



BENÉMERITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Síntesis de nanopartículas de CeO_2
decoradas con Au para la
degradación fotocatalítica del
colorante naranja ácido 7**

TESIS

Que para obtener el grado de
**LICENCIADO EN INGENIERIA
QUÍMICA**

PRESENTA

JOSÉ CRISTIAN VILLALBA ROBLEDO

DIRECTORA DE TESIS

DRA. MOU PAL

CODIRECTORA DE TESIS

DRA. MA. DE LOURDES RUÍZ PERALTA

SEPTIEMBRE 2022



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/286/2021
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. JOSÉ CRISTIAN VILLALBA ROBLEDO
PASANTE DE LA LICENCIATURA EN
INGENIERÍA QUÍMICA
P R E S E N T E:

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

“Síntesis de nanopartículas de CeO₂ decoradas con Au para la degradación fotocatalítica del colorante ácido naranja 7”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. Mou Pal
Co-Directora: Dra. Ma. De Lourdes Ruiz Peralta.

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

Atentamente
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., a 29 de septiembre de 2021

Dra. Valeria Jordana González Coronel
Secretaría Académica



C.c.p. Director de Tesis: Dra. Mou Pal.
Co-Director: Dra. Ma. De Lourdes Ruiz Peralta.
C.c.p. Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

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



Autorización de Impresión de Tesis

- Ingeniería Química
- Ingeniería Ambiental
- Ingeniería en Alimentos
- Ingeniería en Materiales

Matricula: 201644351

Al C. Sustentante Jose' Cristian Villalba Robledo

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

Síntesis de nanopartículas de CeO₂ decoradas con Au para la degradación fotocatalítica del colorante naranja ácido 7

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

Jurado de examen profesional:

Presidente: Dr. Alejandro Escobedo Morales Firma
Secretario: Dr. Umapada Pal
Vocal: Dra. Mona Pal

Fecha de examen: 22- Noviembre - 2022

H. Puebla de Zaragoza a 9 de noviembre de 2022.

Dedicado a mis padres Oscar y Cristina, así como a mi hermano Oscar. Gracias por ser mi soporte y motivación, además de brindarme su amor incondicional cada día.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por brindarme la oportunidad de llegar hasta este punto de mi vida, gracias por todas las experiencias y aprendizajes que he adquirido a través de mis cortos años de existencia.

Gracias a mi asesora, la Dra. Mou Pal, por permitirme trabajar con usted y depositar su confianza en mí para llevar a cabo un trabajo tan importante como este. Gracias por hacerme sentir parte de su equipo de trabajo desde el primer día.

Gracias a mi co-asesora, la Dra. Ma. de Lourdes Ruíz Peralta, por aceptar formar parte de este proyecto y por abrirme las puertas de su laboratorio para poder llevar a cabo de forma exitosa el mismo. Gracias por sus consejos y el tiempo invertido en mí.

Gracias a los estudiantes de doctorado Andrés, Edgar, David y Rodrigo por compartirme de su experiencia y conocimientos el tiempo que trabajé cerca de ustedes. En particular agradezco a Andrés por toda su ayuda e interés que mostró ante mi proyecto desde el principio.

A todos los maestros con los que me encontré a lo largo de mis años de estudio en la Facultad de Ingeniería Química gracias por sus experiencias compartidas y los conocimientos transmitidos en los salones de clase, gracias por ayudarme a ser un mejor profesionista y persona. En especial agradezco al Dr. Fernando Hernández Aldana y al Dr. Alejandro I. Alonso Calderón, gracias por confiar en mis capacidades, así como enseñarme lo que se puede lograr cuando se trabaja con amor y dedicación. Un abrazo hasta el cielo para ambos.

Gracias a la VIEP-BUAP por el apoyo económico brindado por medio del proyecto VIEP 2021-2022# 100468355 (Clave 00068).

Agradezco al Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por brindarme las facilidades con su infraestructura de investigación para poder llevar a cabo este trabajo de tesis.

Me gustaría agradecer al Dr. Francisco Paraguay-Delgado del Centro de materiales Avanzados de Chihuahua por apoyar con las mediciones de microscopia electrónica de transmisión de las muestras desarrolladas en este trabajo.

Finalmente agradezco a mis compañeros y amigos que formé en la universidad, gracias por los momentos de alegría, así como el apoyo que estuvieron dispuestos a brindarme desde el día que los conocí. Los llevaré siempre en mi corazón.

CONTENIDO

Introducción.....	9
Capítulo I.....	14
1.1 Materiales nanoestructurados.....	15
1.2 Aplicación de los materiales nanoestructurados.....	17
1.2.1 Semiconductores.....	18
1.3 Óxido de cerio.....	19
1.4 Procesos de Oxidación Avanzada.....	21
1.5 Fotocatálisis.....	22
1.6 Colorante Naranja Ácido 7.....	24
Capítulo II.....	28
2.1 Síntesis de nanomateriales.....	29
2.1.1 Síntesis de CeO ₂	30
2.1.2 Síntesis del composito Au/CeO ₂	31
2.2 Técnicas de caracterización.....	33
2.2.1 Difracción de rayos X.....	33
2.2.2 Espectroscopia Raman.....	35
2.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión.....	37
2.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	39
2.2.5 Espectroscopia de Reflectancia difusa.....	41
2.3 Pruebas fotocatalíticas.....	44
2.3.1 Fotolisis.....	44

2.3.2 Equilibrio adsorción/desorción.....	45
2.3.3 Fotocatálisis.....	46
2.3.3.1 Curva de calibración.....	46
2.3.3.2 Prueba de fotolisis.....	47
2.3.3.3 Prueba de adsorción/desorción.....	47
2.3.3.4 Prueba de fotocatálisis.....	47
Capítulo III.....	49
3.1 Caracterización estructural.....	50
3.1.1 Difracción de Rayos X.....	50
3.1.2 Espectroscopia Raman.....	53
3.1.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	54
3.1.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	57
3.1.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa.....	59
3.2 Evaluación Fotocatalítica.....	62
3.2.1 Curva de calibración.....	62
3.2.2 Prueba de fotolisis.....	64
3.2.3 Prueba de adsorción/desorción.....	65
3.2.4 Prueba de Fotocatálisis.....	71
Conclusiones.....	76
Referencias Bibliográficas.....	77

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema de clasificación de los NsM según su material de origen y su dimensión.	17
Figura 1.2	Esquema de brecha de energía en semiconductores en comparación con metales y aislantes.	19
Figura 1.3	Estructura cúbica del CeO ₂ .	20
Figura 1.4	Ejemplo del proceso de fotocatalisis para una partícula de CeO ₂ .	24
Figura 1.5	Molécula de Naranja Ácido 7.	27
Figura 2.1	Síntesis de NP's de CeO ₂ .	31
Figura 2.2	Síntesis de NP's de composito Au/CeO ₂ .	33
Figura 2.3	Esquema de XRD por planos cristalinos.	35
Figura 2.4	Esquema representativo del efecto Raman con las distintas dispersiones de radiación que se pueden presentar.	37
Figura 2.5	Esquema de un microscopio Electrónico de Transmisión.	39
Figura 2.6	Transición de electrones entre los diferentes niveles de energía.	40
Figura 2.7	Proceso de emisión de rayos X.	41
Figura 2.8	Muestra de polvo haciendo una reflexión en forma difusa.	43
Figura 2.9	Espectrofotómetro UV-vis con accesorio de reflectancia difusa (de doble haz)	43
Figura 2.10	Proceso de Reflectancia difusa en una muestra.	44
Figura 3.1	Patrones de DRX de nanopartículas de CeO ₂ y compositos de Au/CeO ₂ . Para la comparación, se incluyó las tarjetas JCPDS (Joint Committee on	50

Powder Diffraction Standards, por sus siglas en Inglés) correspondientes a la fase cubica del CeO₂ y del Au.

- Figura 3.2 Espectro Raman de las muestras de CeO₂ y nanocompositos de Au/CeO₂.....54
- Figura 3.3 Micrografías típicas TEM de nanopartículas de CeO₂; (a) - (b).....55
corresponden a la muestra C1, (c) – (d) muestra C2. (e) y (f)
son los histogramas de distribución de las NP's de las muestras
C1 y C2 respectivamente, donde ϕ es el diámetro promedio de
las partículas y σ la desviación estándar de las mismas.
- Figura 3.4 Micrografías típicas TEM de los nanocompositos de Au/CeO₂;.....57
(a) - (b) correspondientes a la muestra CA1 y (c) – (d) muestra
CA2.
- Figura 3.5 Espectros obtenidos mediante EDS para las muestras analizadas.....59
que corresponden a C1 y CA1.
- Figura 3.6 Espectro de absorbancia de las muestras analizadas de las NPs de.....60
CeO₂ sin y con incorporación de Au.
- Figura 3.7 Espectros de reflectancia transformada por Kubelka-Munk para las.....61
nanopartículas de CeO₂, así como los compositos de Au/CeO₂.
- Figura 3.8 Espectro de absorbancia del AO7 a diferentes concentraciones.....63
- Figura 3.9 Curva de calibración del AO7.....63
- Figura 3.10 Espectro de absorbancia de AO7 obtenido mediante la prueba de.....64
fotolisis. En el inserto se presenta la curva que representa la
disminución en la concentración de AO7 a través del tiempo

obtenida de la prueba de fotólisis.

Figura 3.11 Espectros de absorbancia del AO7 obtenidos de la prueba de.....	66
adsorción-desorción en presencia de nanopartículas de CeO ₂	
a) y b), así como del composito Au/CeO ₂ c) y d).	
Figura 3.12 Curvas del cambio de concentración a través del tiempo, obtenidas.....	67
de la prueba de adsorción-desorción del AO7, para las muestras	
a) C1, b) C2, c) CA1 y d) CA2.	
Figura 3.13 Imagen que representa la posible interacción entre la superficie de.....	68
los fotocatalizadores (CeO ₂ y Au/ CeO ₂) y el colorante AO7.	
Figura 3.14 Efecto de la concentración inicial del AO7 en la adsorción sobre.....	70
la superficie del CeO ₂ y Au/CeO ₂ sintetizados a diferentes	
condiciones.	
Figura 3.15 Gráfico cinético de segundo orden para la eliminación del colorante.....	71
AO7.	
Figura 3.16 Espectros de absorbancia UV-Vis del AO7 obtenidos a partir de la.....	72
evaluación fotocatalítica con distintos catalizadores: a) muestra C1,	
b) muestra C2, c) muestra CA1 y d) muestra CA2.	
Figura 3.17 Curva de decoloración del AO7 bajo irradiación UV.....	73
Figura 3.18 Relación entre $\ln(C_t/C_0)$ y t.....	74

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1	Valor del parámetro de red para las muestras C1 y C2.....	52
Tabla 3.2	Porcentaje atómico por elemento obtenido para las muestras analizadas.....	59
Tabla 3.3	Valores obtenidos mediante el ajuste lineal de la Figura 3.18.....	75

INTRODUCCIÓN

La industria textil es, después de la industria del petróleo, la segunda industria más contaminante del medio ambiente y, sobre todo, de la que no se tiene tanta conciencia, ya que, sus desechos son vertidos a cuerpos hídricos (ríos, lagunas, mares etc.) sin someterlos a un tratamiento previo ^[1, 2]. Actualmente, la contaminación del agua es una problemática nacional e internacional por lo que es importante realizar investigaciones y pruebas en el laboratorio con el objetivo de disminuir o eliminar sustancias que perjudiquen tanto a las especies marinas como a las terrestres y por consiguiente a seres humanos.

El proceso de elaboración de productos textiles consiste en un gran número de operaciones unitarias que utilizan diversas materias primas como algodón, lana, fibras sintéticas y tintes o colorantes. En la etapa del proceso conocida como de “tintorería y acabados” se generan efluentes líquidos que contienen contaminantes de diversa naturaleza, entre ellos sales inorgánicas, almidón, peróxidos, ácido etilendiaminotetraacético (*EDTA por sus siglas en inglés*), tensioactivos, surfactantes, colorantes, metales y otros compuestos orgánicos de variada estructura. Una fracción importante de estos contaminantes son los residuos de colorantes textiles ^[1].

El tratamiento de las aguas residuales que contienen colorantes mediante métodos convencionales como la floculación, la ósmosis inversa y la adsorción con carbón activado presenta inconvenientes debido al creciente número de sustancias químicas nocivas para la salud que se encuentran en efluentes de aguas residuales, las dificultades para la eliminación completa del color y su elevado costo.

La eliminación de colorantes textiles en cuerpos de agua implica métodos de difícil desarrollo. Muchos de estos colorantes son altamente solubles en agua, debido a esto, y a que los métodos de tratamiento que se utilizan para la purificación del agua no son capaces de eliminar los contaminantes persistentes, se recurre a los procesos de oxidación avanzada (*AOP por sus siglas en inglés*), que son técnicas alternativas para eliminar los colorantes y otros compuestos orgánicos en las aguas residuales ^[3].

La fotocatalisis heterogénea ha surgido como un AOP prometedor que ofrece una tecnología barata y ecológica que permite la eliminación total de agentes tóxicos como tensioactivos,

productos farmacéuticos, pesticidas, tintes textiles y metales pesados, de las aguas residuales industriales. [3,5].

Varios óxidos de metales de transición, como TiO_2 [6], NiO [7], CuO [8], ZnO [9] y BiVO_4 [10] se han estudiado como fotocatalizadores para la producción fotocatalítica de hidrógeno y la eliminación del color de las aguas residuales textiles. Además de los óxidos de metales de transición, los óxidos de tierras raras han sido objeto de mayor atención debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, y catalíticas únicas [4].

El CeO_2 es un óxido metálico perteneciente a las tierras raras y un semiconductor tipo *n*. Este óxido ha atraído gran interés debido a sus aplicaciones potenciales como fotocatalizador en tratamiento de aguas residuales, fotólisis del agua y en el área de biomedicina debido a sus propiedades antioxidantes [4,11].

Recientemente, el CeO_2 y los materiales basados en el CeO_2 han atraído mucha atención con respecto a su aplicación en catálisis debido a sus defectos, como vacancias de oxígeno y su alta capacidad de almacenamiento de oxígeno resultante del fácil ciclo redox $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ [12-13].

El CeO_2 en dimensión nanométrica se ha tenido más en cuenta debido a sus atractivas aplicaciones que incluyen conversión y almacenamiento de energía, fotocatalisis y biomedicina [4]. En particular, la actividad fotocatalítica del óxido de cerio nanoestructurado depende de su estructura porosa y una alta área superficial [12], además de tener la brecha de banda prohibida en la región UV-Vis, un bajo costo de síntesis, su estabilidad bajo irradiación ultravioleta (UV) y una toxicidad reducida [3]. Todo lo mencionado anteriormente hace del CeO_2 un material muy adecuado para llevar a cabo procesos fotocatalíticos de degradación de contaminantes con resultados favorables para el medio ambiente.

En la actualidad han surgido diversos métodos para la síntesis de CeO_2 a escala nanométrica empleadas en diversas aplicaciones [14]. Entre los métodos más utilizados para sintetizar nanopartículas (NP's) de óxido de cerio se encuentran la coprecipitación [11], el método hidrotérmico [15], sol-gel [16], el proceso solvotérmico [17] y la síntesis verde [18]. En particular, el método de coprecipitación química es utilizado ampliamente ya que es un proceso fácilmente escalable y permite controlar el tamaño y la morfología de las NP's resultantes

variando condiciones experimentales como pH, el uso de agentes acomplejantes, la temperatura y la naturaleza de solvente ^[18].

Para mejorar la actividad fotocatalítica a través de la creación de especies activas en CeO₂, se han incorporado nanopartículas de metales nobles como la plata (Ag) y oro (Au) que permite la mejora de las propiedades ópticas y catalíticas de los óxidos metálicos ^[4]. Tal mejora del comportamiento fotocatalítico se obtiene debido a varios factores, incluyendo la morfología, la reducción de la brecha de banda prohibida y varios tipos de defectos benéficos ^[4]. Murugados et al. ^[4] observaron que el composito Ag/CeO₂ degrada de forma más eficaz el colorante rosa de bengala (4,5,6,7-tetracloro-2',4',5',7'-tetrayodofluoresceína) comparado con nanopartículas de CeO₂ puro. Mondragón-Galicia et al. ^[19] observaron que nanotubos de CeO₂ dopados con Ag hacen más eficiente su desempeño como material catalítico. E. Kusmierek ^[5] reportó que el composito Ag/CeO₂ exhibe la actividad fotocatalítica más alta de entre todos los dopajes que realizó, entre ellos In/CeO₂, Fe/CeO₂, Bi/CeO₂, Cd/CeO₂, Pb/CeO₂ y Co/CeO₂, como resultado de la mayor disminución de la brecha de banda, alta estabilidad, gran área superficial y alta conductividad eléctrica del material.

El composito de CeO₂ con Au tiene ventajas ya que el Au por ser un metal noble es resistente a la oxidación y, además, su plasmón superficial se encuentra en el rango visible del espectro solar cuya posición varía con el tamaño y forma de las NP's. Mittal et al. ^[20] demostraron que al incorporar Au en CeO₂ a una concentración de 0.4 at% es suficiente para obtener una degradación superior del colorante rodamina B. Los autores realizaron el mismo estudio incorporando Ag en CeO₂, pero para obtener los mismos resultados necesitaron una concentración de 2.0 at% Ag, quedando en evidencia la mayor eficiencia del composito de Au/CeO₂. También Khan et al. ^[21] demostraron que la foto-degradación del naranja de metilo y el azul de metileno es mucho mayor cuando se utiliza un composito de Au/CeO₂ en comparación a utilizar CeO₂ puro.

Existen diversos métodos para realizar la incorporación de Au en CeO₂, entre ellos se encuentra la reducción química ^[4], la precipitación ^[19], y los procesos hidrotermales seguido de calcinación ^[13]. Uno de los más comunes es la reducción química, utilizando como precursor soluciones acuosas de HAuCl₄ (Au³⁺) y un agente reductor dando como resultado soluciones de oro coloidal (Au⁰) de diferentes coloraciones, lo cual indica la formación de

nanoestructuras características de oro de diferentes tamaños ^[14]. Las nanopartículas de oro presentan una gran actividad química, en especial en las reacciones de oxidación y pueden utilizarse como catalizadores para eliminar contaminantes orgánicos, difíciles de degradar, útiles en la descontaminación de las aguas residuales ^[4].

En este trabajo, se sintetizó el nanocomposito de Au/CeO₂ para probar su eficiencia catalítica en la degradación de colorante naranja ácido 7 (AO7). El CeO₂ es un material semiconductor con una estructura cristalina de fluorita cúbica, tiene una brecha de energía prohibida en el rango de 3.0 a 3.4 eV, dependiendo de su método de preparación, posee la capacidad de absorción en el rango del espectro UV y también puede absorber parte de la luz visible con una longitud de onda de hasta 420 nm ^[3, 5, 19]. Se espera que la incorporación de NP's metálicas como Au aumente la actividad fotocatalítica bajo irradiación de luz UV, utilizando estas NP's como trampas de electrones fotoexcitados para aumentar el tiempo de vida de los portadores fotogenerados.

Una vez sintetizadas las NP's de CeO₂ y el composito de Au/CeO₂, se estudiaron las propiedades estructurales y fases cristalinas mediante la difracción de rayos X (DRX) así como la espectroscopia Raman. La Microscopia electrónica de transmisión (TEM) ayudó a determinar el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas. La espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDS) sirvió para determinar la composición de las NP's sintetizadas. La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis-NIR) se utilizó para estimar el valor de la brecha de energía prohibida. Y finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica de las NP's sobre la degradación del colorante AO7 bajo irradiación de luz UV.

El objetivo general de este trabajo fue sintetizar y caracterizar las NP's de CeO₂ y nanocompositos de dióxido de cerio con oro (Au/CeO₂) para evaluar su actividad fotocatalíticas bajo luz ultravioleta en la degradación del colorante ácido naranja 7.

Los objetivos específicos de este trabajo fueron los siguientes:

- Sintetizar nanopartículas de CeO₂ decoradas con Au mediante una precipitación química.
- Incorporar las NP's de Au por reducción química sobre la superficie de CeO₂ para fabricar el nanocomposito de Au/CeO₂.

- Caracterizar el CeO_2 y el nanocomposito Au/CeO_2 mediante técnicas básicas como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia Raman, espectrofotometría UV-Vis, Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS).
- Evaluar la actividad fotocatalítica del CeO_2 y el nanocomposito Au/CeO_2 en la degradación del colorante AO7 en solución acuosa.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

En este capítulo se hace una descripción de los materiales nanoestructurados, sus características y aplicaciones. Posteriormente se define a los materiales semiconductores y se resaltan las características del CeO_2 , semiconductor aplicado en este trabajo como fotocatalizador, describiendo las propiedades de este y las ventajas que tiene en distintas aplicaciones. Después se mencionan los procesos de oxidación avanzada en la degradación de contaminantes. Finalmente se describe al Naranja Ácido 7 como el colorante a degradar, mencionando sus características y la relevancia de eliminar este contaminante.

"El genio se hace con un 1% de talento, y un 99% de trabajo"
~ Albert Einstein

1.1 Materiales nanoestructurados

La necesidad de fabricar nuevos materiales con aplicaciones específicas ha hecho que hoy se pueda ver, medir, modificar, y manipular la materia en escala nanométrica. La nanociencia y la nanotecnología se ocupan del estudio y aplicación de sistemas de dimensiones muy pequeñas (entre 1-100 nanómetros) ^[22]. A este tamaño los materiales (llamados nanomateriales) tienen un área superficial muy elevada con respecto a su volumen, y sus propiedades fundamentales son diferentes con respecto a las que presentan en las escalas micro o macroscópicas. De tal forma, el confinamiento de la luz o de los electrones en dimensiones reducidas hace que las propiedades ópticas y electrónicas cambien ^[22]. Al comparar un material en bulto con respecto a la escala nanométrica, se ha reportado que los materiales nanoestructurados presentan una variedad importante de propiedades ópticas y electrónicas (por ejemplo la coloración, la refracción de la luz, el brillo o la polarización) que dependen fundamentalmente del tamaño y de la forma; estos dos parámetros permiten ejercer el control de muchas de las propiedades físicas y químicas importantes de los materiales a nanoescala como son: luminiscencia, conductividad, actividad catalítica, estructuras cristalinas, etc., diferentes a las de su contraparte en bulto ^[23].

Actualmente, los nanomateriales se están utilizando en un buen número de industrias para aplicaciones en sistemas electrónicos, magnéticos, optoelectrónicos, energéticos, catalíticos, biomédicos, farmacéuticos y cosméticos ^[22-24].

Los materiales nanoestructurados (MN) pueden clasificarse en función del origen de los materiales y de su dimensión ^[25] (ver Figura 1).

Dentro de los MN clasificados de acuerdo al origen de los materiales, podemos encontrar a los nanomateriales basados en carbono, los cuales, como su nombre lo indican, están conformados por nanopartículas de carbono y tienen diversas morfologías; también existen los nanomateriales de base inorgánica, estos son los que se componen de metales y óxidos metálicos; los nanomateriales de base orgánica están formados por materia orgánica distinta del carbono, combinados con moléculas de cadena larga que no necesariamente estarán dispuestas en su totalidad por materia orgánica, por ejemplo, las nanofibras poliméricas o las proteínas; y los nanomateriales compuestos están formados por una capa más de

nanopartículas, pudiendo estar formados por muchos tipos de materiales como todos los mencionados previamente ^[25].

Las nanoestructuras son materiales o estructuras con al menos una dimensión en la escala nanométrica (1-100 nm). Cuando los MN se clasifican en función de sus dimensiones podemos encontrar las siguientes clasificaciones: un material de dimensión cero (0D) tiene una escala nanométrica en cada una de las tres direcciones (x, y, z), mientras que un material de una dimensión (1D) tiene una escala nanométrica solo en dos direcciones. Una estructura de dos dimensiones (2D) contiene una escala nanométrica solo en una dirección. Las nanoestructuras tridimensionales (3D) se incluyen en esta clasificación aunque sus dimensiones superen los 100 nm, pero su construcción es una arquitectura jerárquica que crece en todas las direcciones utilizando nanoestructuras 0D, 1D y 2D ^[25]. La figura 1.1 presenta un esquema de clasificación de algunos ejemplos de nanoestructuras: las nanoestructuras 0D son puntos cuánticos, nanopartículas, fullerenos, clústeres, nanopartículas metálicas o puntos cuánticos de grafeno, entre otros. Las estructuras unidimensionales son nanotubos de carbono, nanocintas de grafeno, nanocintas de grafito o nanobarras. Las nanoestructuras bidimensionales incluyen nanopelículas, grafeno, óxido de grafeno y grafeno de dos capas. Los nanomateriales tridimensionales incluyen estructuras orgánicas metálicas, aerogeles y compuestos.

En los últimos años se han desarrollado numerosas variantes de los métodos de producción de MN para tener en cuenta las peculiaridades químicas de sistemas de aleación específicos y otros factores como la reactividad, la tasa de producción, el tamaño del grano, etc. ^[26]. El desarrollo de procedimientos de producción tecnológicamente optimizados parece crucial para la aplicación de MN, cuando se requieren grandes cantidades a bajo costo.

Un MN consta estructuralmente de los siguientes dos componentes: Los cristalitos y las regiones perimetrales. La estructura atómica de todos los cristalitos es idéntica. La única diferencia entre ellos es su orientación cristalográfica. Esto no es así en las regiones perimetrales donde se unen dos cristalitos. En las regiones perimetrales, la densidad atómica media y la coordinación entre los átomos vecinos más cercanos se desvían de las de los cristalitos. La presencia de dos componentes estructurales (cristales y fronteras) de fracciones de volumen comparables y con tamaños de cristal típicos de unos pocos nanómetros, es

crucial para las propiedades de los MN ^[26]. Las propiedades de un sólido cristalino dependen del tamaño de las regiones cristalinas y de la estructura atómica del sólido caracterizada por la densidad atómica media y la coordinación entre los vecinos más cercanos.

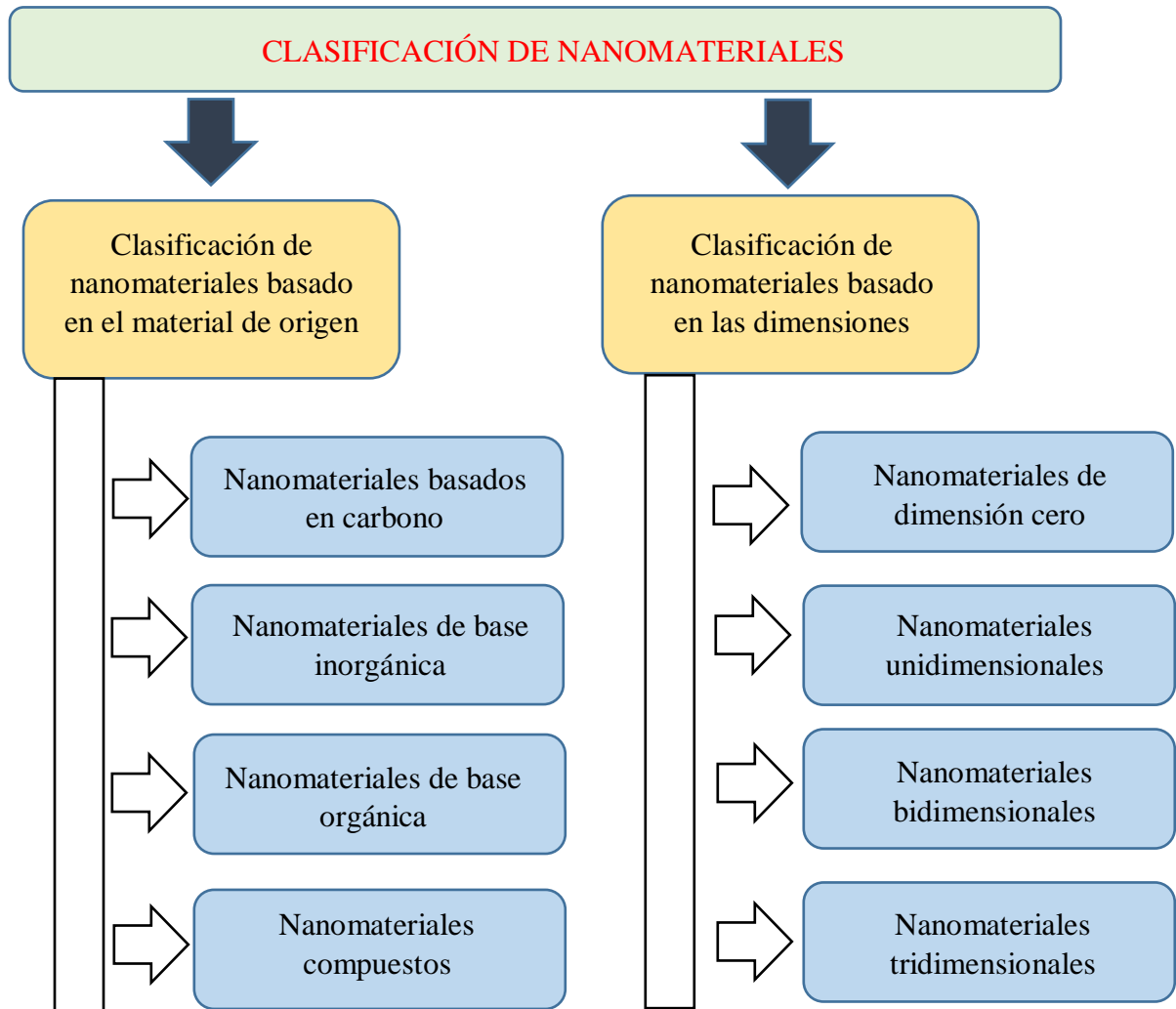


Figura 1.1. Esquema de clasificación de los NsM según su material de origen y su dimensión ^[25].

1.2 Aplicación de los materiales nanoestructurados

A partir de la década de los 80's, como consecuencia inevitable del surgimiento de la nueva era nanotecnológica, se han desarrollado nuevos procesos y métodos de síntesis que permiten la fabricación de materiales nanoestructurados con propiedades novedosas que los hacen potencialmente útiles para un amplio espectro de aplicaciones.

La aplicación de la nanotecnología en diversas industrias a nivel global, ha causado un incremento en el uso de nanomateriales manufacturados, en la que se destaca la industria de la construcción, farmacéuticos, dispositivos optoelectrónicos, metalmecánica, cosméticos y revestimientos. El uso de los nanomateriales hoy en día, supone productos de consumo más ligeros, fuertes, limpios, menos costosos, más precisos o estéticos, más eficientes en objetivos farmacéuticos, mejores herramientas de diagnóstico médico y energías de producción limpia ^[27].

Además de los usos ya mencionados, la importancia de los materiales nanoestructurados viene determinada por la cantidad de aplicaciones que tienen en campos tan diversos como la catálisis, la separación de compuestos, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos y almacenamiento de gases, y energía ^[28].

1.2.1 Semiconductores

Los semiconductores son materiales en los cuales existe una brecha de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción (Fig. 2). Por lo general, poseen una brecha de energía en el rango de 0.4 – 3.5 eV. La conducción eléctrica en estos materiales se lleva a cabo mediante la excitación de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dicha excitación puede ser provocada por diversas fuentes, ya sea térmicamente o mediante la absorción de radiación electromagnética. La conductividad de los materiales semiconductores se encuentra en el rango de $10^4 < \sigma < 10^{-8}$ ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ ^[29]; ésta puede ser mejorada mediante la adición controlada de impurezas o dopantes, los cuales incrementan la cantidad de huecos/electrones en sus respectivas bandas, teniendo como resultado un cambio en la conductividad.

Los semiconductores utilizados en fotocatalisis son sólidos, principalmente calcogenuros y óxidos, en donde los átomos constituyen una red tridimensional infinita, debido a esto se forma un solapamiento de los orbitales atómicos de toda la red, resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, generando así las bandas de estados electrónicos permitidos ^[30].

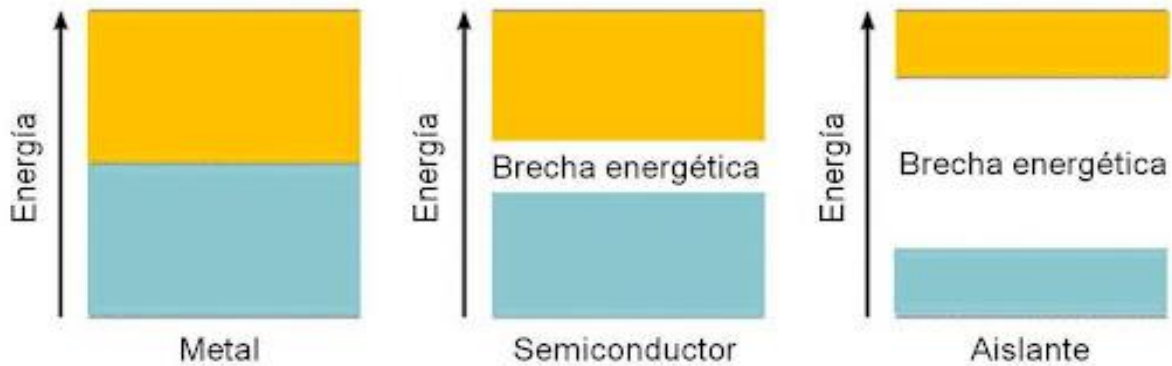


Figura 1.2 Esquema de brecha de energía en semiconductores en comparación con metales y aislantes ^[31].

1.3 Óxido de cerio

El óxido de cerio (IV) es la forma estable de óxido de color amarillo pálido del metal más abundante de las tierras raras, se encuentra caracterizado por un electrón en estado basal del nivel 4f ^[19-32]. La estructura cristalina del CeO₂ es de tipo fluorita con un valor experimental del parámetro de red de 5.41 Å, consiste en una red cúbica centrada en las caras (FCC) con los cationes metálicos ocupando los sitios de la red FCC y los aniones oxígeno ubicados en los agujeros tetraédricos ^[33] (Figura 3). El CeO₂ es un importante material semiconductor con una energía de brecha prohibida en el rango de 2.6 a 3.2 eV dependiendo del tamaño, forma y cantidad de vacancias de oxígeno, la cual a su vez depende del método de obtención. Tiene una gran capacidad de absorción en el rango del espectro UV y también puede absorber parte de la luz visible con una longitud de onda de hasta 420 nm ^[34].

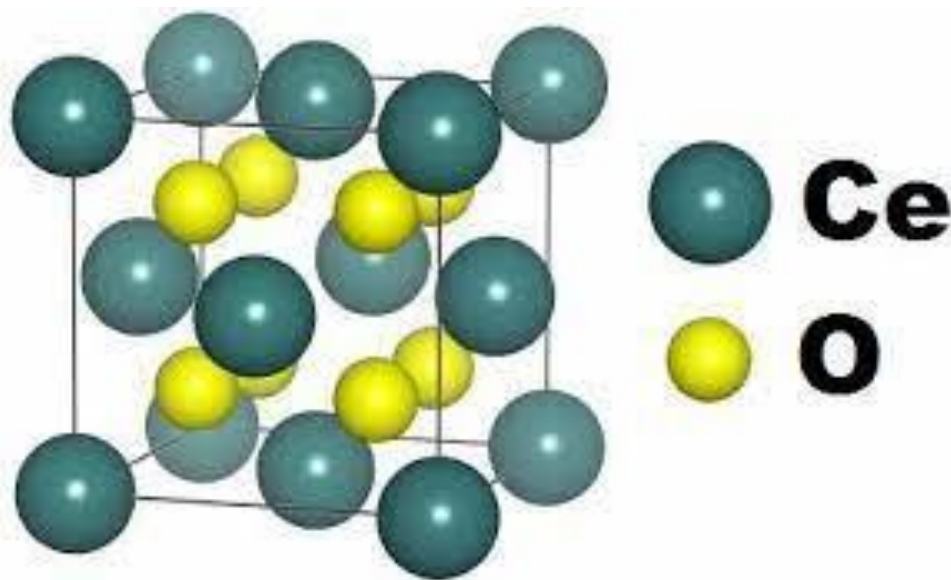


Figura 1.3. Estructura cúbica del CeO₂. ^[33].

Las principales propiedades que hacen que el CeO₂ sea importante como material fotocatalizador y fotoelectrodo aplicados en la degradación de varios contaminantes resultan de su alta brecha energética, alto índice de refracción, alta transparencia óptica en la región visible, alta capacidad de almacenamiento de oxígeno y reactividad química. Otras propiedades del CeO₂ que deben mencionarse son su alta estabilidad térmica, su alta dureza, su capacidad de almacenamiento de iones de oxígeno, características redox especiales y fácil conversión entre los óxidos Ce³⁺ y Ce⁴⁺.

La actividad fotocatalítica del CeO₂ en el tratamiento de aguas residuales puede mejorarse mediante diversas técnicas de modificación, incluyendo cambios en la morfología, dopaje con cationes metálicos o no metálicos, el acoplamiento con otros semiconductores, la combinación con materiales de soporte de carbono, etc. ^[5].

Al poseer el tamaño en escala nanométrica, existe la interacción entre las moléculas adsorbidas y la superficie de óxido de cerio la cual depende del área superficial del cristal y de las propiedades del plano del CeO₂. Las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas dependen de los métodos de síntesis, por ejemplo, se han utilizado diferentes métodos para producir óxido de cerio con diferentes morfologías y tamaño. En la síntesis de CeO₂, se han

utilizado varios precursores, por ejemplo, nitrato de cerio, cloruro de cerio o el sulfato de cerio, que se convierten en óxido de cerio [18].

El desempeño catalítico del CeO_2 depende en gran medida de su morfología (tamaño y forma). En primer lugar, distintas formas de nanoestructuras como los nanorrodillos, las nanoplacas y los nanocubos tienen reactividades químicas intrínsecamente diferentes. En segundo lugar, la forma de la nanoestructura afecta al número y la naturaleza de las vacancias de oxígeno asociadas a los defectos. Por lo tanto, existe un gran interés en la preparación de nanoestructuras de CeO_2 de forma controlada y sostenible [35].

1.4 Procesos de Oxidación Avanzada

Los procesos de oxidación avanzada, son técnicas alternativas para eliminar los colorantes y otros orgánicos en las aguas residuales [3]. Estos métodos se pueden utilizar para la remoción de agentes contaminantes de aguas residuales sobre todo a pequeña y mediana escala, pero también se puede usar para descontaminación del aire, el suelo y la descontaminación por desactivación de bacterias y virus [30].

La mayoría de los tratamientos convencionales antes mencionados no son eficaces debido a que no se alcanza el grado de pureza requerido para su uso como agua potable, por lo que se han buscado tecnologías más efectivas y económicas conocidas como Procesos de oxidación avanzada (AOP, *por sus siglas en inglés*).

Los AOP se basan principalmente en procesos capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes; este concepto fue utilizado por primera vez por Glaze y colaboradores, los cuales definieron los AOP como procesos que involucran la generación y uso de especies, como el radical hidroxilo ($\text{HO} \cdot$), el cual se puede generar por medios fotoquímicos, y posee una gran capacidad para oxidar materia orgánica [30].

Existen dos derivaciones principales de los AOP:

1. Procesos no fotoquímicos: en los cuales se encuentra la ozonización en medio alcalino, ozonización con peróxido de hidrógeno, procesos fenton ($\text{Fe}^+/\text{H}_2\text{O}_2$), oxidación electro química, radiólisis gamma y tratamiento con haces de electrones, plasma no térmico y ultrasonido [30].

2. Procesos fotoquímicos: consisten en el empleo de luz, esta irradiación actúa en el sistema y sirve como activador del catalizador, como son oxidación de agua sub y supercrítica, procesos fotoquímicos, fotólisis del agua en el ultravioleta, UV con peróxido de hidrógeno, UV con ozono, procesos fotofenton y la catálisis heterogénea [30].

Una de las ventajas que tienen los AOP frente a otros métodos es que cambian químicamente el contaminante, no solo es un cambio en la estructura química como en otros métodos, además de esto, se logra una destrucción completa del mismo, proceso llamado mineralización. Además, en numerosas ocasiones, las moléculas contaminantes son altamente solubles en agua, lo cual hace que los métodos convencionales resultan ser incompetentes.

Otra cualidad que los hace muy especiales, es la baja concentración en la cual pueden ser funcionales, llegando a generar remoción de ppb (partes por billón), no generando productos secundarios o presentándose en muy baja cantidad; además, consumen muchísima menos energía que tratamientos alternativos como la incineración, y por último, eliminan los efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes como el cloro y el permanganato de potasio [30].

La versatilidad de los AOP se debe al hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales hidroxilos y puede escogerse cual AOP utilizar, dependiendo de los requerimientos específicos de cada agua residual. Entre los métodos más desarrollados e investigados a la fecha están el método de peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y el método conocido como Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$) [1].

1.5 Fotocatálisis

La fotocatálisis con semiconductores ha surgido como un AOP que ofrece soluciones a muchos problemas de contaminación ambiental [3]. La fotocatálisis ha sido muy estudiada en los últimos 25 años gracias a su versatilidad en la utilización como un proceso de degradación de contaminantes. Uno de los aspectos más relevantes en la reacción fotocatalítica es la generación del par electrón-hueco que es el principio por el cual se fundamenta la

fotocatálisis, ya que por este modelo se explica la absorción de los fotones y la distribución de diferentes estados electrónicos en la superficie, y gracias a este fenómeno se puede dar la degradación de moléculas orgánicas y colorantes ^[30].

El tratamiento fotocatalítico junto a la aplicación de la luz solar ofrece una tecnología barata y tecnología verde para la posible eliminación completa de contaminantes tales como productos farmacéuticos, pesticidas, tintes textiles y metales pesados, de las aguas residuales industriales ^[5].

La fotocatalisis no solo se puede presentar bajo la influencia de luz solar, sino que también se puede generar con luz artificial, con una ventaja adicional, se puede utilizar una sola longitud de onda, la cual será la que excite al semiconductor para que comience el proceso. Este proceso se basa en la absorción de energía radiante, bien sea ultravioleta o visible, por un sólido, que generalmente es un semiconductor de banda ancha. La excitación del semiconductor tiene lugar de dos formas; la primera, es por excitación directa del semiconductor, absorbiendo éste los fotones que se van a usar en el proceso, y la segunda, por excitación de las moléculas absorbidas en la superficie del catalizador, las cuales son capaces de inyectar los electrones al semiconductor ^[30].

La fotocatalisis es la aceleración de las reacciones de oxidación y reducción, gracias a la activación de un catalizador, el cual consiste en un semiconductor solo o en combinación con componentes activos como metálicos/orgánicos/organometálicos, mediante la absorción y la subsiguiente transferencia de carga, que puede conducir a la transformación de un contaminante ^[1]. El semiconductor al absorber energía radiante produce un estado de excitación entre sus bandas de valencia y de conducción, conocido como brecha de energía prohibida, el cual entrará en contacto con la solución a partir de la aparición de los pares electrón-hueco en la región de la superficie exterior del material, debido a la corta profundidad de penetración de la energía radiante, produciendo reacciones de foto-reducción y foto-oxidación ^[36].

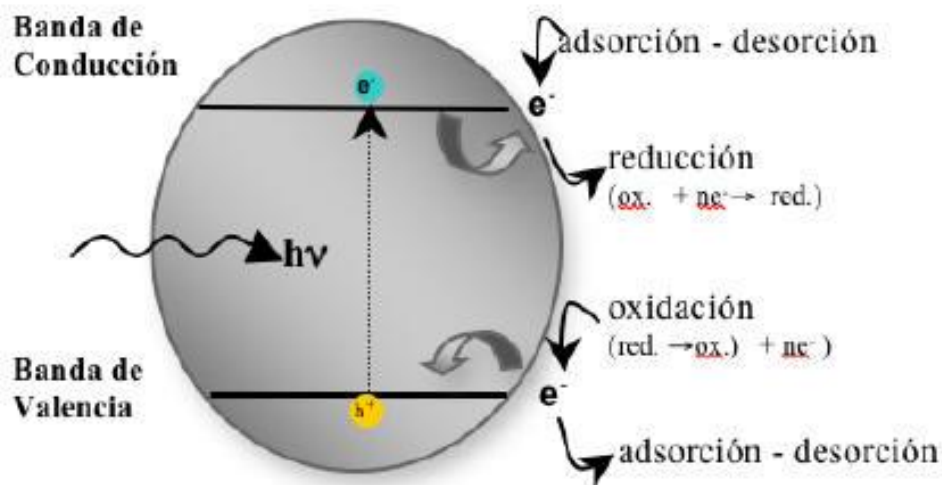


Figura 1.4. Ejemplo del proceso de fotocatalisis para una partícula de CeO_2 [37].

Normalmente, el procedimiento completo de la fotocatalisis se compone de cinco pasos separados: asignación de los reactivos de la fase líquida o gaseosa a la superficie, adsorción de al menos uno de los reactivos, la reacción en la fase adsorbida, la desorción del producto(s), y la eliminación de los productos de la región de la interfaz [38].

En el tercer paso es donde la naturaleza fotocatalítica de ciertos óxidos metálicos desempeña un papel importante, a pesar de todos los pasos que suelen darse en todos los procesos heterogéneos. Los catalizadores semiconductores como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc., al ser irradiados con fotones que llevan una energía igual o superior a su brecha de banda, crean pares electrón-hueco similares a la transferencia de electrones fotoinducida y la absorción de la luz promueve un electrón a la banda de conducción [38].

1.6 Colorante Naranja Ácido 7

Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo en un sustrato (cuero, papel, plástico o alimento) le confiere un color permanente. Las moléculas de los colorantes están constituidas por tres grupos funcionales, el grupo cromóforo que es responsable de la adsorción de la luz dando la propiedad del color, el grupo auxócromo que da la afinidad por la fibra e intensifica el color y por último el grupo solubilizador que brinda afinidad a diversos solventes y está dado por la presencia de iones como $-\text{SO}_3\text{Na}^+$, $-\text{NH}_3\text{Cl}^-$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2^+$, $-\text{ONa}^-$.

Los colorantes son clasificados entre otras formas en naturales y artificiales; los primeros son aquellos que son extraídos de fuentes vegetales, animales o minerales, mientras que los colorantes artificiales son sintetizados y/o aislados en un laboratorio. La forma de clasificar a los colorantes artificiales se basa en su estructura molecular y a la aplicación que se le da. Los colorantes sintéticos que poseen al grupo cromóforo “azo” son los más empleados en la industria textil, estos están caracterizados por su grupo funcional que está representado por el enlace $-N=N-$. En esta clase destacan tres familias: monoazo, diazo y triazo; cada una de ellas presentan diferentes propiedades.

Dentro del grupo de colorantes azo, existe una subdivisión de acuerdo con su uso en la industria textil; el colorante monoazo disperso es el de mayor consumo para teñir fibras e hilos de poliéster, acetato, nylon y acrílico. Ejemplo de un colorante monoazo es el naranja ácido 7.

El término “colorante ácido” se les da a los colorantes capaces de tener interacciones de carga con el sustrato como la fibra de lana o seda. Los colorantes ácidos son compuestos orgánicos aniónicos que requieren sitios catiónicos para fijarse a la fibra. La ionización del colorante se logra al aplicar un ácido orgánico, puede ser ácido acético o sulfúrico, a un pH entre 2-6 [39].

Cuando los colorantes, en especial los de tipo azo son transformados de forma natural, se forman compuestos recalcitrantes, genotóxicos y carcinogénicos. Uno de los azocolorantes más empleados es el naranja ácido 7 (486nm) cuyos intermediarios de degradación más comunes son: 1- amino-2-naftol (272nm), ácido 1- amino bencensulfónico (248nm) y el ácido 4-amino naftalénsulfónico (321nm) [40].

Los colorantes como el naranja ácido 7 son comúnmente utilizados debido a la presencia del grupo azo lo que confiere a estos productos químicos una resistencia a la luz, ácidos, bases y oxígeno. Estructuralmente a un pH neutro, el naranja ácido 7 es una molécula aniónica desprotonada por la acidez del ácido sulfónico. También presenta un grupo azo susceptible a la oxidación en fase aerobia y susceptible a la adición nucleofílica del anillo poliaromático [41].

El naranja ácido 7 es un tinte conocido desde hace tiempo, económico. Como tinte para lana es ahora de importancia secundaria, sin embargo, se utiliza en áreas especiales como el teñido del cuero y la coloración del papel. Como la mayoría de los demás colorantes azoicos, tiende a eliminarse en las aguas residuales industriales y supone una grave amenaza para la salud de los seres humanos. Es muy tóxico, y su ingestión puede provocar la irritación de los ojos, la piel, las mucosas y las vías respiratorias superiores; fuertes dolores de cabeza; náuseas; enfermedades transmitidas por el agua, como la dermatitis; y pérdida de la médula ósea, lo que provoca anemia. Su consumo también puede resultar fatal, ya que es carcinógeno por naturaleza y puede dar lugar a tumores. La reducción del naranja ácido 7 produce 1-amino-2-naftol, que ha sido reportado como inductor de tumores de vejiga. El naranja ácido 7 también puede sufrir una descomposición enzimática junto con una reducción y división para dar aminas aromáticas, que, tras la exposición, pueden causar metahemoglobinemia. Las aminas intermedias así formadas también tienden a oxidar el hierro hemo de la hemoglobina de Fe(II) a Fe(III) y a bloquear la unión del oxígeno, lo que provoca algunos síntomas característicos como cianosis de labio y nariz, debilidad y mareos.

Cuando el naranja ácido 7 entra en el cuerpo humano a través de la ingestión, se considera genotóxico; sin embargo, si algunas impurezas, como las aminas aromáticas, están presentes, muestra actividad mutagénica ^[42].

Como los colorantes sintéticos en las aguas residuales no pueden ser decolorados eficazmente por métodos tradicionales, también el naranja ácido 7 no se descompone biológicamente, y resiste a la irradiación de luz y a la oxidación química. Sin embargo, la adsorción de este colorante en soportes sólidos eficientes se considera un método sencillo y económico para su eliminación del agua y aguas residuales, lo que permite realizar operaciones de limpieza sin lodos ^[38].

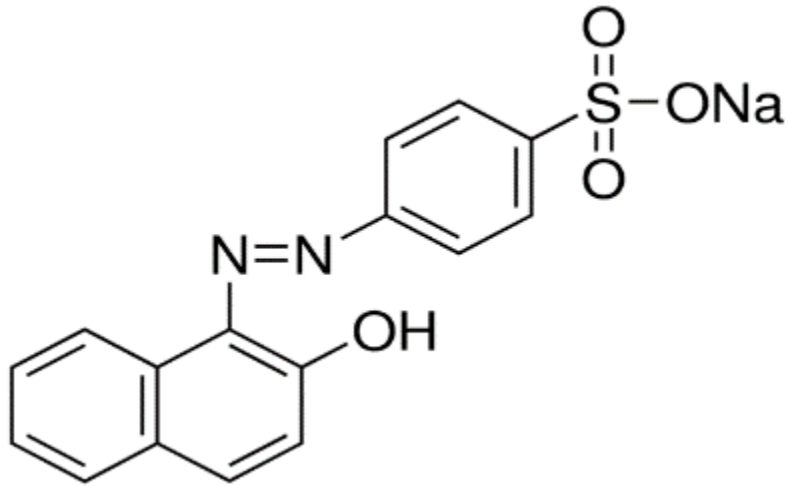


Figura 1.5. Molécula de Naranja Ácido 7 ^[43]

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología para obtener las nanopartículas de CeO_2 y la posterior incorporación de las NPs de oro (Au) en la superficie del CeO_2 utilizado como material de soporte. A continuación, se hablará sobre las técnicas de caracterización, dando una breve descripción de lo que son estas para posteriormente profundizar en la descripción de cada una de las técnicas utilizadas para este trabajo. Finalmente se dará una descripción de las pruebas fotocatalíticas realizadas sobre el Naranja Ácido 7, destacando la importancia de cada una de estas pruebas y su relevancia en esta investigación.

“La mejor forma de predecir el futuro es crearlo”

~ Abraham Lincoln

2.1 Síntesis de nanomateriales

En la actualidad, la exploración de los diversos métodos de síntesis permite tener la capacidad de diseñar, y fabricar diversos nanomateriales, y tipos de nanoestructura como nanotubos, nanoalambres, nanoesferas, etc. Existe una variedad de técnicas para obtener nanomateriales. Estas técnicas se pueden dividir en dos grupos: métodos físicos y métodos químicos. Los primeros consisten en la división de sólidos máxicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. Por otro lado, los métodos químicos consisten en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas ^[44]. Para sintetizar CeO₂ (ceria) se han utilizado métodos químicos como la precipitación ^[11], la hidrotermal ^[15], el sol-gel ^[16], la solvotérmica ^[17] y la síntesis verde ^[18]. Los diferentes métodos pueden producir nanoceria con diferentes formas, tamaños y áreas superficiales. La correlación entre las propiedades físicas y químicas, así como los tamaños y las morfologías superficiales es extremadamente importante para la síntesis controlable de nanocristales con dimensiones y formas específicas ^[18]. De esta amplia variedad de técnicas, una relativamente sencilla, de fácil manipulación y la cual se utilizó para este trabajo es la precipitación química.

Se produce reacción de precipitación, cuando al mezclar sustancias iónicas en disolución acuosa, los iones existentes en el medio tienden a estar unidos, formando un precipitado.

Las propiedades de los precipitados están determinadas por los mecanismos, y las velocidades relativas, de nucleación, crecimiento de los núcleos, proceso “Ostwald ripening” y transformaciones de fase ^[45].

Algunas características importantes del proceso de precipitación son las siguientes:

- (a) La precipitación ocurre comúnmente en sistemas que contienen compuestos relativamente solubles. Esta solubilidad baja permite obtener valores altos de sobresaturación.
- (b) Los valores altos de sobresaturación ocasionan una velocidad de nucleación rápida.
- (c) La característica anterior de la velocidad de nucleación permite obtener una gran cantidad de cristales, pero limita su crecimiento.

(d) Un número pequeño de cristales precipitados puede ocasionar procesos secundarios como envejecimiento, aglomeración, coagulación, etc., que afecta fuertemente la distribución del tamaño de partícula de los precipitados.

(e) La sobresaturación en el sistema, necesaria para que ocurra la precipitación, es el resultado de reacciones químicas que ocurren en el seno del sistema (cristalización reactiva)

(f) La precipitación se realiza usualmente a temperatura constante, no necesariamente a valores de temperatura baja.

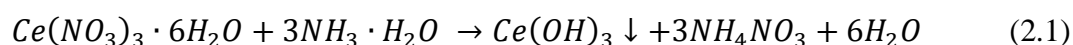
Los procesos que ocurren durante la precipitación están determinados por factores cinéticos y termodinámicos y por las interacciones específicas en la interface de sólido/disolución [46].

2.1.1 Síntesis de CeO₂

La síntesis de CeO₂ se realizó por precipitación química utilizando los siguientes reactivos: Nitrato de cerio (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Sigma-Aldrich, 99%); etilenglicol (C₂H₆O₂, J. T. Baker, 99.97%); hidróxido de amonio (NH₄OH, J. T. Baker, 28-30%), agua desionizada.

Primero, se disolvieron 3.9 mL de etilenglicol (0.12 mol) en 21.1 mL de agua desionizada dentro de un vaso de precipitado. En seguida se agregaron 2.58 g de Ce (NO₃)₃·6H₂O (0.012 mol) y se dejó agitar durante 15 min para que se lleve a cabo la acomplejación de iones de Ce³⁺ por etilenglicol (EG; ligando bidentado). El vaso de precipitado con su contenido se colocó en un baño de aceite a 50 °C y se dejó agitar a 380 rpm. Por otro lado, se preparó 25 mL de NH₄OH con una concentración molar 3M y se colocó dicha solución en un embudo de separación, el NH₄OH fue agregado gota a gota a la solución de Ce (NO₃)₃·6H₂O bajo agitación vigorosa. En un inicio, se formó un precipitado de color amarillo claro, el cual se convirtió en un color purpura y finalmente, se tornó a un color amarillo claro después de 1.5 h de transcurrida la reacción (véase Figura 2.1).

Para explicar de manera más precisa el proceso descrito anteriormente, a continuación se describen las reacciones que conforman el mecanismo de formación de las nanopartículas de CeO₂ [47]:



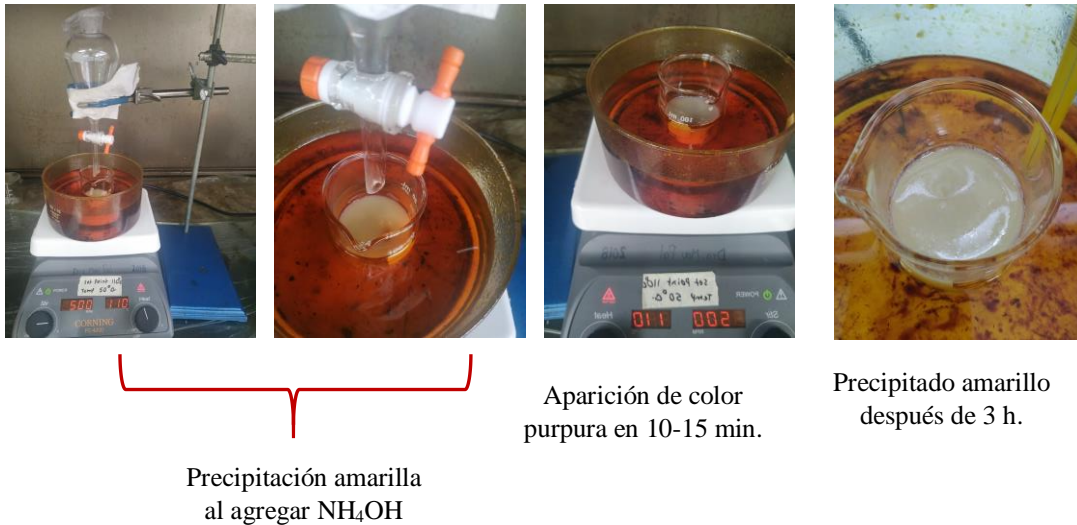
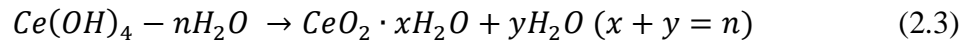
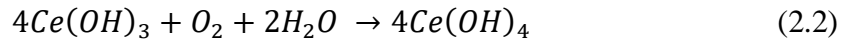


Figura 2.1 Síntesis de NP's de CeO_2

Se llevó a cabo una segunda síntesis donde no se agregó etilenglicol como el agente acomplejante, manteniendo fijo el resto de las condiciones experimentales constantes. Para esta segunda síntesis se utilizaron 25 mL de agua desionizada para mantener el volumen de reacción. Se observó que el cambio de coloración del medio de reacción sucedió casi de inmediato en comparación con la síntesis en la que se utilizó EG.

Después de realizar el proceso descrito anteriormente para sintetizar el CeO_2 (es importante mencionar que la muestra C1 corresponde a la sintetizada sin EG, a su vez, la muestra C2 si contiene EG), se realizó la separación de las NPs mediante una centrifuga a 15,000 rpm durante 15 min. Posteriormente se hicieron 4 lavados al material sintetizado, 2 con agua desionizada y 2 con etanol, a las mismas condiciones que la separación, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h. para obtener nuestra muestra final de CeO_2 .

2.1.2 Síntesis del compuesto Au/ CeO_2

Para obtener el compuesto de Au/ CeO_2 , se incorporaron NPs de Au en las NPs de CeO_2 sintetizadas previamente (sin y con EG) mediante una reducción química.

Reactivos: Citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Sigma-Aldrich, 99%); ácido tetracloroaurico (HAuCl_4 , Sigma-Aldrich, 99.99%); agua desionizada.

Primero, se dispersaron 100 mg de CeO_2 en 140 mL de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer mediante agitación por 1 hora a temperatura ambiente. A continuación se agregaron 5 mL de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (20 mmol) y se mantuvo la agitación por 1 hora más con la finalidad de funcionalizar la superficie del CeO_2 con grupos carboxílicos (-COOH) del citrato. El citrato de sodio juega un papel dual actuando como agente funcionalizante y agente reductor en esta síntesis. El matraz Erlenmeyer con su contenido se colocó en un baño térmico a 90 °C con agitación hasta que la solución alcanzara la misma temperatura. Una vez alcanzada esa temperatura se agregaron 5 mL de HAuCl_4 (0.5 mmol) y se mantuvo la agitación durante 25 min. El color de la solución se tornó a púrpura casi de inmediato (ver Figura 2.2). Posteriormente, el matraz fue sumergido en un baño de hielo para interrumpir la reacción. Finalmente se llevó a cabo la separación de las NP's de CeO_2 incorporadas con Au del medio de reacción mediante una centrifuga (Hermle – 236 HK; laboratorio de Química General del IFUAP) a 15000 rpm por 15 min. Posteriormente, se realizaron 2 lavados con agua y 2 lavados con etanol a 15,000 rpm durante 15 minutos y secado a temperatura ambiente durante 24 h.

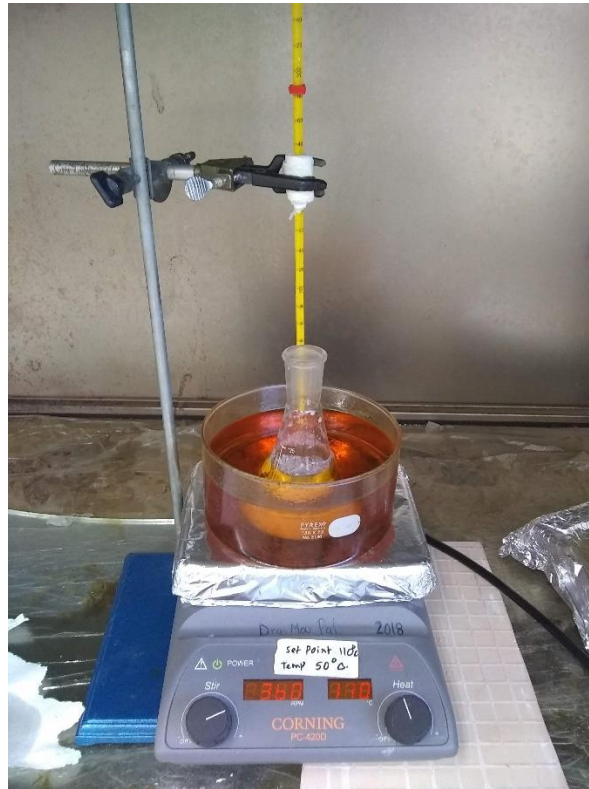


Figura 2.2 Síntesis de NP's de compuesto Au/CeO₂

2.2 Técnicas de caracterización

Se llevaron diferentes técnicas de caracterización para obtener información sobre la estructura cristalina, tamaño, morfología, composición y propiedades ópticas de los materiales [18].

Para este trabajo, las muestras de CeO₂ fueron caracterizadas mediante: Difracción de rayos X (XRD, *por sus siglas en inglés*); Espectroscopia Raman; Microscopia electrónica de transmisión (TEM, *por sus siglas en inglés*); Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS, *por sus siglas en inglés*); y Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS UV-Vis-NIR, *por sus siglas en inglés*).

2.2.1 Difracción de rayos X

Los rayos-X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz visible, pero de una longitud de onda mucho más corta; los rayos X utilizados para difracción tiene longitudes de onda en el rango de 0.5 a 2.5 Å.

Mediante esta técnica se puede obtener información sobre la estructura del cristal, ya que el arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas puede funcionar como una rejilla de difracción para ondas con longitudes de onda del orden de la separación de los átomos (Å).

Cuando un haz de rayos-X monocromático con determinada longitud de onda incide sobre un material cristalino, éste refleja especularmente las ondas incidentes debido a la interacción con los planos paralelos sucesivos de los átomos del cristal, donde cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse solo cuando las reflexiones en planos paralelos interfieran constructivamente.

De acuerdo a la ley de Bragg, los rayos dispersados estarán en fase en algunas direcciones si esa diferencia de fase es igual a un número entero de n longitudes de onda:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.4)$$

Donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

Los patrones de difracción de rayos-X (XRD; *por sus siglas en inglés*) también nos sirve para determinar el tamaño cristalino de una muestra. El tamaño de cristalito (D) se calcula utilizando la fórmula de Scherrer (ecuación 2.5);

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

Donde D es el tamaño promedio de los cristalitos, K es la constante de Scherrer (0.9), λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, β es la anchura total del pico a media altura y θ es el ángulo de difracción ^[18, 48].

La Figura 2.3 ilustra un esquema XRD por planos cristalinos dentro de un material.

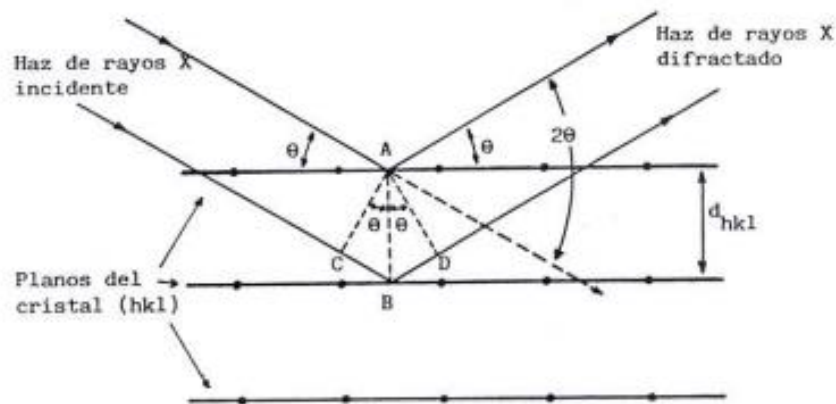


Figura 2.3 Esquema de XRD por planos cristalinos ^[49].

Para este trabajo utilizamos el equipo de difracción de rayos X (Panalytical – Empryan) del Instituto de Física BUAP.

2.2.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica basada en la dispersión inelástica de la luz que proporciona información estructural única a escala atómica en compuestos inorgánicos y orgánicos. Las principales ventajas de ésta técnica es que la muestra no requiere de alguna preparación para ser analizada y, además es una técnica no destructiva.

El principio físico está basado en el efecto Raman que fue descubierto por el científico Indu, el Dr. C. V. Raman en 1928 y consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente sobre la muestra (aproximadamente 1 de 10^7 fotones), la cual al interactuar con ella presenta un cambio en su frecuencia debido al intercambio de energía con la materia ^[50-51]. Cuando un fotón de luz interactúa con una molécula, el fotón puede ser absorbido o dispersado. Los fotones que no son absorbidos serán dispersados y los fotones incidentes no necesariamente estarán en resonancia con los dos estados de la molécula para que se produzca la dispersión.

En un espectrómetro Raman la muestra es irradiada por un haz de láser usualmente en la región visible. El resultado de la interacción del láser con la muestra provoca la dispersión de la luz que puede darse de dos formas:

- Dispersión Rayleigh: Cuando la dispersión del fotón ocurre sin ningún intercambio de energía entre los fotones incidentes y las moléculas; por lo tanto, el fotón es elásticamente dispersado y tiene la misma frecuencia que el fotón incidente.
- Dispersión Raman: Si el resultado de la interacción fotón-materia da lugar a un fotón dispersado que tiene una frecuencia (ν_s) diferente a la del fotón incidente (ν_i), se dice que el choque es inelástico y existe una transferencia de energía entre la materia y el fotón.

Si $\nu_s < \nu_i$, significa que hay una transferencia de energía del fotón incidente a la molécula. Lo que significa que la molécula estaba en un estado basal y al interaccionar con el fotón incidente saltó a un estado virtual de mayor energía que es inestable y regresa a un estado mayor al que tenía inicialmente emitiendo un fotón con una frecuencia menor con respecto al fotón incidente. A esto se le conoce como dispersión Raman Stokes.

Cuando $\nu_s > \nu_i$, hay una transferencia de energía de la molécula al fotón. En este caso la molécula se encontraba en un estado excitado y al adsorber la energía del fotón incidente salta a un estado virtual inestable de mayor energía y regresa a un estado basal emitiendo un fotón con una frecuencia mayor comparada con el fotón incidente. Los fotones dispersados dan origen al efecto Raman Anti – Stokes.

Estos cambios de frecuencia son característicos de cada material debido a las vibraciones de la red que la estructura molecular o cristalina permiten, haciendo posible su identificación.

Es importante mencionar, que la dispersión Raman se produce debido a una vibración molecular que induce un cambio en la polarizabilidad. La polarizabilidad se refiere a la facilidad con que la nube de electrones alrededor de la molécula puede ser distorsionada. Las reglas de selección para vibraciones activas en Raman están vinculadas a la simetría molecular e identifican vibraciones que cambian la polarizabilidad molecular.

En general, en un espectro Raman vamos a encontrar la representación de la intensidad de radiación dispersada en función de su diferencia de frecuencia de la radiación incidente. Esta diferencia se llama corrimiento Raman. Debido a que es un valor diferencial, el corrimiento Raman es independiente de la frecuencia de la radiación incidente.

La Figura 2.4 representa un esquema donde se pueden apreciar el efecto Raman, así como las dispersiones Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes.

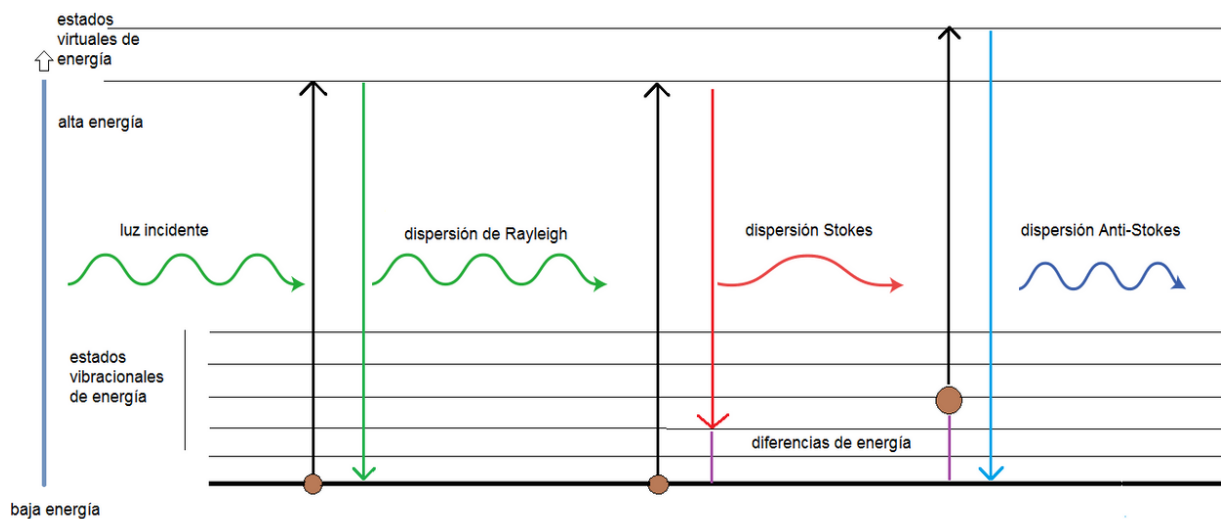


Figura 2.4 Esquema representativo del efecto Raman con las distintas dispersiones de radiación que se pueden presentar ^[52].

Para este trabajo utilizamos el equipo de espectroscopia Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 acoplado con una microscopía óptica Olympus BX41 que se encuentra en el laboratorio central del IFUAP.

2.2.3 Microscopía electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta fundamental para determinar la morfología y el tamaño de las nanopartículas que dan como resultado contrastes de imagen de las muestras en nanoescala. En esa técnica, la muestra a estudiar es iluminada por el haz de electrones, el cual está generado por el cañón que puede ser termoiónico o de emisión de campo. Cuando el haz interactúa con la muestra tienen lugar varios procesos: procesos elásticos en los que los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía y procesos inelásticos en donde los electrones incidentes ceden parte de su energía a los

electrones internos del material. El lente objetivo, situado debajo y alrededor de la muestra focaliza los haces dispersados (dispersión elástica) con una simetría inversa en el tiempo y forma una imagen.

La microscopía electrónica de transmisión es de importancia especial por su capacidad para resolver la estructura de la materia y determinar su composición química ^[52]. Esta técnica se basa en la interacción que se produce entre la muestra y el haz de electrones que se hace incidir en ella, dicha interacción producirá una imagen que servirá para identificar el material presente en la muestra analizada.

La microscopía electrónica de transmisión da inicio con los estudios de Ernst Ruska quien logra el premio Nobel de Física en 1986, por su trabajo sobre los fundamentos de la óptica de electrones y el diseño del primer microscopio electrónico en 1933, con un instrumento capaz de lograr una amplificación de 400x, que claramente superó a los microscopios que usan radiaciones en el espectro visible, es decir, microscopios ópticos. Las ventajas de usar electrones para generar imágenes se fundamentan en la gran resolución espacial que puede obtenerse. La resolución espacial es la distancia más pequeña que puede distinguirse en una imagen y es directamente proporcional a la longitud de onda de la radiación en uso ^[53].

La Figura 2.5 muestra un microscopio electrónico de transmisión donde se pueden distinguir todas las partes del equipo.

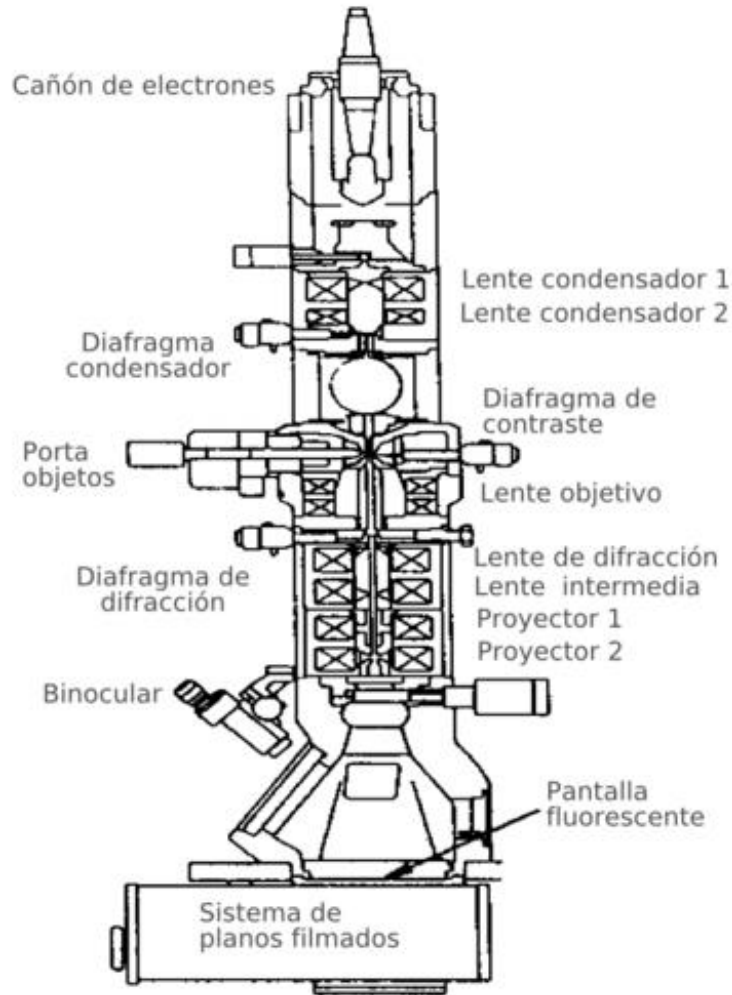


Figura 2.5 Esquema de un microscopio Electrónico de Transmisión ^[54].

Las mediciones del TEM se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión modelo JEOL JEM 2200FS que se encuentra en CIMAV-Chihuahua.

2.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X proporciona información acerca de la composición química de las partículas ya que cuando la muestra es irradiada con un haz de electrones se generan rayos X que pueden ser detectados. El espectro de EDS se obtiene tras coleccionar los fotones emitidos por la muestra durante un determinado periodo de tiempo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material. Esta técnica se emplea acoplada a microscopios electrónicos de transmisión o de barrido.

El EDS consta en la irradiación de una muestra sólida con un haz de electrones, ionizando los átomos de la misma, y por ende excitando los electrones de la muestra a niveles de energía superiores. Los mismos se estabilizan, decayendo a niveles de energía vacantes, y emitiendo fotones de rayos X con una energía correspondiente a la diferencia entre los dos niveles energéticos. Tal radiación es detectada y analizada por el equipo, proporcionando información cualitativa respecto a la identidad de los elementos que están presentes en el área analizada ^[55].

Por ejemplo, si el electrón primario lleva suficiente energía, logrará arrancar un electrón de la capa interna (K) del átomo dejándolo en un estado ionizado inestable, por lo que un electrón de la capa externa (L) adyacente cubrirá la vacancia de la capa interna para restablecer el equilibrio mediante la emisión de un fotón de rayos X.

Dependiendo de dónde surja la transición se asignan letras griegas (α , β , γ , etc.) para nombrar a las líneas de rayos X características, es decir; si la vacancia se da en la capa K y el electrón que cubre la vacancia procede de la capa L, entonces el rayo $K\alpha$ es emitido. Por otro lado, si el electrón que sale expulsado proviene de la capa L y un electrón de la capa M cubre la vacancia, una radiación $L\alpha$ será emitida ^[56], (figura 2.6).

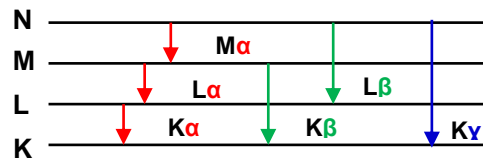


Figura 2.6 Transición de electrones entre los diferentes niveles de energía

La energía que se necesita para que el haz de electrones primario logre la emisión de un fotón de rayos X característicos debe ser mayor a 1.5 veces la energía crítica de los elementos para ser examinados.

La Figura 2.7 muestra un esquema que ejemplifica el proceso de emisión de los rayos X al entrar en contacto con la muestra.

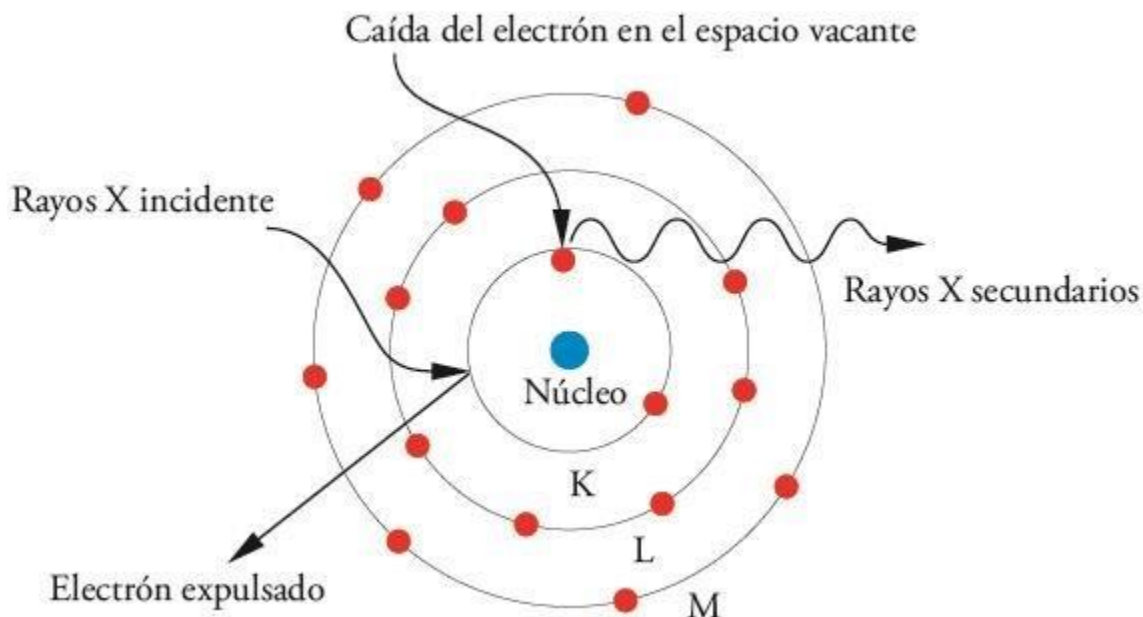


Figura 2.7 Proceso de emisión de rayos X ^[57].

Para este trabajo se utilizó el microscopio electrónico de barrido de emisión por campo con un detector de energía dispersada de rayos X (Oxford Instruments – JEOL JSM-7800F) del Instituto de Física BUAP.

2.2.5 Espectroscopia de Reflectancia difusa

La energía de banda prohibida (E_g) de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). Una determinación precisa de la brecha de energía es importante para predecir las propiedades fotoquímicas de los semiconductores. En particular, este parámetro se refiere a menudo cuando se discuten las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores. Para los semiconductores, la espectroscopia UV-Vis ofrece un método conveniente para estimar la brecha de banda óptica, ya que examina las transiciones electrónicas entre la BV y BC. Las dos configuraciones UV-Vis más utilizadas son transmisión y reflectancia difusa. En general, el modo de transmisión se utiliza para muestras transparentes. Para las muestras opacas o en forma de polvos, el modo de transmisión no puede ser usado ya que dispersan fuertemente la luz y el espectrómetro indicará una absorción completa en todas las longitudes de onda de la luz ya que la técnica no puede distinguir entre luz absorbida y luz dispersada. Por tal motivo, es deseable utilizar la espectroscopia UV-Vis en modo de reflectancia difusa (DRS) para las muestras sin soporte (polvos) para determinar la E_g con precisión ^[58].

En una configuración de reflectancia, el espectrómetro mide la luz reflejada, en lugar de la luz transmitida de una muestra. La reflectancia difusa se produce en las superficies del material cuando el haz incidente penetra la superficie de la muestra, se absorbe parcialmente y una fracción de sus fotones es reflejado en varios ángulos, tal como se observa en la Figura 2.8. El espectrofotómetro puede ser de esfera integradora de doble haz o de un solo haz. En la Figura 2.9 se muestra un espectrómetro de esfera integradora de doble haz. En un instrumento de doble haz, el haz de luz se divide por un espejo giratorio que refleja alternativamente el haz de luz a uno de los dos puertos de la esfera de integración. El detector alternativamente observa la luz reflejada por la muestra, I_R , o una estándar, I_0 . El instrumento luego relaciona las dos señales. En una configuración de doble haz, los escaneos de referencia y de muestra son realizados en paralelo ^[59].

En las mediciones de reflectancia difusa, la reflectancia (R) no es directamente proporcional al coeficiente de absorción, α . En este caso, los espectros de reflectancia (medidos experimentalmente) se pueden transformar en los espectros de absorción correspondientes aplicando la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$):

$$F(R_\infty) = (1 - R)^2/2R = \alpha/S \quad (2.6)$$

Donde S = Coeficiente de dispersión.

Si se supone que el coeficiente de dispersión es independiente de la longitud de onda, entonces $F(R_\infty)$ es proporcional a α .

De acuerdo al método de Tauc, el coeficiente de absorción, α , de un semiconductor con banda prohibida directa está relacionado con la banda prohibida, E_g , mediante la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.7)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón.

Sustituyendo la función de Kubelka-Munk (ecuación 2.6) en la ecuación (2.7), obtenemos la siguiente relación:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C(h\nu - E_g) \quad (2.8)$$

Donde C es la constante de proporcionalidad.

Por lo tanto, graficando, $[F(R_{\infty})hv]^2$ contra hv , la banda prohibida de una muestra de polvo se puede estimar con exactitud.

La Figura 2.10 muestra un esquema que ejemplifica el proceso de la reflectancia difusa.

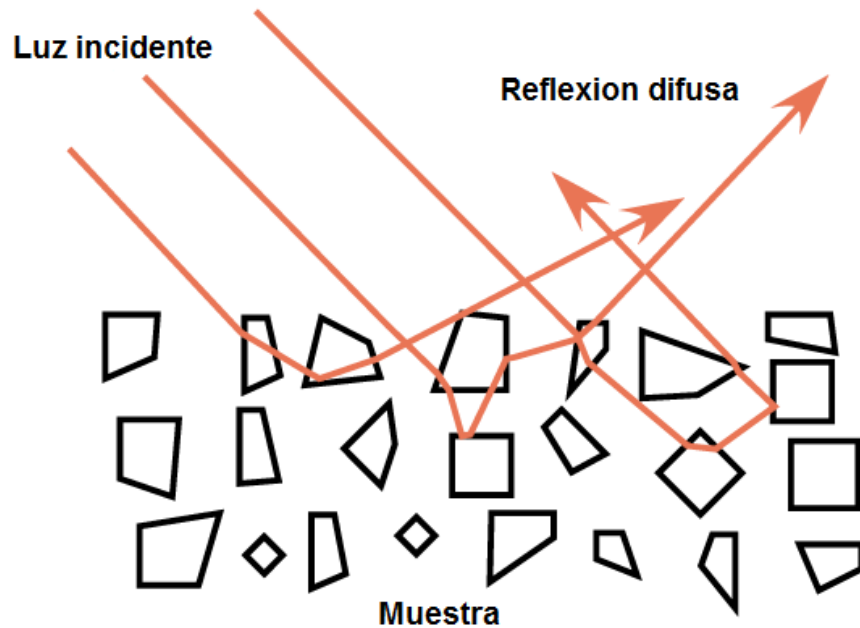


Figura 2.8 Muestra de polvo haciendo una reflexión en forma difusa.

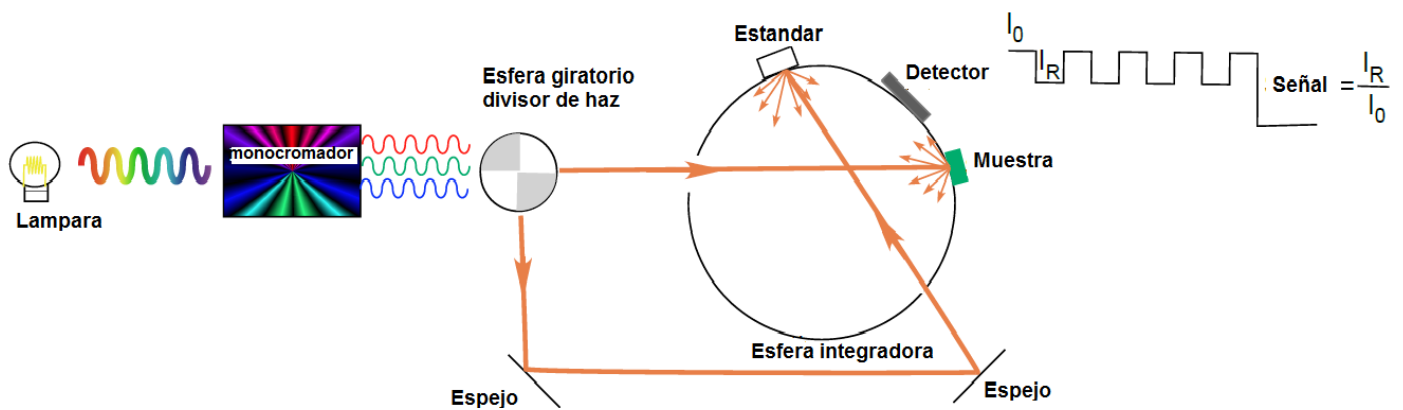


Figura 2.9 Espectrofotómetro UV-vis con accesorio de reflectancia difusa (de doble haz).



Figura 2.10 Proceso de Reflectancia difusa en una muestra ^[60].

Los espectros de reflectancia difusa se midieron en el equipo de espectrófotometro UV-Vis-NIR (Varian Agilent – Cary 5000) con el accesorio de reflectancia difusa (DRA-CA-30I) del laboratorio central del IFUAP.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

2.3.1 Fotólisis

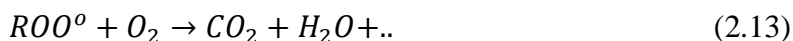
Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para experimentar reacciones ^[61].

En presencia de radiación ultravioleta se produce la fotólisis de un gran número de compuestos orgánicos. El proceso tiene lugar en el dominio del UV-cercano (210– 230nm) y se basa en la formación de radicales libres ^[62].

La eficiencia del proceso depende principalmente de la capacidad de absorción de radiación y de la presencia de otros compuestos que absorben la misma longitud de onda ^[63].

Igualmente, la eficiencia de degradación de compuestos a partir de la luz absorbida se mide a través del rendimiento cuántico, el cual se define como la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos ^[64].

Un aspecto a tener en cuenta es la presencia de oxígeno en el proceso de oxidación. Se ha probado en la fotólisis la existencia de diferentes reacciones en función de la distancia a la fuente de radiación, debido a las diferentes concentraciones del oxígeno presentes. Durante el proceso de fotólisis de la materia orgánica se presentan las siguientes reacciones ^[62]:



Si los radicales libres (R°) reaccionan con el oxígeno, forman radicales peroxilo (ROO°) los cuales son bastante estables. Si el oxígeno disuelto es ausente o insuficiente, estos radicales libres pueden reaccionar bien por recombinación o dismutación ^[62].

Para este trabajo la prueba de fotólisis nos sirvió para determinar el porcentaje de fotodegradación del AO7 debida a la interacción de la molécula en solución acuosa con la radiación incidente.

2.3.2 Equilibrio adsorción/desorción

Para este trabajo se calculó la adsorción/desorción para determinar el tiempo en el que se logra el equilibrio adsorción-desorción del AO7 en la superficie del material fotocatalizador.

La cinética de adsorción describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y determina el tiempo en que se alcanza el equilibrio ^[65]. Para calcular esta cinética de reacción,

se utiliza una pseudo ecuación de primer orden y de segundo orden, además de algunos otros modelos cinéticos cuyo uso dependerá del tipo de material con el que se trabaje.

El modelo cinético de pseudo primer orden es la primera ecuación para la adsorción de un sistema solido/líquido basado en la capacidad del sólido, donde existe una proporcionalidad directa entre concentración y velocidad de adsorción ^[66].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1 * t}{2303}\right) \quad (2.15)$$

Donde q_e y q_t son las capacidades de adsorción en el equilibrio y en un tiempo determinado, respectivamente, expresadas en (mg/g), mientras k_1 es la constante de pseudo primer orden (min^{-1}). La gráfica de $\log(q_e - q_t)$ vs t da una relación lineal, aunque el parámetro k no representa el número de sitios disponibles ^[66].

El modelo cinético de pseudo segundo orden toma en cuenta que la velocidad de reacción depende solamente de la cantidad de iones metálicos en la superficie del sólido y la cantidad de metal sorbido en el equilibrio ^[66].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.16)$$

Donde k_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min^{-1}).

2.3.3 Fotocatálisis

La evaluación fotocatalítica del CeO_2 y el nanocomposito Au/CeO_2 se realizó en diferentes etapas, primero se obtuvo la curva de calibración y posteriormente se realizaron las pruebas de fotólisis, equilibrio adsorción-desorción y fotocatalisis de la manera que a continuación se describe:

2.3.3.1 Curva de calibración

Con la finalidad de determinar los cambios en la absorbancia con respecto a la concentración de AO7 se elaboró la curva de calibración. Para esto, se prepararon soluciones a concentraciones de 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 3, 2 y 1 ppm, a las cuales se realizó la medición de su absorbancia. El AO7 presenta 3 bandas de absorción, siendo la más representativa la

banda que se encuentra a 484 nm, por lo que esta fue tomada como referencia para el futuro análisis de los resultados.

2.3.3.2 Prueba de fotólisis

Para realizar la fotólisis se midieron 50 mL de solución de AO7 30 ppm, la cual fue colocada en un fotorreactor bajo la incidencia de una lámpara UV de 254 nm. La solución se mantuvo en agitación y se fueron obteniendo alícuotas de 5 mL en los tiempos $t = 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120$ y 150 min. Posteriormente fue medida la absorbancia de las alícuotas obtenidas para determinar el porcentaje de fotodegradación de AO7.

2.3.3.3 Prueba de adsorción-desorción

La prueba de adsorción-desorción consistió en medir 50 mL de solución de AO7 30 ppm, la cual fue colocada en un fotorreactor y se le adicionaron 50 mg- del catalizador de CeO_2 . La solución se mantuvo en agitación y en completa oscuridad, se fueron obteniendo alícuotas de 5 mL en los tiempos $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ y 30 min. Posteriormente se realizó una centrifugación a las alícuotas para eliminar cualquier residuo de catalizador, a las condiciones de 18,000 rpm por un tiempo de 20 min. Finalmente fue medida la absorbancia de las alícuotas obtenidas para determinar con estos valores el porcentaje de adsorción de AO7 por parte del catalizador.

2.3.3.4 Prueba de fotocatalisis

Para llevar a cabo la evaluación fotocatalítica se utilizó una solución de AO7 con una concentración inicial de 30 ppm; se realizó una prueba sin ajuste del pH:

- 1) Se suspendieron 50 mg de muestra de CeO_2 o Au/CeO_2 en un reactor Bach de borosilicato de 250 ml que contenía 50 ml de solución de AO7 (30 ppm).
- 2) A continuación, la suspensión anterior se agitó en la oscuridad durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción de AO7 en la superficie de CeO_2 o Au/CeO_2 .
- 3) Se midió el pH y se obtuvo un valor de 4.1.
- 4) Posteriormente, la suspensión obtenida se iluminó con luz UV.

- 5) Después de cada tiempo de irradiación, se extrajo una alícuota de 3mL y se centrifugó.
- 6) La concentración residual de AO7 en la solución se midió con un espectrofotómetro UV-Vis tomando como referencia la banda de absorción a 484 nm, la cual corresponde a la banda de absorbancia del Naranja Ácido 7.
- 7) Se utilizó la ecuación:

$$[(C - C_0)/C_0] \times 100\% \quad (2.17)$$

para indicar el porcentaje de fotodegradación alcanzado a determinado tiempo, donde C_0 se refiere a la concentración de AO7 en el equilibrio.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización, haciendo un breve análisis y discusión de los resultados obtenidos mediante cada técnica. Posteriormente se presentan y evalúan los resultados obtenidos de las pruebas fotocatalíticas.

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad"

~ Albert Einstein

3.1 Caracterización estructural

3.1.1 Difracción de Rayos X

Con el objetivo de identificar las fases presentes en el CeO_2 puro y en el material compuesto de Au/CeO_2 , se llevó a cabo la técnica de XRD.

La figura 3.1 presenta los patrones de XRD de las muestras de CeO_2 obtenidos sin EG (C1), con EG (C2), y de los composites Au/CeO_2 denominados CA1 (NPs de Au en C1) y CA2 (NPs de Au depositadas en C2).

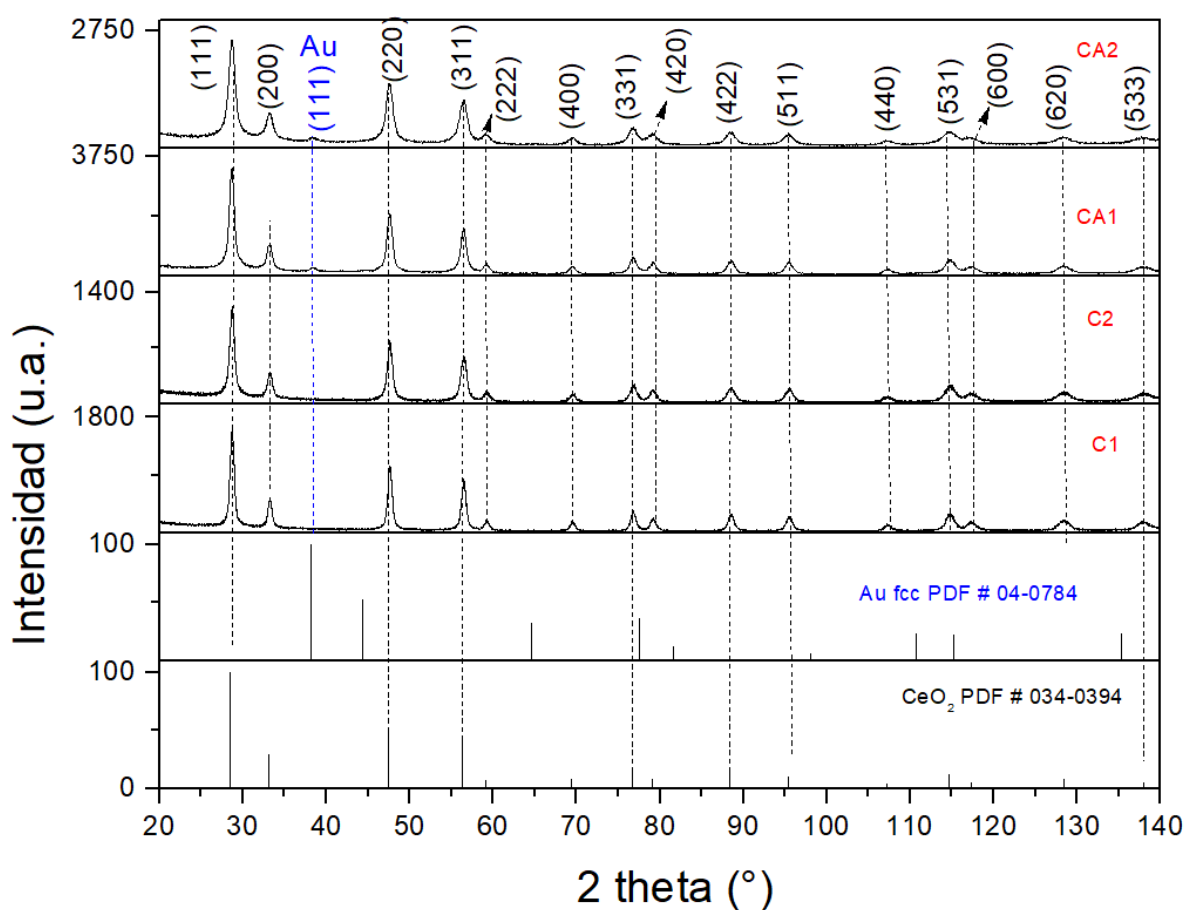


Figura 3.1 Patrones de DRX de nanopartículas de CeO_2 y composites de Au/CeO_2 . Para la comparación, se incluyó las tarjetas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, por sus siglas en Inglés) correspondientes a la fase cubica del CeO_2 y del Au.

Las nanopartículas puras de CeO₂ (muestras C1 y C2) presentan una estructura cúbica, tipo fluorita, (Fig. 1b) de acuerdo a los datos estándar de JCPDS (archivo No. 34-0394). En el caso de las muestras de CA1 y CA2, se observa además de las señales asociadas al CeO₂ un pico de difracción en la posición $2\theta = 38.18^\circ$ que corresponde con el plano característico del (111) del Au en fase cubica (JCPDS No. 04-0784). No se observan los demás picos de Au, lo cual podría deberse a la baja densidad de dispersión de las partículas de Au o a una menor cantidad de estas. Se puede apreciar que los picos del difractograma presentan un mayor ensanchamiento en la muestra C2 a comparación de la muestra C1; esto tiene dos posibles orígenes; menor tamaño de cristalito o mayor estrés en las NPs del CeO₂ de la muestra C2 originado por las condiciones de síntesis; además de que los picos de la muestra C1 son más intensos que los de su contraparte con etilenglicol. A su vez, se puede apreciar un ligero ensanchamiento de los picos en las muestras con Au comparado con su contraparte sin Au. Eso puede atribuirse a la generación de defectos en la red cristalina del CeO₂ al incorporar las NPs de Au sobre la superficie de CeO₂. Los resultados XRD del CeO₂ y del composito Au/CeO₂ concuerdan con lo reportado en la bibliografía por Mittal M. et al. [20].

De acuerdo al difractograma presentado en la figura 3.1, podemos inferir que la muestra analizada corresponde a nanopartículas de cerio de tipo fluorita cúbica cristalina cuyo grupo espacial es Fm-3m, corroborando que el material obtenido es el deseado. Además, los resultados de XRD sugieren que la incorporación del Au cristalino sobre la superficie del CeO₂ se llevó a cabo de forma exitosa.

A partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 3.1):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Se calculó el tamaño promedio de los cristalitos utilizando los picos de mayor intensidad de las muestras, los cuales corresponden a los picos (111), (220) y (311). Para esto se considera que $k = 0.89$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\beta = FWHM$ (anchura total del pico a media altura, en radianes).

Siguiendo el procedimiento para calcular el tamaño promedio de cristalitos, se estimaron los valores de 12.89 nm y 9.72 nm, para las muestras C1 y C2, respectivamente.

Como se puede observar, en la muestra C1 los cristalitos tienen un tamaño promedio mayor a comparación de la muestra C2, esto debido a la capacidad del EG de acomplejar con el ion Ce^{3+} para controlar la homogeneidad de la reacción y limitar la etapa de crecimiento de las partículas debido a la falta de disposición inmediata de los iones Ce^{3+} por estar acomplejado.

También se calculó el parámetro de red del CeO_2 en fase cúbica ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) para las muestras C1 y C2, y se comparó con el valor reportado en la ficha JCPDS No. 34-0394 del CeO_2 (cúbica) que es de 5.41134 Å. Para este cálculo se utilizó la siguiente ecuación (ecuación 3.2):

$$d = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

Donde d es la distancia interplanar de cada pico, h , k , y l son los índices de Miller, y a es el parámetro de red a calcular para un sistema cúbico.

Para ello, se determinó la distancia interplanar tomando en cuenta el pico de difracción más representativo (111) de las muestras C1 y C2 utilizando la ecuación de Bragg (Eq. 2.1). Para el pico seleccionado, su distancia interplanar es de 3.123440 Å, para ambas muestras.

Despejando la ecuación 3.2 para a , obtenemos el parámetro de red del pico seleccionado, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 3.1 Valor del parámetro de red para las muestras C1 y C2.

Muestra	C1	C2	Ficha JCPDS no. 34-0394
Parámetro de red a (Å):	5.41	5.41	5.41134

Como se puede observar, los valores obtenidos de parámetro de red para las muestras C1 y C2 son casi idénticos a lo que reporta la base de datos de JCPDS con tarjeta No. 34-0394, con una ligera variación de 0.001 Å, aproximadamente, con lo que podemos concluir que nuestras muestras presentan una buena calidad cristalina.

3.1.2 Espectroscopia Raman

En la figura 3.2 se presentan los espectros Raman de las cuatro muestras medidas a temperatura ambiente. Como se puede observar, el CeO₂ (muestra C1) presenta un pico bien definido e intenso en 464 cm⁻¹, lo cual corresponde al modo activo F2g de primer orden de la estructura fluorita cubica del CeO₂, concordando con los resultados de XRD [18]. La intensidad de este pico se disminuye significativamente y también se ensancha en el caso de la muestra C2 con respecto a la muestra C1 lo cual puede atribuirse a la reducción del tamaño del grano en la muestra C2. Para las muestras de Au/CeO₂, se observa un desplazamiento significativo del pico de 464 cm⁻¹ hacia menores números de onda, siendo hasta 462 cm⁻¹ en CA1 y 450 cm⁻¹ en CA2, además de una disminución considerable en la intensidad de dicho pico. Ese corrimiento se debe al rompimiento de la simetría del enlace de O-Ce-O inducido por los defectos. De acuerdo a los reportes anteriores, la pérdida de oxígeno y la reducción de Ce⁴⁺ a Ce³⁺ son las principales razones para crear los defectos en el CeO₂ y los picos relacionados a los defectos aparecen entre 500 a 660 cm⁻¹ en el espectro Raman [67]. A su vez, la disminución de la intensidad del pico de 464 cm⁻¹ puede atribuirse con una mayor absorción óptica [68]. Adicionalmente, para las muestras del Au/CeO₂, se observa un hombro alrededor de 520 cm⁻¹ y un pico adicional a 612 cm⁻¹ en CA2; ambos están relacionados con defectos estructurales asociados a las vacancias de oxígeno (O_v) [69]. Sin embargo, la aparición exclusiva del pico a 612 cm⁻¹ en CA2 indica una mayor concentración del O_v con respecto a CA1. Cabe mencionar que la nucleación preferencial de Au en los composites de Au/CeO₂ ocurre en los sitios de O_v de Cerio, dando lugar una interacción fuerte entre Au↔Ce⁴⁺ [70].

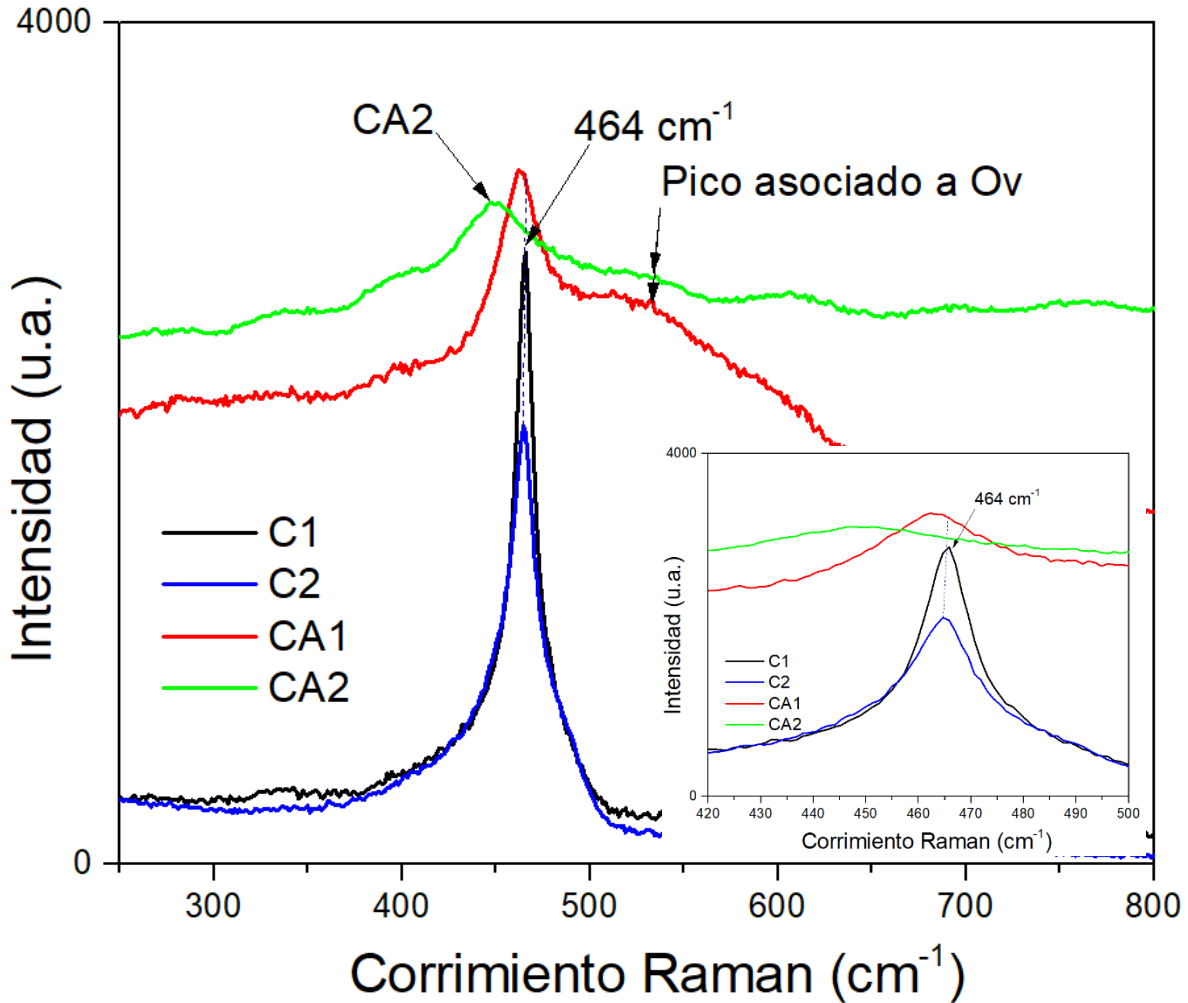


Figura 3.2. Espectro Raman de las muestras de CeO_2 y nanocompositos de Au/CeO_2 .

3.1.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La figura 3.3 muestra las micrografías TEM de baja resolución de las NPs de CeO_2 en diferentes magnificaciones; (a) y (b) corresponde a la muestra C1, mientras (c) y (d) corresponde a la muestra C2. Como se puede observar, ambas muestras consisten en partículas pequeñas, bien definidas, de una forma casi esférica y en un rango de entre 10 y 20 nm.

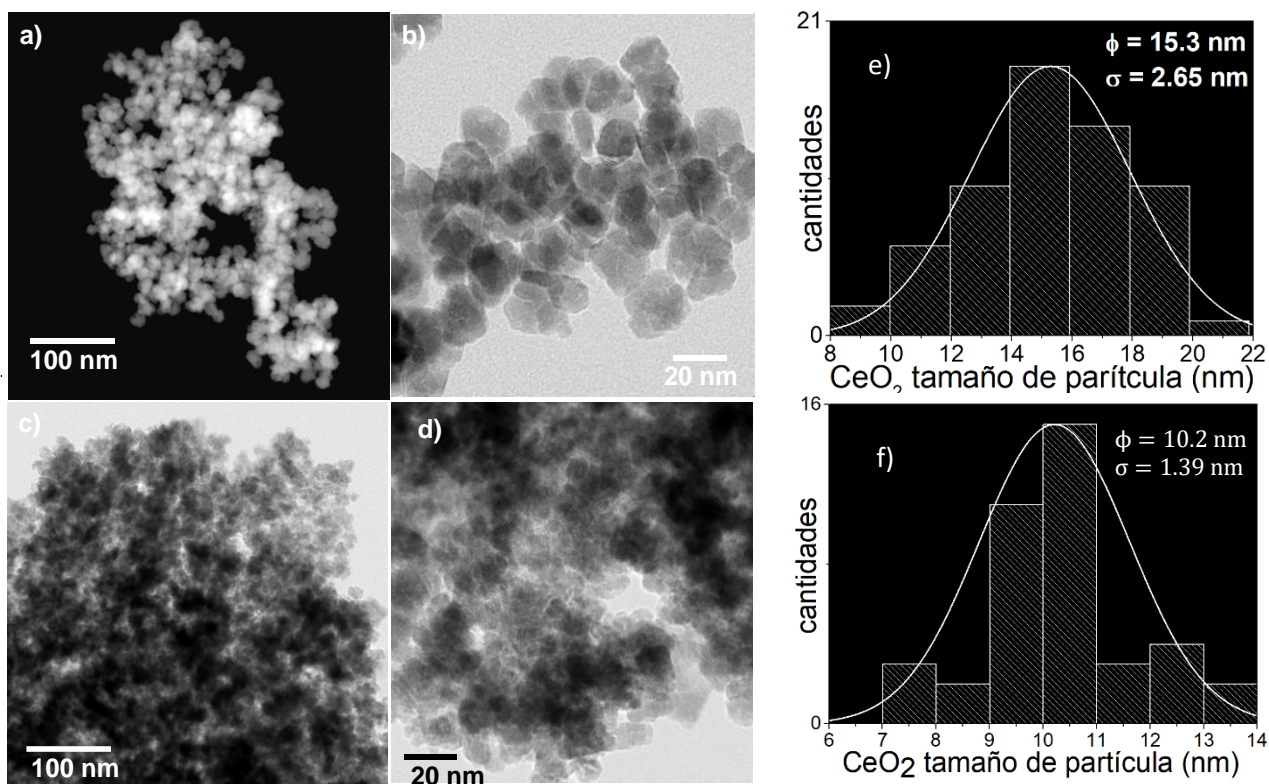


Figura 3.3 Micrografías típicas TEM de nanopartículas de CeO_2 ; (a) - (b) corresponden a la muestra C1, (c) – (d) muestra C2. (e) y (f) son los histogramas de distribución de las NP's de las muestras C1 y C2 respectivamente, donde ϕ es el diámetro promedio de las partículas y σ la desviación estándar de las mismas.

La estadística de distribución del tamaño de las NPs se determinó a partir de las micrografías de TEM. Los histogramas de distribución de tamaño de las partículas con ajuste Gaussiano se presentan en la Figura 3.3 (e) y (f). Por ajuste Gaussiano obtuvimos el diámetro promedio (ϕ) de las partículas con su respectiva desviación estándar (σ) en cada caso obteniendo el tamaño promedio de 15.3 nm y 10.2 nm para C1 y C2, respectivamente. Los resultados indican que el uso de EG como acomplejante ayuda a reducir el tamaño mediante la formación de un complejo entre EG y Ce^{3+} .

Haciendo un análisis a las micrografías presentadas en la figura 3.3 y los resultados obtenidos mediante el análisis DRX (tabla 3.1) podemos concluir que la presencia de EG influye en el

tamaño de partícula de CeO₂, reduciendo el tamaño de las mismas, pero sin influir en la morfología de estas.

Por otro lado, en la figura 3.4 se muestran las micrografías TEM de baja resolución del composito Au/CeO₂ en diferentes aumentos; (a) y (b) corresponde a la muestra CA1, mientras que (c) y (d) corresponde a la muestra CA2. En estos nanocompositos, se observa que existen partículas muy pequeñas y oscuras (las cuales están señaladas en la Figura con flechas) distribuidas sobre las partículas esféricas de color gris del CeO₂. A pesar de que la morfología predominante del CeO₂ es de forma semiesférica (Fig. 3.3), también se aprecia la formación de algunas partículas tipo rodillo tal como se observa en la Figura 3.4. Las partículas más oscuras podrían atribuirse a las NPs de Au debido a la diferencia del peso atómico entre oro y CeO₂. Se observa que hay mayor densidad de partículas de oro en CA2 comparando con la muestra CA1 (Fig. 3.4) y el diámetro promedio de las partículas de oro son ~8.3 nm y 5.5 nm en CA1 y CA2, respectivamente.

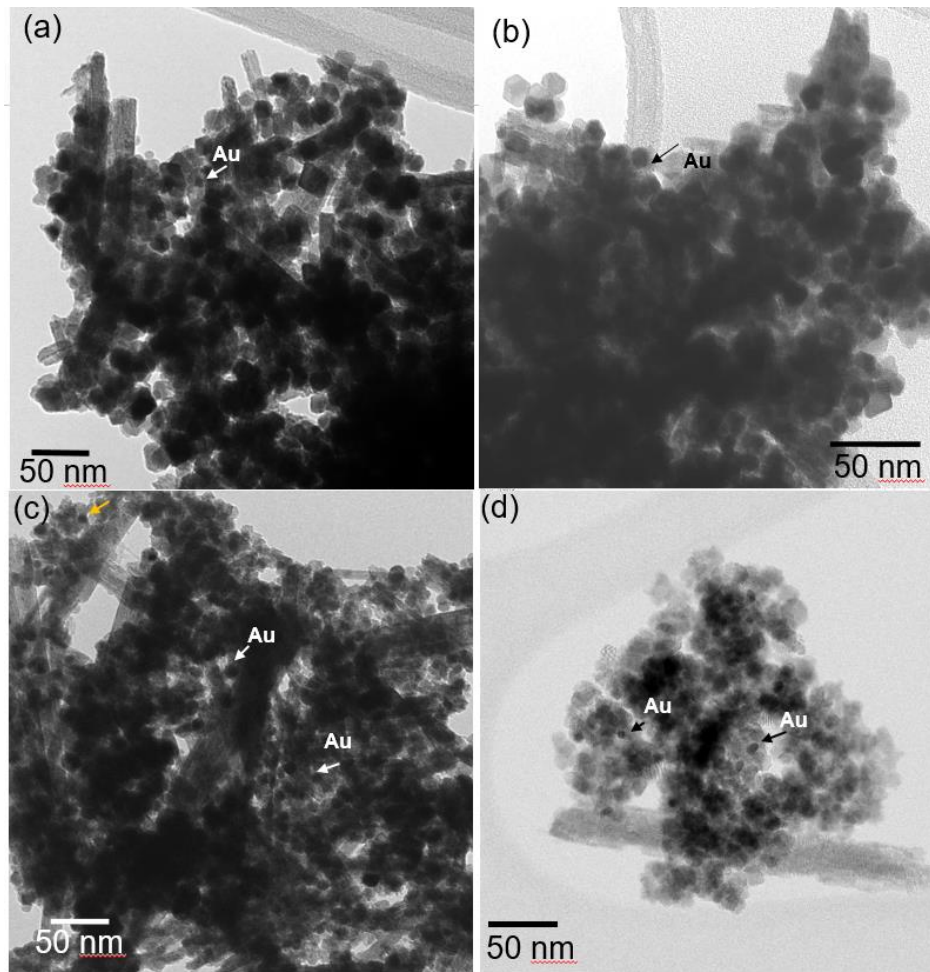


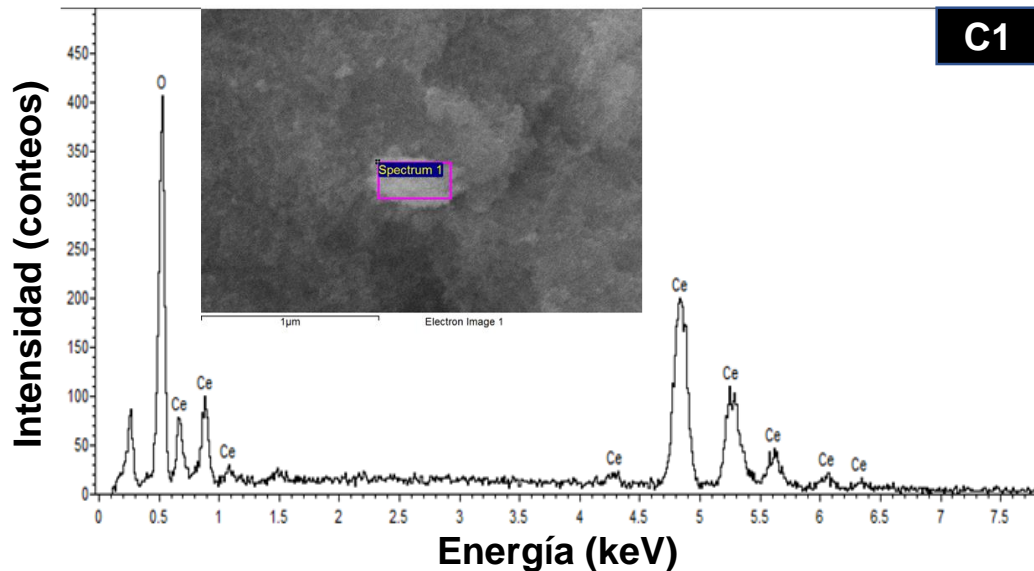
Figura 3.4 Micrografías típicas TEM de los nanocompositos de Au/CeO₂; (a) - (b) correspondientes a la muestra CA1 y (c) - (d) muestra CA2.

3.1.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Con la finalidad de conocer la composición y estequiometría de las muestras, se realizó un análisis elemental mediante la técnica de EDS para determinar las cantidades de Ce, O y Au en cuanto al porcentaje de peso y porcentaje atómico. Los resultados están resumidos en la Tabla 3.2.

En la figura 3.5 se presentan los espectros representativos de EDS que corresponden a las muestras C1 y CA1 donde aparecen los picos característicos de emisión de los elementos de Ce y O en el caso de la muestra C1. Para la muestra CA1, además de los picos de Ce y O, aparecen los picos de emisión correspondientes al Au. En el recuadro rosa, se enmarca la

región donde se realizó el análisis semicuantitativo (EDS), que arrojó los siguientes resultados de composición elemental (Tabla 3.2). Cabe señalar que los espectros EDS de C2 y CA2 son muy similares a los de C1 y CA1, respectivamente; para evitar la repetición no se incluyeron los espectros de estas muestras. Para la muestra C1, el Ce y O tienen una relación aproximadamente 1 a 2.7 en % atómico, mientras que para la muestra C2, la relación estequiometría de Ce y O es de 1 a 3.5 en % y existe una menor cantidad de Ce con respecto a la muestra C1 (Tabla 3.2). Eso puede atribuirse a la acomplejación del Ce^{3+} con el EG y, por lo tanto, la liberación lenta de Ce^{3+} , la cual se refleja en la composición. En las muestras de CA1 y CA2 (composito de Au/CeO₂), fue posible identificar picos de emisión correspondientes al Au, además de los picos de Ce y O. El % atómico del Au fue 4.99% y 4.04% para las muestras de CA1 y CA2, respectivamente.



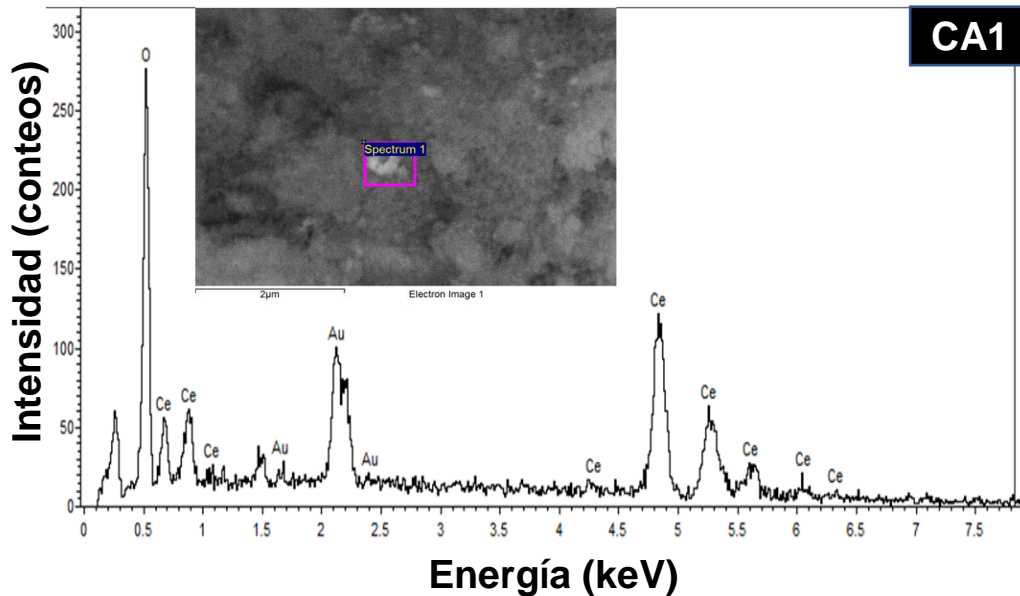


Figura 3.5. Espectros obtenidos mediante EDS para las muestras analizadas que corresponden a C1 y CA1.

Tabla 3.2 Porcentaje atómico por elemento obtenido para las muestras analizadas.

Elemento	Porcentaje atómico (at%) C1	Porcentaje atómico (at%) C2	Porcentaje atómico (at%) CA1	Porcentaje atómico (at%) CA2
O	73.73	77.85	77.51	75.52
Ce	26.27	22.15	17.50	20.44
Au	-----	-----	4.99	4.04

3.1.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Para estudiar las propiedades ópticas de las nanopartículas de CeO₂ con y sin EG, así como las del nanocomposito Au/CeO₂, se realizaron los espectros de reflectancia difusa (DRS). La figura 3.6 muestra los espectros DRS en modo absorbancia de las muestras a temperatura ambiente. Como se puede observar, la muestra C1 presenta una caída abrupta en la absorbancia a partir de 450 nm, la cual se desplaza a menor longitud de onda para la muestra

C2. Esto puede atribuirse a la reducción del tamaño en las partículas de C2 en comparación a la muestra C1.

Por otro lado, las muestras de Au/CeO₂ (CA1 y CA2) presentan una curva distinta con una banda de absorción en la región visible de 500 a 600 nm con un máximo entre 536 y 538 nm. Esta señal es generada por la resonancia de plasmón superficial de la luz en la superficie de las nanopartículas de oro.

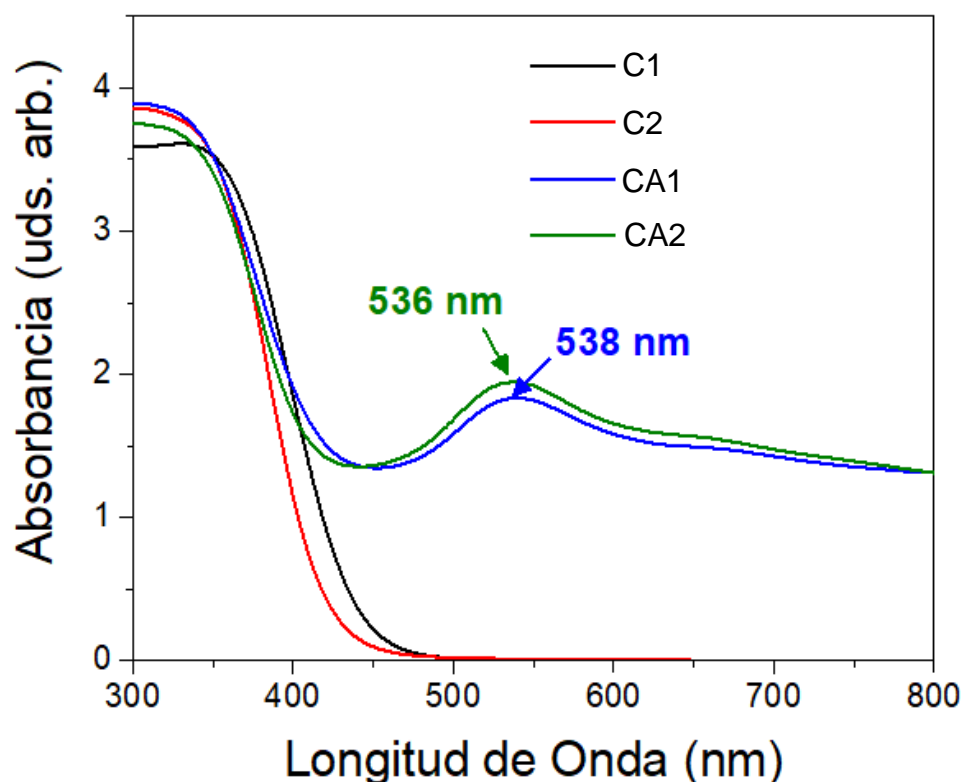


Figura 3.6 Espectro de absorción de las muestras analizadas de las NPs de CeO₂ sin y con incorporación de Au.

Para estimar la energía de banda prohibida de las muestras se aplicó el formalismo Kubelka-Munk (K-M) a los espectros de reflectancia obtenidos previamente. La figura 3.7 muestra las gráficas de K-M utilizadas para estimar la energía de banda prohibida de las muestras, primero se graficó $(FR_{\lambda}h\nu)^2$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), utilizando la relación de Tauc asociada a una transición directa permitida. Al extrapolar la porción lineal de la gráfica

con el eje de la energía del fotón como se muestra en esta figura, estimamos la banda prohibida, cuyos valores son 2.94 y 3.11 eV para las muestras de C1 y C2. A su vez, en las muestras de CA1 y CA2, los valores de banda prohibida para CeO₂ fueron 3.03 eV.

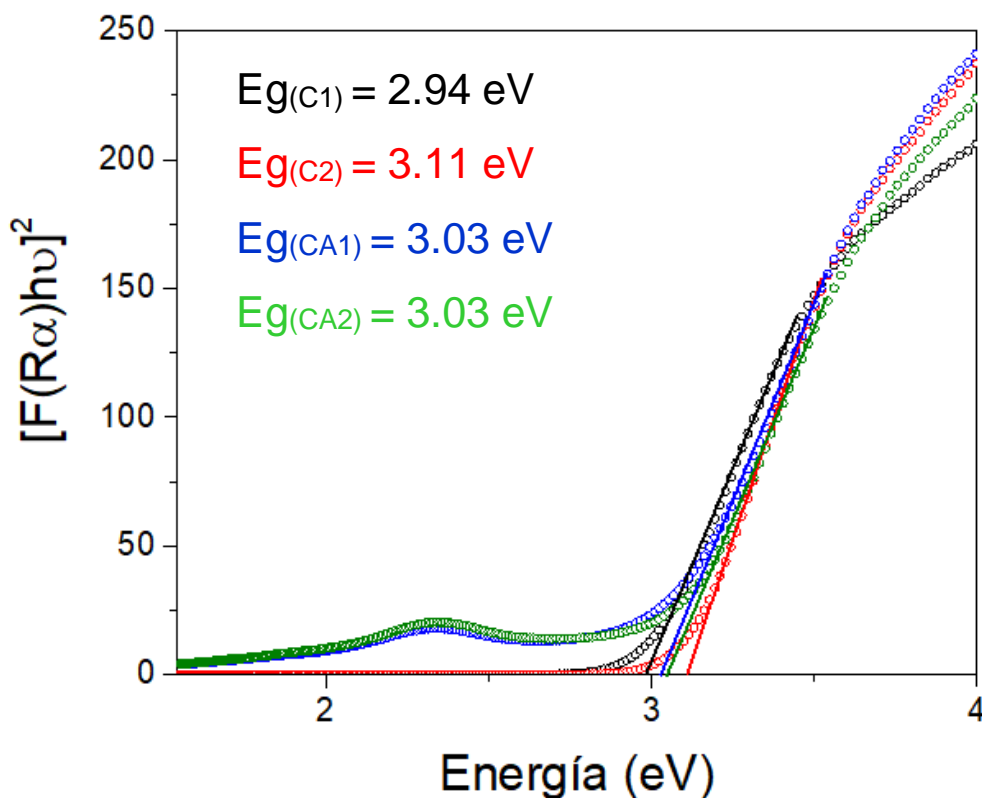


Figura 3.7. Espectros de reflectancia transformada por Kubelka-Munk para las nanopartículas de CeO₂, así como los composites de Au/CeO₂.

Se observa que la energía de banda prohibida para las muestras de CeO₂ que contienen nanopartículas de Au presenta un ligero desplazamiento hacia valores de energía más bajos. Kamat y sus colaboradores ^[71] han informado que los electrones pueden transferirse desde el CeO₂ excitado a las nanopartículas metálicas hasta que los dos sistemas alcanzan el equilibrio. El exceso de densidad de electrones en las partículas de Au hace que el nivel neto de Fermi del composito se vuelva más negativo y desplaza el nivel de Fermi más cerca del mínimo de la banda de conducción del semiconductor. Esto, a su vez, da como resultado una banda prohibida más baja en el CeO₂ con Au incorporado que en el CeO₂ sin Au.

3.2 Evaluación Fotocatalítica

El CeO₂ sintetizado, así como el compuesto Au/CeO₂ se evaluó como fotocatalizador en la degradación del naranja ácido 7 (AO7). Antes de iniciar las pruebas fotocatalíticas se realizó el experimento de fotólisis para determinar si existía una foto-descomposición del colorante por la interacción con la radiación incidente y la prueba de adsorción-desorción con la finalidad de determinar el tiempo en que se logra el equilibrio adsorción-desorción.

3.2.1 Curva de calibración

La curva de calibración se construye como una referencia de cantidades conocidas de una sustancia para determinar la cantidad de ésta en una muestra incógnita o de concentración desconocida. En muchas determinaciones se cumple la relación proporcional entre la intensidad de color y la cantidad de reactivo.

La figura 3.8 muestra la curva de absorbancia del AO7 a las concentraciones de 60, 50, 40, 30, 20, 10, 5, 3, 2 y 1 ppm, tomando como referencia la banda de absorción ubicada a 484 nm, a partir de la cual se elaboró la curva de calibración (figura 3.9), realizando una regresión lineal de los puntos a considerar, logrando un ajuste lineal de $R^2 = 0.9999$. A partir de este ajuste lineal se obtiene una ecuación que relaciona el máximo de absorbancia del analito con la concentración del AO7. La ecuación es la siguiente:

$$y = -0.00484 + 0.06061x \quad (3.3)$$

Donde y representa los valores de absorbancia obtenidos a 484 nm, y x representa la concentración de AO7 expresada en ppm.

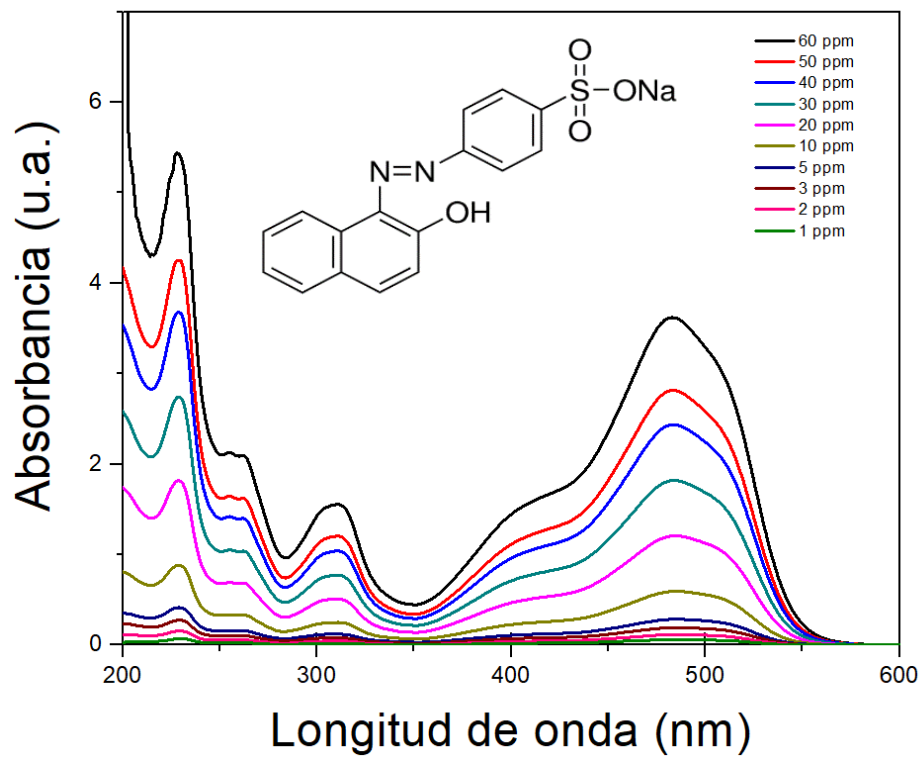


Figura 3.8 Espectro de absorbancia del AO7 a diferentes concentraciones.

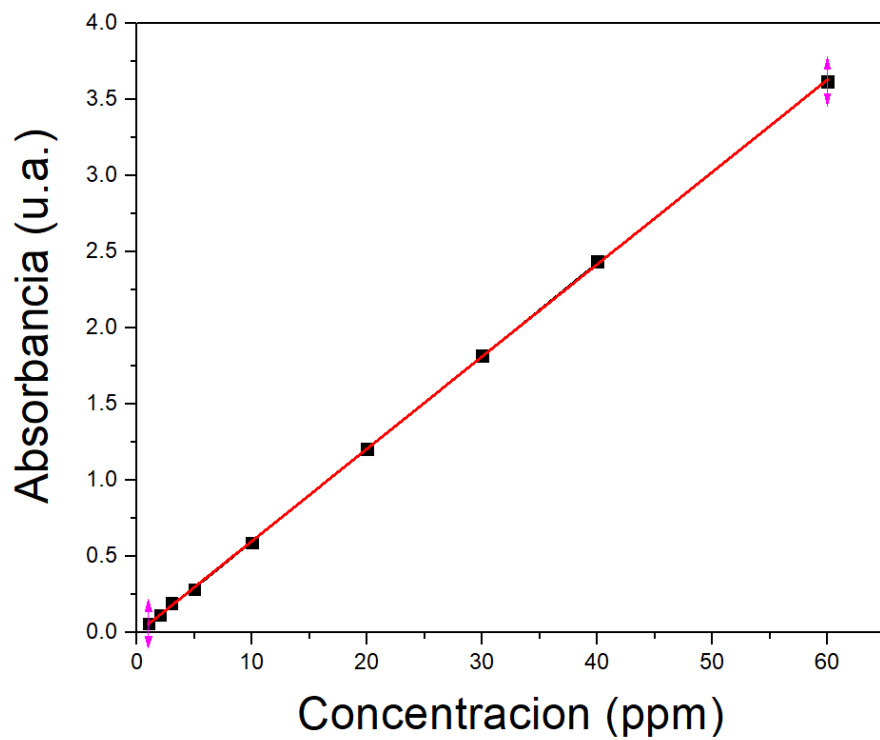


Figura 3.9 Curva de calibración del AO7.

3.2.2 Prueba de Fotólisis

Se realizó la prueba de fotólisis para conocer el efecto que tiene la radiación UV (longitud de onda: 254 nm) sobre el colorante AO7. Aplicando las condiciones mencionadas en el apartado 2.3.3.2 y utilizando la ecuación 3.3 ($y = -0.00484 + 0.06061x$), se obtuvo la relación de C/C_0 contra t . Dicha relación fue graficada y se presenta en el inserto de la figura 3.10. Como se puede observar, el cambio de la concentración respecto a la concentración inicial a través del tiempo es de 0.03 para el tiempo final ($t=150$ min), lo que sugiere que la radiación UV a la longitud de onda propuesta solo tiene un efecto de fotodegradación aproximado del 0.36% sobre el colorante AO7.

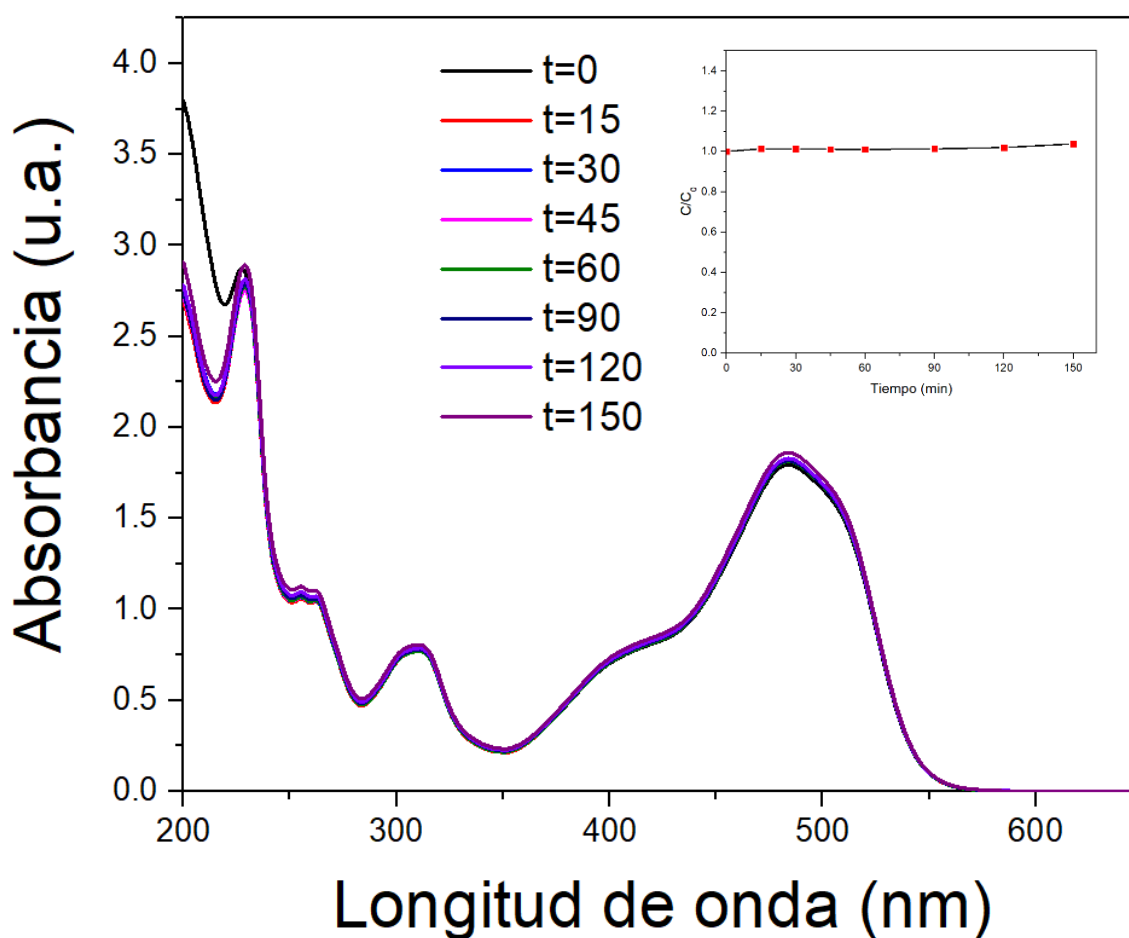


Figura 3.10 Espectro de absorción de AO7 obtenido mediante la prueba de fotólisis. En el inserto se presenta la curva que representa la disminución en la concentración de AO7 a través del tiempo obtenida de la prueba de fotólisis.

3.2.3 Prueba de adsorción-desorción

Para conocer la cantidad de contaminante que pueden adsorber los catalizadores de CeO_2 y Au/CeO_2 se realizaron las pruebas de adsorción-desorción, a las condiciones mencionadas en el apartado 2.3.3.3. La figura 3.11-a) muestra el espectro de absorbancia del AO7 obtenido de la prueba de adsorción-desorción utilizando CeO_2 sintetizado sin EG (muestra C1); se observa la disminución de absorbancia de la banda a 484 nm en los primeros 5 minutos, logrando el equilibrio adsorción-desorción en 30 minutos. Se observó un comportamiento similar en la muestra C2 (figura 3.11-b), (CeO_2 sintetizado con EG), lo que sugiere una alta adsorción de las moléculas de colorante AO7 sobre la superficie de las nanopartículas de CeO_2 . Por otro lado, las muestras CA1 y CA2 (figura 3.11 c y d) no muestran una disminución significativa de la absorbancia en los primeros minutos, lo que sugiere que existe una diferencia en la superficie del material compuesto de Au/CeO_2 asociada con su baja capacidad para adsorber al colorante AO7.

Los cambios de la concentración (C/C_0) con respecto al tiempo t se graficaron, utilizando la ecuación 3.3 y se presentan en la figura 3.12. Se observa que para las muestras C1 (a) y C2 (b) existe una disminución significativa de la concentración respecto a la concentración inicial durante los primeros 5 minutos; en el caso de las muestras de materiales compuestos CA1 y CA2, los aumentos del cociente C/C_0 , observados en las curvas en el tiempo de 15 y 25 minutos, puede ser atribuido a que no se logró separar por completo el catalizador del colorante en medio acuoso mediante las condiciones de la centrifugación. Finalmente se calculó el porcentaje de colorante absorbido el cual fue de 53.82, 93.75, 13.62 y 15.93% para las muestras C1, C2, CA1 y CA2, respectivamente.

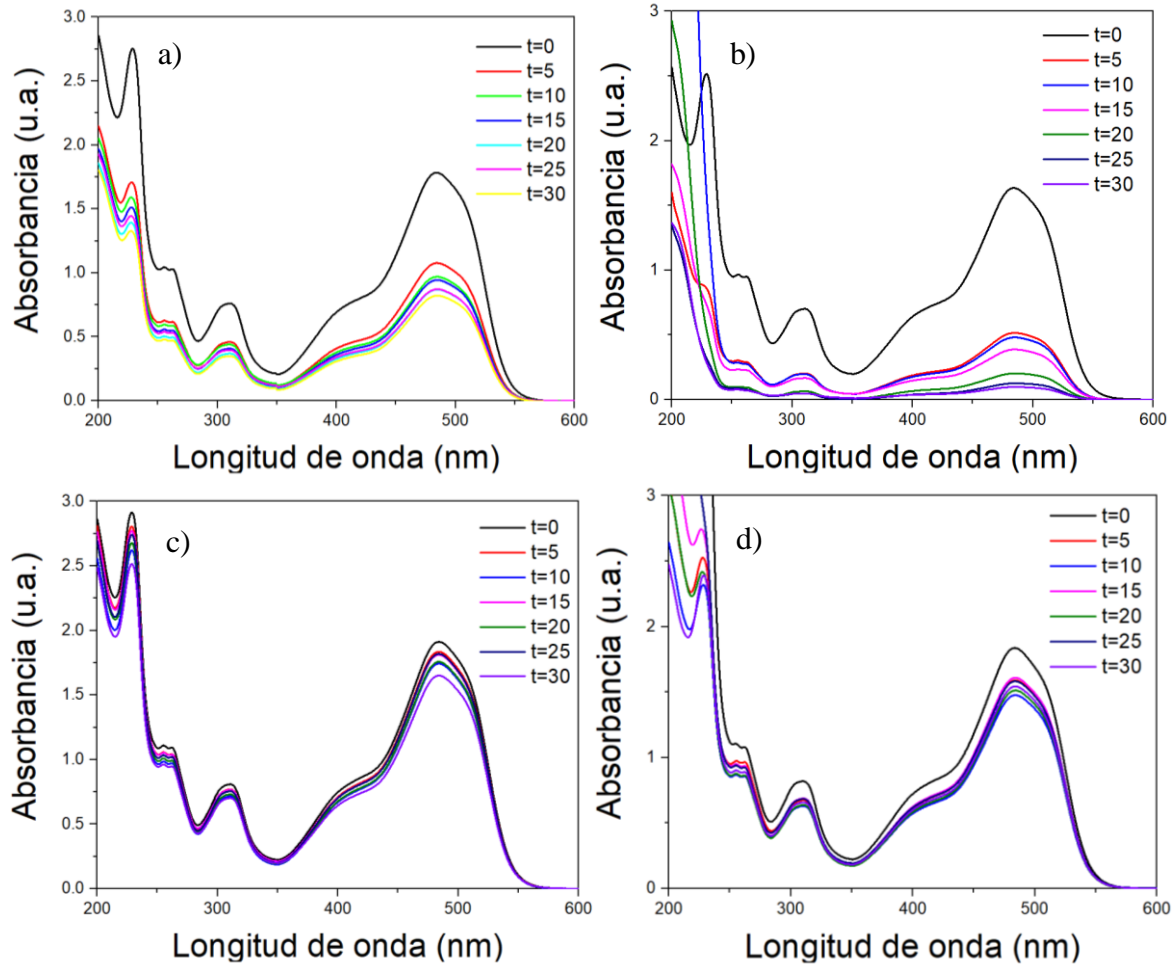


Figura 3.11 Espectros de absorbancia del AO7 obtenidos de la prueba de adsorción-desorción en presencia de nanopartículas de CeO_2 a) C1 y b) C2, así como del compuesto Au/ CeO_2 c) CA1 y d) CA2.

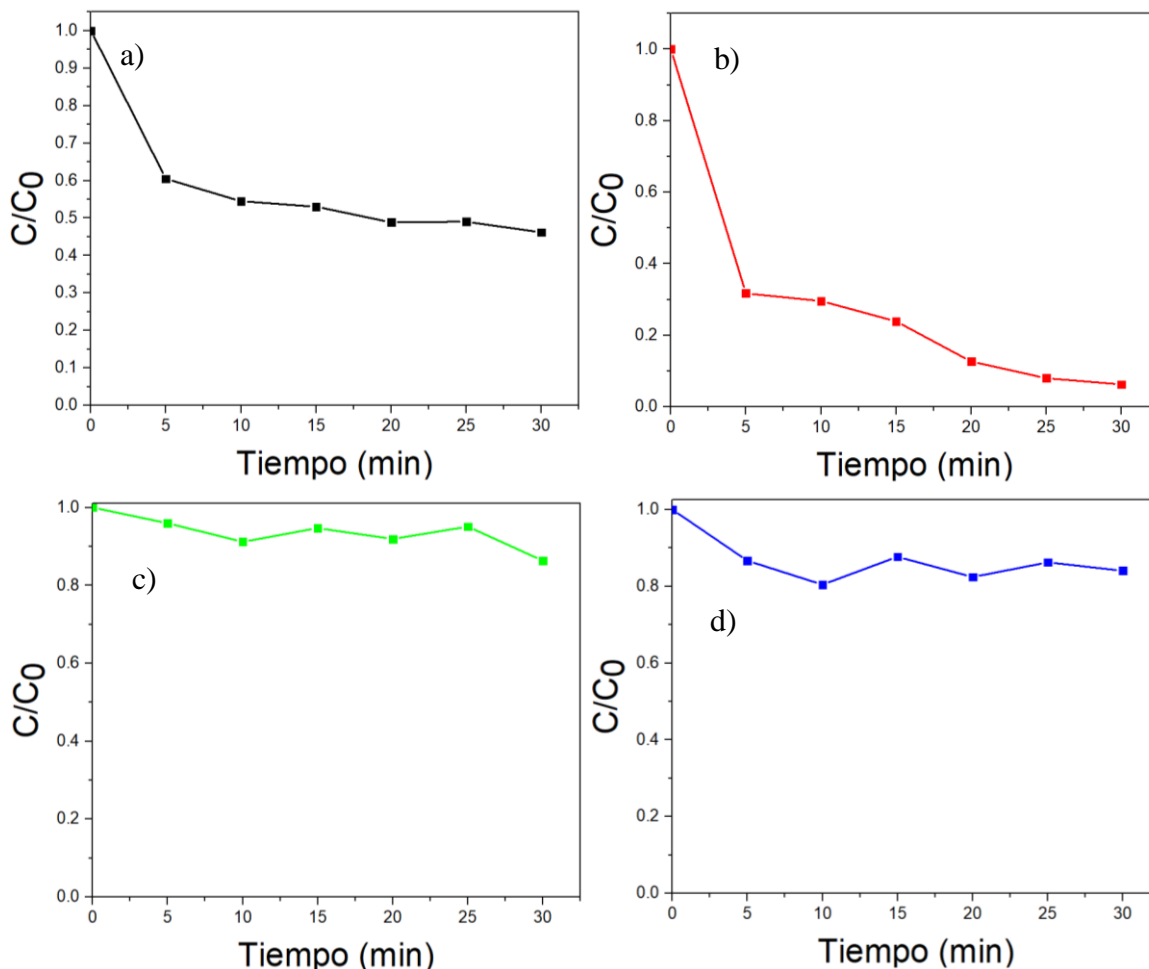


Figura 3.12 Curvas del cambio de concentración a través del tiempo, obtenidas de la prueba de adsorción-desorción del AO7, para las muestras a) C1, b) C2, c) CA1 y d) CA2.

Cabe mencionar que la ruta de síntesis que utilizamos para la síntesis del CeO_2 fue la precipitación química utilizando NH_4OH como agente precipitante, lo cual facilita la unión de los grupos hidroxilos ($-\text{OH}$) en la superficie del producto CeO_2 . Durante la dispersión de los catalizadores (CeO_2 y Au/CeO_2) en la solución acuosa de AO7 (el pH de la solución acuosa de AO7 era 4; eso quiere decir que la solución tiene un exceso de las concentraciones de protones H^+), estos grupos $-\text{OH}$ quedan protonados convirtiéndose en $-\text{OH}_2^+$. Como se puede observar en la Fig. 3.12, la muestra C2 exhibe una mayor capacidad de absorción que C1, probablemente debido a la mayor densidad de grupos $-\text{OH}$ provenientes del etilenglicol [72], y debido a que el AO7 es un colorante aniónico que en solución acuosa posee una carga negativa es posible que exista una atracción electrostática entre los grupos protonados ($-\text{OH}_2^+$) y los grupos sulfonilo del colorante (Figura 3.13-a).

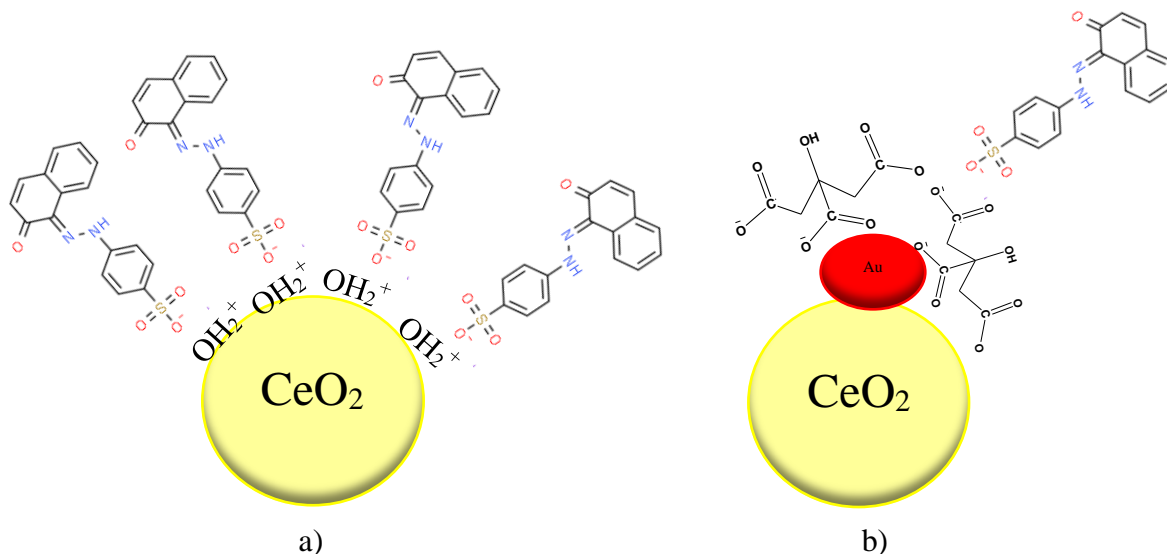


Figura 3.13 Imagen que representa la posible interacción entre la superficie de los fotocatalizadores (CeO₂ y Au/ CeO₂) y el colorante AO7.

La menor capacidad de adsorber el colorante de los nanocompositos de Au/CeO₂ comparando con el CeO₂ puro posiblemente puede atribuirse a la incorporación de las NPs de Au en sitios activos, asociado a las condiciones de síntesis ya que las nanopartículas de oro fueron estabilizadas en presencia de citrato, por lo que existe la presencia de dicarboxi acetona, resultado de la descomposición parcial del citrato de sodio y debido a que posee una carga negativa evita la adsorción del AO7 sobre la superficie del compuesto Au/CeO₂. Esto se debe a que los grupos carboxilato están en contacto con el agua y las partículas se estabilizan mediante un complejo que se forma entre citrato-oro y citrato-citrato (ver figura 3.13-b) ^[73].

A partir de los resultados obtenidos se calcularon los parámetros de adsorción del CeO₂ y Au/CeO₂. La cantidad de AO7, adsorbido en el CeO₂ y Au/CeO₂ se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{\text{catalizador}}} \quad (3.4)$$

Donde:

q = es la cantidad de colorante adsorbida en mg/g

C_0 = concentración inicial (mg/L)

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

V = volumen de solución (L)

m = masa del catalizador (g)

Los resultados obtenidos de la ecuación 3.4 se muestran en la figura 3.14, en el caso de las muestras C1 y C2 se observa que la absorción ocurre de manera muy rápida en los primeros 5 minutos. Considerando que el equilibrio se alcanza en un tiempo de 30 minutos se obtuvieron los valores de q_e (cantidad de colorante adsorbido) de 16 y 27 mg/g_{catalizador} para las muestras C1, C2 respectivamente. Sin embargo, comparando con los materiales compositos, las muestras CA1 y CA2 presentan una cantidad de colorante adsorbida menor, este valor no pudo ser determinado de manera adecuada debido a los cambios de absorbancia asociados con la presencia de catalizador en la solución acuosa de AO7, dado el tamaño de los materiales compositos, no fue posible una separación adecuada por centrifugación.

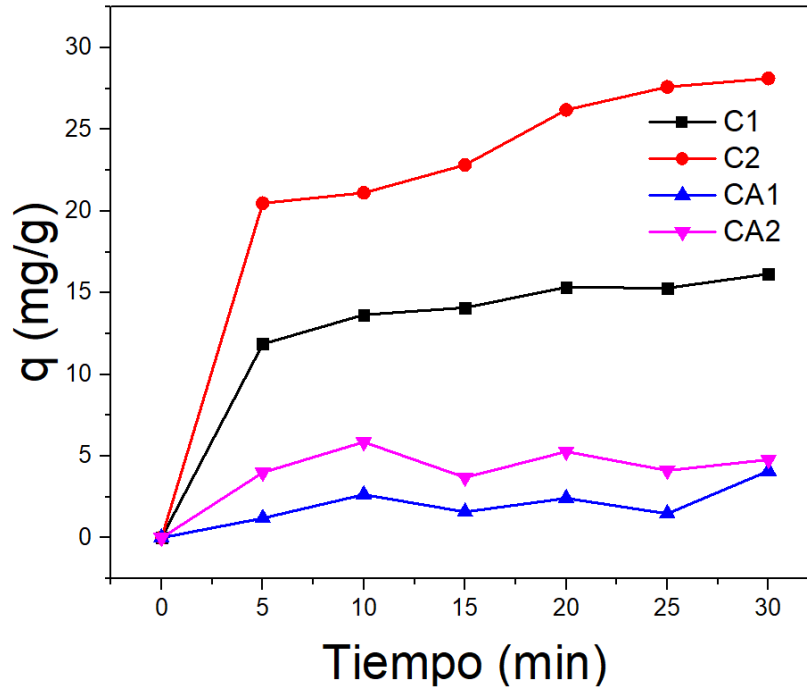


Figura 3.14 Efecto de la concentración inicial del AO7 en la adsorción sobre la superficie del CeO₂ y Au/CeO₂ sintetizados a diferentes condiciones.

La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y la constante de velocidad de adsorción k_2 se puede evaluar por el modelo de la ecuación de pseudo-segundo orden.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.5)$$

Donde:

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

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

De la ecuación 3.5 se realiza la gráfica t/q_t vs t, a partir de esta relación lineal (figura 3.15) se obtienen los valores de k que corresponden a 0.08 y 0.04 g/mg/min⁻¹ para C1 y C2, respectivamente, no se consideró el cálculo de este parámetro para las muestras CA1 y CA2, debido a la baja absorción de los compositos y a fluctuaciones de absorbancia asociados a la presencia de trazas de catalizador en la solución acuosa del AO7, ya que no fue posible separarlos completamente por centrifugación y no presentan un comportamiento lineal. Krishna et al ^[74] obtuvieron un valor de k de 0.0177 g/mg/min⁻¹ para una muestra de un óxido

híbrido de hierro-zirconio; comparando ambos resultados se puede observar que los dos están dentro del mismo orden de magnitud, corroborando que el CeO_2 es un buen adsorbedor.

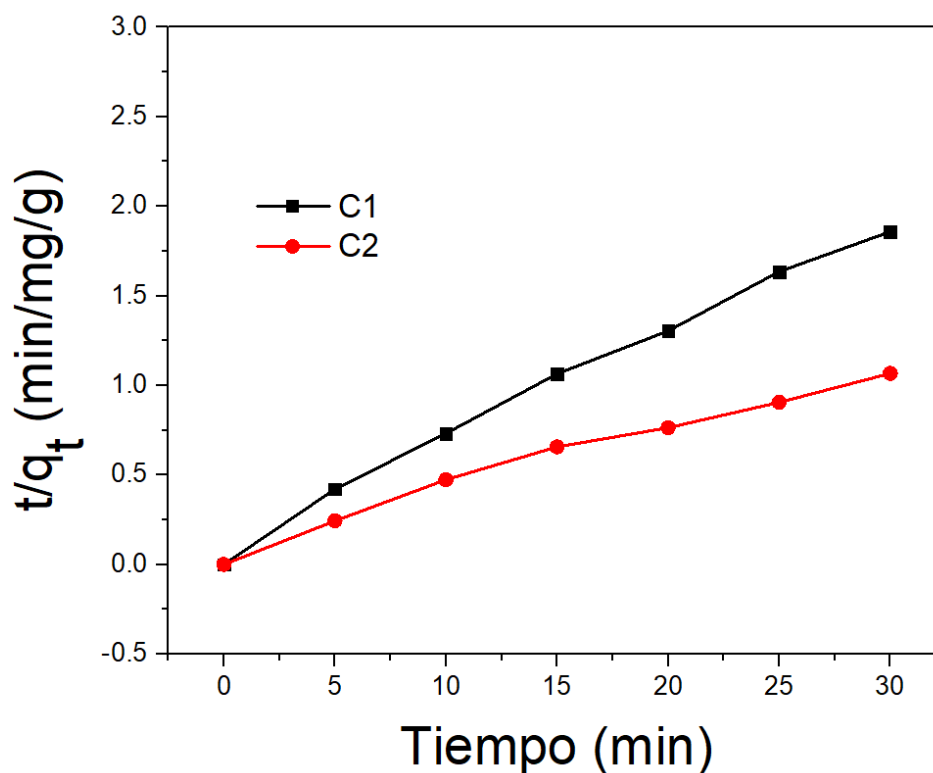


Figura 3.15 Gráfico cinético de segundo orden para la eliminación del colorante AO7.

3.2.4 Prueba de Fotocatálisis

La evolución temporal de los espectros de absorbancia del Naranja Ácido 7 durante el proceso de fotodegradación utilizando nanopartículas de CeO_2 sin EG y con EG, así como el composito Au/CeO_2 bajo irradiación UV se muestra en la Figura 3.16. Los espectros presentan una banda intensa y bien definida alrededor de 484 nm, la cual está asociada a la presencia del grupo cróforo “azo”, caracterizado por el grupo funcional representado por el enlace $-\text{N}=\text{N}-$ [39]. En el caso de la evaluación fotocatalítica utilizado las muestras fabricadas sin y con EG, se puede observar una disminución significativa de la absorbancia del cromóforo cuando se evaluó la muestra C2, ya que, la mayor parte del colorante AO7

fue adsorbido, por otro lado, los espectros de absorbancia obtenidos a partir de la evaluación catalítica empleando C1 como fotocatalizador muestran un comportamiento similar, sin embargo, después de 90 minutos de irradiación no presentó una disminución de la absorbancia.

En el caso de las muestras CA1 y CA2 los espectros de absorbancia del AO7 (Fig. 3.16 c-d) no presentan una disminución significativa de la banda a 484 nm, atribuida a la falta de adsorción del colorante sobre la superficie del catalizador debido a la carga superficial o el posible crecimiento del Au, sobre sitios activos del catalizador.

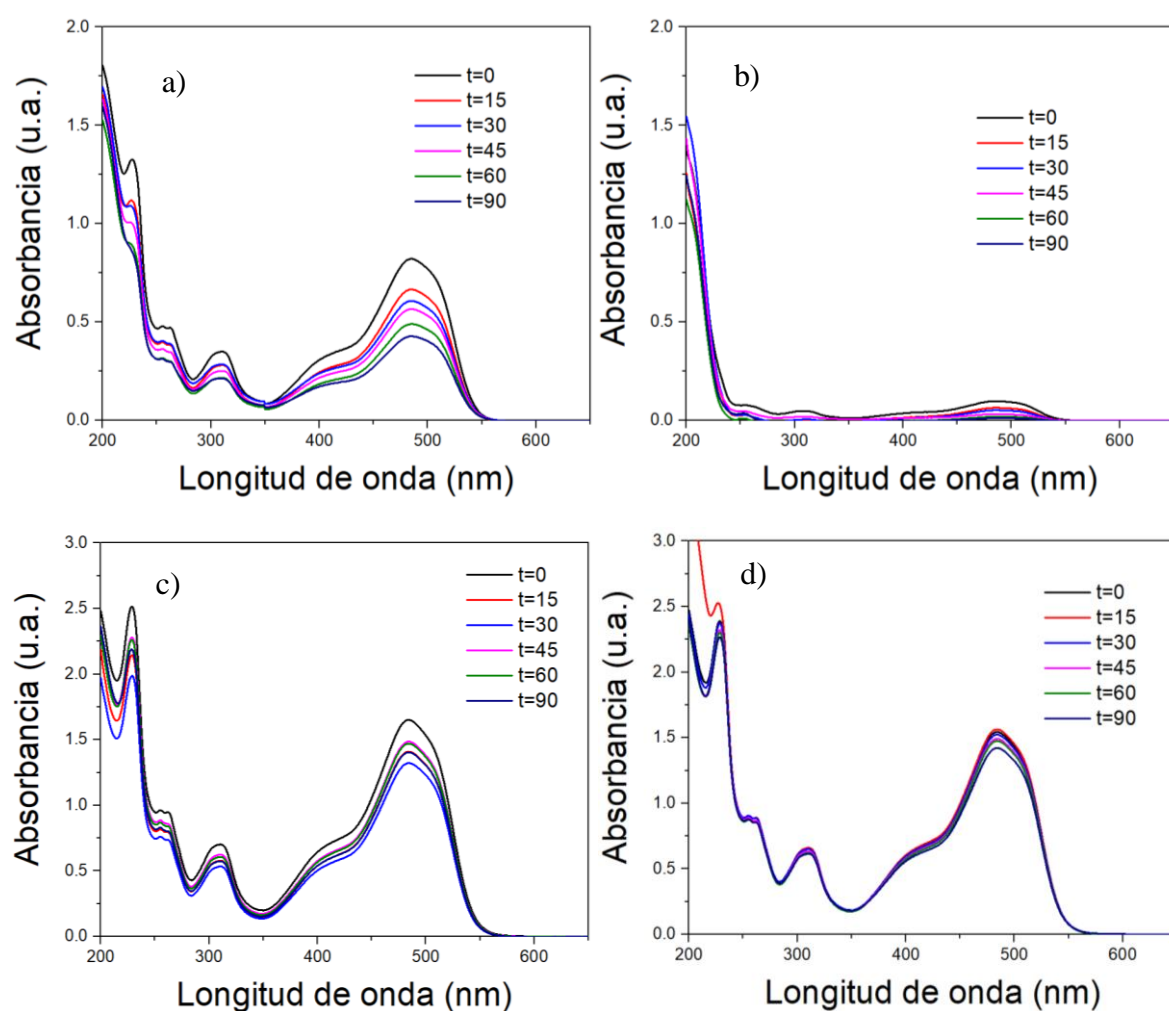


Figura 3.16 Espectros de absorbancia UV-Vis del AO7 obtenidos a partir de la evaluación fotocatalítica con distintos catalizadores: a) muestra C1, b) muestra C2, c) muestra CA1 y d) muestra CA2.

En la Figura 3.17 se muestra el comportamiento de los cambios de concentración del AO7 con respecto al tiempo. Se puede observar que para las muestras de CeO₂, C1 y C2, el cociente C_t/C₀ disminuye en los primeros 30 minutos asociado con una rápida adsorción del colorante sobre la superficie de los materiales catalíticos, seguido de una disminución significativa de la concentración cuando el AO7 es irradiado con radiación UV en presencia del fotocatalizador. Por otro lado, los cambios de concentración del AO7 obtenidos en presencia de las muestras CA1 y CA2 oscilan entre distintos valores a través de tiempo, asociado a que no fue posible separar por centrifugación al catalizador de la solución acuosa de AO7. La eficiencia de los materiales catalizadores se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (3.6)$$

Donde C₀ es la concentración inicial, C es la concentración final de la molécula de interés. De acuerdo con la ecuación anterior, la eficiencia de degradación fue de 47.67, 84.27, 14.92 y 7.81% para las muestras C1, C2, CA1 y CA2, respectivamente.

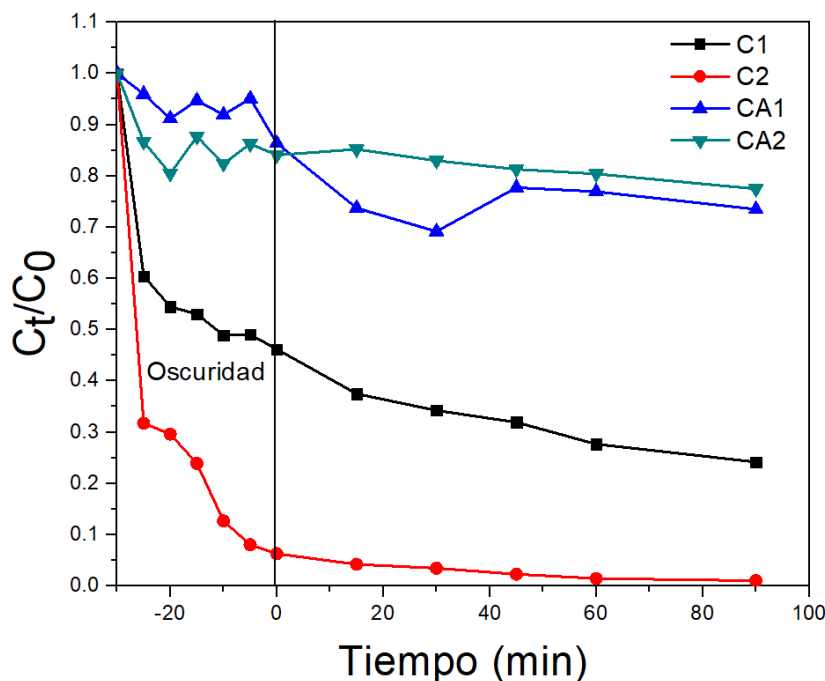


Figura 3.17 Curva de decoloración del AO7 bajo irradiación UV.

Con el fin de estudiar el comportamiento cinético de las muestras para la degradación fotocatalítica del colorante AO7 se utilizó el modelo cinético de pseudo primer orden:

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -kt \quad (3.7)$$

Donde C_0 es la concentración de colorante AO7 inicial, C_t es la concentración de colorante real en el tiempo t y k es la constante de velocidad de pseudo primer orden. La Figura 3.18 muestra la relación existente entre $\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right)$ y t de la ecuación (3.7) para obtener los valores de k realizando un ajuste lineal a las curvas obtenidas en la figura.

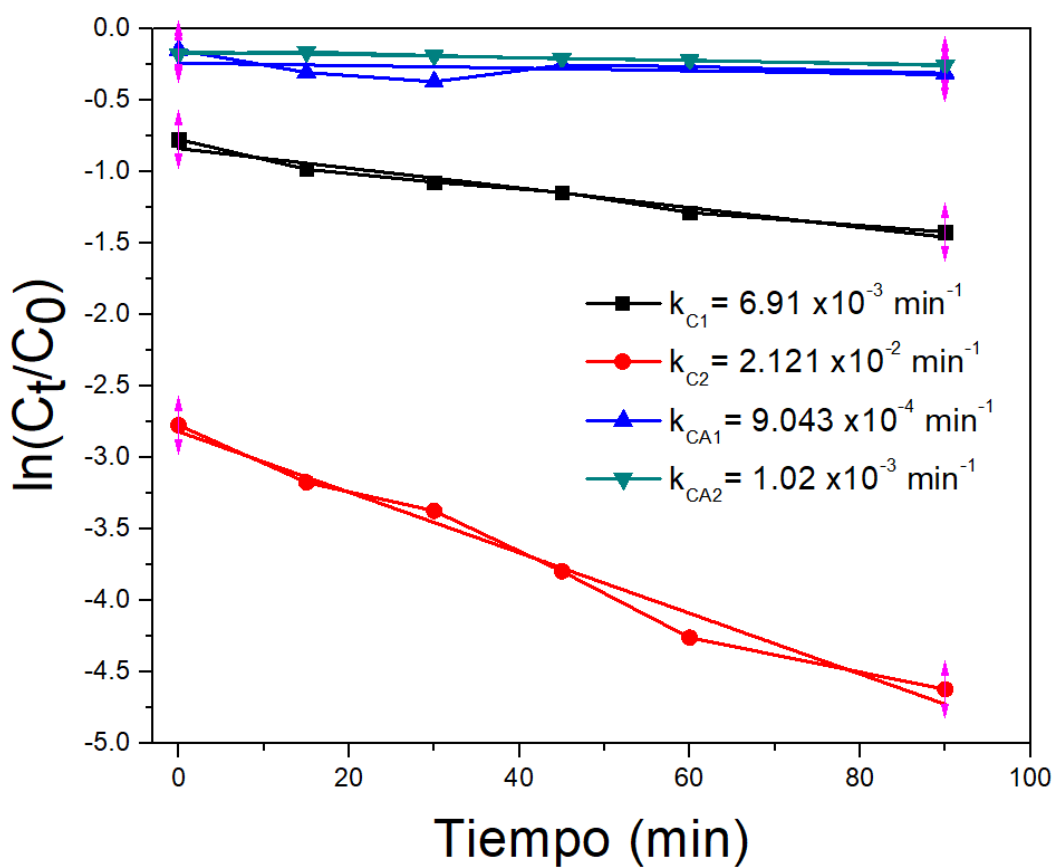


Figura 3.18 Relación entre $\ln(C_t/C_0)$ y t .

A continuación se presenta una tabla con un resumen de los datos obtenidos mediante el ajuste lineal.

Tabla 3.3 Valores obtenidos mediante el ajuste lineal de la Figura 3.18

Equation	$y = a + b*x$			
Plot	C1	C2	CA1	CA2
Weight	No Weighting			
Intercept	-0.83617 ± 0.03305	-2.81875 ± 0.07696	-0.23748 ± 0.05283	-0.15933 ± 0.00732
Slope	$-0.00691 \pm 6.64281E-4$	-0.02121 ± 0.00155	$-9.04375E-4 \pm 0.00106$	$-0.00102 \pm 1.47101E4$
Residual Sum of Squares	0.00927	0.05025	0.02368	4.54E-04
Pearson's r	-0.98202	-0.98953	-0.39181	-0.96057
R-Square(COD)	0.96436	0.97917	0.15351	0.92269
Adj. R-Square	0.95544	0.97396	-0.05811	0.90336

Los valores obtenidos de la constante de velocidad k para las muestras C1, C2, CA1 y CA2 son 6.9×10^{-3} , 2.12×10^{-2} , 9.043×10^{-4} y $1.02 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

Los resultados indican que la muestra C2 tiene una tasa de degradación 3 veces mayor que la muestra C1, 2 y 20 veces mayor para las muestras CA1 y CA2, respectivamente.

CONCLUSIONES

- Se sintetizaron las nanopartículas de CeO_2 por el método de precipitación química los cuales fueron utilizados como soporte para incorporar NP's de Au.
- Los nanocompositos de Au/ CeO_2 fueron fabricados por el método de reducción química partiendo de una sal precursora del oro, y el citrato de sodio como agente funcionalizante, así como agente reductor, logrando un alto grado de deposición de las nanopartículas de oro sobre la superficie del CeO_2 prefabricado.
- El uso de etilenglicol como agente acomplejante durante la síntesis de CeO_2 revela un efecto pronunciado en reducir el tamaño de las nanopartículas.
- El CeO_2 presenta un mejor desempeño tanto como adsorbente como fotocatalizador para el colorante AO7 en comparación con el composito del Au/ CeO_2 . El CeO_2 sintetizado con etilenglicol presenta una adsorción del 93.75 % del colorante AO7 sobre su superficie, atribuido a la presencia de grupos protonados $-\text{OH}_2^+$.

Referencias Bibliográficas

- [1] Castro-Peña, L., & Durán-Herrera, J. E. (2013). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Tecnología en marcha*, 27(1); pp. 40-50.
- [2] Sánchez, M. B., Gutiérrez, R., Pérez, R., Uribe, C., & Valle, P. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Campus*. 23, 129-143
- [3] Pengfei J., Baozhu T., Feng C., & Jinlong Z. (2012). CeO₂ mediated photocatalytic degradation studies of C.I. acid orange 7. *Environmental Technology*, 33:4, 467-472.
- [4] Murugadoss, G., Dinesh Kumar, D., Rajesh Kumar, M., Venkatesh, N., & Sakthivel, P. (2021). Silver decorated CeO₂ nanoparticles for rapid photocatalytic degradation of textile rose bengal dye. *Scientific Reports*, 11, Article number: 1080.
- [5] Kusmierk, E. (2020). A CeO₂ semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A Review. *Catalysts*, 10, 1435, 1-54.
- [6] Manibalan, G., Murugadoss, G., Thangamuthu, R., Kumar, R. M. & Jayavel, R. (2019). Facile synthesis of heterostructure CeO₂-TiO₂ nanocomposites for enhanced electrochemical sensor and solar cell applications. *J. Alloys Comp.* 773, 449–461.
- [7] Manibalan, G. et al. (2019). High electrochemical performance and enhanced electrocatalytic behavior of a hydrothermally synthesized highly crystalline heterostructure CeO₂@ NiO nanocomposite. *Inorg. Chem.* 58, 13843–13861.
- [8] Sabzehmeidani, M. M., Karimi, H. & Ghaedi, M. (2020). Enhanced visible light-active CeO₂/CuO/Ag₂CrO₄ ternary heterostructures based on CeO₂/CuO nanofiber heterojunctions for the simultaneous degradation of a binary mixture of dyes. *New J. Chem.* 44, 5033–5048.
- [9] Chen, H. M. et al. (2010). Quantum dot monolayer sensitized ZnO nanowire-array photoelectrodes: True efficiency for water splitting. *Angew. Chem. Int. Ed.* 122, 6102–6105.

- [10] Su, J., Guo, L., Bao, N. & Grimes, C. A. (2011). Nanostructured WO₃/ BiVO₄ heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett.* 11, 1928–1933.
- [11] Caputo, F., Mameli, M., Sienkiewicz, A., Licoccia, S., Stellacci, F., Ghibelli, L., & Traversa, E. (2017). A novel synthetic approach of cerium oxide nanoparticles with improved biomedical activity. *Scientific Reports*, 7, Article number: 4636, 1-13.
- [12] Qin, J., Lu, J., Cao, M., & Hu, C. (2010). Synthesis of porous CuO–CeO₂ nanospheres with an enhanced low-temperature CO oxidation activity. *Nanoscale*, 2, 2739-2743.
- [13] Qi, J., Chen, J., Li, G., Li, S., Gao, Y., & Tang, Z. (2012). Facile synthesis of core–shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Energy y Environmental Science*, 5, 8937-8941.
- [14] Rico, A., Vilchis, A. R., & Sánchez, V. (2010). Biosíntesis de nanopartículas de oro mediante el extracto de *Opuntia ficus-indica*. *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*.
- [15] Nadimpalli, N. K. V., Bandyopadhyaya R., & Runkana, V. (2018). Fluid Phase Equilib. 456, 33–45.
- [16] Sakthiraj, K., & Karthikeyan, B. (2019). Synthesis and characterization of cerium oxide nanoparticles using different solvents for electrochemical applications *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process*, 126, 52.
- [17] Pang, J.-H., Liu, Y., Li, J., & Yang, X.-J. (2019) Solvothermal synthesis of nano-CeO₂ aggregates and its application as a high-efficient arsenic adsorbent. *Rare Met.*, 38, 73–80.
- [18] Hartati, Y. W., Topkaya, S. N., Gaffar, S., Bahti, H. H., & Cetin, A. E. (2021). Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications. *RSC Advances*, 11(27), 16216–16235.

- [19] Mondragón-Galicia, G., Pérez-Hernández, R., Gutiérrez-Wing, C. E., & Mendoza-Anaya D. (2011). A novel synthesis method to produce silver-doped CeO₂ nanotubes based on Ag nanowire templates, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 16756-16761.
- [20] Mittal, M., Gupta, A., & Pandey, O.P. (2018). Role of oxygen vacancies in Ag/Au doped CeO₂ nanoparticles for fast photocatalysis. *Sol. Energy*, 165, 206–216.
- [21] Khan, M. H. et al. (2014). Biogenic fabrication of Au@CeO₂ nanocomposite with enhanced visible light activity. *J. Phys. Chem.* 118, 9477–9484.
- [22] Cocolletzi, G. H. (2010). Nanomateriales en las instituciones de educación superior y de investigación en México. *Mundo Nano*, 3(2).
- [23] Castellanos Román, M. A. (2018). Nanotecnología. La última revolución industrial. *Educación Química*, 14(4), 207.
- [24] Fajula F., Galarneau A., & Di Renzo F. (2005). Zeolites and Mesoporous Materials at The Dawn of The 21 ST Century. *Micropor. Mesopor. Mater.* 82, 227.
- [25] Singh., V., Yadav., P., & Mishra., V. (2020). Recent Advances on Classification, Properties, Synthesis, and Characterization of Nanomaterials. *Research Gate*.
- [26] Gleiter, H. (1995). Nanostructured materials: state of the art and perspectives. *ScienceDirect*.
- [27] Lizarazo-Salcedo, C. G. (2018). Nanomateriales: Un acercamiento a lo básico. *Medicina y Seguridad del Trabajo*. 64 (251) 109-18
- [28] García J., Abellán G., Carrillo A., & Linares N. (2007). Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. *Universidad de Alicante*.
- [29] Askeland, D., & Wright, W. (2016). Ciencia e ingeniería de materiales. En Ciencia e ingeniería de los materiales. *Cengage Learning* (3.a ed., pp. 5–17).
- [30] Jaramillo, C. A., & Taborda, G. (2006). La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes. *Revista Universidad de Caldas*, 71–88.
- [31] <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/35-enlace-metalico.html>

- [32] Hammond, O. S., Edler, K. J., Bowron, D. T., & Torrente-Murciano, L. (2017). Deep eutectic-solvothermal synthesis of nanostructured ceria. *Nature Communications*, 8, Article number: 14150.
- [33] Cruz., A. F. (2017). Uso del dióxido de cerio dopado con praseodimio en SOFC. *Investigación Joven*, 4(1).
- [34] Mondal, S., De Anda Reyes, M.E., & Pal, U. (2017). Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light. *RSC Advance*, 7, 8633-8645.
- [35] Exposito, A. J., Barrie, P. J., & Torrente-Murciano, L. (2020, 1 diciembre). Fast Synthesis of CeO₂ Nanoparticles in a Continuous Microreactor Using Deep Eutectic Reline As Solvent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
- [36] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986.
- [37] Fuentes, K. (2012). Síntesis y caracterización de sólidos co-modificados de titania empleados en la degradación fotocatalítica de fenol. *SciELO*.
- [38] Adormaa, B. B., Darkwah, W. K., & Ao, Y. (2018). Oxygen vacancies of the TiO₂ nano-based composite photocatalysts in visible light responsive photocatalysis. *The Royal Society of Chemistry*.
- [39] Sánchez, M. B., Gutiérrez, R., Pérez, R., Uribe, C., & Valle, P. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *aulavirtualusp*.
- [40] González, M. R., Rendón, J., Barragán., M., Contreras, E., de Los Cobos, D., Ruiz, N., & Galíndez, J. (2009). Degradación de una mezcla de colorantes de uso textil por una comunidad microbiana en reactores de lecho empacado en serie. *XIII congreso nacional de Biotecnología y bioingeniería*.

- [41] Hernandez, N., & Ramirez, Y. (2015). Evaluación de la fotodegradación del colorante naranja II, reutilizando sulfuro de cadmio (Cds) obtenido como residuo. Universidad tecnológica de Pereira. *Red de Repositorios Latinoamericanos*.
- [42] Greluk, M., & Hubicki, Z. (2011). Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958. *Science Direct*.
- [43] Ibrahim M. Alrozi R., Zubir N., Ali N., Ali S., & Ibrahim N. (2018). Optimization of Acid Orange 7 Degradation in Heterogeneous Fenton-like Reaction Using $Fe_3-xCo_xO_4$ Catalyst. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*.
- [44] Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1).
- [45] Rodríguez-Páez, J. E. (2001). Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*.
- [46] Mallaupoma, M., & Guiop, L. (2006). Factor de descontaminación en la precipitación química del cesio-137. *ECI Perú*, 3(2).
- [47] Yan, M., Wei, W., & Zuoren N. (2007). Influence of pH on Morphology and Formation Mechanism of CeO_2 Nanocrystalline. *Journal of rare earths* 25; pp: 53-57.
- [48] Balakrishnan G., Raghavan C. M., Ghosh C., Divakar R., Mohandas E., Song J. I., Bae S. I. & Gyu Kim T. (2013). X-ray diffraction, Raman and photoluminescence studies of nanocrystalline cerium oxide thin films. *Ceram. Int.*, 39, 8327–8333.
- [49] Albella, J.M.; Cintas, A.M.; Miranda, T. & Serratos, J.M. (1993). Introducción a la ciencia de materiales. C.S.I.C.
- [50] Lu, Y., Jia, J., & Yi, G. (2012). Selective growth and photoelectrochemical properties of Bi_2S_3 thin films on functionalized self-assembled monolayers, *CrystEngComm*. 14 3433–3440.
- [51] Diliegros-Godines, C.J., Lombardero-Juarez, D.I., Machorro-Mejía, R., González, R.S., & Pal, M. (2019). Electrical properties and spectroscopic ellipsometry studies of

covellite CuS thin films deposited from non ammoniacal chemical bath. *Opt. Mater. (Amst)*. 91 147–154.

[52] <https://peakd.com/@carloserp-2000/una-breve-introduccion-sobre-la-espectroscopia-raman>

[53] Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo Nano*.

[54] Duque, J. (2017). Resonancia del plasmon de superficie en nanopartículas metálicas sintetizadas por ablación láser. 10.13140/RG.2.2.32857.52329.

[55] León B. & Jansen J. A. (2009). Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants. *Springer Science + Business Media, LLC*.

[56] Hussain, A., Ahmed, R., Ali, N., Abd El-Salam, N., bin Deraman, K., & Fu, Y.Q. (2017). Synthesis and characterization of thermally evaporated copper bismuth sulphide thin films, *Surf. Coatings Technol.* 320; 404–408. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.12.012

[57] Padilla-Cuevas, J., Yee-Madeira, H., Merino-García, A., Hidalgo, C., & Etchevers, J. (2020). Análisis de los elementos minerales esenciales y tóxicos en tejidos vegetales. *Agrociencia*.

[58] Sánchez Mora, E., Escobedo Morales, A., & Pal, U. (2007). Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física*, 53(5),18-22.

[59] Makuła, P., Pacia, M., & Macyk, W. (2018). How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(23), 6814–6817.

[60] Alomar, D., & Fuchslocher, R. (1997). Fundamentals of near infrared reflectance spectroscopy as a method of forage analysis. *Universidad Austral de Chile*.

[61] Rodríguez M., Sixto et al. (2001). Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante Fotocatálisis solar. *Madrid: Ciemat*; 189 p.

- [62] Gómez, L. et al. (2000). Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. *Ingeniería Química. Madrid*. No. 371; p. 211-216.
- [63] Garcés, L. F. (2003). Fotocatálisis con TiO₂ de los colorantes azul de metileno y naranja reactivo 84 utilizando colector solar. Medellín; 208 p. *Tesis de maestría*. Universidad de Antioquia. Facultad de Ingeniería.
- [64] Grela M., et al. (2001). Eliminación de contaminantes por Fotocatálisis heterogénea: los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos. En *Red CTYED VIII-G*; p 102-119.
- [65] Parra J. & Espinosa L., 2007. Acumulación de Pb, Cd y Zn en sedimentos Asociados a rhizophora mangle, en el río Sevilla, ciénaga grande De santa marta. Colombia. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 31 (120); 347-354
- [66] Murillo, Y., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2–4 dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-Vis. *Revista Colombiana de Química*, 40(1).
- [67] Tejada, C., Villabona, A., & Ruiz E.H. (2015). Cinética de adsorción de Cr (VI) usando biomásas residuales modificadas químicamente en sistemas por lotes y continuo. *Rev.Ion.* 28(1):29-41.
- [68] Gamarra, D., Munuera, G., Hungría, A. B., Fernández-García, M., Conesa, J. C., Midgley, P. A., Wang, X. Q., Hanson, J. C., Rodríguez, J. A., & Martínez-Arias, A. (2007). Structure–Activity Relationship in Nanostructured Copper–Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts, *J. Phys. Chem. C* 111 11026-11038.
- [69] Bao, H., Chen, X., Fang, J., Jiang, Z., & Huang, W. (2008). Structure-activity Relation of Fe₂O₃–CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation, *Catal. Lett.* 125 160-167.

- [70] Jiang, D., Zhou, Y., Zhang, Q., Song, Q., Zhou, C., Shi, X., & Li, D. (2021). Synergistic Integration of AuCu Co-Catalyst with Oxygen Vacancies on TiO₂ for Efficient Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 39, 46772–46782.
- [71] Kamat, P.V. (2002). Photophysical, Photochemical and photocatalytic aspects of metalnanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 106 7729–7744.
- [72] Javed, R., Zia, M., Naz, S. *et al.* (2020). Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects. *J Nanobiotechnol* 18, 172
- [73] Manish B., Nishima W., D. V. S. Jain & Rohit K. S. (2020). Quantification of adsorbed and dangling citrate ion on gold nanoparticle Surface using thermogravimetric analysis, *Nature scientific reports*, 10:8213 <https://doi.org/10.1038/s41598-020-65013-0>
- [74] Krishna B., Durjoy B., & Uday C. (2007). Adsorption kinetics of fluoride on iron(III)-zirconium(IV) hybrid oxide. *Springer Science+Business Media*. 13: 83-94.

“Trabajo presentado en el XXX International
Materials Research Congress 2022”



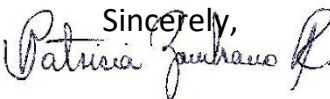
August 2022

TO WHOM IT MAY CONCERN

P r e s e n t

This is to certify that *Andres Guzman Cruz, Jose Cristian Villalba Robledo, Ma. de Lourdes Ruiz Peralta, Francisco Paraguay-Delgado, Mou Pal* presented the contribution: **A SIMPLE WET CHEMICAL METHOD TO OBTAIN TINY CeO_2 NANOPARTICLES WITH EXCELLENT ADSORPTION CAPACITY AND HIGH PHOTOCATALYTIC EFFICIENCY TOWARDS THE AZO DYE ACID ORANGE 7** as **Poster**

modality, in the *C1. Emerging Materials for Clean Energy and Environmental Remediation Applications* Symposium at the **XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials** held in Cancun, Mexico from August 14th to 19th, 2022.

Sincerely,


Patricia del Carmen Zambrano Robledo
President

