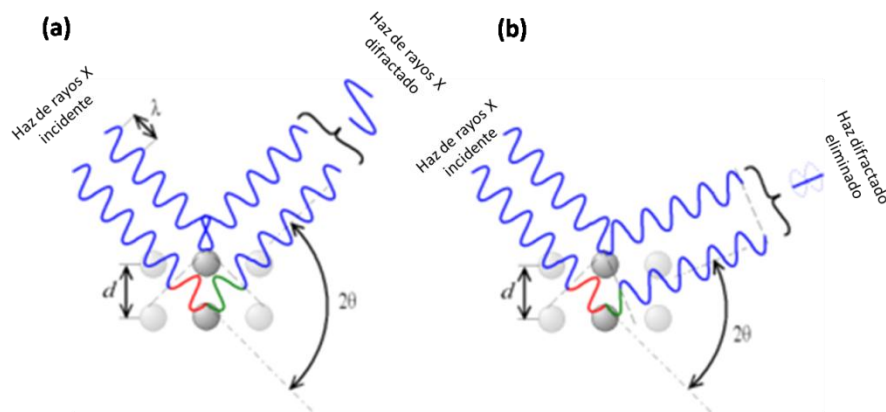


Figura 2.5. Interacción constructiva (a) e interacción destructiva (b) de un haz de rayos-X por un material cristalino.

En un patrón de rayos-X se observan picos de difracción de cierta intensidad en ángulos específicos, los cuales corresponden a una familia de planos cristalinos. Un ejemplo de un difractograma o patrón de difracción de rayos-X típico se muestra en la Figura 2.6. Esta clase de patrones son característicos de cada sustancia, es decir, mediante éstos se puede determinar de qué material se trata, e inclusive su ordenamiento atómico o si carece del mismo.

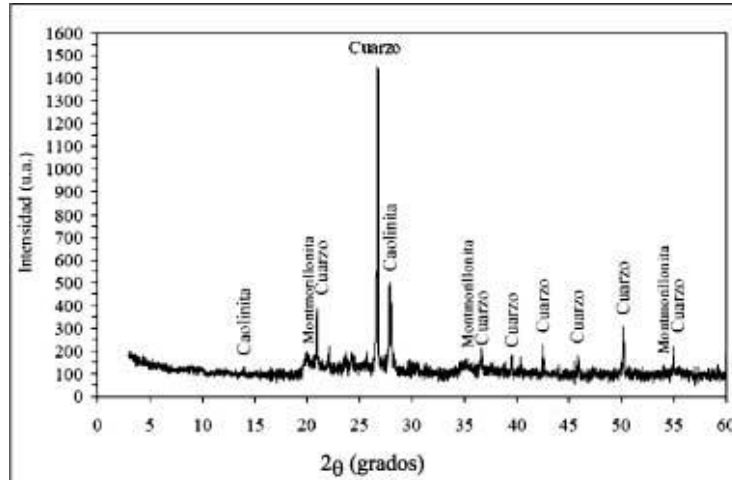
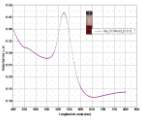


Figura 2.6. Apariencia típica de un patrón de difracción de rayos-X de materiales cristalinos [71].

2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más poderosas en la caracterización de sustancias, pues puede conducir a la identificación de estructuras químicas de compuestos orgánicos, inorgánicos y de algunas especies bioquímicas. Con dicho análisis se puede brindar información acerca de la existencia de grupos funcionales, así como modos normales de vibración característicos de las diferentes moléculas o sustancias [72].

Los modos normales de vibración más comunes son el estiramiento (*stretching*) o flexión (*bending*), los cuales se presentan frecuentemente en estructuras químicas simples; sin embargo, existen moléculas más complejas, y por lo tanto, sus modos vibracionales son distintos. Entre ellos se encuentran estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas, como el tijereteo (*scissoring*) y balanceo (*rocking*), aleteo (*wagging*) y torsión (*twisting*). Algunos de estos modos de vibración son mostrados en la figura 2.7.

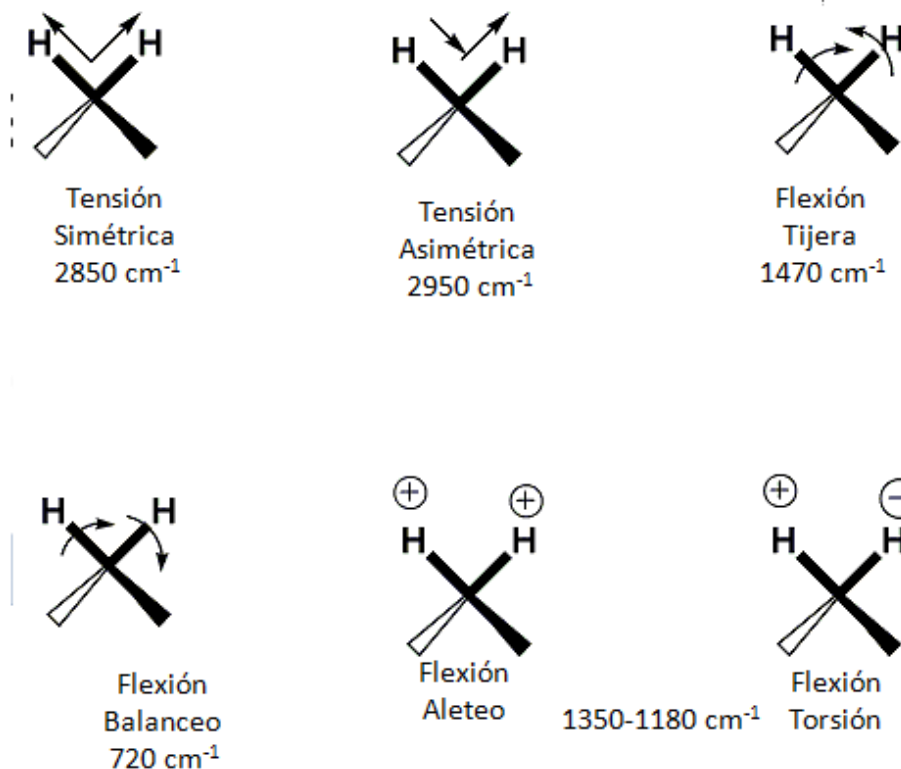
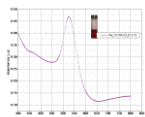


Figura 2.7. Modos normales de vibración del agua.

La técnica FT-IR fundamentalmente se basa en la interacción de radiación electromagnética de infrarrojo con el analito, absorbiendo radiación de frecuencias específicas y siendo transparente a otras [73]. Lo anterior es analizado por un detector en conjunto con componentes ópticas, para luego ser procesado y presentado como un espectro IR como el mostrado en la figura 2.8. Esta espectroscopia es capaz de realizar el análisis de las sustancias no importando el estado de agregación en el que se encuentren la materia, sea sólida, líquida o gaseosa. Una vez obtenido el espectro IR, éste es examinado asociando a cada banda un modo de vibración específico de cierto compuesto o grupo funcional, lo que permite su identificación.

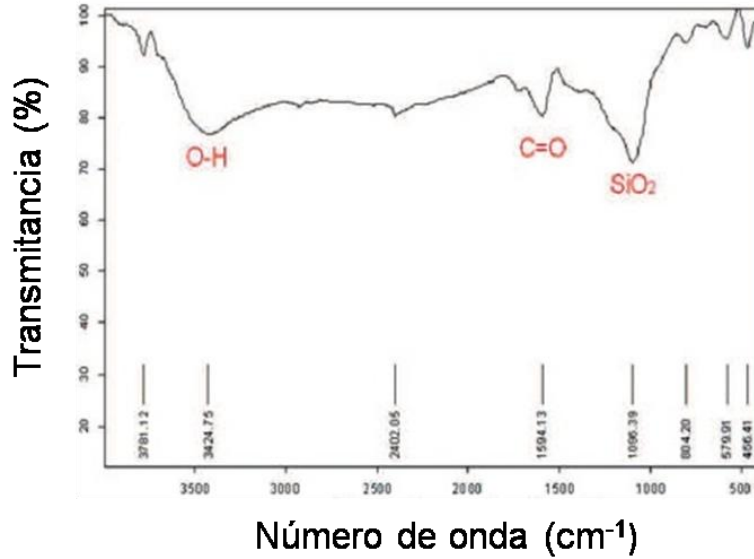
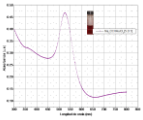


Figura 2.8. Espectro de infrarrojo de cascarilla de arroz activada con H_3PO_4 [74].

2.2.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) pertenece a una de las técnicas de caracterización más versátiles para el análisis de las propiedades ópticas de los materiales en forma de polvo o no translúcidas.

La técnica de DRS estudia la radiación reflejada por la muestra. En general existen dos tipos de reflexión: especular y difusa [75]. Como se observa en la figura 2.9a, la reflexión especular se caracteriza porque la radiación incidente es reflejada por el espécimen al mismo ángulo respecto a la normal del plano de incidencia; caso contrario lo que sucede en la reflexión difusa, ya que la radiación incidente es reflejada en todas las direcciones (ver figura 2.9b).

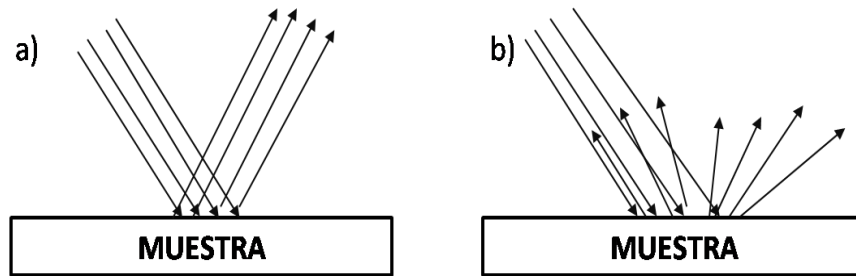
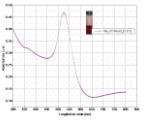


Figura 2.9. Reflexión especular a) y reflexión difusa b).



La teoría de Kubelka-Munk explica el fenómeno de reflectancia difusa. Este modelo describe la radiación incidente sobre una muestra indicando que ésta sufre simultáneamente de procesos de absorción y dispersión, expresadas por las constantes Kubelka-Munk K y S , respectivamente. La razón de los coeficientes de absorción y dispersión dan origen a la función de remisión o función Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$ (2.2). Esta ecuación es aplicable para muestras en polvo, superficies rugosas y películas delgadas [76].

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (2.2),$$

donde R_∞ está definido por:

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \quad (2.3).$$

Si la radiación sobre el material incide en un ángulo de 60° o ésta es dispersada en todas las direcciones posibles (reflexión difusa), el coeficiente de absorción K es dos veces el coeficiente de absorción lineal, esto es, $K=2\alpha$.

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

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^n \quad (2.4),$$

donde α es el coeficiente de absorción lineal, h la constante de Planck, ν la frecuencia de la radiación electromagnética incidente, E_g la energía de brecha prohibida, C_1 una constante de proporcionalidad y n toma el valor de $\frac{1}{2}$ para semiconductores de banda directa y 2 para semiconductores de banda indirecta (ver figura 2.10) [77].

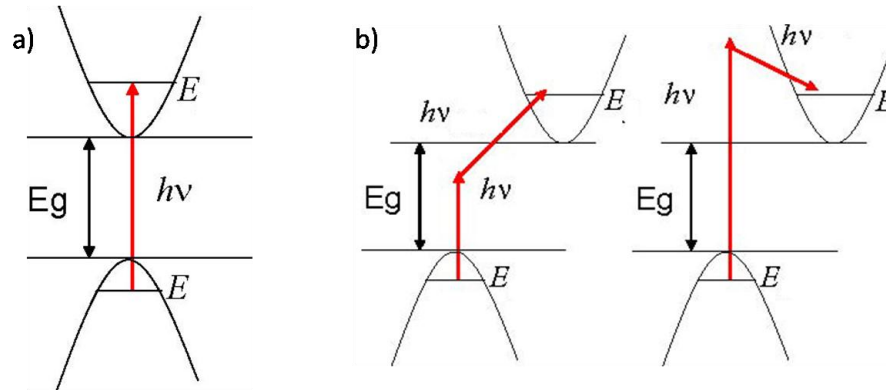
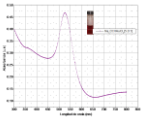


Figura 2.10. Esquema transiciones electrónicas en la estructura de bandas de un semiconductor de a) banda directa y b) de banda indirecta.

Ahora, si se considera que el coeficiente de dispersión Kubelka-Munk S es constante en la región del espectro analizado, y combinando las ecuaciones 2.2 y 2.4 se llega a la siguiente expresión:

$$\left[F(R_\infty) h\nu \right]^{1/n} = C_2 (h\nu - E_g) \quad (2.5).$$

Por lo tanto valiéndose de una gráfica $\left[F(R_\infty) h\nu \right]^{1/n}$ vs $h\nu$ es posible determinar el valor de la brecha prohibida del semiconductor [78].

2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización no destructiva que permite obtener información acerca de las características topográficas y la morfología del espécimen a escalas del orden de micrómetros (10^{-6} m) o inclusive nanómetros (10^{-9} m) [79].

En general con dicho análisis es posible realizar un examen microestructural de los materiales sólidos. La Figura 2.11 muestra el esquema de un microscopio electrónico de barrido. En éste la muestra se irradia con un haz de electrones enfocado de alta energía, el cual realiza un barrido sobre la superficie de la misma y como resultado se producen diversas señales, entre las cuales están las utilizadas para generar micrografías SEM.

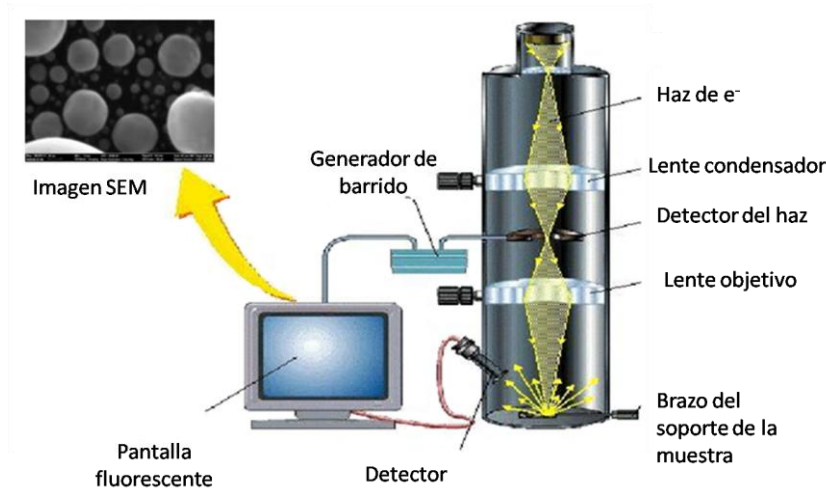
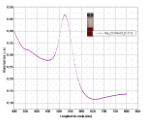


Figura 2.11. Esquema de microscopio electrónico de barrido.

Entre las señales que resultan de la interacción del haz de electrones con la muestra (electrones primarios) están: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos-X característicos, electrones Auger, entre otras (ver [figura 2.12](#)). Cada señal proporciona información específica del material analizado, por ejemplo, si se realiza el análisis por electrones secundarios se obtiene únicamente información morfológica, mientras que si la imagen SEM es adquirida empleando electrones retrodispersados, además se obtiene información cualitativa de la distribución espacial de la composición elemental de material.

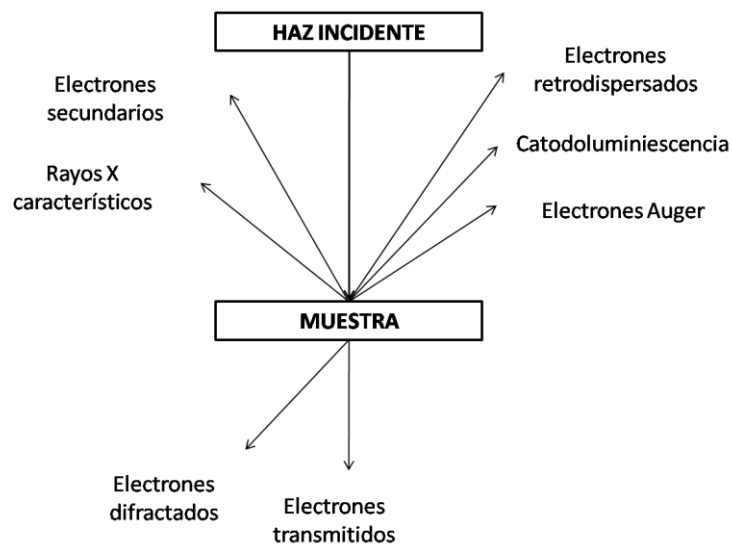
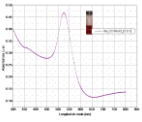


Figura 2.12. Posibles señales generadas de la interacción de un haz de electrones con una muestra.



2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización no destructiva, la cual es ampliamente utilizada en el análisis de los materiales sólidos, sean metales, cerámicos, semiconductores, polímeros o materiales compuestos. Mediante esta técnica se examina la morfología y estructura cristalina de los materiales, y es posible obtener imágenes en escala de los nanómetros (10^{-9} m) o inclusive amstrongs (10^{-10} m).

En el año de 1925 el físico francés Louis de Broglie realizó una investigación donde llegó a la deducción de que el electrón posee características propias de las ondas, posteriormente en 1927 Davison y Germer en Estados Unidos y Thomson y Reid en Inglaterra de manera independiente realizaron experimentos de difracción de electrones demostrando el carácter ondulatorio de los electrones [80]. Pero fue hasta la década de 1930 cuando Ernst Ruska y Max Knoll basándose en la teoría de de Broglie idearon el primer microscopio electrónico capaz de construir imágenes a escalas diminutas.

El principio del funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión (ver figura 2.13) se basa en la emisión de electrones por acción de un campo eléctrico, los cuales son agrupados y dirigidos por lentes electromagnéticas condensadoras hacia la muestra, la cual debe tener un espesor menor a los 200 nm. Los electrones que atraviesan la muestra son focalizados por el lente objetivo, posteriormente, éstos son captados por un detector que finalmente construye una imagen del material [81].

En el campo de la microscopía electrónica de transmisión existe otra técnica conocida como microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), la cual dada su instrumentación posee capacidades de resolución superiores que la técnica TEM, con la que es posible conseguir imágenes de la estructura cristalina del material, lográndose inclusive determinar la distancia interplanar, red de Bravais, direcciones de crecimiento, defectos estructurales entre otras propiedades de la microestructura del material [82].

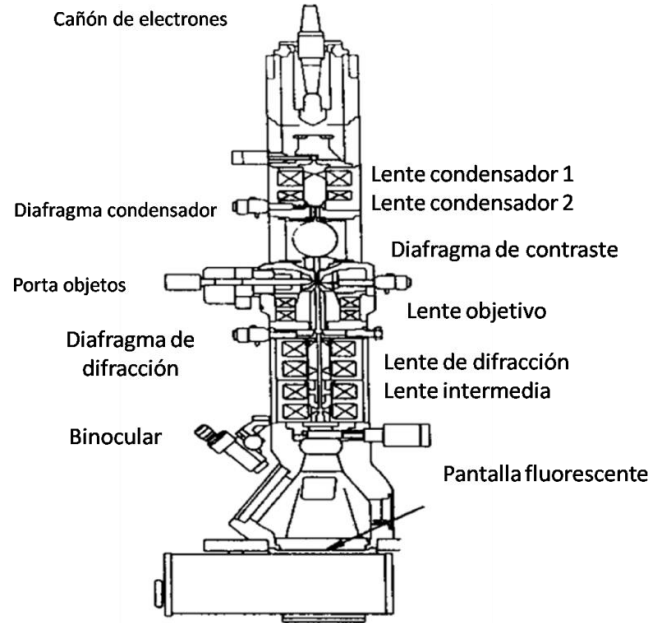
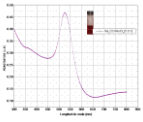


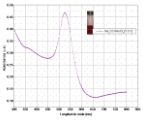
Figura 2.13. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

2.2.6 ADSORCIÓN DE N_2

La adsorción de nitrógeno es una herramienta útil en la caracterización de materiales porosos. En específico, con esa técnica es posible obtener el área superficial del material, así como la distribución de tamaño de poro.

La adsorción ocurre cuando átomos, iones o moléculas son retenidos en la superficie de un material sólido al que se le conoce como adsorbente, mientras que a la sustancia retenida, generalmente en fase fluida, se le conoce como adsorbato [83]. La adsorción se origina porque hay un desequilibrio en las fuerzas existentes entre los adsorbatos y la superficie del adsorbente [84]. Por ejemplo, cuando un sólido se encuentra rodeado por un gas se producen entre ambas partes un sinnúmero de colisiones en donde las moléculas que se aproximan a la superficie del sólido pueden ser rebotadas o adheridas en ésta. Así, a medida que se llega a un equilibrio termodinámico, una acumulación de partículas del adsorbato tendrá lugar en la superficie del adsorbente formando una capa sobre ésta.

El fenómeno de adsorción se ha diferenciado en dos clases: la quimisorción y la fisisorción. Mientras que en la primera las moléculas del adsorbato están unidas en superficie del adsorbente mediante enlaces químicos fuertes, en la



segunda los adsorbatos se mantienen unidos a la superficie por medio de fuerzas de Van der Waals.

El estudio de los procesos de quimisorción/fisiorción se ha realizado mediante isothermas de adsorción de gases sonda. En éstas, en condiciones cercanas al equilibrio, cierto gas es adsorbido por una cantidad específica de adsorbente a una temperatura constante variando progresivamente la presión. En el año de 1940 Brunauer dio a conocer cinco tipos de isothermas de adsorción características de los materiales adsorbentes, y en 1945 la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) incorporó a esta clasificación una tipología más (ver figura 2.14) [85].

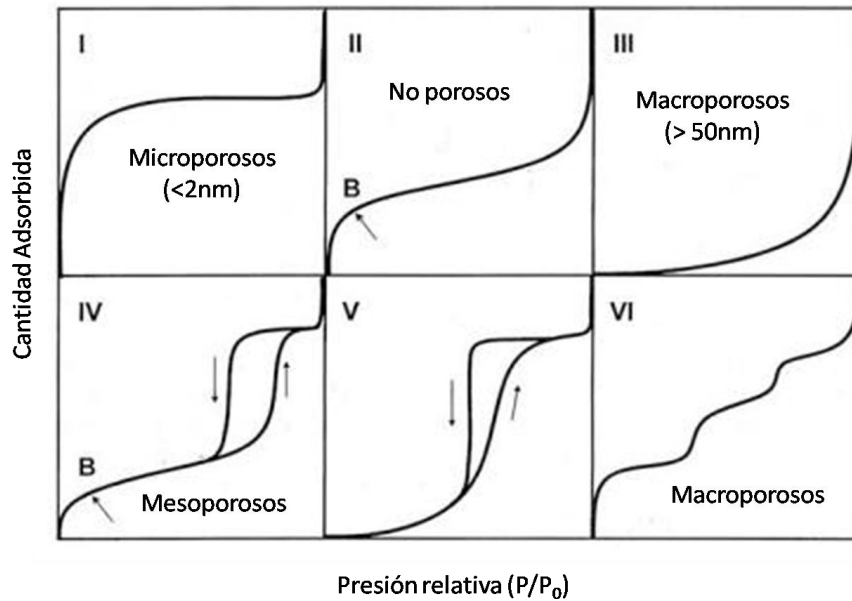


Figura 2.14. Tipos de isothermas de adsorción de acuerdo a la IUPAC.

La clasificación de los materiales porosos es importante en el estudio de adsorción de nitrógeno puesto que se puede deducir el tipo de porosidad de acuerdo a la isoterma que presenta la muestra analizada. En la tabla 2.1 se presenta la clasificación de materiales porosos en relación con el tamaño de poro.

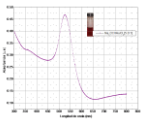
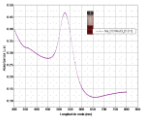


Tabla 2.1. Clasificación de los materiales de acuerdo al tamaño poro.

Tipo de Porosidad en los Materiales	Tamaño de poro
Microporos	Menor a 20 Å
Mesoporos	Entre 20 y 500 Å
Macroporos	Mayor a 500 Å

Estudiando las características distintivas de las isotermas de adsorción se pueden conocer algunas características de los materiales adsorbentes. A continuación se describe cada una de ellas:

- **Tipo I.** Este tipo de isoterma es característica de sólidos microporosos. Ésta se reconoce porque hay un subida inicial a una presión baja debido a que existe un llenado microporos y una larga plataforma pseudo-horizontal en la zona central de la isoterma, lo que indica la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.
- **Tipo II.** Curva peculiar de los sólidos no porosos, se caracteriza principalmente porque la adsorción se lleva a cabo en monocapa y multicapa (ver [Figura 2.15](#)).
- **Tipo III.** Además de ser poco frecuente, esta clase de isotermas de obtiene cuando existe una baja atracción entre el adsorbato y el adsorbente. La presentan por lo general materiales macroporosos o no porosos.
- **Tipo IV.** Esta clase de isoterma la presentan por lo general sólidos mesoporosos, donde en la zona central de la isoterma se produce adsorción en multicapas. Este tipo de isoterma tiene la peculiaridad de presentar ciclos de histéresis, los cuales se derivan por la condensación en capilares de forma irregular. En cuanto a los ciclos de histéresis se catalogan en cuatro principales. Como se observa en la [figura 2.16](#) el primer tipo de ciclo de histéresis, **H1**, la curva de adsorción y desorción son verticales y paralelas; generalmente la presentan sólidos mesoporosos con una distribución de tamaño de poro estrecha y conformados por aglomerados. En lo que se refiere al tipo **H2**, éste se caracteriza [por](#) tener la



curva de desorción de forma más pronunciada en comparación a la curva de adsorción. Este tipo de curva de histéresis la presentan materiales con una distribución de tamaño de poros baja y morfología de las cavidades no definida. En cuanto a la tipo **H3**, ésta no exhibe ningún límite de adsorción a presiones relativamente altas, tal comportamiento ha sido observado en agregados de partículas. El último tipo, **H4**, es singular de los sólidos que tienen poros muy estrechos en forma de rendija.

- **Tipo V.** Isotherma similar a la isoterma tipo II donde las interacciones entre las partículas sólidas y el gas son débiles. La diferencia entre ellas radica en la porosidad del adsorbato. En general la presentan sólidos microporosos y mesoporosos.
- **Tipo VI.** Isotherma conocida también como isoterma escalonada y es peculiar de materiales no porosos, la adsorción se da en multicapas y cada escalón representa una capa adsorbida [86].

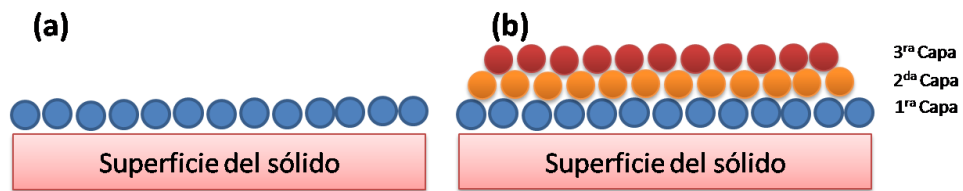


Figura 2.15. Esquema del proceso de adsorción en monocapa (a) y multicapa (b).

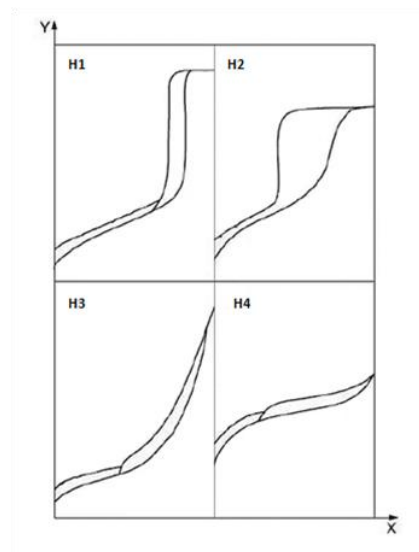
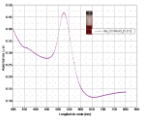


Figura 2.16. Tipos de ciclos de histéresis de isotermas tipo IV.



2.2.6.1 MODELO BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET): DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

El modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET) en particular es aplicable para el estudio de isothermas tipo II ó IV, [esto es](#), materiales que son mesoporosos y los no porosos. Esta teoría tiene su origen en el modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir, en donde la superficie del [sólido](#) se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes, sin embargo, el modelo de Langmuir no es aplicable para procesos de adsorción en multicapas [\[87\]](#). Posteriormente, con las aportaciones de Stephen Branauer, Paul Hugh Emmet y Edward Teller esta teoría se extendió exitosamente [al](#) estudio de la adsorción en multicapas, es decir, consideran que el llenado en la monocapa actúa como sitio de adsorción para las moléculas de una segunda capa, [una](#) tercera y así sucesivamente hasta alcanzarse el equilibrio termodinámico.

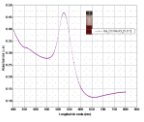
La ecuación BET [está](#) expresada de la siguiente manera:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (2.6),$$

donde P y P_0 son la presión de saturación y de equilibrio del adsorbato a la temperatura de adsorción, V es la cantidad de gas adsorbido, V_m es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa y c es una la constate BET, la cual está relacionada con la energía molar de adsorción [según la siguiente expresión](#):

$$c = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (2.7),$$

en la que E_1 es el calor de adsorción para la primera capa, E_L [es](#) el calor de licuefacción para las capas subsecuentes, R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura de adsorción. Así, graficando $1/[P_0/P - 1]$ vs P/P_0 es posible estimar el área de superficie específica del material poroso.



2.2.7 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La evaluación fotocatalítica de los materiales obtenidos se realizó como a continuación se describe:

1) Calibración. Para determinar la concentración de las disoluciones de rodamina B (RhB) se procedió con la obtención de una curva de calibración. Para ello se prepararon distintas disoluciones de RhB de concentración 10.0, 5.0, 2.5, 1.0 y 0.5 ppm. Luego mediante un ajuste lineal se obtuvo una ecuación que relacionara el máximo de la absorbancia del analito –observada en 553 nm– con la concentración de RhB (Figura 2.17). La ecuación obtenida de este procedimiento fue:

$$Abs_{\max} = 0.124 [C_{\text{RhB}}] \quad (2.8),$$

donde Abs_{\max} y $[C_{\text{RhB}}]$ son la absorbancia registrada a una longitud de onda de 553 nm y la concentración de RhB expresada en ppm, respectivamente.

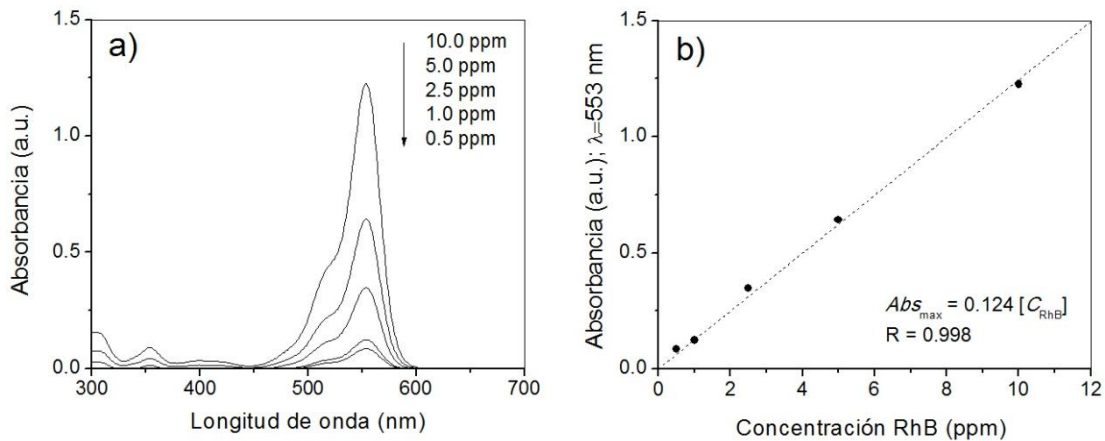
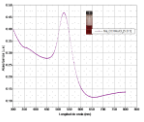


Figura 2.17. a) Espectros de absorbancia de RhB de concentraciones conocidas. b) Curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de RhB.

2) Prueba en oscuro. Esta prueba se realizó para conocer el grado de adsorción del colorante en la superficie del catalizador (figura 3.18a). Para ello en un vaso de precipitado se vertieron 125 ml de una disolución de RhB con una concentración de 5.0 ppm bajo agitación constante. Posteriormente, un flujo de aire fue introducido en la solución de manera constante. Luego se agregaron a la



solución 62.5 mg del catalizador. Bajo estas condiciones y a intervalos de 30 min se tomaron alícuotas para ser analizadas por espectroscopia UV-Visible.

3) Prueba de fotólisis. Mediante esta prueba se determinó la degradación de RhB debido al efecto de la radiación UV. Al igual que en el caso anterior en un vaso de precipitado se vertieron 125 ml de una disolución de RhB con una concentración de 5.0 ppm bajo agitación constante y con flujo de aire. Luego empleando una lámpara UV de Hg con potencia nominal de 15 W y un máximo en su espectro de emisión en $\lambda = 254 \text{ nm}$ se irradió la **disolución por 4 h**. Bajo estas condiciones y a intervalos de 30 min se tomaron alícuotas para ser analizadas por espectroscopia UV-Visible.

4) Prueba de fotocátalisis. Con la finalidad de evaluar la actividad fotocatalítica de las muestras se procedió con el siguiente método. En un vaso de precipitado se vertieron 125 ml de una disolución de RhB con una concentración de 5.0 ppm bajo agitación constante e inyectando un flujo de aire. Posteriormente se dispersaron en esta disolución 62.5 mg del catalizador. Una vez en contacto el material catalizador con esta disolución de RhB se dejó transcurrir 90 min con la finalidad de alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. **Luego se iluminó con una lámpara de Hg (figura 3.18b)**. Bajo estas condiciones durante un periodo de 6 h y a intervalos de 30 min se tomaron alícuotas de para ser analizadas por espectroscopia UV-Vis. En la **tabla 2.1** se resumen las condiciones experimentales empleadas para el estudio de la actividad fotocatalítica de las distintas muestras.

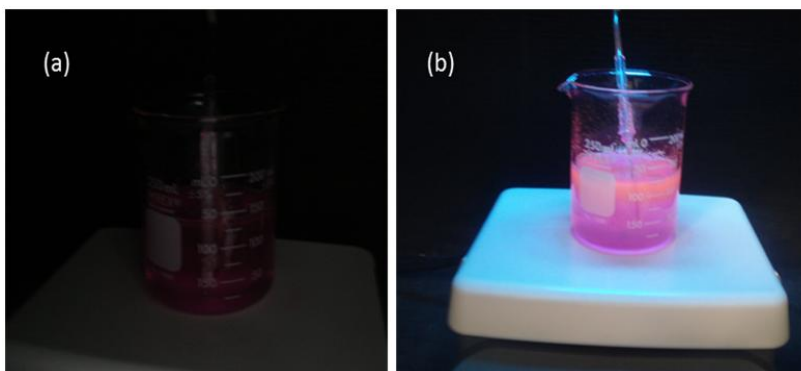


Figura 2.18. a) Ensamble experimental de la prueba en obscuro y b) de un experimento de fotocátalisis.

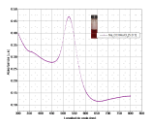


Tabla 2.2. Condiciones experimentales empleadas en las pruebas de fotocatalisis.

Concentración inicial de RhB	5.0 ppm
Dosis de catalizador	500 mg/L
Tiempo en obscuro	90 min
Tiempo de irradiación	6 h
Fuente de excitación	Lámpara de Hg; Pot = 15 W; $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$
Intervalo de toma de alícuota	30 min
Parámetros adicionales	Agitación magnética y flujo de aire contantes

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la **morfología**, microestructura, propiedades ópticas y de textura de las muestras, **empleando para ello** distintas técnicas de caracterización. Por otra parte se muestran y discuten los resultados de la evaluación fotocatalítica de cada uno de los materiales sintetizados en este proyecto.

3.1 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

El estudio de la microestructura de las muestras ZnO, Au/ZnO y Au/ZnO TT se realizó por medio de difracción de rayos-X, empleando para tal efecto un difractómetro Bruker D8 Discover con geometría óptica Bragg-Brentano equipado con una fuente de rayos-X con longitud de onda característica de 1.5406 Å (Cu-K α) y un detector Lynx-Eye. El patrón de difracción fue adquirido estableciendo un tamaño y tiempo de paso de 0.02° y 0.8 s, respectivamente.

En la **figura 3.1** se presentan los difractogramas de las muestras ZnO, Au/ZnO y Au/ZnO TT. En todos ellos se observan picos de difracción correspondientes a la fase **wurtzita** del ZnO (*w*-ZnO; JCPDS 36-1451), corroborando que el material obtenido después de tratar térmicamente a los polvos de ZnO₂ es transformado a *w*-ZnO. En ningún caso fue posible detectar algún pico asociado a la fase progenitora (*c*-ZnO₂; JCPDS 078-1124).

Examinando cuidadosamente los patrones correspondientes a los compositos con y sin tratamiento térmico, no fue posible distinguir alguna reflexión **correspondiente a** Au metálico o alguno de sus compuestos, esto se atribuye a que el porcentaje en peso de dicho metal está por debajo del límite de detección de esta técnica de caracterización (**2-3 wt%**). No obstante, es importante destacar que no se observó corrimiento notorio en la posición de las reflexiones de los patrones de difracción de los compositos Au/ZnO, sugiriendo que la técnica empleada no deriva en la incorporación del Au en la red del ZnO.

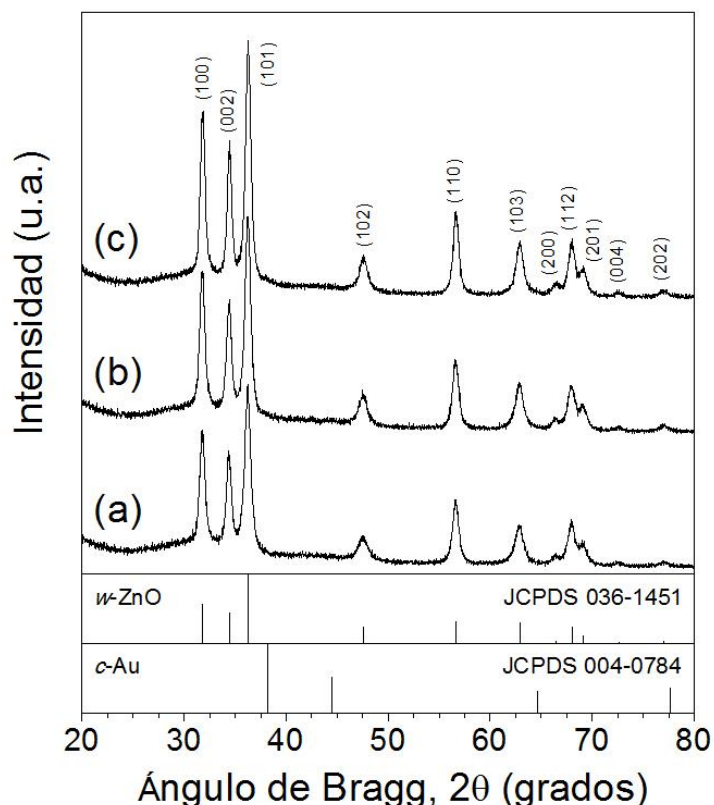


Figura 3.1. Patrones de difracción de las muestras: (a) ZnO prístino, (b) Au/ZnO y (c) Au/ZnO TT. En la parte inferior se muestran las posiciones e intensidades relativas de los picos de difracción reportados para las fases *w*-ZnO y *c*-Au para referencia.

La medición del ancho a la mitad de la altura (FWHM, por sus siglas en inglés) de los picos de difracción permite estimar el tamaño de cristalito, empleando para ello la ecuación de Debye-Scherrer [88]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{B\cos(\theta_B)} \quad (3.1),$$

donde τ es el tamaño de cristalito, k es el factor de forma ($k = 0.9$), λ es la longitud de onda de la radiación incidente, B es el FWHM del pico analizado y θ_B es el ángulo de difracción del mismo.

Tomando la reflexión más prominente de cada muestra analizada –plano (101)– el tamaño de cristalito estimado para las distintas muestras está en el orden de una decena de nanómetros. En la tabla 3.1 se enlistan los resultados obtenidos de este análisis.

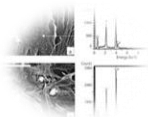


Tabla 3.1. Parámetros correspondientes a la reflexión (101) y tamaño de cristalito para el soporte de ZnO y los compositos Au/ZnO.

Muestra	2 θ (grados)	FWHM (grados)	τ (nm)
ZnO	36.23	0.69	12
Au/ZnO	36.23	0.66	13
Au/ZnO TT	36.27	0.61	14

Es de notar que el tamaño de cristalito correspondiente al ZnO prístino y los compositos Au/ZnO es similar, atribuyendo en todo caso la diferencia entre el soporte prístino y el compuesto Au/ZnO TT al tratamiento térmico al que fue sometido este último.

3.2 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de los materiales obtenidos fueron estudiadas por medio de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés), empleando para ello un espectrofotómetro Varian Cary 100 UV-Vis equipado con un accesorio DRA-CA-30I. Además, a diferencia de la técnica de difracción de rayos-X, DRS permitió revelar la presencia de nanopartículas de Au (Au-NPs) en los compositos Au/ZnO como más adelante se describe.

En la figura 3.2 se presentan los espectros de reflectancia difusa –mostrados como espectros de absorbancia– correspondientes a las muestras de ZnO y los compositos Au/ZnO. Para el caso del ZnO prístino se observa un borde de absorción alrededor de 386 nm (3.21 eV), éste está asociado a transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En este espectro es de resaltar lo pronunciado del borde de absorción, lo que sugiere una alta cristalinidad del ZnO. En los espectros de reflectancia difusa correspondientes a los compositos Au/ZnO con y sin tratamiento térmico, además del borde de absorción asociado al soporte de *w*-ZnO se aprecia una banda con máximo en los 536 y 530 nm, respectivamente. Éstas están asociadas a la absorción por resonancia del plasmón de superficie (RPS) característico de las Au-NPs [89]. El

método de preparación de los nanocompositos sugiere que éstas decoran la superficie del soporte de ZnO. El corrimiento a mayores longitudes de onda –menor frecuencia de la radiación electromagnética– observado para el composito tratado térmicamente se atribuye a un incremento en el tamaño de las Au-NPs resultado del mismo.

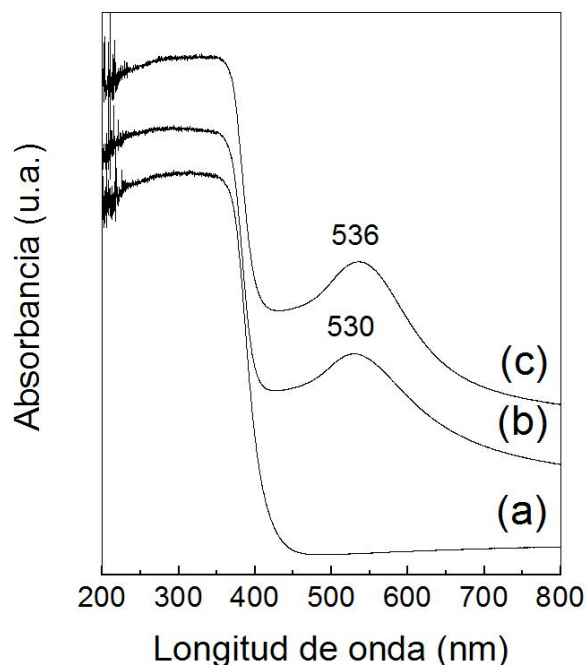


Figura 3.2. Espectros de reflectancia difusa de las muestras (a) ZnO, (b) Au/ZnO y (c) Au/ZnO TT. Los espectros fueron desplazados verticalmente con fines de claridad.

De acuerdo a lo demostrado en diversos estudios relacionados a la síntesis de nanopartículas metálicas, la posición y perfil de la banda de la RPS brinda información adicional referente su morfología y tamaño [90, 91]. En éstos se demuestra que las características los espectros de absorbancia están determinadas no sólo por la naturaleza química de las nanopartículas, en cambio la morfología y la distribución de tamaño influyen notoriamente en éstos. Por ejemplo, para el caso de nanopartículas esféricas, la banda de absorción posee un perfil gaussiano; en cambio, para las nanopartículas alongadas, la banda RPS presenta un hombro, cuya prominencia depende de la razón de aspecto. Respecto al tamaño de las nanopartículas, la banda RPS tiende a recorrerse a mayores

longitudes de onda conforme el tamaño promedio de éstas se incrementa. Ahora, si la distribución de tamaño es agosta la banda de RPS será estrecha, por el contrario, una banda RPS ancha indica una distribución amplia de tamaño de partícula. Para el presente caso, la posición de la banda RPS (~530 nm) y su perfil gaussiano sugieren que las Au-NPs poseen una forma cuasi-esférica con un diámetro aproximado de 10 ± 5 nm.

En lo que respecta a las propiedades optoelectrónicas del soporte de ZnO empleando la técnica de DRS en combinación con el tratamiento Kubleka-Munk [92] se realizó la estimación de su energía de brecha prohibida (E_g), y con ello la determinación de la radiación electromagnética bajo la cual estos fotocatalizadores pueden ser activados.

En la figura 3.3 se presenta el espectro mediante el cual se determinó el valor de la E_g del ZnO pristino. Los valores de E_g , posición del borde de absorción, y en su caso de la banda de RPS se enlistan en la tabla 3.2. Para todos los casos el valor de la energía de la brecha prohibida se estimó en ~3.2 eV, en correspondencia con los 3.37 eV reportados para el ZnO en bulto [23]. Si bien el valor de la E_g en el ZnO puede incrementarse por efectos de confinamiento cuántico, este efecto comienza a ser notorio en partículas menores a los 8 nm [93, 94]. Por otra parte se ha reportado que la presencia de imperfecciones en la estructura cristalina con frecuencia produce una reducción en la energía de la brecha prohibida [95, 96]. Para el caso de los nanocompositos Au/ZnO, puesto que no se observan cambios relevantes en la posición de los picos de difracción, en el valor de la E_g o en lo pronunciado del borde de absorción con respecto al soporte pristino que sugieran una distorsión de la red cristalina del ZnO, se infiere que el oro se encuentra distribuido en el soporte de ZnO en forma de Au-NPs y no como elemento impurificante de la red de ZnO [97].

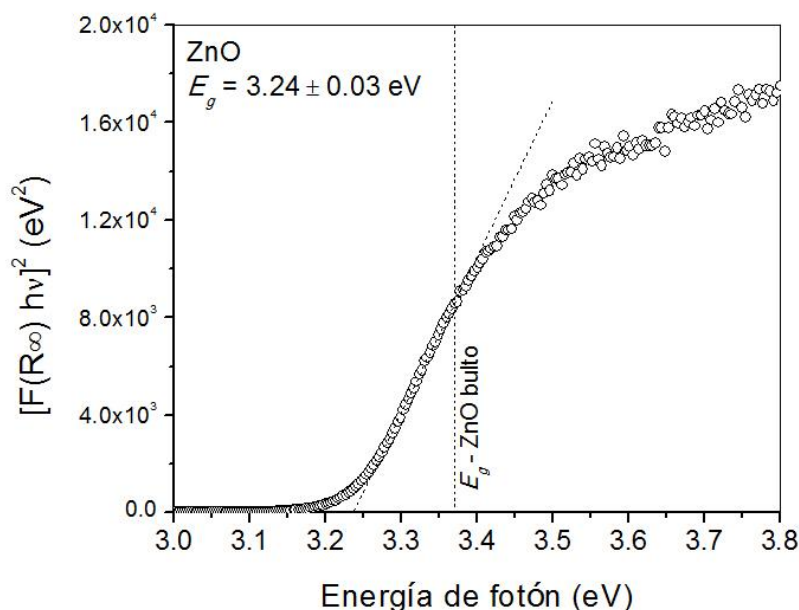


Figura 3.3. Estimación de la energía de brecha prohibida (E_g) de la muestra de ZnO prístino aplicando el formalismo Kubelka-Munk.

Tabla 3.2. Energía de brecha prohibida (E_g) y longitudes de onda relacionadas al borde de absorción (λ_{Abs}) y la resonancia del plasmón de superficie (λ_{RPS}) para las distintas muestras.

Muestra	E_g (eV)	λ_{Abs} (nm; eV)	λ_{RPS} (nm)
ZnO	3.24±0.03	386; 3.21	---
Au/ZnO	3.25±0.04	384; 3.23	530
Au/ZnO TT	3.25±0.04	382; 3.25	536

3.3 MORFOLOGÍA

El estudio de la morfología de las distintas muestras se realizó empleando microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), utilizando para ello un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610LV y un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2100, respectivamente.

En la [figura 3.4](#) se muestran las micrográficas SEM [empleando electrones secundarios](#) de los materiales sujetos de estudio.

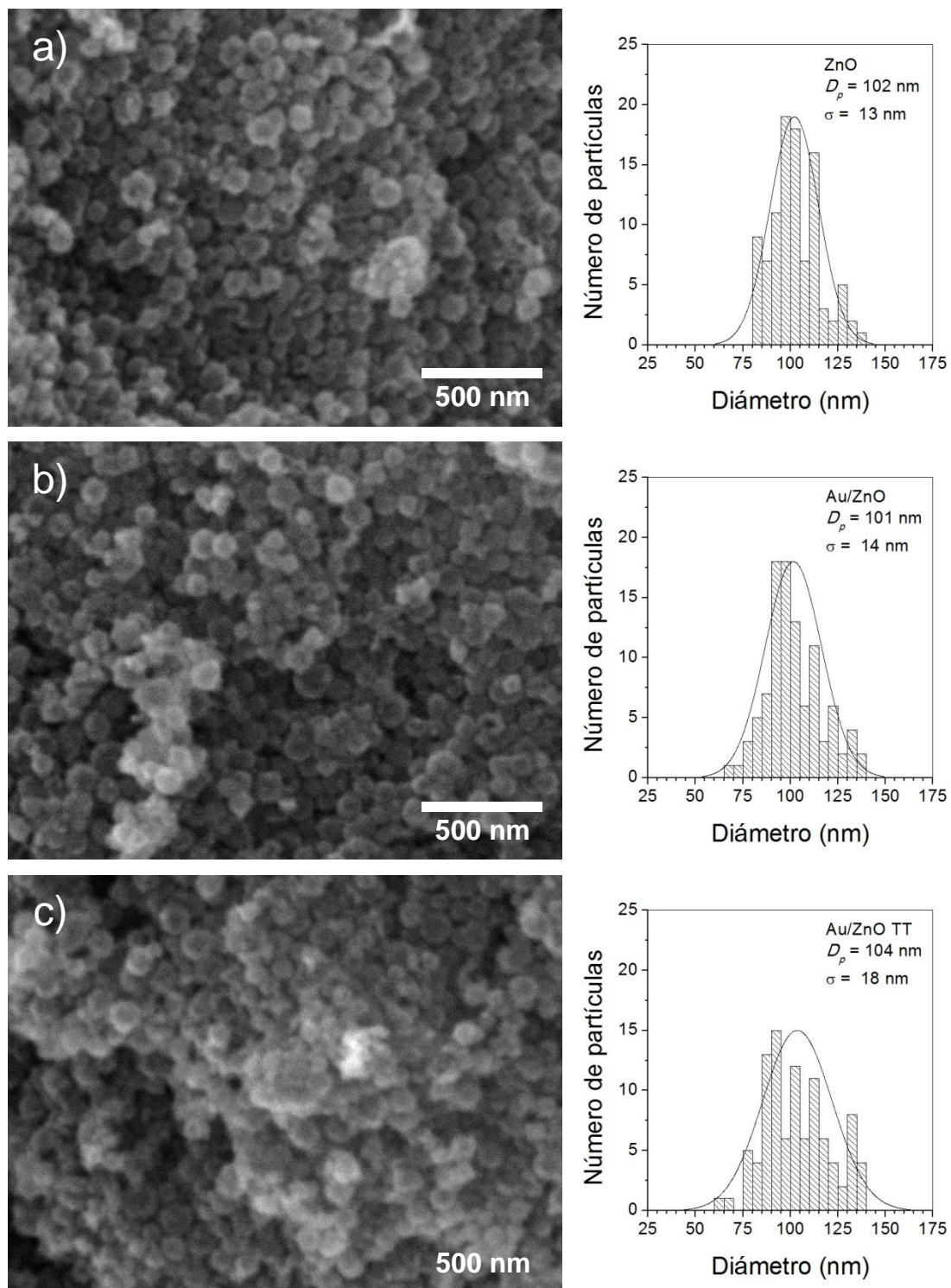


Figura 3.4. Micrografías SEM e histogramas de distribución de tamaño de partícula de las muestras a) ZnO, b) Au/ZnO y c) Au/ZnO TT.

En estas micrografías SEM se puede apreciar que la muestra de ZnO prístino está compuesta por partículas cuasi-esféricas de diámetro aproximado de 100 nm (figura 3.4a). Por otra parte, se observa que la superficie de las partículas es rugosa. Un análisis más detallado de ésta sugiere que las partículas de ZnO tienen una naturaleza porosa. Para el caso de los composites Au/ZnO sin y con tratamiento térmico se aprecia que las partículas de ZnO empleadas como soporte catalítico no muestran un cambio evidente en su morfología, tampoco un incremento en el tamaño de éstas a consecuencia del tratamiento térmico o la impregnación de Au-NPs. Esto último se confirma con la obtención de la distribución de tamaño de partícula para estas muestras (ver figura 3.4). Los histogramas obtenidos revelan una distribución de tamaño de partícula estrecha. Este resultado es benéfico en este estudio de catálisis debido a que el fenómeno depende del área superficial expuesta.

En la figura 3.5 se muestra una imagen TEM característica del soporte fotocatalítico (ZnO prístino). En ella se nota que las nanopartículas de ZnO observadas por SEM están conformadas por agregados de cristalitos de menor tamaño con diámetro aproximado de 15 nm, en concordancia con lo estimado usando la ecuación de Scherrer. Por otra parte, mediante estas imágenes se confirma el carácter poroso del soporte fotocatalítico.

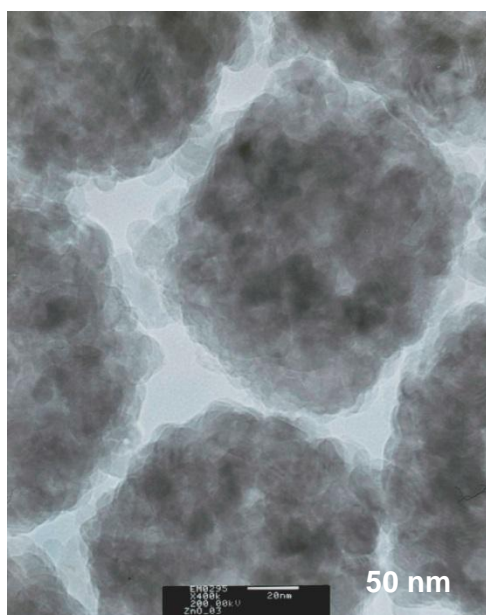


Figura 3.5. Imagen TEM de las partículas de ZnO mostrando su naturaleza porosa.

3.4 PROPIEDADES DE TEXTURA

Por medio de la técnica de adsorción de N_2 fue posible realizar el estudio de las propiedades de textura de las distintas muestras. Para lo anterior se utilizó un equipo de adsorción de N_2 ASAP 2020 en conjunto con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

En la [figura 3.6](#) se muestran las isotermas de adsorción-desorción correspondientes a las muestras de ZnO y los nanocompositos Au/ZnO y Au/ZnO TT. Todas las isotermas corresponden al tipo IV–H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Esta clase de isoterma es característica de los materiales conformados por agregados que presentan mesoporosidad, es decir con diámetros de poro de entre 2 y 50 nm [98]. Es claro que el tipo de isoterma del ZnO y los nanocompositos es similar, esto indica que no hay un efecto significativo en las características porosas del soporte de ZnO debido a la impregnación con las Au-NPs.

El área superficial específica es uno de los parámetros más importantes en el estudio de materiales porosos, pues en gran medida de ésta depende la capacidad de adsorción de los sólidos [99]. En la [tabla 3.3](#) se presenta el área específica BET y el volumen de poro de las distintas muestras. Examinando los datos se observa un ligero incremento en el área BET en los compositos respecto al soporte de ZnO prístino, esto se atribuye al área específica adicional generada por las Au-NPs (ver [figura 3.7](#)). Por otra parte, se observa que el tratamiento térmico conduce a un incremento en el volumen de poro del nanocomposito, probablemente debido al incremento en el tamaño de los espacios entre partículas como resultado de la coalescencia de cristalitos de ZnO, lo que a su vez tendría como efecto una disminución del área específica. Más en este punto no es posible descartar que la presencia de sustancias generadas por el tratamiento térmico que ocupen un alto número de sitios de adsorción pueda ser también causa de la reducción del área BET.

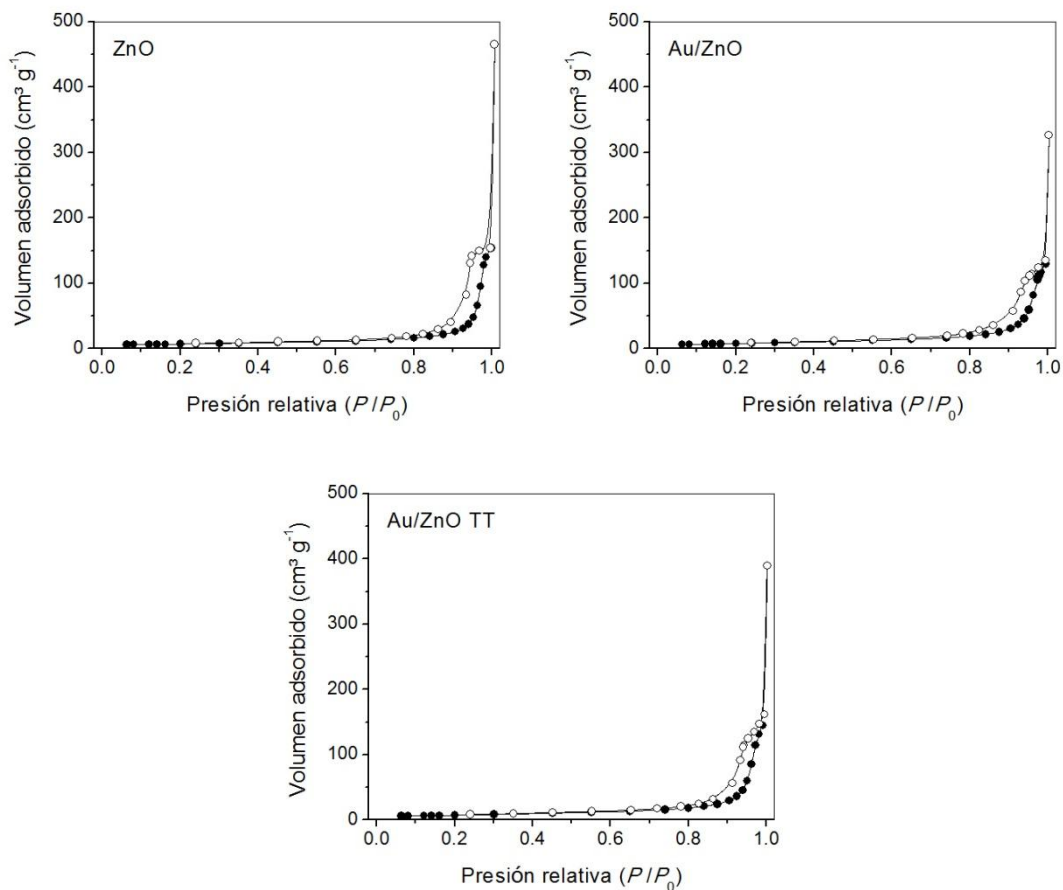
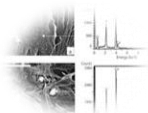


Figura 3.6. Isothermas de adsorción(●)-desorción(O) de N₂ del soporte de ZnO y los nanocompositos AuZnO con y sin tratamiento térmico.

Tabla 3.3. Parámetros texturales del soporte fotocatalítico y los compositos Au/ZnO.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
ZnO	24.22 ± 0.09	0.216
Au/ZnO	27.13 ± 0.07	0.200
Au/ZnO TT	25.34 ± 0.14	0.224

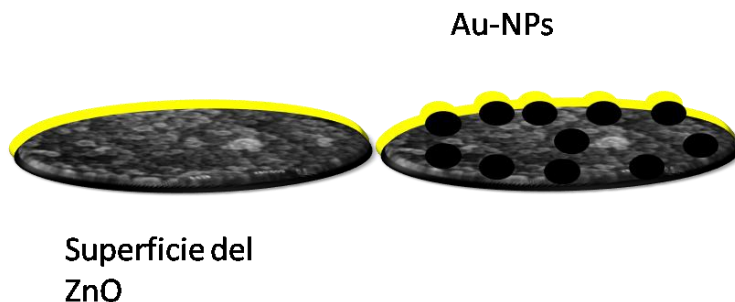
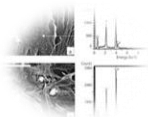


Figura 3.7. Esquema representativo del aumento del área BET del soporte fotocatalítico al impregnar éste con Au-NPs.

En relación a la posible presencia de compuestos adsorbidos en la superficie de los nanocompositos resultado del proceso de impregnación de las Au-NPs que pudiera influenciar la actividad fotocatalítica se recurrió a la técnica de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). En la Figura 3.8 se presentan los espectros de infrarrojo de los nanocompositos Au/ZnO con y sin tratamiento térmico, además se presentan también los espectros correspondientes al citrato de sodio (agente reductor y estabilizador) y al soporte de ZnO prístino para su comparación. Como referencia en la Tabla 3.4 se enlista la frecuencia y asignación de las bandas observadas en los distintos espectros de infrarrojo.

Realizando un análisis del espectro de infrarrojo del nanocomposito Au/ZnO se aprecian tres bandas anchas de débil intensidad adicionales a aquella atribuida al modo normal de vibración longitudinal óptico (LO) del w -ZnO [28]. En la figura 3.9 se presenta un detalle de los espectros infrarrojo de las distintas muestras con fines de claridad. Estas bandas de infrarrojo adicionales tienen una frecuencia de 1580, 1387 y 907 cm^{-1} , asignadas al modo de tensión simétrica del grupo carboxilato, a la deformación del grupo CH_2 , y a la tensión del enlace C-C, respectivamente; todas ellas relacionadas con la estructura del citrato de sodio [100]. Posteriormente al tratamiento térmico no es posible discernir la presencia de estas tres bandas, indicando que el tratamiento térmico es capaz de eliminar las trazas relacionadas al agente reductor-estabilizador. Aunque como se discutirá más adelante el envenenamiento de la superficie del fotocatalizador por los productos generados es una posibilidad.

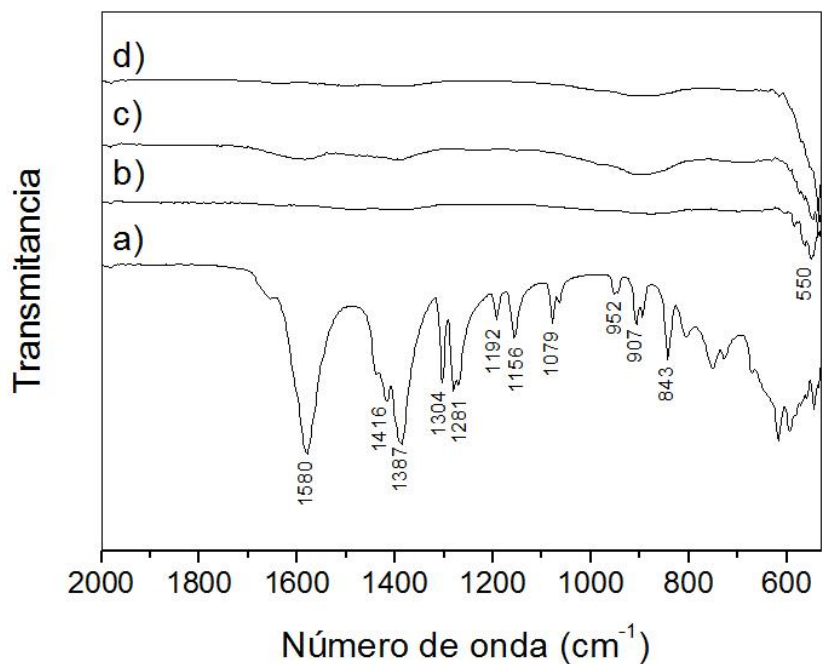
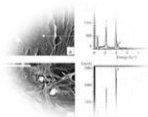


Figura 3.8. Espectros de infrarrojo de a) citrato de sodio, b) ZnO prístino, c) Au/ZnOy d) Au/ZnO TT.

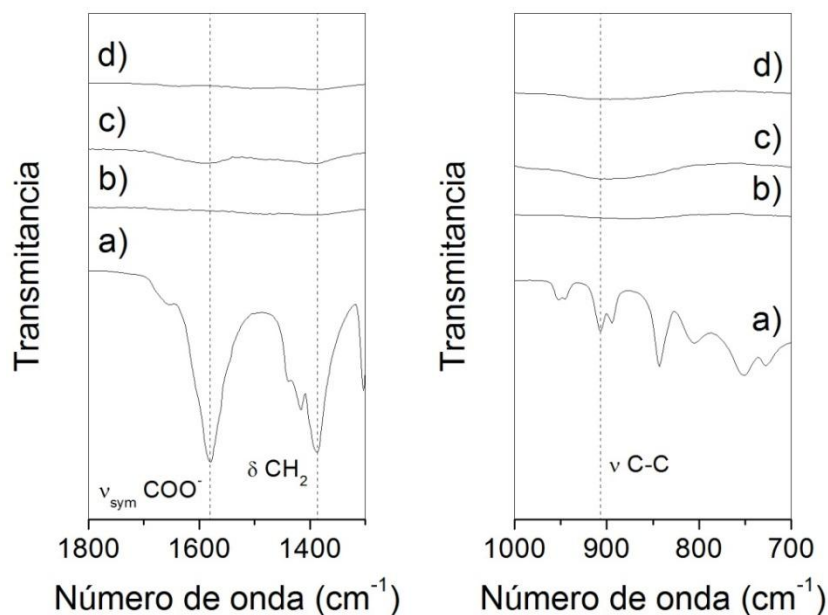


Figura 3.9. Detalle de los espectros de infrarrojo de a) citrato de sodio, b) ZnO, c) Au/ZnO y d) Au/ZnO TT.

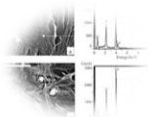


Tabla 3.4. Frecuencia y asignación de las bandas de infrarrojo observadas en las muestras analizadas.

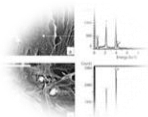
Frecuencia (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Ref.
1580	$\nu_{\text{sym}} \text{COO}^-$	[101, 102]
1416	$\nu_{\text{asym}} \text{COO}^-$	[101;102]
1387	δCH_2	[101]
1304	$\nu \text{C-OH}$	[101]
1281	$\nu \text{C-OH}$	[101]
1192	$\nu \text{C-OH}$	[101]
1156	$\nu \text{C-OH}$	[101]
1079	$\nu \text{C-OH}$	[101]
952	$\nu \text{C-C}$	[101]
907	$\nu \text{C-C}$	[101, 102]
843	δCOO^-	[101]
550	$w\text{-ZnO (LO)}$	[28]

3. 6 ACTIVIDAD FOTOCATILÍTICA

Como se mencionó en la sección 2.2.7 la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos fue evaluada en la degradación del tinte rodamina B (RhB), donde la cinética de la degradación fue monitoreada por medio de espectroscopia de absorción óptica UV-Vis.

Los espectros de absorción óptica UV-Vis para las disoluciones de RhB a diferentes tiempos de irradiación conteniendo los catalizadores ZnO y los nanocompositos Au/ZnO sin y con tratamiento térmico se presentan en las [figuras 3.10 - 3.12](#). En todos los casos el máximo del espectro de absorbancia muestra una disminución paulatina al transcurrir el tiempo de irradiación, indicando una reducción en la concentración de RhB.

Aunque para todas las pruebas de fotocatalisis se utilizó la misma concentración inicial de RhB (5 ppm), es de notar que la diferencia en el área específica BET, así como la presencia de Au-NPs en la superficie del soporte de ZnO conducen a un cambio en la capacidad de adsorción, resultando en una



discrepancia en el máximo de la absorbancia entre las diferentes muestras al momento de iniciar la irradiación de luz UV, esto es, después de transcurridos 90 min en oscuro.

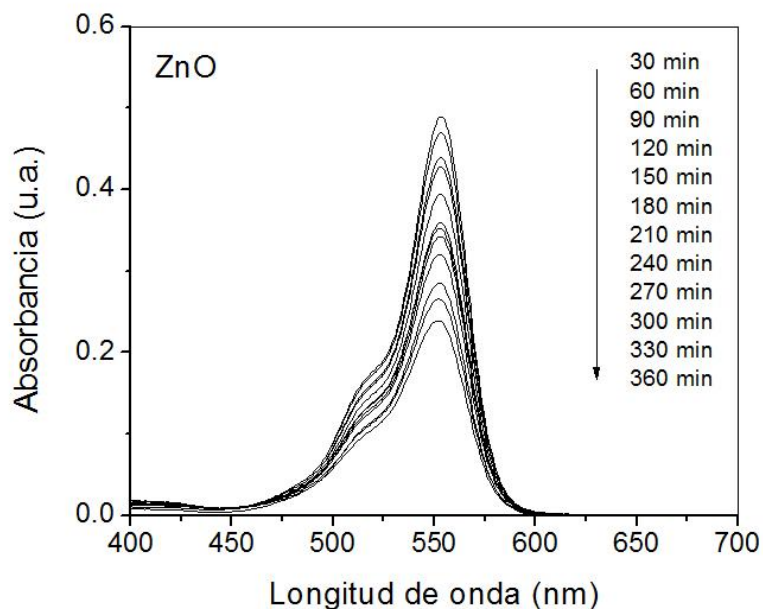


Figura 3.10. Evolución del espectro de absorción óptica UV-Vis de la disolución de RhB bajo irradiación UV conteniendo el catalizador ZnO.

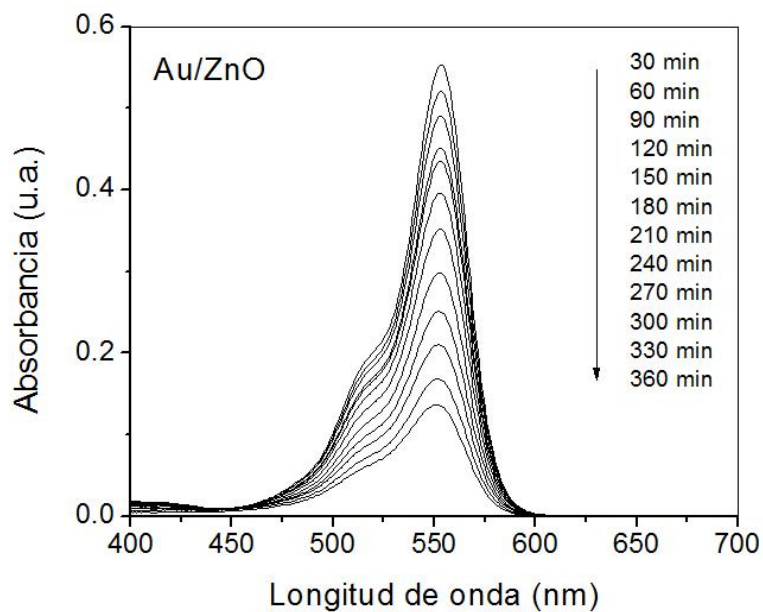


Figura 3.11. Evolución del espectro de absorción óptica UV-Vis de la disolución de RhB bajo irradiación UV conteniendo el catalizador Au/ZnO.

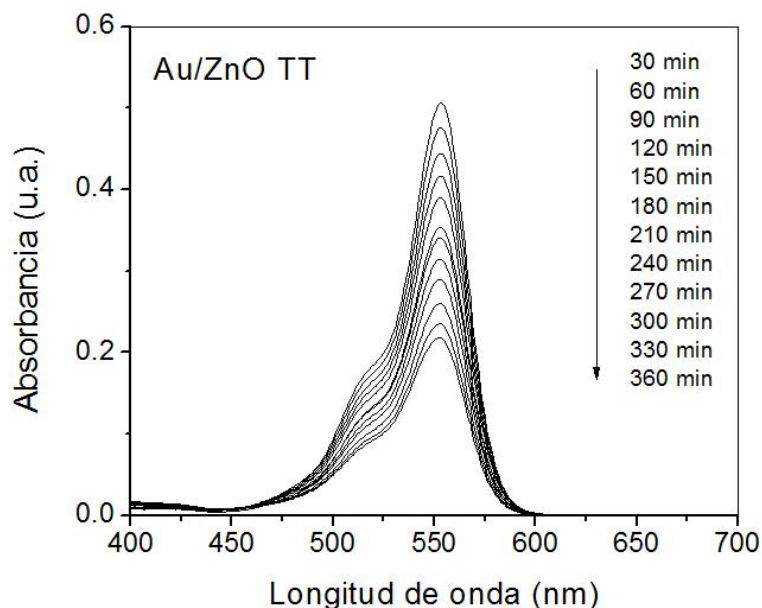


Figura 3.12. Evolución del espectro de absorción óptica UV-Vis de la disolución de RhB bajo irradiación UV conteniendo el catalizador Au/ZnO TT.

En la [figura 3.13](#) se presenta el cambio en la concentración de las disoluciones de RhB en función del tiempo de irradiación conteniendo los distintos catalizadores. Los resultados mostrados revelan la actividad de las partículas mesoporosas de ZnO como soporte fotocatalítico, lográndose una degradación del 61 % a un tiempo de 450 min. Por otra parte, empleando al nanocomposito Au/ZnO como material fotocatalizador se llegó a un nivel de degradación del 80 % en el mismo tiempo. En lo que respecta al nanocomposito Au/ZnO TT, éste [presentó](#) un porcentaje de degradación de [tan](#) solo el 65 %. Con fines ilustrativos en la [figura 3.14](#) se presenta una serie de fotografías de la apariencia de la disolución de RhB en función del tiempo de irradiación empleando como agente fotocatalizador el nanocomposito Au/ZnO TT.

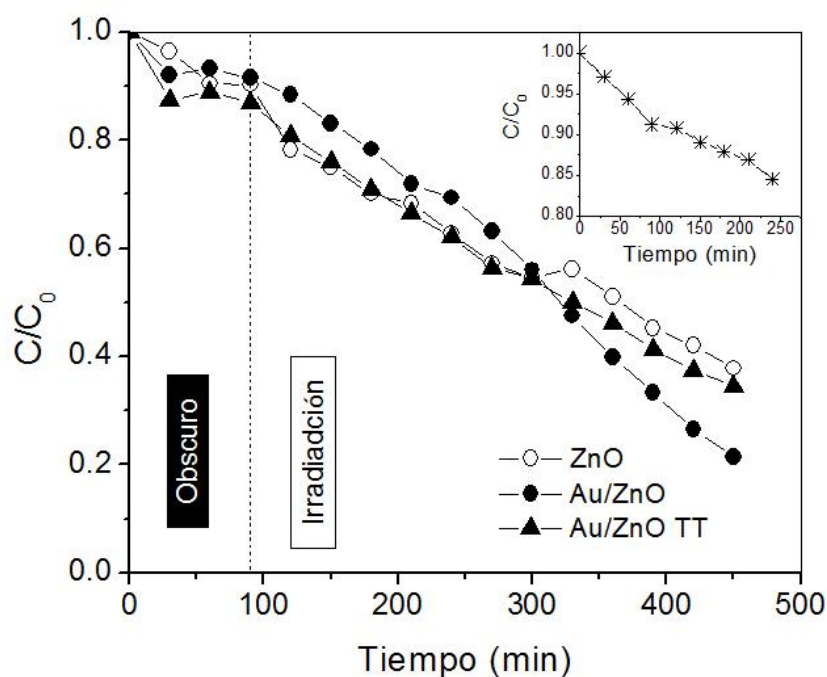
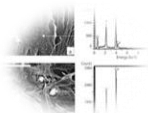


Figura 3.13. Curvas de degradación de RhB empleando el soporte de ZnO prístino y los nanocompositos Au/ZnO con y sin tratamiento térmico como materiales fotocatalizadores.

En el recuadro interior presenta el resultado de la prueba de fotólisis.

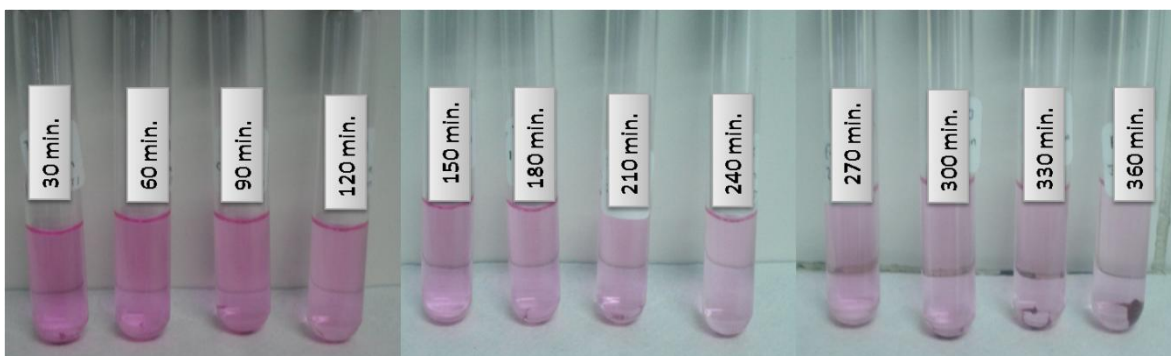
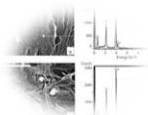


Figura 3.14. Evolución de la apariencia de la disolución de RhB en función del tiempo de irradiación utilizando como fotocatalizador el compuesto Au/ZnO TT.

Con base al modelo de Langmuir–Hinshelwood, la cinética de degradación de RhB empleando al ZnO como fotocatalizador corresponde a una reacción de pseudo-primer orden ($dC/dt = -kt$) [103], en que la tasa de reacción aparente, k , está determinada por la ecuación 3.2.



$$\ln \frac{C}{C_0} = -k \quad (3.2),$$

donde, C_0 es la concentración inicial al tiempo $t = 0$ y C es la concentración del analito al tiempo t [104]. En la [tabla 3.5](#) se presenta la tasa de reacción aparente correspondiente a las distintas muestras, además de la eficiencias de degradación y el área específica BET.

Tabla 3.5. Eficiencia de degradación (μ) de RhB ($t = 450$ min), tasa de reacción aparente (k) y área específica BET (S_{BET}) para los distintos materiales fotocatalíticos empleados.

Muestra	μ [($C_0 - C$)/ $C_0 \times 100\%$] (%)	k ($\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
ZnO	61	1.44	24.22 ± 0.09
Au/ZnO	80	1.81	27.13 ± 0.07
Au/ZnO TT	65	1.53	25.34 ± 0.14

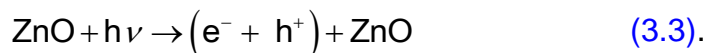
Realizando una comparación entre los distintos materiales se observa que los nanocompositos Au/ZnO poseen una mayor actividad fotocatalítica respecto al soporte de ZnO. Si bien la impregnación por Au-NPs conduce a un incremento en el área BET del 12.0 y 4.6 % para los nanocompositos [sin](#) y [con](#) tratamiento [térmico](#) respectivamente, este hecho no explica completamente el aumento notable en la actividad catalítica de la muestra Au/ZnO. Si bien, en general, una mayor área superficial conduce a una mayor cantidad de [sitios de adsorción](#), y en consecuencia [un incremento en la](#) actividad catalítica, la eficiencia observada en la muestra Au/ZnO se atribuye a que las Au-NPs aumentan el tiempo de recombinación de [los pares](#) electrón-hueco, generando una mayor cantidad de radicales libres causantes de la [degradación](#) de las moléculas de RhB adsorbidas.

[Con base a los resultados observados](#) se propone que la disminución en la actividad catalítica del nanocomposito tratado térmicamente con respecto al no tratado, se debe a un posible envenenamiento de la superficie por carbón, resultado de la descomposición térmica del material orgánico adsorbido en el proceso de impregnación [o en menor grado](#) a la coalescencia de [las](#) Au-NPs.

3.7 MECANISMO DE REACCIÓN

Los mecanismos de reacción referentes a la degradación de compuestos orgánicos son diversos en la literatura, en este caso se propone para el presente estudio aquel sugerido para materiales semiconductores empleados como materiales catalíticos .

En el proceso de fotocatalisis estudiado una disolución conteniendo el material semiconductor fotocatalítico es irradiado con luz UV, cuya energía de fotón es igual o mayor a la energía de brecha prohibida del semiconductor (ZnO), produciéndose de este modo pares electrón-hueco, como se propone en la ecuación 3.3.



Estos pares fotogenerados tienen una alta reactividad, y son los principales causantes de la formación de radicales libres mediante reacciones de óxido-reducción cuando éstos interactúan con agua y oxígeno [105]. En las ecuaciones 3.4 a 3.7 se plantea la generación de los radicales hidroxilo, superóxido y peróxido, los cuales degradaran la materia contaminante adsorbida en la superficie del fotocatalizador.



Si bien el proceso de degradación depende fuertemente de la cantidad de electrones y huecos fotogenerados, así como de que éstos reaccionen con moléculas de agua y oxígeno, una recombinación rápida de los pares electrón-hueco inhibe la generación de radiales libres, por lo que retardar esta recombinación es una estrategia para incrementar la actividad fotocatalítica en semiconductores. En el presente estudio se observa que impregnar la superficie del soporte de ZnO con Au-NPs conduce a un incremento en la actividad fotocatalítica. Este efecto se atribuye a procesos de transferencia de carga en la interface de las Au-NPs y el soporte de ZnO, retardando así dicha recombinación.

En la figura 3.15 se muestra un esquema del proceso de degradación de la RhB en un medio acuoso empleando el nanocomposito Au/ZnO como material fotocatalizador. En principio la disolución de RhB que contiene el nanocomposito dispersado es irradiada por una fuente de luz con energía suficiente para que tanto el semiconductor como las moléculas de RhB sean excitados (paso 1). Resultado de ello, en el ZnO electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, generando pares electrón-hueco (paso 2). Luego entonces existe la posibilidad de migración de estos portadores de carga. Por ejemplo, de que los electrones excitados de las moléculas de RhB migren hacia las partículas de ZnO, cuyos estados localizados en la banda de conducción poseen menor energía (paso 3), de que electrones provenientes de las Au-NPs ocupen los estados desocupados de las moléculas de RhB excitadas (paso 4), de electrones del ZnO excitados a la banda de conducción migren al nivel Fermi de las Au-NPs (paso 5) o simplemente que los portadores de carga fotogenerados se desplacen hacia la superficie del ZnO [107]. Con base a lo anterior se propone que estos procesos de migración inhiben una rápida recombinación de los pares electrón-hueco, aumentando la posibilidad de interacción de los portadores de carga con moléculas de agua y oxígeno, produciendo así una mayor cantidad de radicales libres que acelera la degradación de las moléculas de RhB adsorbidas.

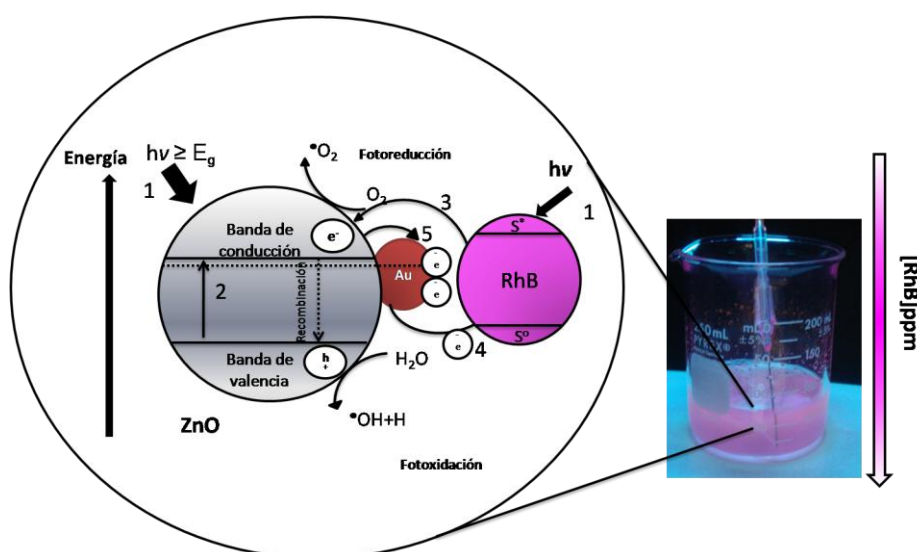


Figura 3.15. Esquema del proceso de degradación de RhB empleando el nanocomposito AuZnO.

CONCLUSIONES

Derivado de la síntesis, caracterización y posterior evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos en este trabajo se llegó a las siguientes conclusiones:

1. Empleando la ruta hidrotermal para la obtención de ZnO_2 y su subsecuente calcinación térmica se obtuvieron partículas mesoporosas de ZnO con morfología cuasi-esférica de tamaño nanométrico (~100 nm) caracterizadas por una baja distribución de tamaño.
2. Mediante la técnica de reducción química se impregnó la superficie de las partículas de ZnO con nanopartículas de oro (Au-NPs), para así obtener nanocompositos Au/ZnO.
3. El estudio de la microestructura indica que el proceso de impregnación empleado no induce distorsión en la red cristalina del soporte de ZnO, ni produce un cambio aparente en su valor de energía de brecha prohibida.
4. Aunque los resultados obtenidos demuestran que las partículas de ZnO son capaces de degradar el tinte rodamina B (RhB) en medios acuosos bajo la presencia de radiación UV, si éstas son impregnadas por Au-NPs su actividad fotocatalítica incrementa. Este efecto se atribuye a la inhibición de la recombinación de los pares electrón-hueco resultado de la migración de los portadores de carga, lo que conduce a un incremento en la generación de los radicales libres responsables de la degradación del tinte RhB.
5. El método de impregnación de Au-NPs deriva en la presencia de trazas relacionadas al agente reductor-estabilizador adsorbidas en la superficie de los nanocompositos. Al respecto, la aplicación de un tratamiento térmico (300 °C; 2h) es efectivo para eliminarlas, más este resulta en una reducción de la eficiencia catalítica, posiblemente debido a un envenenamiento por carbón.
6. Finalmente, los objetivos planteados en este proyecto se lograron al obtener el nanocomposito Au/ZnO y determinar el efecto de las Au-NPs en la actividad fotocatalítica, observándose un incremento en la eficiencia del soporte de ZnO en la degradación de RhB al ser impregnado con Au-NPs.

REFERENCIAS

- [1] W.D Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Vol. 1^a ed., Reverte, Barcelona, España (1995).
- [2] Viñas, W.G. Mancini H.L *Ciencia de los Materiales*, 1^a ed. Ariel S.A., Barcelona, España (2003).
- [3] F.S. Ligler, H.S. White, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11161.
- [4] D.S. Khvostichenko, S.I. Andersen, *Energy Fuels* 22 (2008) 3096.
- [5] J. Geng, G. Song, X. Jia, F. Cheng, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4517.
- [6] X.W. Sun, J.Z. Huang, J.X. Wang, Z. Xu, *Nano Lett.* 8 (2008) 1219.
- [7] Z. Ji, X. Wang, H. Zhang, S. Lin, H. Meng, B. Sun, S. George, T. Xia, A.E. Nel, J.I. Zink, *ACS Nano* 6 (2012) 5366.
- [8] S. Tian, F. Yang, D. Zeng, C. Xie, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 10586.
- [9] L. Zhang, X. Liu, C. Geng, H. Fang, Z. Lian, X. Wang, D. Shen, Q. Yan, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10167.
- [10] K. Liu, L. Jiang, *ACS Nano* 5 (2011) 6786.
- [11] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5784.
- [12] N. Takeuchi, *Nanociencia y Nanotecnología “La construcción de un mundo mejor átomo por átomo”*, Fondo de Cultura Económica, México (2009).
- [13] F.M. Britto, G.R. Castro (2012). *Nanotecnología, hacia un nuevo portal científico-tecnológico*. Recuperado de <http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/v11n3/castro.html>.
- [14] W. Song, G. Li, V. Grassian, S. Larsen, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1214.
- [15] C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C.M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2429.
- [16] J.M. Yeh, S.J. Liou, C.Y. Lai, P.C. Wu, *Chem. Mater.* 13 (2001) 1131.
- [17] H.S. Jung, J.K. Lee, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1682.
- [18] M. Di Ventra, S. Evoy, J.R. Heflin Jr. *Introduction to Nanoescale Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, New York (2004).
- [19] Bruker Corporaton (2014). *Composite Materials*. Recuperado de <http://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds->

ebsd-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct/micro-ct-for-sem/applications/composite-materials.html

- [20] M.L. Álvarez, J. Serra, A. Carlos, P. Gonzálezon (2011). Marine-Based Carbon and Silicon Carbide Scaffolds with Patterned Surface for Tissue Engineering Applications. Recuperado de <http://www.intechopen.com/books/advances-in-ceramics-electric-and-magnetic-ceramics-bioceramics-ceramics-and-environment/marine-based-carbon-and-silicon-carbide-scaffolds-with-patterned-surface-for-tissue-engineering-appl>.
- [21] Plataforma de Ingeniería y Desarrollos Tecnológicos S.L. (2014). Un tejido innovador que elimina las bacterias. Recuperado de <http://www.ingenieros.es/noticias/ver/un-tejido-innovador-que-elimina-las-bacterias/3037>
- [22] S.Y. Lee, J.R. Griffith, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 572.
- [23] X. Qiu, M. Miyauchi, K. Sunada, M. Minoshima, M. Liu, Y. Lu, D. Li, Y. Shimodaira, Y. Hosogi, Y. Kuroda, K. Hashimoto, *ACS Nano* 6 (2012) 1609.
- [24] J. Wua, X. Shen, L. Jiang, K. Wanga, K. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2826.
- [25] H. Feng, J.W. Elam, J.A. Libera, W. Setthapun, P.C. Stair, *Chem. Mater.* 22 (2010) 3133.
- [26] C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, 3ra ed., Reverte S.A. Barcelona, España (1995).
- [27] D. Walsh, L. Solymar, *Electrical Properties of Materials*, 6a ed. Oxford University Press, New York (1998).
- [28] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 41301.
- [29] L. Marana, V.M. Longo, E. Longo, J.B.L. Martins, J.R. Sambrano, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8958.
- [30] JCPDS No.36-1451.
- [31] M.R. Alenezi, A.S. Alshammari, K.D.G.I. Jayawardena, M.J Beliatas, S.J. Henley, S.R.P. Silva, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 17850.
- [32] M. Kondon, J. Kim, N. Udawatte, D. Lee, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 6695.
- [33] P.X. Gao, Y. Ding, Z.L. Wang, *Nano Lett.* 9 (2009) 138.

- [34] X.W. Sun, J.Z. Huang, J.X. Wang, Z. Xu, *Nano Lett.* 8 (2008) 1219.
- [35] D. Li, J. Hu, F. Fan, S. Bai, R. Luo, A. Chen, C.C. Liu, *J. Alloys Compd.* 539 (2012) 205.
- [36] J. Becker, K.R. Raghupathi, J. St. Pierre, D. Zhao, R.T. Koodali, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13844.
- [37] S.C. Lyu, Y. Zhang, C.J. Lee, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3294.
- [38] X. Lu, Z. Liu, Y. Zhu, L. Jiang, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1638.
- [39] J.S. Na, B. Gong, G. Scarel, G.N. Parsons, *ACS Nano* 3 (2009) 546.
- [40] S. Youssef, P. Combette, J. Podlecki, R. Al Asmar, A. Foucaran, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 1088.
- [41] R.K. Thareja, S. Shukla, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 8889.
- [42] M.S. Niasari, F. Davar, Z. Fereshteh, *J. Chem. Eng.* 146 (2009) 498.
- [43] M. Niederberger, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 7937.
- [44] S.G. Kwon, T. Hyeon, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1696.
- [45] S. Cho, S.H. Jung, K.H. Lee, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12769.
- [46] Y. Hakuta, H. Ura, H. Hayashi, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 840.
- [47] T.U. Kim, J.A. Kim, S.M. Pawar, J.H. Moon, J.H. Kim, *Cryst. Growth. Des.* 10 (2010) 4256.
- [48] B.L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.* 13 (2001) 552.
- [49] Z. Ji, X. Wang, H. Zhang, S. Lin, H. Meng, B. Sun, S. George, T. Xia, A.E. Nel, J.I. Zink, *ACS Nano* 6 (2012) 5366.
- [50] T. Adschiri, Y. Hakuta, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4901.
- [51] T. Sahoo, M. Kim, J.H. Baek, S.R. Jeon, J.S. Kim, Y.T. Yu, C.R. Lee, I.H. Lee, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 525.
- [52] L. Zhang, X. Liu, C. Geng, H. Fang, Z. Lian, X. Wang, D. Shen, Q. Yan, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 10167.
- [53] W. Chiou, C.-H. Chen, H.J. Lin, J.F. Lee, J.-H. Guo, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2650.
- [54] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, Inglaterra (2004).
- [55] M. Faraday, *Phil. Trans. R. Soc.* 147 (1857) 145.

- [56] W.H. Nguyen T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4215.
- [57] M. Haruta, *Catal. Today* 36 (1997) 153.
- [58] G.A. Ríos, J.S. Blásquez, *Fundamentos de Catálisis*. Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V., México (2003).
- [59] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH, Germany (2003).
- [60] E. García Ramírez, *Películas Delgadas de TiO₂ + ZnO y sus Propiedades Fotocatalíticas*, Tesis de Maestría, Escuela Superior de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Unidad Azcapotzalco, Instituto Politécnico Nacional, México (2011).
- [61] H. Lasa, B. Serrano, M. Salaices, *Photocatalytic Reaction Engineering*, Springer Business Media, New York (2005).
- [62] P.V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 7729.
- [63] K.R. Eller, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4ta ed., John Wiley & Sons, Inc., Canada (1998).
- [64] A.C. Lucioni, *Rev. Soc. Quím. Perú* 77 (2011) 267.
- [65] A. Mehrdada, B. Massoumi, R. Hashemzadeh, *J. Chem. Eng.* 168 (2011) 1073.
- [66] W. Li, D. Li, S. Meng, W. Chen, X. Fu, Y. Shao, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 2987.
- [67] A. Escobedo-Morales, R. Esparza, A.G. Ruiz, A. Aguilar, E.R. Rosas, R. Pérez, *J. Cryst. Growth* 316 (2011) 37.
- [68] I.O. Jiménez, F.M. Romero, N.G. Bastús, V.Puntes, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 1800.
- [69] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*. 3a. ed., Prentice-Hall Inc., New York (2001).
- [70] D.R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 3a ed., International Thomson Editors, S.A. de C.V., México (1998).
- [71] L. Behak, W.P. Núñez, *Rev. Ing. Constr.* 23 (2008) 34.
- [72] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler. S.R. Crouch. *Química Analítica*, 7a ed., Mc Graw Hill Interamericana Editores S.A. de C.V., México D.F. (2001).

- [73] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Spectroscopy*, Cengage Learning India Edition, Stanford, EUA (2007).
- [74] Y.M. Rodríguez, L.P. Salinas, C.A. Rós, L.Y. Vargas, *Rev. Bio. Agro.* 10 (2012) 146.
- [75] V. Džimbeg-Malčić, Ž. Barbarić-Mikočević, K. Itrić, *Tech. Gazette* 18 (2011) 117.
- [76] A.B. Murphya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1326.
- [77] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc. New Jersey (1971).
- [78] A. Escobedo-Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, *Rev. Mex. Fís.* S53 (2007) 18.
- [79] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3a ed., Springer, New York (2003).
- [80] D.B. Williams, C.B. Corter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996).
- [81] P.D. Nellist, P.W. Hawkes, J.C.H. Spence, *Science of Microscopy*, Springer, New York (2007).
- [82] C.R. Brundle, C.A. Evans Jr., S. Wilson, *Encyclopedia of the Materials Characterization*, Butxetworch-Heinemann Boston (1992).
- [83] Y. Panecalt Bernal, *Síntesis de CdSe y MCM-41 para Determinar Condiciones de Crecimiento*, Tesis de Maestría, Instituto de Física Luis Rivera Terrazas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México (2009).
- [84] C. de Santiago (2012). *Fisiorción de Nitrogeno*. Recuperado de <http://es.scribd.com/doc/86917380/7/Adsorcion-y-desorcion>
- [85] C.L. Mantell. *Adsorption*, 2a ed., Mc. Graw-Hill, New York (1951).
- [86] D.D. Duong, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, Imperial College Press, London (1998).
- [87] G. Aguilar, *Adsorción y Catálisis*. Ed. Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México (1985).
- [88] U. Holzwarth, N. Gibson, *Nat. Nano. Tech.* 6 (2011) 534.
- [89] F. Hao, C.L. Nehl, J.H. Hafner, P. Nordlander, *Nano Lett.* 7 (2007) 729.

- [90] Y. Khalavka, J. Becker, C. Sönnichsen, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1871.
- [91] W. Haiss, N.T. K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Anal. Chem.* 79 (2007) 4215.
- [92] A.B. Murphy, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91 (2007) 1326.
- [93] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Zh.-Y. Yuan, T.Z. Ren, M. Halasa, B.L. Su, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5680.
- [94] K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-Ch. Hsu, L.-J. Lin, W.-F. Hsieh, *Chem. Phys. Lett.* 409 (2005) 208.
- [95] M. Stefan, S.V. Nistor, D. Ghica, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 1350.
- [96] O. Yamamoto, T. Sasamoto, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 3394.
- [97] J. Geng, G.-H. Song, X.-D. Jia, F.-F. Cheng, J.-J. Zhu, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 4517.
- [98] K.R. Raghupathi, R.T. Koodali, A.C. Manna, *Langmuir* 27 (2011) 4020.
- [99] J.S. Hong, H. Wagata, K. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 110108.
- [100] Y. Zhou, S. Feng, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3501.
- [101] B.R. Lakshmanan, *J. Ind. Inst. Sci.* 59 (1957) 27.
- [102] M.L. Ruiz-Peralta, U. Pal, R. Sánchez Zeferino, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 24 (2012) 4807.
- [103] B. Liu, H.C. Zeng, *Chem. Mater.* 20 (2008) 271.
- [104] S. Cho, J.W. Jang, S. Hwang, J.S. Lee, S. Kim, *Langmuir* 28 (2012) 17530.
- [105] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, N. Lun, Y. Qi, *Appl. Mat. Surf.* 2 (2010) 1769.
- [106] R. Georgekutty, M.K. Seery, S.C. Pillai, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13563.