



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

---

**BIOSÍNTESIS Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE  
NANOPARTÍCULAS DE Cu/Cu<sub>2</sub>O**

Tesis presentada al

**Colegio de Física**

Como requisito parcial para la obtención del grado de

**LICENCIADO EN FÍSICA**

Presentada por

Leonardo Dante Pérez Pérez

Dirigida por

Dr. Umapada Pal (IFUAP)

Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas (FCFM)

Puebla, Pue.

Noviembre de 2024



**Título:** Biosíntesis y evaluación catalítica de nanopartículas de Cu/Cu<sub>2</sub>O

**Estudiante:** Leonardo Dante Pérez Pérez

Comité

---

Dr. Víctor Manuel Altuzar Aguilar  
Presidente

---

Dr. Rosendo Leovigildo Lozada Morales  
Secretario

---

Dr. Miller Toledo Solano  
Vocal

---

Dr. Benito Flores Desirena  
Vocal

---

Dr. Umapada Pal (IFUAP)  
Asesor

---

Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas (FCFM)  
Asesor interno



# Agradecimientos

Agradezco sinceramente a mis asesores el Dr. Umapada Pal y el Dr. Aldo Yair Tenorio Barajas, por sus asesoramiento y atención en la elaboración de este trabajo. Por haber compartido sin restricción, sus conocimientos conmigo y servirme de inspiración en la carrera de investigación. Además de brindarme los medios y recursos necesarios para el desarrollo de esta tesis.

Agradezco de corazón a mi familia que siempre me han apoyado en mis decisiones, de forma incondicional. A mi madre, la que ha trabajado sin descanso a pesar de todas las adversidades, a la que le debo todo y que sin ella no estaría aquí. A mi padre que me inculco la vida académica y la importancia de estudiar. A mi hermana con la que crecí y siempre fue un ejemplo.

Agradezco a todos los miembros de Laboratorio de Nanoestructuras del IFUAP, especialmente a la Dra. Alba Arenas y M.C. Armando García por la ayuda brindada para realizar experimentos y analizar los resultados.

Agradezco también al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por facilitar la infraestructura que fue utilizada en la síntesis y caracterización de los materiales desarrolladas en este trabajo. A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP-BUAP) por el apoyo brindado mediante el proyecto # 00262 para la realización de este trabajo de investigación. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por la beca de asistente de investigador nivel III del SNII que permitió seguir con mi estudio.



# ÍNDICE

---

Resumen .....	IX
Antecedentes.....	XI
Objetivos .....	XVI
1. Introducción .....	1
1.1. Resonancia plasmónica de superficie localizada.....	1
1.2. Cobre .....	3
1.2.1. Óxidos de cobre.....	5
1.3. Nanopartículas heteroestructuradas de Cu/Cu <sub>2</sub> O .....	7
1.4. Síntesis verde.....	8
1.4.1. Cascaras de plátano.....	9
2. Parte Experimental .....	10
2.1. Síntesis.....	10
2.1.1. Preparación de extracto de cascaras de plátano .....	10
2.1.2. Síntesis de las nanopartículas de Cu/Cu <sub>2</sub> O .....	11
2.2. Técnicas de caracterización .....	12
2.2.1. Espectroscopia por difracción de rayos X.....	12
2.2.2. Microscopia electrónica de barrido y Dispersión de energía de rayos X.....	16
2.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	19
2.2.4. Espectroscopia de absorción UV-Vis .....	22
3. Resultados y Discusión .....	24
3.1. Caracterización estructural de los nanocompuestos de Cu/Cu <sub>2</sub> O por espectroscopia de difracción de rayos X.....	24
3.2. Caracterización morfológica de los nanocompuestos de Cu/Cu <sub>2</sub> O por microscopía electrónica de barrido .....	28
3.3. Caracterización elemental de los nanocompuestos de Cu/Cu <sub>2</sub> O por dispersión de energía de rayos X.....	30
3.4. Caracterización óptica de los nanocompuestos de Cu/Cu <sub>2</sub> O por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis .....	33
3.5. Evaluación catalítica de los nanocompuestos de Cu/Cu <sub>2</sub> O .....	37
4. Conclusiones.....	41
Bibliografía .....	43





# Resumen

Las nanopartículas de óxido de cobre  $\text{Cu}_2\text{O}$  con tamaño y morfología definida tienen diversas utilidades, gracias a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, fácil accesibilidad y baja toxicidad. Es un semiconductor de tipo p con una banda prohibida directa de 2.17 eV, y un amplio espectro de absorción en la región UV-Vis-NIR. El  $\text{Cu}_2\text{O}$  ha sido utilizado en distintas aplicaciones, como en celdas solares fotovoltaicas, baterías, catalizadores, y dispositivos ópticos. El cobre, por su parte, tiene una resonancia plasmónica superficial en el rango visible; siendo este un excelente conductor de electricidad, lo que le da al nanocompuesto  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  un rendimiento mejorado en aplicaciones como catálisis y fotocatalisis. Sin embargo, la síntesis de estos nanocompuestos requiere compuestos sintéticos para la reducción de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , los cuales crean desechos dañinos para el medio ambiente y la salud del ser humano.

En el presente trabajo sintetizamos nanocompuestos de  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  por el método solvotermal, utilizando un extracto de cascaras de plátano tabasco (*Musa paradisiaca L.*) como agente reductor. Los nanocompuestos sintetizados fueron analizados para estudiar su estructura cristalina, morfología y tamaño, utilizando técnicas de caracterización como difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, dispersión de energía de rayos X y espectroscopia de reflectancia difusa. La actividad catalítica de las nanoestructuras en la degradación de 4-Nitrofenol ha sido evaluada utilizando un espectrofotómetro UV-Vis.



# Antecedentes

El desarrollo acelerado de la industria en los últimos años ha causado daños cada vez más graves al medioambiente, especialmente en la contaminación del agua, ya que el agua residual utilizada en la industria, en su mayoría, no es tratada, desembocando en ríos, mares y océanos [1]. La eliminación de compuestos orgánicos tóxicos (como colorantes y compuestos fenólicos) de las aguas residuales industriales ha recibido especial atención a nivel mundial debido a sus efectos nocivos para la salud de los seres humanos [2-3].

Uno de estos compuestos es el 4-nitrofenol(4-NP), el cual es extremadamente tóxico y difícil de eliminar de las aguas residuales. El 4-NP es un compuesto nitroaromático cuya alta presencia en aguas residuales se debe, en general, a que es un subproducto de la producción de pesticidas, la fabricación de tintes sintéticos y un intermediario en la producción de paracetamol. Los efectos nocivos del 4-NP en los seres humanos se debe a su naturaleza cancerígena y mutagénica, lo que puede causar daños graves a órganos vitales como el sistema nervioso, hígado, riñones e incluso la piel [4,5]. Comprender el impacto ambiental que significa la continua presencia de 4-NP en aguas residuales es crucial para desarrollar técnicas efectivas y sustentables que aminoren sus efectos nocivos, lo que es esencial para garantizar un medio ambiente saludable.

Reducir el 4-NP a 4-aminofenol(4-AP) en presencia de un catalizador se ha convertido en un método destacado debido a su simple enfoque y a la formación de 4-AP, altamente útil, ya que no es tóxico y es ampliamente utilizado en la producción de fármacos [6,7]. Pradhan et al. [8] fueron los primeros en identificar la transformación de 4-NP a 4-AP por borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como una reacción modelo de este tipo. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de catalizadores libres o inmovilizados y se produce en solución acuosa a temperatura ambiente.

Muchas investigaciones se han centrado en el uso de nanopartículas (NPs) metálicas como catalizadores para la transformación de 4-NP a 4-AP. Sin embargo, el uso de metales en la reducción de 4-NP trae consigo ciertos inconvenientes que reducen su rentabilidad, entre ellos está la falta de selectividad en el proceso de reducción y el alto costo asociado a metales nobles como el oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), además de que suelen necesitar un tratamiento adicional para evitar la agregación [9-11]. Esto ha llevado a los investigadores a buscar materiales alternativos para estas aplicaciones catalíticas.

En años recientes, ha surgido la transformación de 4-NP a 4-AP usando semiconductores nanoestructurados de óxidos metálicos como catalizadores, debido a su bajo costo, respeto al medio ambiente y disponibilidad inmediata [12-28]. Tan et al. [12] investigaron la reducción catalítica de 4-NP a 4-AP en presencia de nanoplacas de ZnO y encontraron que la constante de velocidad es de  $0.04483 \text{ min}^{-1}$ . Paola et al. [13] reportaron la degradación de 4-NP en presencia de catalizadores policristalinos de  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, los catalizadores que contienen cobre y sus óxidos se han convertido en uno de los materiales prometedores en el campo de la catálisis, por su bajo costo, alta eficiencia y abundante reserva natural. Los óxidos de cobre son catalizadores ampliamente utilizados en la reducción de 4-NP debido a su estrecha banda prohibida y su naturaleza como semiconductores tipo p, ya que pueden formar enlaces de coordinación y fisorber en su superficie compuestos aniónicos como el  $\text{BH}_4^-$  y el 4-nitrofenolato (forma aniónica del 4-NP). Por su parte, el nanocompuesto de  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  presenta propiedades plasmónicas relacionadas con una mejora de la actividad fotocatalítica debido a la unión Schottky (semiconductor-metal) y a la resonancia plasmónica superficial (SPR) del cobre [14]. Este efecto fuerza a los electrones y huecos a moverse en diferentes direcciones para minimizar su recombinación, lo que ha incrementado su uso en la industria eléctrica con el paso de los siglos [15].

El mecanismo catalítico para la conversión de 4-NP en 4-AP se basa en la transferencia de electrones desde el donante  $\text{BH}_4^-$  al aceptor 4-nitrofenolato a través de la adsorción de las moléculas reactivas en la superficie del catalizador. Los estados electrónicos híbridos de  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  podrían mejorar de manera eficiente la cinética de transferencia electrónica en la interfase del catalizador y el analito (4-nitrofenolato en este caso) para mejorar la velocidad de reacción [16], como se demuestra en la figura 1.



**Figura 1.** Esquema del mecanismo de reducción del 4-Nitrofenol. [17]

Hasta la fecha, se han desarrollado una gran variedad de métodos químicos para la síntesis controlable de varias nanoestructuras de óxido cuproso  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como síntesis electroquímica, la técnica de evaporación térmica, el calentamiento directo de una lámina de Cu, la síntesis por microplasma, la precipitación asistida con ultrasonido, la irradiación por microondas, y los métodos de síntesis hidrotermal, solvotermal, entre otros. La mejora en la actividad catalítica por la combinación del cobre metálico y el óxido de cobre(I), combinación la cual aprovecha la conductividad del cobre y la actividad catalítica del  $\text{Cu}_2\text{O}$  [9-11], ha llevado al desarrollo de varios métodos para la síntesis de nanocompuestos de Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  [17]. Se sintetizaron nanopartículas de Cu@ $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante procesos de precipitación y deposición foto asistida [18]; un catalizador híbrido de Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  se sintetizó mediante oxidación química húmeda de espuma de Cu en una solución acuosa que contenía  $\text{NH}_3$  y HCl [19], y se utilizó un método simple que consiste en el uso de glucosa como agente reductor, donde el nitrato de cobre reacciona con NaOH para sintetizar compuestos de Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  con diferentes morfologías [20], además algunos métodos verdes [16]. Estructuras de forma definida podrían sintetizarse utilizando un enfoque de diseño de estructuras. Se pudo obtener cobre nano-mesoporoso mediante la desaleación de cintas  $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$  hiladas en fusión, donde posteriormente se pudieron formar nanocinturones de Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  y nanopétalos utilizando etanol anhidro como estabilizador. También se sintetizaron los nanocables de Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante una exposición en dos pasos de nanocables de Cu predesarrollados en el aire. A diferencia de los métodos sintéticos, los métodos hidrotermal y solvotermal ofrecen muchas ventajas, como la mejora de la solubilidad, la difusión y la cristalización, así como un mejor control de las morfologías, los tamaños y la transformación de fases. Sin embargo, la mayoría de estos métodos usan productos químicos sintéticos para la reducción de los precursores, lo cual crea residuos que pueden ser dañinos para el medio ambiente. Por esta razón, en los últimos años la investigación se ha centrado en la producción de nanopartículas (NPs) mediante métodos eco-amigables, donde se están implementando compuestos orgánicos encargados del proceso de reducción, siendo estos más económicos y produciendo menos residuos contaminantes.

Los métodos “verdes” que utilizan extractos de hojas, frutos, tallos y cortezas de diversas plantas están entre los más utilizados. Los compuestos polifenólicos, azúcares y aminoácidos presentes en estos extractos son señalados como los responsables del proceso de reducción y formación de nanopartículas. Entre los frutos utilizados, los plátanos son los más rentables en el mercado mundial y, por lo general, después del consumo de pulpa, las cascaras de plátano se desechan.

Estas cascaras representan aproximadamente el 18-33% de la fruta entera. En la actualidad, solo una pequeña parte se usa como alimento para animales y el resto no es utilizada para ningún otro propósito. Las cascaras de plátano contienen compuestos polifenólicos, azúcares reductores y antioxidantes que las convierten en un agente reductor prometedor para la reducción de iones de  $\text{Cu}^{2+}$  [21].

El compuesto Cu/Cu<sub>2</sub>O ha destacado en aplicaciones potenciales como la detección de gases, la oxidación de CO, la evolución fotoquímica de  $\text{H}_2$  a partir del agua, la síntesis orgánica, la degradación catalítica y fotocatalítica de contaminantes como colorantes orgánicos y residuos de fármacos disueltos en agua [21]. En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de Cu/Cu<sub>2</sub>O usando diferentes concentraciones de extracto de cáscara de plátano, utilizando la técnica de síntesis solvotermal y evaluar su actividad catalítica en la degradación de 4-Nitrofenol usando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor, sin utilizar algún otro estimulante como luz o calor.



# Objetivos

## Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de Cu/Cu<sub>2</sub>O usando un extracto de cascara de plátano como agente bio-reductor, estudiar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y catalíticas en la degradación de 4-Nitrofenol.

## Objetivos específicos y metas

1. Preparar un extracto de cascara de plátano para utilizarlo como agente bio-reductor.
2. Sintetizar nanopartículas de Cu/Cu<sub>2</sub>O por medio del tratamiento solvotermal usando diferentes cantidades de extracto de cascara de plátano como agente bio-reductor.
3. Evaluar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nanoestructuras de Cu/Cu<sub>2</sub>O utilizando las técnicas de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés *X-ray diffraction*), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés *Diffuse reflectance spectroscopy*), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning electron microscopy*) y dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés *Energy dispersive spectroscopy*).
4. Evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizados en la reducción de 4-nitrofenol.





# Capítulo 1

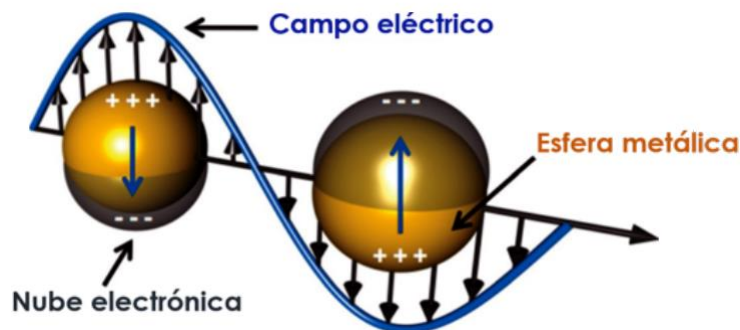
## Introducción

En este capítulo, describiremos de manera general las propiedades físicas y químicas del cobre y sus óxidos. En particular, se mencionarán las características relevantes del cobre metálico y sus compuestos con  $\text{Cu}_2\text{O}$  para reacciones catalíticas y fotocatalíticas. Por último, revisaremos los beneficios de la síntesis verde, así como el papel del extracto de cascaras de plátano como agente reductor de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 1.1. Resonancia plasmónica de superficie localizada

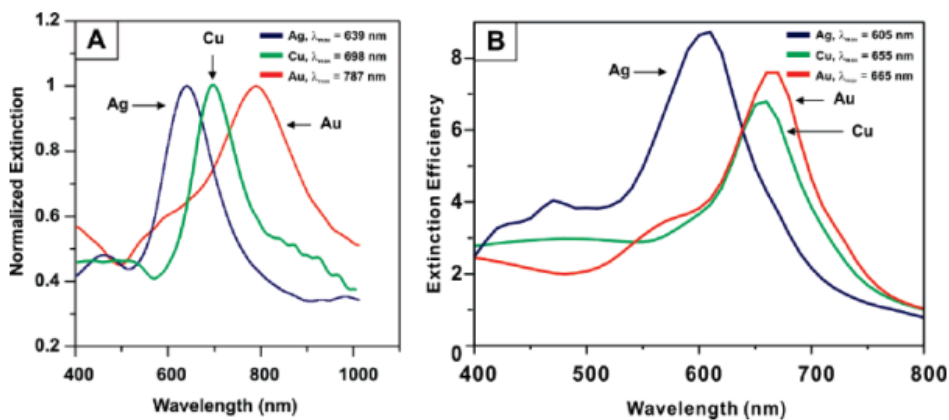
Los metales con una alta concentración de electrones libres, como el oro (Au), la plata (Ag) y el cobre (Cu), presentan propiedades plasmónicas, en las cuales los electrones oscilan colectivamente en respuesta a la luz que incide sobre ellos. Al estar los electrones de estos metales altamente deslocalizados, la separación entre la banda de valencia y conducción desaparece, lo que permite que el material absorba radiación electromagnética en un amplio rango de energía. Sin embargo, cuando hablamos de partículas de tamaño nanométrico, donde la longitud de onda de la radiación incidente puede ser mayor que el tamaño de la nanopartícula, hay una mayor separación entre las bandas de valencia y de conducción, lo que disminuye el espacio que tienen para moverse y crea un confinamiento cuántico. Cuando las nanopartículas son irradiadas por la luz, ocurre un movimiento oscilatorio colectivo de los electrones de conducción que se encuentran en la superficie de la nanopartícula. Esta oscilación colectiva de electrones, causada por la luz incidente, es lo que se conoce como Resonancia de Plasmón de Superficie Localizada (LSPR, por sus siglas en inglés Localized Surface Plasmon Resonance) [22], efecto plasmónico que debe ocurrir en una interfaz metal-dieléctrico. Al ser afectada la interfaz de la nanopartícula por un campo eléctrico externo  $E^{\text{ext}}$  debido a la luz incidente, los electrones libres del material iluminado se mueven, excitándose y acumulando carga en su superficie (**Figura 1.1**). Esta carga tiene intensidad máxima en los bordes de la nanopartícula. Las nanopartículas con propiedades plasmónicas también exhiben otras propiedades interesantes, como dispersión, absorbancia y

acoplamiento, que depende de sus geometrías, tamaños y; composiciones relativas. Estas propiedades únicas han causado interés en muchas aplicaciones, entre ellas celdas solares, espectroscopia, mejora de la señal para la obtención de imágenes y tratamiento en cáncer.



**Figura 1.1.** Resonancia plasmónica superficial localizada [22].

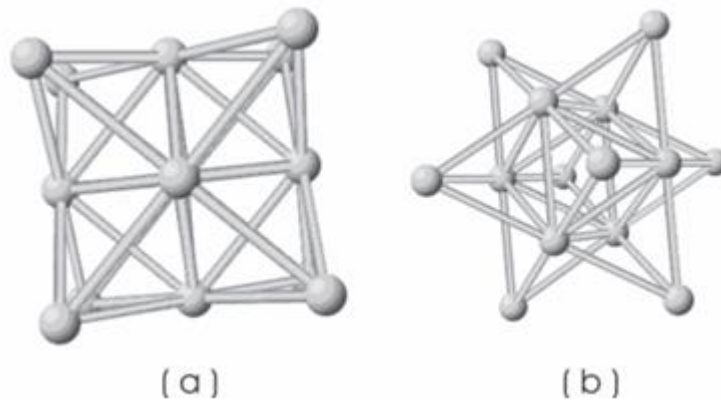
Aunque las nanoestructuras de Cu dan la impresión de tener banda LSPR débiles, debido a un valor alto de la parte imaginaria en su función dieléctrica [23], esta parte imaginaria se atribuye a menos a dos factores: (i) pérdida de energía intrínseca debido a la colisión de electrones, y (ii) transiciones entre bandas (interbandas e intrabandas) [22]. Sin embargo, es posible obtener una banda LSPR más intensa modificando la morfología de la nanopartícula, así como controlando su oxidación. Van Duyne et al. [24] sintetizaron nanopartículas de cobre (Cu), oro (Au) y plata (Ag) con geometría y tamaño similares (triangulares) y compararon sus resultados experimentales con cálculos electrodinámicos y demostraron que, teniendo una simetría similar, el cobre tiene un pico de LSPR intenso y estrecho, comparable al de la plata (Ag) y el oro (Au) (Figura 1.2).



**Figura 1.2.** Espectros de extinción UV-Vis de nanopartículas triangulares de Cu, Ag y Au con tamaño y forma similares, (A) experimental y (B) cálculo teórico [24].

## 1.2. Cobre

El cobre, a lo largo de la historia y desde su descubrimiento en estado nativo, ha sido uno de los elementos metálicos más importantes, siendo el tercer metal más consumido en el mundo, después del aluminio y el hierro, debido a que es uno de los mejores conductores de electricidad (el segundo, después de la plata). Gracias a su alta conductividad eléctrica, su ductilidad y maleabilidad, además de ser de bajo costo y baja toxicidad, es el material más utilizado para fabricar cables, los cuales se pueden producir en una amplia variedad de diámetros, desde 0.025 mm, además de otros componentes eléctricos [14].



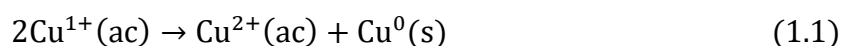
**Figura 1.3.** Estructura cristalina del cobre: (a) Celda FCC vista frontal; (b) Celda FCC vista lateral [25].

El cobre metálico tiene una red de Bravais del tipo cúbico [26], mostrando una estructura cúbica centrada en la cara (FCC, por sus siglas en inglés *Face centered cubic*), en la que se pueden apreciar espacios tetragonales (**Figura 1.3**). Sus característicos parámetros de red son  $a = b = c = 3.6151 \text{ \AA}$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [27]. Tiene una simetría predominantemente cúbica axial [26]. Para las estructuras de este tipo, los planos de deslizamiento preferenciales pertenecen a la familia de planos (111) en las direcciones  $\langle 110 \rangle$ , lo que corresponde a la dirección más compacta en este tipo de empaquetamiento [27]. Propiedades físicas, térmicas y ópticas más relevantes para sus diferentes aplicaciones se presentan en la **Tabla 1.1**.

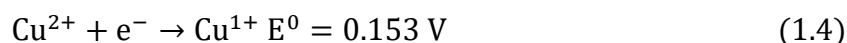
**Tabla 1.1.** Propiedades térmicas, físicas y ópticas del cobre.

	Notación	Propiedad	Valor	Unidad
Propiedades físicas y térmicas	K	Conductividad térmica a 20°C	3.94	W/m*K
	P	Densidad	8.94	g/cm <sup>3</sup>
	C <sub>p</sub>	Capacidad de calor específico	376.81	J/kg*K
	T <sub>e</sub>	Temperatura de ebullición	2597	°C
	T <sub>f</sub>	Temperatura de fusión	1083	°C
Propiedades ópticas a 1030 nm	N	Índice de refracción	0.3376	-
	K	Coefficiente de extinción	6.7731	-
	A	Coefficiente de absorción	8263.4	m <sup>-1</sup>
	E <sub>R</sub>	Permitividad relativa real	-45.76	-
	F <sub>TH</sub>	Fluencia umbral de ablación	1.7	j/cm <sup>2</sup>

El cobre es un metal que, al estar expuesto constantemente al oxígeno de la atmósfera, se oxida con cierta facilidad. El estudio de la oxidación de los metales es de gran importancia en la industria, ya que adquieren nuevas propiedades [28]. Es un metal perteneciente a la familia II-B. Cuando el cobre presenta un estado de oxidación cero, tiene la configuración electrónica [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>. Tiene dos estados de oxidación más comunes: Cu<sup>1+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. Por su parte, los iones Cu<sup>1+</sup> en disolución acuosa tienen una configuración electrónica [Ar] 3d<sup>10</sup> y son inestables, ya que se desproporcionan con mucha facilidad siguiendo la transición:



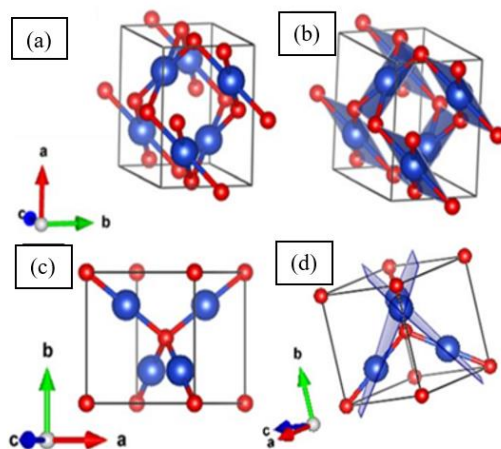
Esto es debido a que la formación de Cu<sup>0</sup> es preferente, ya que el potencial reductor de Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>0</sup> es mayor que el de Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>1+</sup> (reacciones 1.2-1.4) [27].



El estado de oxidación más común es  $\text{Cu}^{2+}$  y varias de las sales, como  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{CuCl}_2$  son solubles en agua. Por otra parte, las sales de  $\text{Cu}^{1+}$  suelen ser insolubles en agua y de color blanco, y se estabilizan con compuestos de baja solubilidad [26].

### 1.2.1. Óxidos de cobre

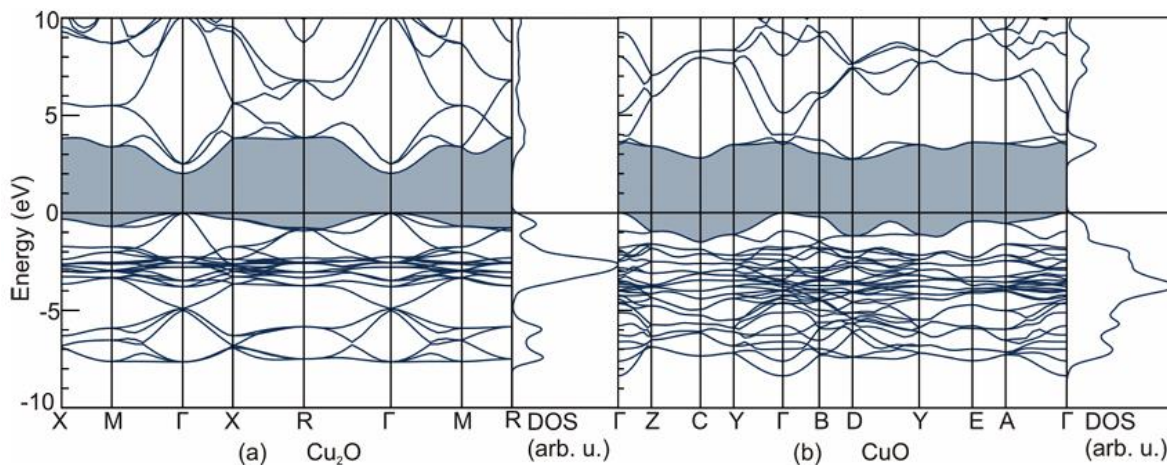
El cobre presenta cuatro estados de oxidación:  $\text{Cu}^{1+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  y  $\text{Cu}^{4+}$ , donde los dos primeros son los más comunes. El  $\text{Cu}^{1+}$  se encuentra en el compuesto químico óxido de cobre(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , también llamado óxido cuproso, que es de color rojizo y se oxida de forma natural expuesto al aire. Por otra parte, el  $\text{Cu}^{2+}$  se encuentra en el compuesto químico óxido de cobre(II)  $\text{CuO}$ , también conocido como óxido cúprico, y es de color negro. Ambos óxidos son semiconductores de tipo p, en los que los portadores mayoritarios son huecos, debido a sus vacancias catiónicas [29]. Son ampliamente utilizados en aplicaciones optoelectrónicas por su baja toxicidad para el medio ambiente y alta abundancia en la corteza terrestre.



**Figura 1.4.** Modelo estructural de  $\text{CuO}$ : (a) celda unitaria monoclinica, (b) poliédrica plana cuadrada constituida por la coordinación de átomos de  $\text{Cu}$  y  $\text{O}$ . Modelo estructural de  $\text{Cu}_2\text{O}$ : (c) celda unitaria cúbica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , (d) planos de red que muestran la orientación de los átomos. Los parámetros de red experimentales son:  $a = 4.662 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.416 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.118 \text{ \AA}$  para el  $\text{CuO}$  y  $a = b = c = 4.261 \text{ \AA}$  para el  $\text{Cu}_2\text{O}$  [30].

Como se puede ver en la **Figura 1.4(c)**, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  cristaliza en una estructura cúbica, y cada ión de  $\text{Cu}^{1+}$  está coordinado con dos iones de oxígeno. Naturalmente, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es un semiconductor

de tipo p y tiene una banda prohibida directa de 2.17 eV y una brecha óptica de 2.62 eV [31]. Por su parte, el CuO tiene una estructura cristalina monoclinica en la que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  están coordinados 4 veces por el oxígeno, presentando un orden antiferromagnético en su estado fundamental (**Figura 1.4(a)**) y con un ancho de banda prohibida de 1.4-1.7 eV [31]. Sin embargo, experimentalmente, tanto el ancho de banda prohibida exacta como el carácter directo o indirecto de la transición de banda del CuO no se han determinado de manera concluyente. Desde el lado teórico, el cálculo de la estructura electrónica de estos compuestos es un reto. Para el CuO monoclinico, existen pocos análisis dentro de la literatura que describan la estructura de banda prohibida completa. Wu et al. [32] utilizaron el enfoque LDA+U (Aproximación de densidad local con una corrección U) y encontraron una banda prohibida indirecta de 1.0 eV, mientras que Nolan y Elliot [33] encontraron una brecha de banda prohibida indirecta de hasta 2.1 eV utilizando el mismo método. La alta dependencia del parámetro U para estos resultados, así como las investigaciones sobre la estructura electrónica de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sugieren que el método mencionado (LDA+U) podrían no ser suficientes para describir con precisión las propiedades electrónicas del CuO. Heinemann et al. [31] lograron describir al CuO como un semiconductor de ancho de banda prohibida indirecta, con valores de 1.39 eV y 2.74 eV usando el método LDA+U y el funcional híbrido HSE06. Además, usando este último método, determinaron las estructuras de banda electrónica de ambos compuestos en la zona completa de Brillouin (**Figura 1.5**).



**Figura 1.5.** Estructura de banda electrónica y densidad de estados de los dos compuestos de óxido de cobre: (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , y (b) CuO [31].

Por su parte, el espectro de absorción del óxido de cobre(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  cubre una amplia parte de la región UV-Vis-NIR, además de presentar una mayor movilidad de los portadores de carga ( $\sim 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) en comparación con el  $\text{CuO}$  ( $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) y un mayor número de vacancias de cobre ( $V_{\text{Cu}}$ ) [31].

### 1.3. Nanopartículas heteroestructuradas de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$

Los catalizadores de cobre metálico han mostrado ser buenos catalizadores por su alta conductividad eléctrica; sin embargo, semiconductores como el  $\text{Cu}_2\text{O}$  han demostrado tener una mejor actividad catalítica debido a su carga superficial. La búsqueda de una mejora en la actividad catalítica en los materiales de cobre ha llevado a los investigadores a combinar el óxido cuproso con el cobre, lo que aprovecharía tanto la actividad catalítica del óxido cuproso como la conductividad eléctrica del cobre.

Wu et al. [16] sintetizaron un nanocompuesto heterogéneo de nanopartículas de cobre metálico depositadas en la superficie de nanocubos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ ), donde la transferencia electrónica se vio mejorada por la presencia del cobre. Sin embargo, observaron que la excesiva presencia de cobre en la superficie del  $\text{Cu}_2\text{O}$  disminuía la cantidad de sitios activos que adsorben los iones aniónicos, resultando en una descompensación de la actividad catalítica.

Por otro lado, como ya mencionamos, el  $\text{Cu}_2\text{O}$  es una fase inestable que se puede oxidar a  $\text{CuO}$  con cierta facilidad en exposición al ambiente, como aire o agua. La presencia del cobre en la superficie del  $\text{Cu}_2\text{O}$  disminuye su exposición a agentes oxidantes, volviéndolo más estable, lo cual es importante para su reutilización en reacciones catalíticas [34].

Cuando estos tipos de compuestos metal-semiconductor son irradiados por energía mayor o igual a sus anchos de banda prohibida, los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, generando la misma cantidad de huecos en la banda de valencia. Se cree que estos electrones fotoexcitados en la banda de conducción pueden transferirse al metal, que actúa como un sumidero de electrones debido a la barrera Schottky en la interfaz metal-semiconductor, mientras los huecos pueden permanecer en la superficie del semiconductor [35]. Este fenómeno prolonga la recombinación del par electrón-hueco, lo que facilita su interacción con el oxígeno para la producción de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ), que tienen un papel importante en reacciones fotocatalíticas. Además, la resonancia plasmónica superficial del cobre provoca



una mayor absorción de los fotones incidentes, mejorando así la eficiencia fotocatalítica del semiconductor [36].

## 1.4. Biosíntesis de nanopartículas

Para llevar a cabo una biosíntesis es necesario emplear extractos de organismos vivos, como plantas y frutos, como fuente de reductores de iones metálicos, ya sea de forma intracelular o extracelular. La reducción utiliza proteínas, azúcares, fenoles y otras biomoléculas presentes en estos organismos [37]. Por otro lado, microorganismos como hongos, bacterias y algunas plantas que no suelen estar expuestas a iones metálicos también son útiles para obtener nanopartículas metálicas. La nucleación y el crecimiento de estructuras inorgánicas dentro de organismos biológicos son, en su mayoría, controlados por proteínas y otras biomacromoléculas. Las enzimas, como las reductasas, son responsables de la reducción de metales. En general, las concentraciones de estos agentes reductores varían dependiendo del organismo, y esta concentración puede determinar el rumbo de la formación de nanomateriales, así como su cristalinidad y morfología. Por lo tanto, el mecanismo de una biosíntesis es complejo y aún no está completamente claro [37].

La biosíntesis bacteriana de NPs se clasifica en dos tipos: i) **Biosorción**, en la cual ocurren procesos de fisisorción, precipitación, intercambio iónico y/o complejación; y ii) **Biorreducción**, donde los iones metálicos se reducen mediante agentes reductores como proteínas, terpenoides y alcaloides [21]. Algunos fitoquímicos pueden actuar como agentes reductores y proporcionan un recubrimiento natural que apoya la estabilidad de las NPs. La reducción de los iones metálicos depende de varios factores, como el pH de la solución, la biodisponibilidad, la concentración de la sal metálica y la temperatura [16].

Las plantas o extractos de plantas que actúan como agentes reductores y de recubrimiento para la síntesis de nanopartículas tienen ventajas sobre otros procesos biológicos como la síntesis bacteriana, ya que eliminan el elaborado proceso de cultivo y mantenimiento de la célula, lo que facilita la expansión de síntesis de nanopartículas a gran escala [38]. Además, de ser más rentables, respetuoso con el medio ambiente al usar recursos de desecho, como cascara de fruto o sargazo, y sobre todo un método de un solo paso.

### 1.4.1. Cáscaras de plátano

Las cáscaras de una gran variedad de frutos han ganado atención como una fuente natural de antioxidantes y fitoquímicos, presentes en compuestos con actividad contra radicales libres. Se han estudiado diferentes partes de materiales vegetales, como extractos, frutas, corteza, cáscaras de fruta, raíces y tallos, para sintetizar nanopartículas metálicas de diferente tamaño y morfología [39].

Los plátanos son un cultivo agrícola consumido en prácticamente todo el mundo. Sin embargo, su consumo principal recae en el ser humano, quien después de comer la pulpa, desecha la cascara, que forma aproximadamente del 18-33% de la fruta entera [21]. Aunque una pequeña parte se utiliza para consumo animal, la gran mayoría termina en los basureros. En los años recientes, los investigadores han buscado mayores aplicaciones para la cascara de plátano; en la literatura se mencionan su exploración por propiedades medicinales, su uso en la fermentación de etanol, como sustrato para generar biomasa fúngica, en la producción de enzima lacasa, e incluso como bioabsorbente para la eliminación de metales pesados. Las cáscaras de plátano son ricas en polímeros como lignina, celulosa, hemicelulosa y pectinas [40], lo que las convierte en un agente reductor prometedor para la síntesis de nanopartículas metálicas.

## Capítulo 2

### Parte Experimental

En este capítulo se describe el proceso de obtención del extracto de cáscaras de plátano, así como los métodos químicos usados para la síntesis de los compuestos nanoestructurados de Cu/Cu<sub>2</sub>O. También se describe el principio físico de los métodos de caracterización empleados y las condiciones utilizados para el análisis.

#### 2.1. Síntesis

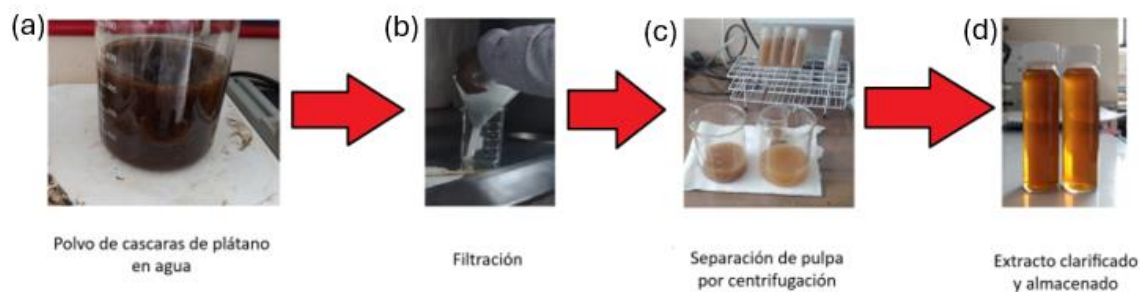
Se sintetizaron nanocompuestos de Cu/Cu<sub>2</sub>O por el método solvotermal, usando sulfato de cobre pentahidratado como precursor de iones Cu<sup>2+</sup>, hidróxido de sodio (NaOH) como precursor de grupos hidroxilo (-OH), y etilenglicol como disolvente, agente envolvente y reductor suave. Se emplearon diferentes cantidades de extracto de cáscaras de plátano: 0, 1, 2, 3 y 4 mL como agente bio-reductor, en un volumen total de solución de 110 mL.

##### 2.1.1. Preparación de extracto de cáscaras de plátano

Los plátanos Tabasco (*Musa paradisiaca L.*), que se producen principalmente en los estados de Chiapas, Tabasco y Veracruz [41], fueron adquiridos en un mercado local (México, Puebla, Puebla) en enero de 2024. La materia biológica fue transportada al laboratorio, donde se separó la cáscara de la pulpa. La cáscara de plátano se lavó con agua de grifo con el fin de remover suciedad y materia orgánica ajena, como tierra e insectos. Posteriormente, se dejó secar bajo los rayos del sol y a temperatura del ambiente durante un día. Luego, se lavó nuevamente con agua desionizada y se secó en un horno de convección a 65°C durante 24 horas.

Las cáscaras de plátano secas y crujientes se trituraron en un procesador de alimentos casero hasta obtener trozos pequeños de tamaño entre 1-3 mm. Se pesaron 20 gramos de polvo de cáscara de plátano, que se depositaron en un vaso de precipitado con 300 mL de agua desionizada, previamente calentada a 60°C (**Figura 2.1a**). La mezcla se mantuvo a temperatura constante y en agitación magnética durante 2 horas. Una vez transcurridas las 2 horas, la mezcla se enfrió a temperatura del ambiente y se filtró usando papel pellón (con tamaño de poro de 5

$\mu\text{m}$ ) para separar las cáscaras de plátano (**Figura 2.1b**). El extracto filtrado aún contenía pulpa y los trozos más pequeños del polvo de cáscara de plátano, por lo que se centrifugó a 5000 rpm durante 15 minutos para separar estas especies sólidas (**Figura 2.1c**). Finalmente, se calentó en el horno de convección a  $70^{\circ}\text{C}$  para mantener su volumen final a 100 mL, se almaceno en viales de vidrio dentro de un refrigerador a  $8^{\circ}\text{C}$  (**Figura 2.1d**).



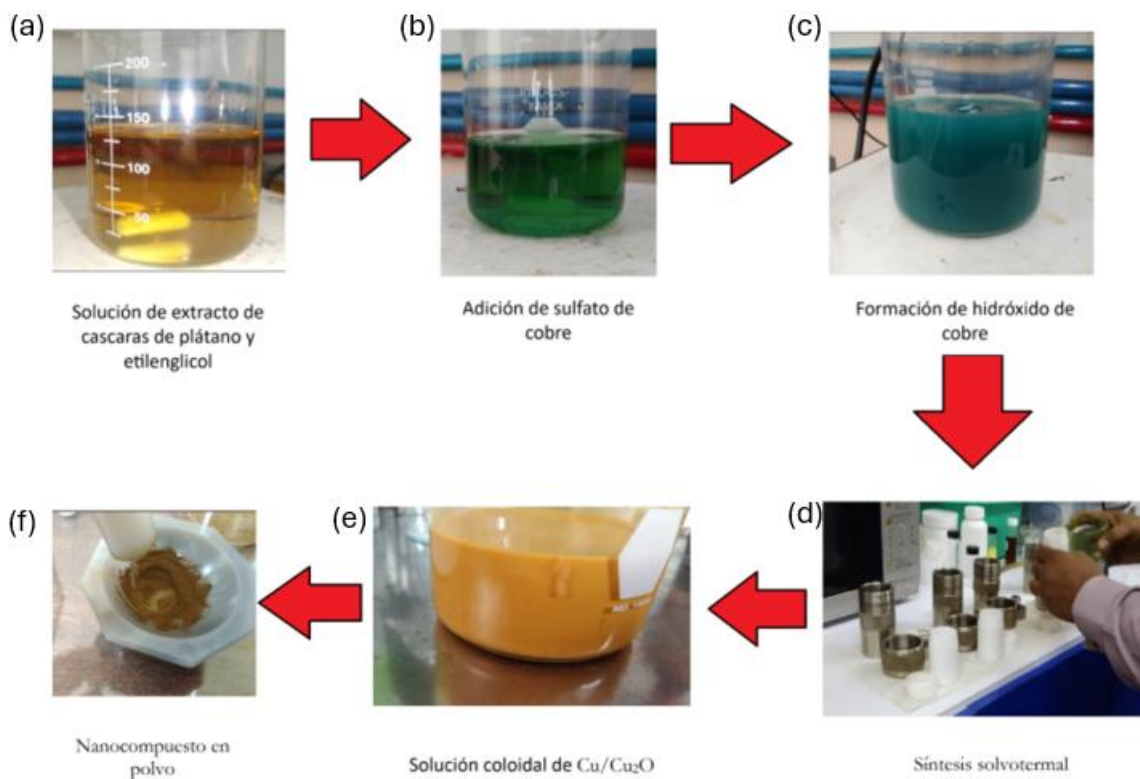
**Figura 2.1.** Proceso de obtención del extracto de cáscaras de plátano.

### 2.1.2. Síntesis de los nanocompuestos de $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$

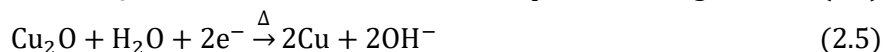
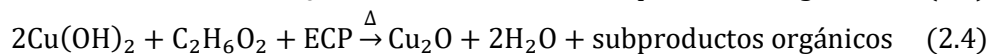
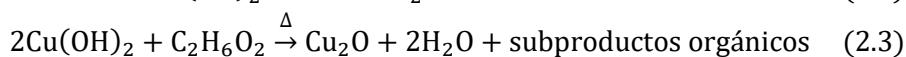
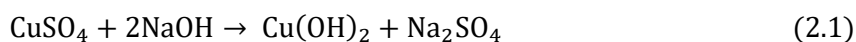
Para la síntesis de los compuestos nanoestructurados ( $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ), se diluyeron entre 0 y 4 mL de extracto de cáscaras de plátano (ECP) en  $(11-x)$  mL de agua desionizada. Esta mezcla se combinó con 99 mL de etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) bajo agitación magnética durante 10 minutos (**Figura 2.2a**). Se añadieron 5 mmol (1.2485g) de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) como precursor de iones  $\text{Cu}^{2+}$  (**Figura 2.2b**) junto con 450 mg de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). La mezcla se mantuvo en agitación magnética hasta la completa disolución de los precursores, momento en el que la solución viró a un color verde profundo, lo que indica la formación de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (**Figura 2.2c**) (Ec.2.1). La solución resultante se vertió en cuatro vasos de teflón, que fueron introducidos en autoclaves de acero inoxidable (**Figura 2.2d**). Una vez bien selladas, las autoclaves se colocaron en un horno de convección a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas, con una rampa de calentamiento de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Al finalizar el tiempo de reacción, se dejaron enfriar a temperatura del ambiente antes de abrir las autoclaves.

El producto obtenido se centrifugó a 6000 rpm durante 15 minutos para separar el nanocompuesto del sobrenadante (**Figura 2.2e**). Se lavó un total de cinco veces con agua desionizada y etanol, se secó a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 12 horas, finalmente el polvo obtenido se trituro y almaceno (**Figura 2.2f**). Dado que esta síntesis se realizó a baja temperatura y poco tiempo de reacción, el etilenglicol se actúa como un agente reductor suave. En la primera síntesis, donde no se utilizó el extracto de cáscaras de plátano, se pueden esperar las siguientes reacciones (Ec.

2.2 y 2.3). En las síntesis donde se añadió ECP, se anticipa una mayor reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  (Ec. 2.4 y 2.5).



**Figura 2.2.** Proceso ilustrativo de la síntesis de Cu/Cu<sub>2</sub>O.



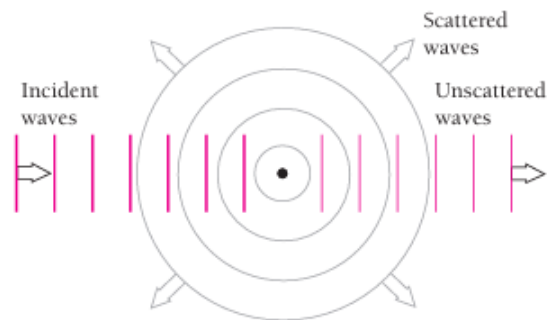
Se prepararon un total de 5 muestras, variando la cantidad de extracto de cáscaras de plátano añadido en volúmenes 0, 1, 2, 3 y 4 mL para cada síntesis. Las muestras resultantes se designaron como LDP0, LDP1, LDP2, LDP3 y LDP4, respectivamente.

## 2.2. Técnicas de caracterización

### 2.2.1. Espectroscopia por difracción de rayos X

Los rayos X son fotones de radiación electromagnética generados por la transición de los electrones en los orbitales internos de los átomos o por la desaceleración de electrones de alta energía. Se distinguen por tener de longitudes de onda cortas, generalmente entre  $0.1 \text{ \AA}$  y  $100 \text{ \AA}$ . Según la teoría electromagnética, una carga eléctrica acelerada irradiara ondas electromagnéticas; cuando un electrón que se mueve rápidamente es detenido abruptamente, se genera una radiación conocida como bremsstrahlung (radiación de frenado). La energía de esta radiación es mayor cuando el electrón tiene más energía y cuando interactúa con núcleos de alto número atómico [42-43].

Un cristal está formado por un arreglo regular de átomos, los cuales pueden dispersar ondas electromagnéticas. Las fuerzas de repulsión resultantes debido a la carga negativa de los electrones y positiva del núcleo de un átomo, son pequeñas en comparación con las fuerzas que lo mantienen unidos. Como resultado, se produce una distribución de cargas distorsionada, que puede considerarse como un dipolo eléctrico. Cuando se aplica un campo eléctrico alterno, como el de una onda electromagnética de frecuencia  $\nu$ , la polarización del material varía con esa misma frecuencia. Eso genera un dipolo eléctrico oscilante que irradia ondas electromagnéticas secundarias de frecuencia  $\nu$ , las cuales se propagan en todas las direcciones, excepto a lo largo del eje del equipo. Por lo tanto, las ondas secundarias presentan frentes de onda esféricos, a diferencia de los frentes de ondas planos de las ondas incidentes (**figura 2.3**) [43].

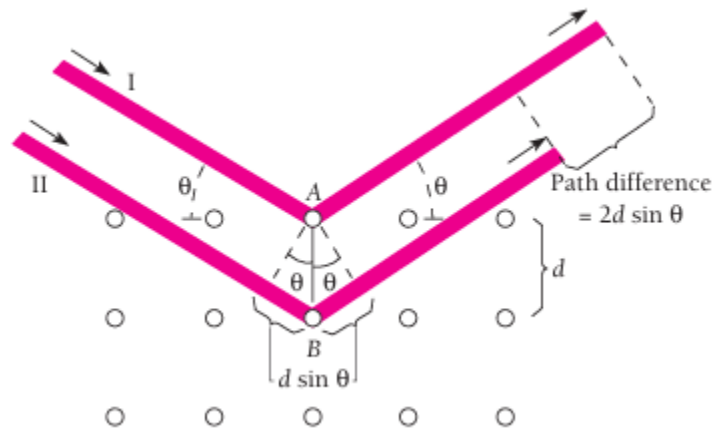


**Figura 2.3.** Dispersión de la radiación electromagnética por un grupo de átomos. Ondas planas incidentes reemitidas como ondas esféricas [43].

Cuando un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal, se dispersa en todas direcciones dentro del cristal. Sin embargo, la disposición regular de los átomos en un cristal permite que las ondas dispersadas interfieran constructivamente en ciertas direcciones y destructivamente en otras. Los átomos de un cristal se pueden pensar como una familia definida

de planos paralelos, donde cada familia tienen una separación característica entre sus planos componentes, denominados planos de Bragg [43].

Para que la radiación dispersada por los átomos de un cristal interfiera constructivamente, debe cumplir ciertas condiciones, las cuales se pueden obtener del siguiente diagrama (**figura 2.4**):



**Figura 2.4.** Interferencia constructiva en la dispersión de dos rayos X, I, II, con un ángulo de incidencia  $\theta$  [43].

Un haz de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre un cristal en un ángulo  $\theta$  con respecto a una familia de planos de Bragg, cuyo espaciamiento es  $d$ . El haz pasa por el átomo A en el primer plano y el átomo B en el siguiente. Cada átomo dispersa parte del haz en direcciones aleatorias. La interferencia constructiva se producirá únicamente en los rayos dispersados que sean paralelos y tengan una diferencia de fase fija o tengan una diferencia de trayectoria exactamente igual a  $\lambda$ ,  $2\lambda$ ,  $3\lambda$ , y así sucesivamente. Por lo tanto, la diferencia del camino debe ser  $n\lambda$ , donde  $n$  es un número entero. La Figura 2.4 muestra los únicos rayos dispersados por los átomos A y B para los que esto es cierto, etiquetados como I y II [43].

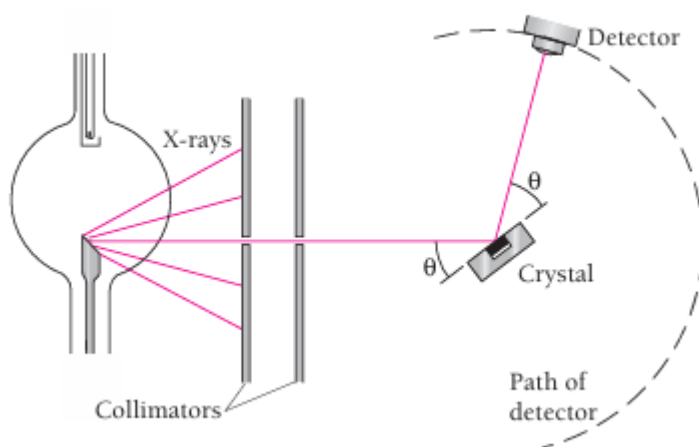
La primera condición para I y II es que su ángulo de dispersión sea igual al ángulo de incidencia del haz original, independientemente de la longitud de onda. La segunda condición establece que, dado que el rayo II debe recorrer una distancia  $2d \sin \theta$  más lejos que el rayo I, se tienen que cumplir la expresión para la interferencia máxima en la difracción de rayos X:

$$2d \sin \theta = n\lambda; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.6)$$

donde  $n$  entero que representa el orden del haz disperso. Esta relación entre la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación electromagnética, el ángulo de difracción  $\theta$ , y la distancia interplanar  $d$  en un material cristalino se conoce como la ley de Bragg para la difracción de rayos X [43].

Podemos identificar un compuesto gracias a la relación entre la distancia interplanar  $d$  y los picos de difracción, ya que cada compuesto tiene un conjunto único de espaciados  $d$  que produce la difracción. Esto ha convertido a la difracción de rayos X en una técnica estándar para estudiar la estructura cristalina y espaciado atómico de compuestos nanoestructurados [44].

El diseño esquemático de un espectrómetro de rayos X basado en el análisis de Bragg se muestra en la **Figura 2.5**. En este dispositivo, un haz de rayos X incide sobre un material cristalino en un ángulo  $\theta$  y solo los rayos dispersados a este mismo ángulo son registrados por un detector estratégicamente colocado. De esta manera, los rayos X que llegan al detector obedecen la primera condición de Bragg. A medida que se varia  $\theta$ , el detector registra los picos de intensidad correspondientes en los órdenes predichos por la Ec. 2.6. Así, si conocemos la longitud de onda de los rayos X y el ángulo incidente  $\theta$ , podemos calcular la distancia interplanar  $d$  [43].



**Figura 2.5.** Esquema de un difractómetro de rayos X [43].

Los espectros XRD de las muestras preparadas se obtuvieron mediante un difractómetro Panalytical Empyrean con un detector X-Celerator. Las muestras, en forma de polvo, se analizaron bajo los siguientes parámetros:

**Fuente de rayos X:**

Ánodo del tubo de rayos X: cobalto (Co)



Tensión: 40 kV

Corriente: 35 mA

Longitud de onda utilizada:  $K_{\alpha}$ : 1.78901 Å

Angulo de salida del haz: 6.0°.

**Datos de escaneo:**

Ángulo de difracción ( $2\theta$ ) en el rango de 10°-100°.

Paso angular de  $2\theta$ : 0.017°

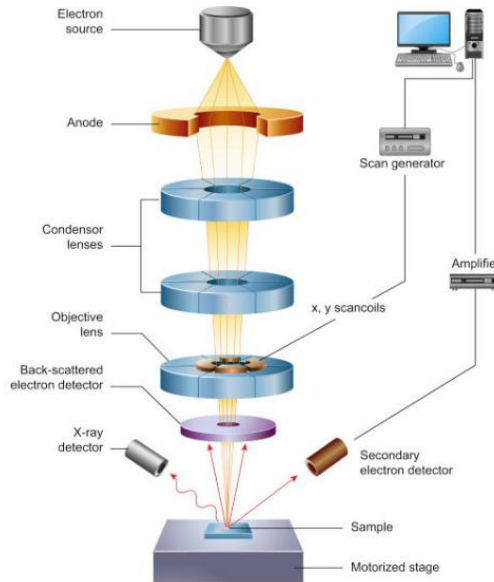
Velocidad de escaneo: 2.7 pasos/segundo.

### 2.2.2. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de Dispersión de Energía.

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una técnica versátil que se utiliza para obtener imágenes de alta resolución e información detallada de la superficie de la muestra. Utiliza un haz de electrones enfocado para escanear la superficie de una muestra y generar imágenes con una resolución mucho mayor en comparación con la microscopia óptica. La resolución de los instrumentos SEM puede ser hasta de 1 nanómetro. El funcionamiento de un microscopio SEM se basa en el barrido de la superficie de un espécimen mediante un haz de electrones, cuyo diámetro puede ser reducido a entre 4 nm y 200 nm utilizando lentes electromagnéticas. Estas lentes son creadas mediante el paso de corrientes a través de solenoides (bobinas). Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan varios tipos de señales, recolectadas por un detector. Las imágenes resultantes se visualizan en tiempo real en un monitor externo, utilizando un software que correlaciona la posición del haz con la intensidad de los electrones detectados [45,46].

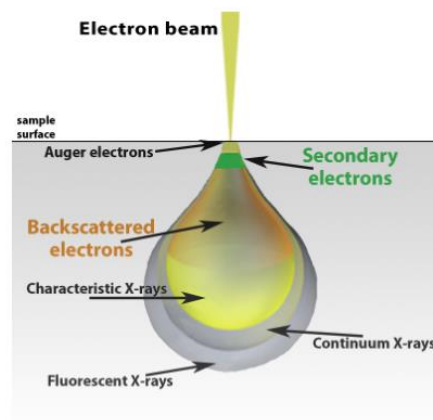
Los principales componentes que forman un microscopio electrónico de barrido son: la columna electrón-óptica y el sistema de detección (**Figura 2.6**). A su vez la columna electrón-óptica está compuesta por: 1) el cañón de electrones, 2) un sistema de lentes magnéticas condensadoras y 3) la cámara de la muestra, que comprende la plataforma donde se coloca el porta-muestra [46]. Cuando el haz primario (originado de la punta del filamento) incide sobre una muestra, ocurre una interacción entre los electrones primario y los átomos de la muestra, en un volumen en forma de pera (**Figura 2.7**). Cuando el haz dispersa su energía cinética, produce varias señales, entre las cuales están: 1) electrones secundarios, 2) rayos X característicos, 3) electrones Auger,

4) fluorescencia de rayos X, 5) electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en ingles *Back scattered electrons*) y 6) radiación continua o Bremsstrahlung. Las informaciones proporcionadas por estas señales son diferentes y de diferentes niveles de profundidad en la muestra (**Tabla 2.1**).



**Figura 2.6.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido [45].

El volumen de interacción depende de los factores como corriente del haz de electrones incidentes, voltaje de aceleración y densidad atómica de la muestra. Mientras mayor sea la corriente del filamento y voltaje de aceleración, el haz penetrará una mayor profundidad, mientras que entre más elementos químicos con número atómico grande estén presentes en la muestra, el haz penetrará menos profundidad [46].



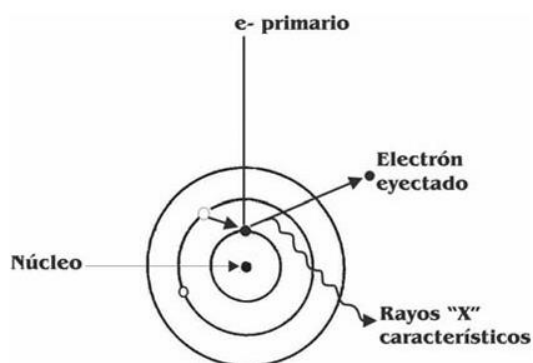
**Figura 2.7.** Esquema de la interacción de los electrones primarios con la muestra [45].

**Tabla 2.1.** Tipo de información que proporcionan las señales emitidas por interacción del haz primario de electrones en el espécimen.

Señal	Resolución Espacial	Información	Referencia
Electrones secundarios	10 nm	Topografía	[47]
Electrones retrodispersados	100 nm	Topografía, composición química, estado cristalino	[47]
Electrones Auger	Varios 10 nm	Topografía, composición química	[48]
Radiación característica de rayos X	1000 nm	Composición química	[47]
Catodoluminiscencia	100 nm	Luminiscencia visible o infrarroja	[47]

En comparación con las demás señales, la señal de electrones secundarios (SE) tiene la mayor densidad y por lo tanto la mayor resolución. Los electrones secundarios se generan cuando un electrón del haz primario interactúa con un electrón en los átomos en la muestra y lo saca de su órbita con cierta energía cinética. Los SEs son electrones de baja energía (menor a 50 eV), solo emiten de la superficie de la muestra, trayendo informaciones del superficie o topografía de la muestra [46].

Por otro lado, la señal característica de rayos X se generan de un volumen y profundidad mucho mayor, por lo que tienen una resolución espacial pobre. Esta señal se produce después de que un electrón es expulsado de su órbita, entonces el átomo se vuelve inestable y, para regresar a su estado basal, otro electrón del orbital siguiente o de cualquier otro llena la vacancia (**Figura 2.8**).



**Figura 2.8.** Representación de la emisión de rayos X característicos [46].

La energía de estos orbitales es diferente, y al llenarse el hueco, la diferencia de la energía entre los orbitales se libera como radiación característica de rayos X. La diferencia de energía que se libera será mayor cuando la transición se da entre los orbitales K-L (rayos X,  $K\alpha$ ) o K-M (rayos X,  $K\beta$ ), que cuando se da entre los orbitales L-M (rayos X,  $L\alpha$ ) ó M-N (rayos X,  $M\alpha$ ).

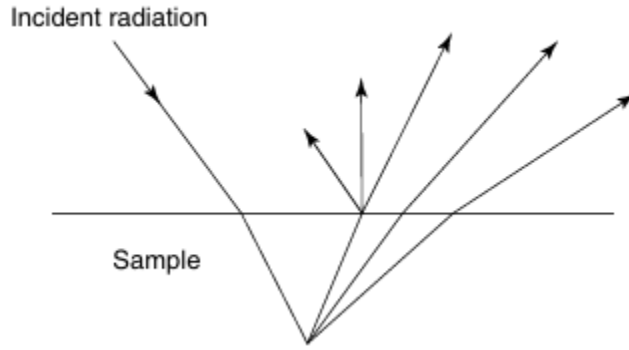
La técnica de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) se aplica en: 1) el estudio de la composición química de pequeñas partículas, 2) en el análisis de la distribución de la concentración de elementos químicos en una muestra heterogénea, 3) en la determinación de composición química de partículas delgadas depositadas sobre un sustrato.

Es una técnica caracterizada por analizar todos los elementos de la tabla periódica con número atómico  $Z \geq 4$  (Berilio). Detecta una concentración mínima hasta un 0.1% en peso, con una exactitud en el análisis cuantitativo del 2-5% y 5-10% para elementos ligeros como B, C, N, O y F [46].

Las imágenes SEM de las muestras de este estudio y correspondientes espectros de EDS fueron adquiridos usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7800F, acoplado a un espectrofotómetro de energía dispersa modelo X-Max de la marca Oxford Instruments. Para los análisis SEM y EDS, las muestras en forma de polvo fueron dispersadas en etanol, y colocadas sobre obleas de silicio. El microscopio ha sido operado en la presión  $9.6 \times 10^{-5} Pa$ , bajo 5 kV de voltaje de aceleración, y 85.5  $\mu A$  de corriente de emisión.

### 2.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Cuando radiación electromagnética incide sobre un cuerpo, una parte de esta es transmitida, una reflejada y otra absorbida; esto dependiendo de la longitud de onda de la radiación incidente; así como de su polarización y distribución geométrica [49]. Si la reflexión se produce en una sola dirección (donde el ángulo incidente es igual al ángulo de reflexión), se denomina reflexión especular y está asociada a superficies lisas, como un espejo. Sin embargo, cuando la radiación incide sobre una superficie rugosa como el caso de una muestra en forma de polvo, se refleja en todas direcciones y este componente se denomina reflectancia difusa (**Figura 2.9**) [50].



**Figura 2.9.** Ilustración de reflectancia difusa [49].

La reflexión difusa ocurre cuando la luz incide sobre partículas cuyas dimensiones son pequeñas en comparación con el área transversal del haz, pero grandes en relación con su longitud de onda ( $\lambda$ ), pues se producen fenómenos de difracción debido a que los rayos que inciden en las partículas se transmiten y provocan interferencias entre las ondas generadas. En el caso de los polvos con partículas de ese tamaño y orientación aleatoria, la luz incidente regresa en todos los ángulos. Por lo tanto, la reflexión difusa es un fenómeno resultante de los eventos de reflexión, refracción y difracción [51].

Mientras que la reflexión especular puede tratarse teóricamente con las ecuaciones de Fresnel, en la reflexión difusa ocurren muchos procesos complejos. Al incidir un haz de luz sobre un material con superficie opaca, el resultado será una combinación de reflexión, refracción y difracción de la luz incidente (dispersión en la práctica); e incluso absorción para algunas longitudes de onda. Estos fenómenos son generalmente tratados con las llamadas teorías de dos constantes, en las que dos constantes caracterizan las propiedades de dispersión y absorción de la muestra por espesor de capa unitaria (monocapa) [52].

La teoría más general fue desarrollada por Kubelka y Munk [53], quienes propusieron un modelo para describir el comportamiento de la luz que viaja dentro de una muestra opaca (Figura 2.10), basado en las siguientes ecuaciones:

$$-di = -(S + K)idx + Sjdx \quad (2.7)$$

$$dj = -(s + k)jdx + Sidx \quad (2.8)$$

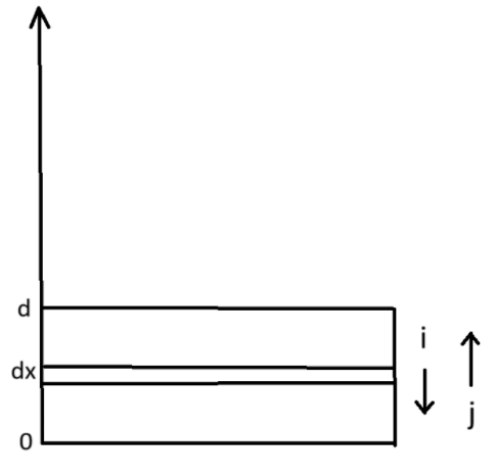


Figura 2.10. Modelo de Kubelka-Munk de la absorción y dispersión de la luz.

donde  $dx$  es el segmento diferencial a lo largo de la trayectoria de la luz;  $i$  y  $j$  son las intensidades de la luz que viajan dentro de la muestra hacia sus superficies iluminadas y no iluminadas, respectivamente;  $S$  y  $K$  son los coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente. Para el caso limite donde la muestra es infinitamente gruesa, esta no transmite radiación y el soporte no afecta su valor de reflexión ( $R$ ). Bajo estas condiciones la ecuación de Kubelka-Munk para cualquier longitud de onda se convierte en:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (2.9)$$

donde  $F(R_{\infty})$  es la función de remisión o de Kubelka-Munk y  $R_{\infty} = R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ . Existe una relación entre la fracción de luz reflejada por la muestra y el cociente entre los coeficientes de dispersión y absorción propuestos por la teoría de K-M [54]. En la estructura de banda, el coeficiente de absorción y la energía de banda prohibida  $E_g$  de un semiconductor están relacionadas a través de la siguiente ecuación [55]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (2.10)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal del material,  $h\nu$  es la energía del fotón,  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $n$  indica el tipo de transición electrónica que presenta el

semiconductor,  $n$  toma un valor de  $1/2$  para una transición directa y  $2$  para una transición indirecta. Para materiales que dispersan la luz de manera perfectamente difusa,  $K=2\alpha$ . Para este caso y tomando como una constante al coeficiente de dispersión  $S$  de la teoría K-M con respecto a la longitud de onda, y utilizando la función de remisión (2.9) obtenemos la siguiente expresión:

$$[F(R_{\infty})hv]^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (2.11)$$

Por lo que obteniendo la función de remisión a partir de la Ec. (2.9) y graficando  $[F(R_{\infty})hv]^{\frac{1}{n}}$  contra la energía del fotón ( $hv$ ), para una muestra en polvo podemos obtener la banda prohibida  $E_g$ .

Se obtuvieron los espectros de reflectancia difusa de los compuestos preparados, usando un espectrofotómetro Carry-5000 Varían, el cual cuenta con una esfera integradora para colección de haces dispersados. Se utilizó teflón como material de referencia. Se colocó el material en forma de polvo compactado en condiciones ambientales y los espectros fueron adquiridos en el rango de 250 a 750 nm. Se obtuvo el porcentaje de reflectancia y se calculó el ancho de banda prohibida  $E_g$  usando el formalismo de Kubelka-Munk.

#### 2.3.4. Espectroscopia de absorción UV-Vis.

La espectroscopia de absorción UV-Vis es una técnica analítica que mide la capacidad de una sustancia para absorber luz en las regiones ultravioleta y visible del espectro. Esta técnica se basa en la ley de Lambert-Beer (Ec. 2.12), la cual establece que la absorbancia de una muestra es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes y a la longitud del camino óptico [56]. Cuando la muestra es irradiada con ciertas longitudes de onda, estas pueden ser absorbidas por las moléculas, provocando transiciones electrónicas desde estados de energía más bajos a más altos. Gráficamente, la absorbancia en función de la longitud de onda revela bandas específicas que corresponden a dichas transiciones [57]. El espectro de absorción resultante proporciona información tanto de la concentración de la especie absorbente en la solución, como sobre la naturaleza química de la sustancia.

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (2.12)$$

donde  $A$  es la absorbancia de la muestra (sin unidades debido a su naturaleza logarítmica);  $\epsilon$  es la absorptividad molar (L/mol .cm),  $c$  es la concentración de la especie absorbente presente en la sustancia (mol/L) y  $l$  es la longitud del recorrido óptico a través de la celda, generalmente de cuarzo, donde se coloca la muestra (cm) [56].

La evaluación catalítica de las nanopartículas de  $Cu/Cu_2O$  se llevó a cabo preparando una solución 20 ppm de 4-NP en un volumen de 40 mL dentro de un vial recubierto de papel aluminio para mantener la solución en oscuridad. Se registró el espectro de absorbancia UV-Vis con número de paso de 0.2nm, con datos registrados en el rango de longitud de onda de 250-500 nm. Luego se agregaron 18.5 mg de  $NaBH_4$  para obtener una relación molar de 4-NP a  $NaBH_4$  de 1:85, y se volvió a registrar su espectro de absorbancia UV-Vis 5 min después de la adición. Posteriormente, se añadieron distintas cantidades de cada una de las muestras sintetizadas (LDP0, LDP1, LDP2, LDP3 y LDP4) mientras la solución se agitaba magnéticamente. A intervalos de tiempo determinados, se separaron aproximadamente 3 mL de alícuotas de la solución de reacción. Usando un filtro con tamaño de poro de 200nm, se separó el catalizador para colocar la alícuota en una cubeta de cuarzo y medir su espectro de absorbancia UV-Vis.

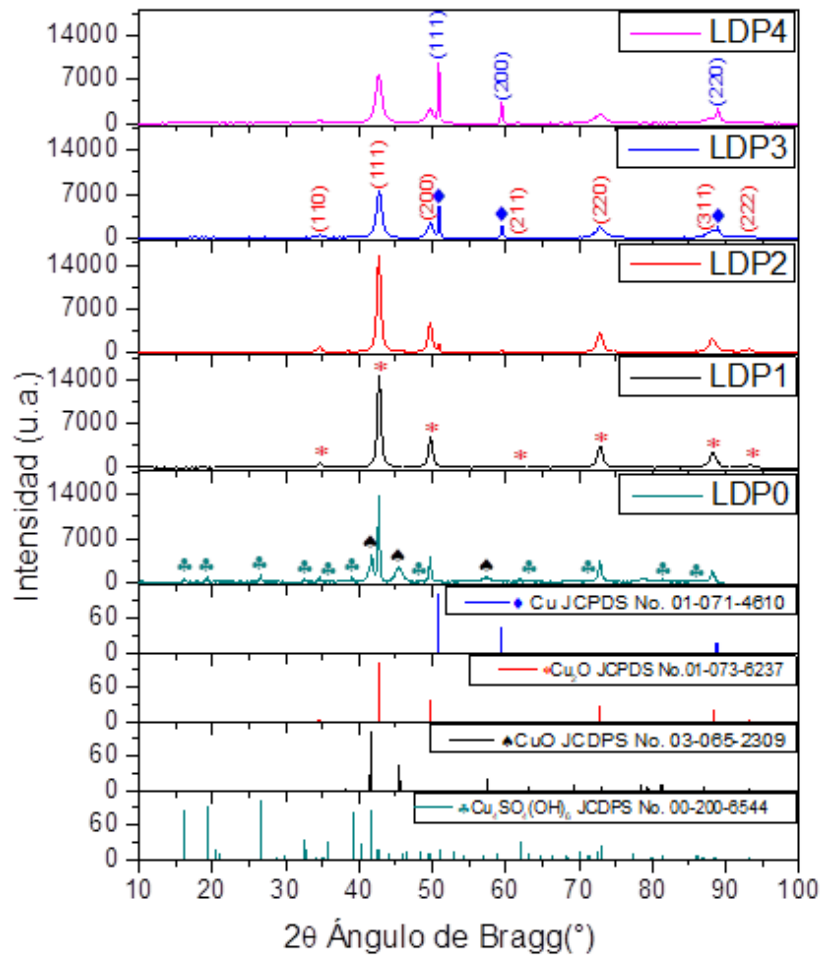


## Capítulo 3

### Resultados y Discusión

#### 3.1. Caracterización estructural de los nanocompuestos de Cu/Cu<sub>2</sub>O por espectroscopia de difracción de rayos X.

La **Figura 3.1** presenta los patrones de difracción de cada una de las muestras sintetizadas con correspondientes asignaciones. Se puede ver que todas las muestras sintetizadas revelaron picos de difracciones intensos y definidos, indicando sus características cristalinas. La presencia de picos característicos de Cu<sub>2</sub>O verifica la reducción de los iones Cu<sup>2+</sup> en todas las muestras.



**Figura 3.1.** Patrones de difracción de las nanopartículas sintetizadas y de las cartas cristalográficas de Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>, CuO, Cu<sub>2</sub>O y Cu.

En la muestra LDP0, donde no se utilizó extracto de cascara de plátano como agente reductor, se pueden observar que aparecen picos de difracción posicionados en los valores de  $2\theta = 34.6^\circ$ ,  $42.7^\circ$ ,  $49.7^\circ$ ,  $61.9^\circ$ ,  $72.9^\circ$ ,  $88.25^\circ$  y  $93.3^\circ$ , los cuales son asociados a los planos cristalinos (110), (111), (200), (211), (220), (311) y (222) de óxido de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) respectivamente, lo que confirma que el etilenglicol funciona como un agente reductor suave. Sin embargo se encontraron picos adicionales de difracción posicionados en los valores de  $2\theta = 38.05^\circ$ ,  $41.69^\circ$ ,  $45.43^\circ$  y  $57.55^\circ$ , los cuales son asociados a los planos cristalinos (110), ( $\bar{1}11$ ), (111) y ( $\bar{2}02$ ) de óxido de cobre(II) ( $\text{CuO}$ ), así como picos de difracción en los valores de  $2\theta = 16.21^\circ$ ,  $19.33^\circ$ ,  $26.67^\circ$ ,  $32.59^\circ$ ,  $35.83^\circ$ ,  $39^\circ$ ,  $40.35^\circ$ ,  $54.21^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $68.42^\circ$ ,  $71.26^\circ$ ,  $81.44^\circ$  y  $85.9^\circ$ , asociados a los planos cristalinos (200), (210), (220), (400), (230), (420), (330), (232), ( $71\bar{2}$ ), ( $35\bar{2}$ ), (550), (270) y (642) de brochantita ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ), la cual es una fase intermedia e indican que no hubo una reducción completa de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

Por otro lado, en las muestras LDP1, LDP2, LDP3 y LDP4 no se encontraron picos característicos de  $\text{CuO}$  o  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ . Sin embargo, se pueden observar que aparecen los mismos picos de difracción característicos de óxido de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Adicionalmente se encontraron picos de difracción posicionados en los valores de  $2\theta = 50.8^\circ$ ,  $59.4^\circ$  y  $88.9^\circ$ , los cuales son asociados a los planos cristalinos (111), (200) y (220) de  $\text{Cu}$  metálico, respectivamente. Estos picos fueron encontrados con distintas intensidades, lo que señala una diferencia en la reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en cada muestra. Podemos asociar estas variaciones a la cantidad de extracto de cascara de plátano utilizado en cada síntesis. Siendo los picos característicos de cobre metálico ( $\text{Cu}$ ) más intensos mientras mayor es la concentración de extracto de cascara de plátano.

Un método rápido y fácil de aplicar para cuantificar la composición de fases cristalinas en una muestra policristalina como nuestras nanopartículas de  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ , es el método de la razón de intensidad de referencia (RIR), el cual se utiliza aplicando las siguientes formulas [58-59]:

$$W_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{\frac{I_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\text{RIR}_{\text{Cu}_2\text{O}}}}{\frac{I_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\text{RIR}_{\text{Cu}_2\text{O}}} + \frac{I_{\text{Cu}}}{\text{RIR}_{\text{Cu}}}}, \quad W_{\text{Cu}} = \frac{\frac{I_{\text{Cu}}}{\text{RIR}_{\text{Cu}}}}{\frac{I_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\text{RIR}_{\text{Cu}_2\text{O}}} + \frac{I_{\text{Cu}}}{\text{RIR}_{\text{Cu}}}} \quad (3.1.)$$

donde  $W_{Cu_2O}$  y  $W_{Cu}$  son las fracciones de masa de las fases cristalinas de  $Cu_2O$  y  $Cu$  respectivamente.  $I_{Cu_2O}$  e  $I_{Cu}$  representan, respectivamente, la intensidad máxima de  $Cu_2O(111)$  y  $Cu(111)$ ; los picos principales de sus respectivas fases.  $RIR_{Cu_2O}$  y  $RIR_{Cu}$  son los valores tabulados del RIR de las fases cristalinas de  $Cu_2O$  y  $Cu$ , respectivamente.

**Tabla. 3.1** Porcentaje de las cuatro fases presentes en las cinco muestras usando el método RIR.

Porcentaje de fase	LDP0	LDP1	LDP2	LDP3	LDP4
% $Cu_2O$	62.94	96.98	91.7	60.11	44.12
% $Cu$	-	3.02	8.30	39.89	55.88
% $Cu_4SO_4(OH)_6$	17.78	-	-	-	-
% $CuO$	19.28	-	-	-	-

En la Tabla 3.1 observamos que, a medida que se incrementa la concentración del extracto de cáscara de plátano, el porcentaje de la fase de  $Cu_2O$  disminuye, mientras que la fase  $Cu$  aumenta, lo que indica una mayor reducción de los iones de  $Cu^{2+}$  a causa del extracto.

Adicionalmente, un espectro XRD nos puede proporcionar información sobre los parámetros de celda unitaria. Utilizando la ley de Bragg (ecuación 3.2), se determinó que el parámetro de celda es de 4.258 Å para la fase  $Cu_2O$  y 3.608 Å para la fase  $Cu$ , valores muy cercanos a los reportados en las cartas cristalográficas: 4.261 Å (JCPDS # 01-073-6237) y 3.617 Å (JCPDS # 01-071-4610) para las fases de  $Cu_2O$  y  $Cu$ , respectivamente.

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

donde  $a$  es el parámetro de la celda en un sistema cristalográfico cúbico;  $h, k$  y  $l$  son los índices de Miller;  $d$  es la distancia interplanar. El tamaño promedio de cristalito de cada muestra fue estimado utilizando la relación de Debye-Scherrer (D-S) (Ec.3.3) y los tres picos más intensos de cada fase. Sin embargo, una contribución significativa al ensanchamiento de los picos proviene de la microtensión reticular no homogénea en los cristales. La fórmula de Williamson-Hall (W-H) toma en cuenta el ensanchamiento debido a la microdeformación, y permite determinar el tamaño del cristalito mediante la Ecuación 3.4, representando gráficamente  $4\epsilon \sin\theta$  frente a  $B \cos\theta$  y realizando una regresión lineal.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (3.3)$$

$$B \cos\theta = 4\epsilon \sin\theta + \frac{0.9\lambda}{D} \quad (3.4)$$

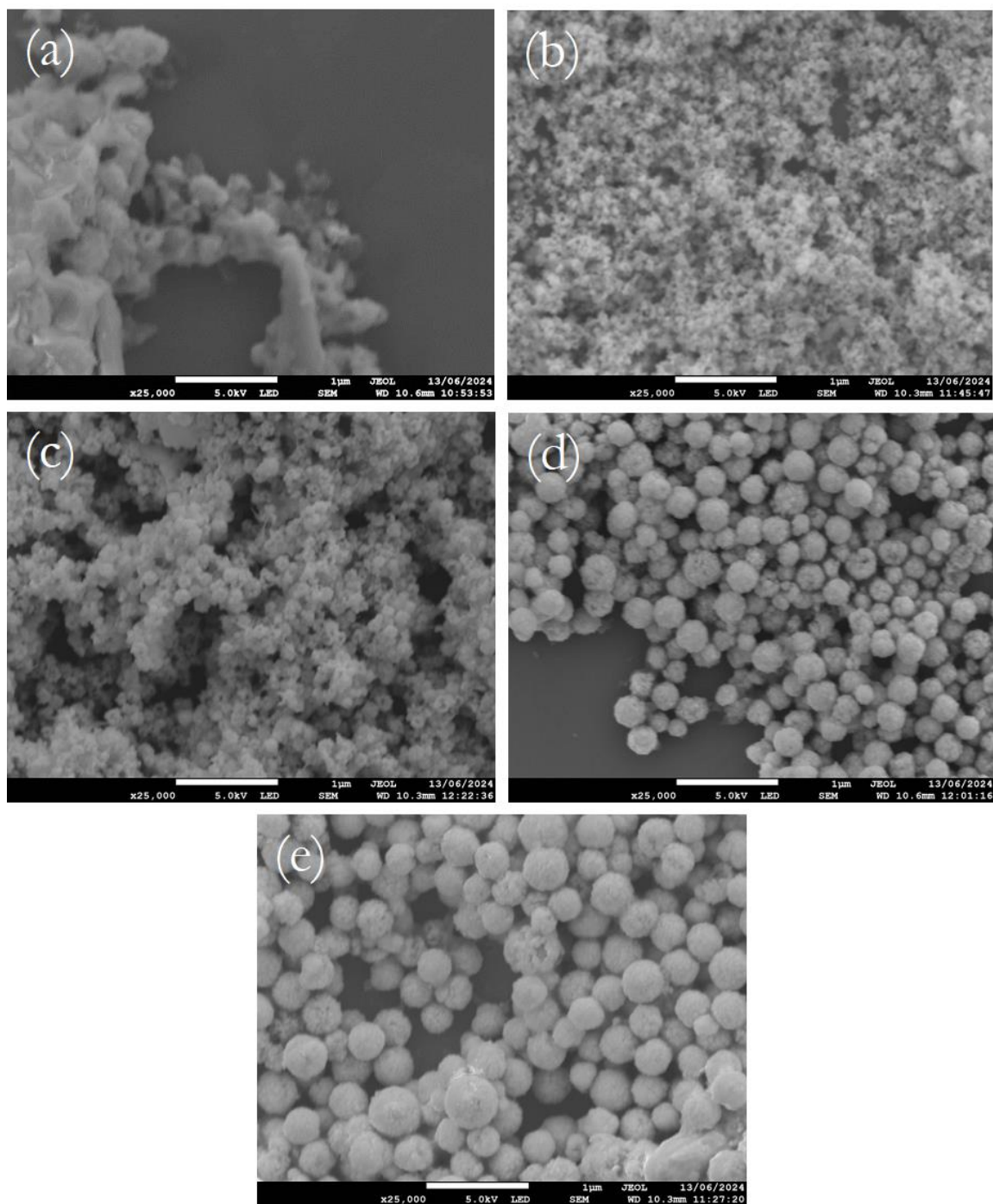
donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $D$  es el tamaño del cristalito,  $\epsilon$  es la microtensión y  $B$  es el ancho medio del pico. Los tamaños de cristalito de las fases presentes en las cinco muestras se presentan en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Tamaño de cristalito para las fases encontradas de las cinco muestras sintetizadas.

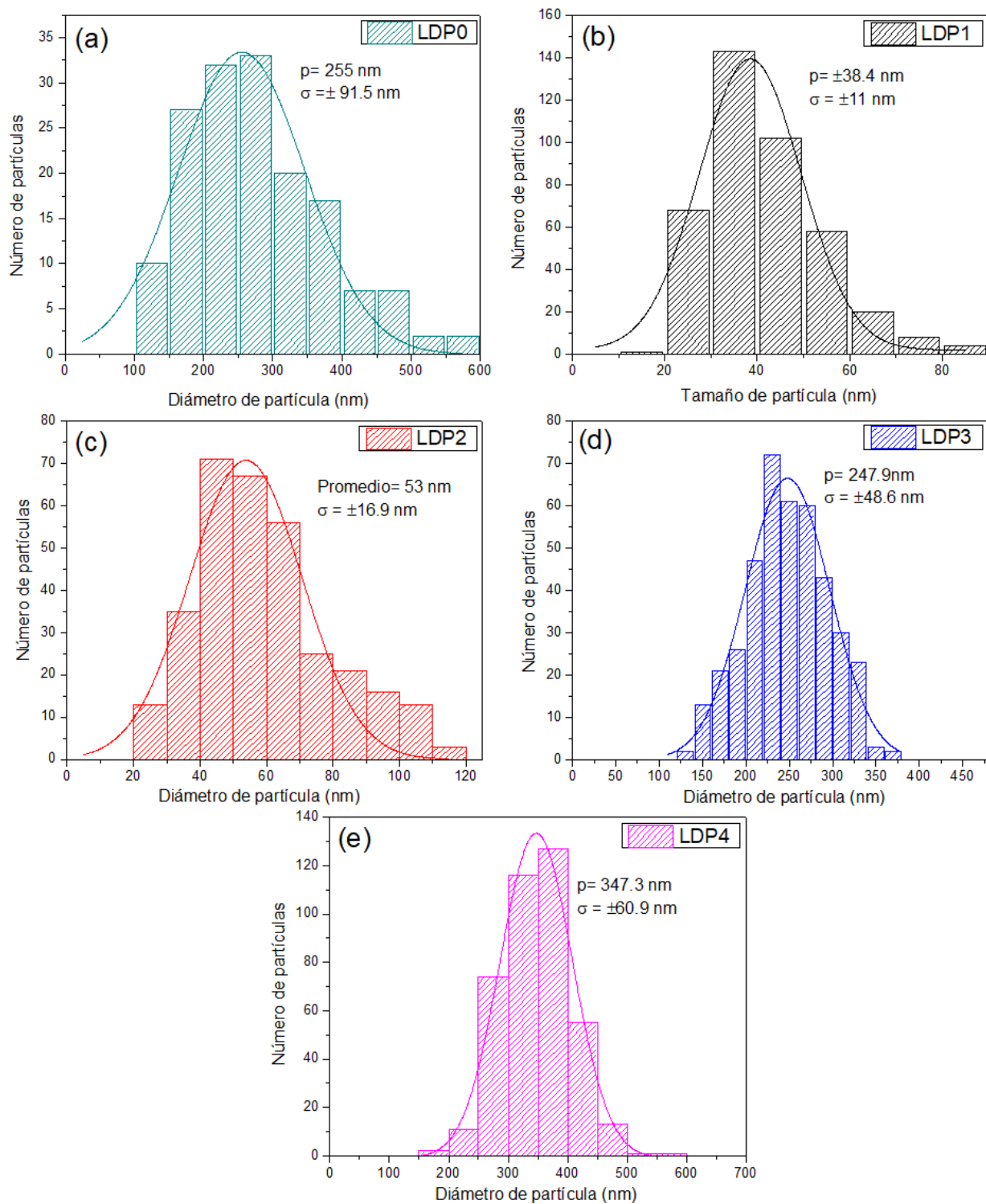
Tamaño de cristalito (nm)	Fase:	LDP0	LDP1	LDP2	LDP3	LDP4
Ecuación D-S	Cu <sub>2</sub> O	28.07	13.93	14.15	10.39	8.58
	Cu	-	13.82	26.78	31.98	33.14
	CuO	14.3	-	-	-	-
Ecuación W-H	Cu <sub>2</sub> O	70.77	32.2	31.28	25.8	24.6
	Cu	-	-	-	61.2	59
	CuO	23.5	-	-	-	-

En las muestras LDP1 y LDP2, los picos característicos de la fase Cu no están bien definidos, por lo que no fue posible realizar el gráfico de W-H para obtener el tamaño de cristalito. En la Tabla 3.2 observamos que, a medida que aumenta la concentración del extracto de cáscara de plátano, el tamaño promedio de los cristallitos de Cu aumenta, mientras que el de la fase Cu<sub>2</sub>O disminuye. Esto debido a una mayor disponibilidad de electrones que favorecen la reducción de los iones Cu<sup>2+</sup> y Cu<sup>1+</sup> a cobre metálico (Cu<sup>0</sup>). Lo que promueve una nucleación más eficiente y un crecimiento cristalino más ordenado para la fase de Cu [60].

### 3.2. Caracterización morfológica de los nanocompuestos de Cu/Cu<sub>2</sub>O por microscopía electrónica de barrido



**Figura 3.2.** Imágenes SEM de las nanopartículas de Cu/Cu<sub>2</sub>O: (a) LDP0, (b) LDP1, (c) LDP2, (d) LDP3 y (e) LDP4.



**Figura 3.3.** Histogramas de distribución de tamaño de partículas de las muestras de Cu/Cu<sub>2</sub>O; (a) LDP0, (b) LDP1, (c) LDP2, (d) LDP3 y (e) LDP4. Donde se contaron 157, 404, 322, 403 y 398 aglomerados de partículas para las muestras (a), (b), (c), (d) y (e) respectivamente.

En la **Figura 3.2** se presentan las imágenes SEM de las muestras de Cu/Cu<sub>2</sub>O con diferentes composiciones. Se observa una tendencia clara en la formación de partículas cuasi esféricas en todas las muestras. Sin embargo, la muestra LDP0 (**Figura 3.2a**) exhibe otras morfologías, como varillas.

El análisis de distribución de tamaños determinó que el diámetro promedio de partícula en la muestra LDP1 (**Figura 3.3b**) es de  $38.4 \pm 11$  nm. En las muestras LDP2, LDP3 y LDP4, se observa un aumento progresivo en el tamaño de partícula, lo que parece ser resultado de la aglomeración de nanopartículas más pequeñas, las cuales se pueden observar en la muestra LDP1. Los altos valores de  $\sigma$  son resultado del proceso de aglomeración.

**Tabla 3.3.** Diámetro promedio y desviación estándar del tamaño de las partículas sintetizadas

Muestra	Diámetro promedio $p$ (nm)	Desviación estándar $\sigma$ (nm)
LDP0	255	$\pm 91.5$
LDP1	38.4	$\pm 11$
LDP2	53	$\pm 16.9$
LDP3	247.9	$\pm 48.6$
LDP4	347.3	$\pm 60.9$

En la **Tabla 3.3** se enlistan los datos obtenidos de los histogramas de distribución de diámetros que se muestran en la **Figura 3.3**, donde  $p$  es el diámetro promedio de partícula y  $\sigma$  es la desviación estándar. Los resultados obtenidos indican un aumento en el diámetro de las partículas, el cual está relacionado con el aumento en la concentración de la fase cristalina de Cu.

### 3.3. Caracterización elemental de los nanocompuestos de Cu/Cu<sub>2</sub>O por dispersión de energía de rayos X

En el análisis composicional, se han excluido los elementos presentes en el sustrato que no forma parte de las muestras, como el silicio del sustrato donde depositaron las muestras y potasio de la solución utilizada para limpiar el óxido nativo de las obleas de silicio. Durante la medición, exploramos diferentes áreas sobre la oblea de silicio y seleccionamos la región con mayor aglomeración de nanopartículas.

Los valores promedio de la composición química en porcentaje atómico, para las muestras LDP0, LDP1, LDP2, LDP3 y LDP4 se presentan en la Tabla 3.4. En estos datos se aprecia un incremento en el porcentaje atómico de cobre y una disminución en el porcentaje atómico de

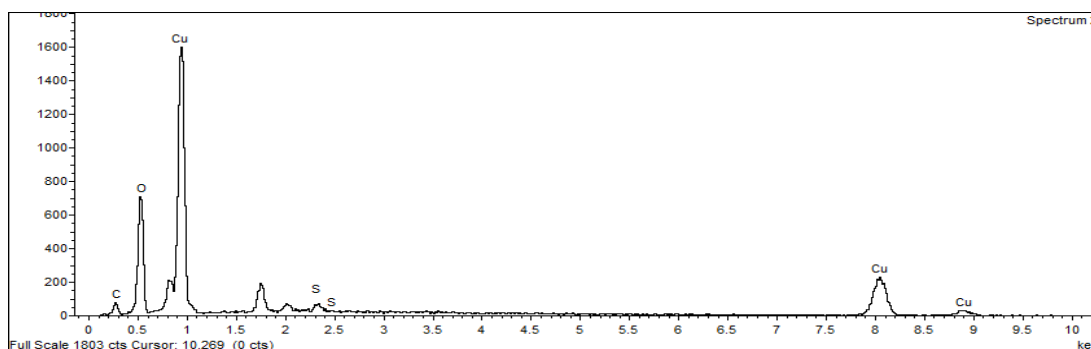
oxígeno, lo que confirma la mayor presencia de la fase cristalina de Cu y reducción de Cu<sub>2</sub>O, tal como se observó en los espectros XRD de las muestras sintetizadas.

Tabla 3.4. Porcentaje atómico de los elementos presentes en las muestras sintetizadas de Cu/Cu<sub>2</sub>O.

Muestra	% atómico de cobre	% atómico de oxígeno	% atómico de carbono
LDP0	30.05	48.51	20.44
LDP1	42.42	35.59	21.99
LDP2	42.88	33.32	23.79
LDP3	42.96	33.3	23.74
LDP4	43.38	29.98	26.64

El espectro de líneas de emisión de la muestra LDP0 (**Figura 3.4**) reveló la presencia de oxígeno y cobre, elementos característicos de las fases cristalinas Cu<sub>2</sub>O y CuO. Además, se identificaron líneas de emisión de azufre, lo que sugiere la posible presencia de residuos del precursor de iones Cu<sup>2+</sup> (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O), que podría no haber reaccionado completamente, así como la posible formación de una fase intermedia de brochantita (Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>). También se encontraron líneas de emisión de carbono, que pueden estar asociado al etilenglicol utilizado, en síntesis.

Los espectros de líneas de emisión de las muestras LDP1, LDP2, LDP3 y LDP4 presentados en las **Figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8** respectivamente, mostraron líneas de emisión correspondientes a oxígeno y cobre, correspondientes a las fases cristalinas de Cu<sub>2</sub>O y Cu. Además, se detectaron líneas de emisión de carbono, cuyo porcentaje atómico, como se observa en la Tabla 3.4, está relacionado con la concentración del extracto de cáscaras de plátano utilizado en la síntesis. El extracto quedó en la superficie de las nanopartículas, así como el etilenglicol utilizado, ambos son compuestos orgánicos basados en carbono.



**Figura 3.4.** Espectro EDS típico de la muestra LDP0.



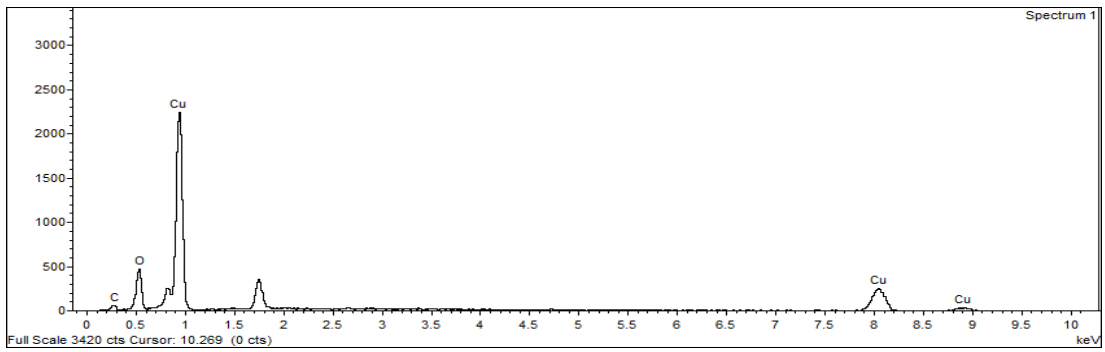


Figura 3.5. Espectro EDS típico de la muestra LDP1.

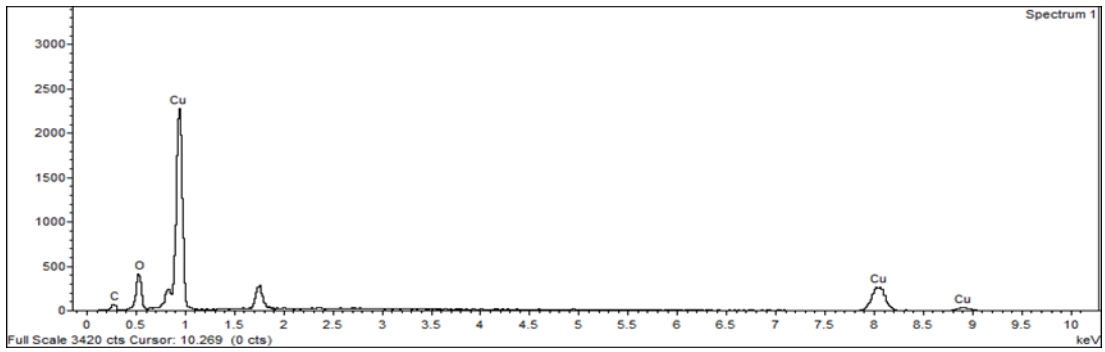


Figura 3.6. Espectro EDS típico de la muestra LDP2.

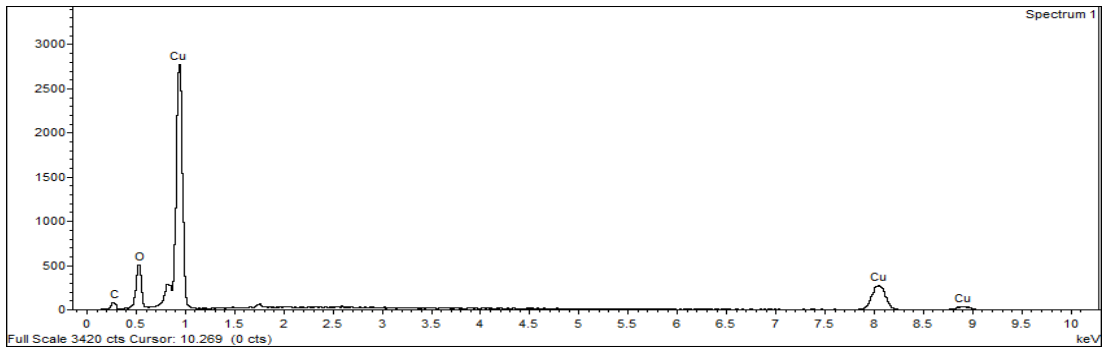


Figura 3.7. Espectro EDS típico de la muestra LDP3.

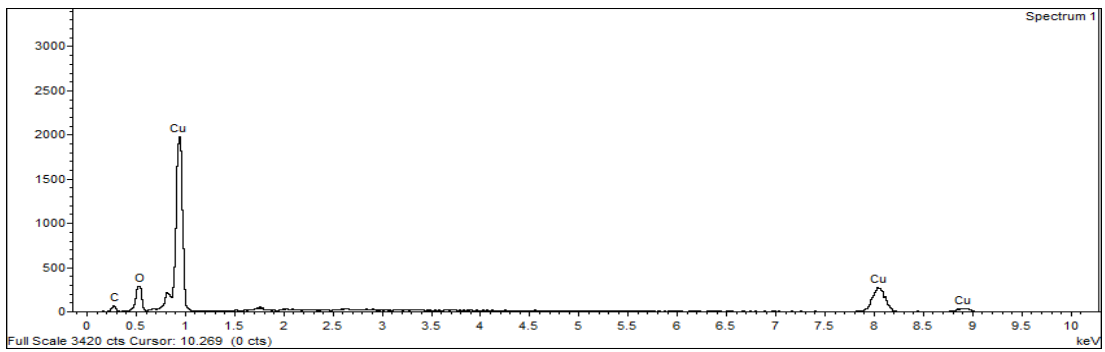
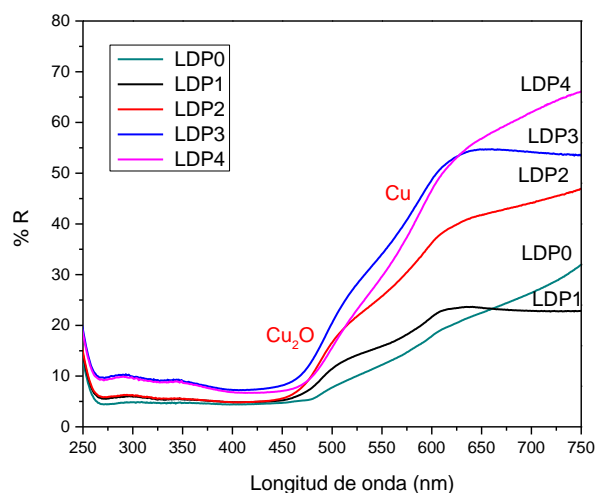


Figura 3.8. Espectro EDS típico de la muestra LDP4.

### 3.4. Caracterización óptica de los nanocompuestos de Cu/Cu<sub>2</sub>O por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

En la Figura 3.9 se presentan los espectros de reflectancia difusa de las muestras sintetizadas. En el intervalo aproximado de 475 a 625 nm, se observa un aumento pronunciado en la reflectancia de todas las muestras. Este aumento se debe a la transición electrónica de las bandas de valencia a las bandas de conducción. El rango de mayor absorción (menor reflectancia) para todas las muestras se encuentra en el rango de 250 a 500 nm (que abarca la región UV y parte del visible). En esta región, la reflectancia aumenta a medida que disminuye la presencia de la fase cristalina de Cu<sub>2</sub>O en las muestras. Esto se debe a que el Cu<sub>2</sub>O es inestable y se oxida fácilmente a CuO cuando está expuesto al ambiente; este último compuesto presenta un mayor espectro de absorción en la región UV.

En el rango aproximado de 475 a 625 nm, la muestra LDP0 exhibe el porcentaje de reflectancia más bajo; seguida de LDP1, LDP2, LDP4 y, finalmente LDP3. En este rango de longitud de onda, la reflectancia disminuye lentamente para todas las muestras bajo las condiciones mencionadas anteriormente. Es predecible que la reflectancia aumente con el incremento de la fase cristalina de Cu, ya que hay menos moléculas de Cu<sub>2</sub>O disponible para oxidarse a CuO. Sin embargo, el menor porcentaje de reflectancia en la región Vis-NIR de la muestra LDP4 en comparación con LDP3, aunque pequeño, fue inesperado. Esto podría deberse a una mayor exposición de la muestra al ambiente durante el proceso de lavado, así como durante su análisis.

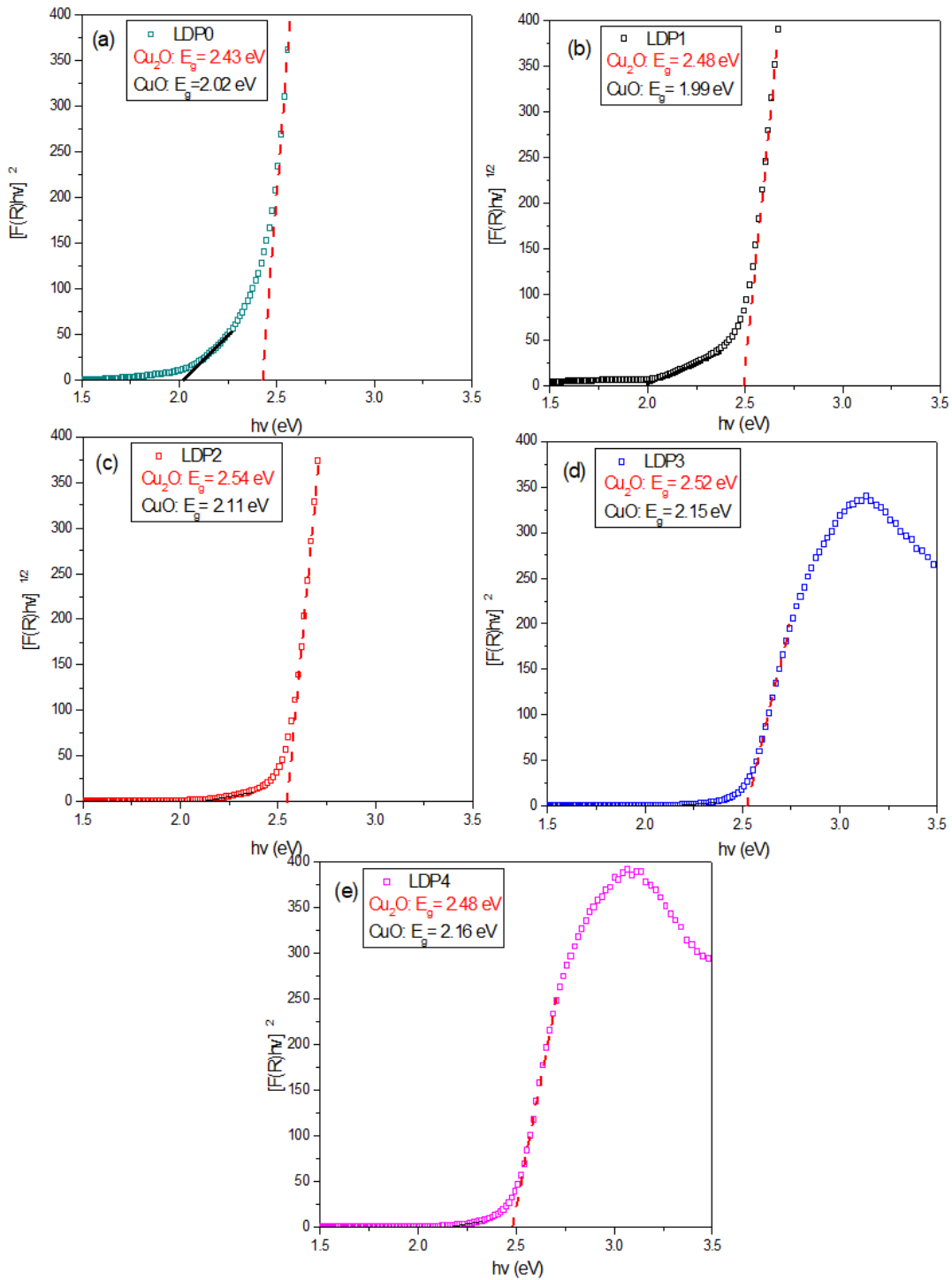


**Figura 3.9.** Espectro de reflectancia difusa en el espectro UV-Vis de las nanopartículas sintetizadas de Cu/Cu<sub>2</sub>O.

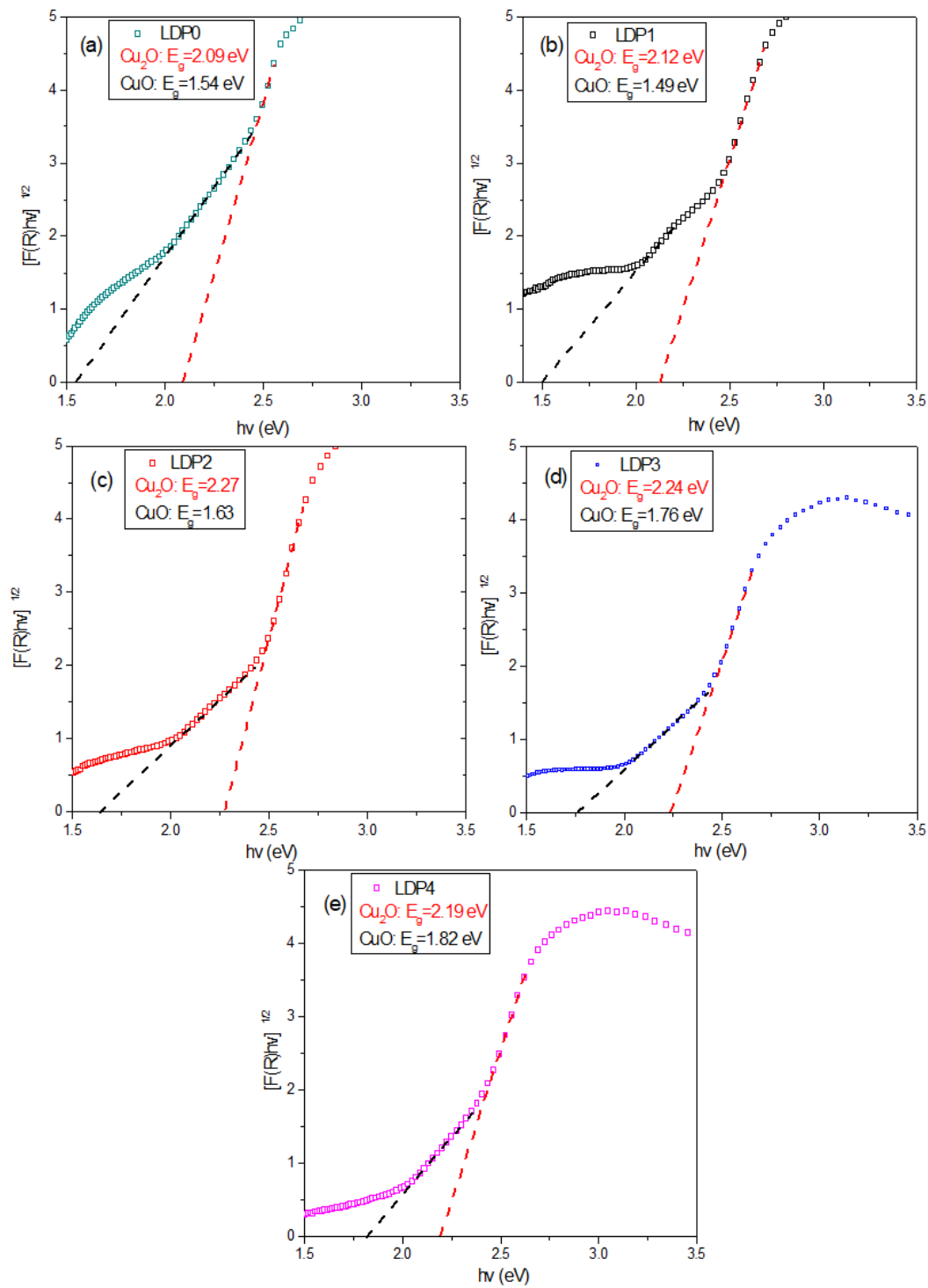
Para estudiar las propiedades optoelectrónicas de las cinco muestras sintetizadas, se empleó la teoría de Kubelka-Munk a sus espectros de reflectancia difusa, obteniendo así el ancho de banda prohibida  $E_g$  (**Figura 3.10** y **3.11**). El valor de  $E_g$  se calculó realizando un ajuste lineal a la pendiente más pronunciada de la llamada gráfica de Tauc (gráfico de  $[F(R)hv]^{\frac{1}{n}}$  contra  $hv$ ). Se realizó un gráfico para  $n=1/2$  [54], ya que  $Cu_2O$  es un semiconductor de banda directa [31]; además, se generó un segundo gráfico para cada muestra con  $n=2$ , debido a que el espectro de reflectancia difusa, así como el color de las muestras indican la posible presencia de  $CuO$ .

Podemos observar que, para todas las muestras, el ancho de banda prohibida directa  $E_g$  correspondiente al semiconductor  $Cu_2O$  y no presentan diferencias notables entre sí (**Tabla 3.5**). Sin embargo, es mayor que el valor reportado en la literatura (2.17 eV). Esto puede deberse a varias razones: una razón podría ser la interfaz metal-semiconductor, que puede inducir tensiones estructurales en el  $Cu_2O$ . Además, la proximidad del cobre metálico puede afectar la distribución electrónica en el  $Cu_2O$ , transfiriendo electrones desde el  $Cu$  hacia el  $Cu_2O$  y cambiando la densidad electrónica local. Otro factor importante para considerarse es la resonancia plasmónica superficial del cobre, que podría influir en la absorción de luz en la región del espectro visible [16].

Por otro lado, se observan un incremento secuencial en el ancho de banda prohibida indirecta de  $CuO$  entre las muestras de LDP1, LDP2, LDP3 y LDP4 (**Tabla 3.5**). Esto sugiere que en las muestras donde existe una mayor presencia de  $Cu$  cristalino, hay una menor presencia de  $CuO$  amorfo, el cual es un resultado de la oxidación del  $Cu_2O$ . El aumento en el ancho de banda prohibida del  $CuO$  podría atribuirse a la disminución en su concentración en muestras donde se usó mayor cantidad de agente reductor, lo que produjo una menor absorción en el espectro visible.



**Figura 3.10.** Gráfica de Tauc de los anchos de banda prohibida DIRECTA de las muestras (a) LDP0, (b) LDP1, (c) LDP2, (d) LDP3 y (e) LDP4.



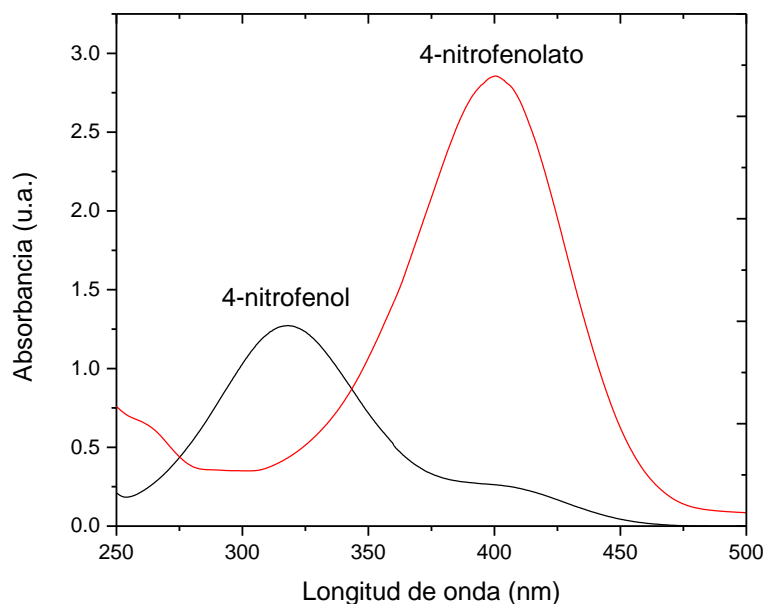
**Figura 3.11.** Gráfica de Tauc de los anchos de banda prohibida INDIRECTA de las muestras (a) LDP0, (b) LDP1, (c) LDP2, (d) LDP3 y (e) LDP4.

**Tabla 3.5.** Ancho de banda prohibida directa e indirecta de las cinco muestras.

Banda prohibida	LDP0 (eV)	LDP1 (eV)	LDP2 (eV)	LDP3 (eV)	LDP4 (eV)
Directa de Cu <sub>2</sub> O.	2.43	2.48	2.54	2.52	2.48
Indirecta de CuO.	1.54	1.49	1.63	1.76	1.82

### 3.5. Evaluación catalítica de los nanocompuestos de Cu/Cu<sub>2</sub>O

La actividad catalítica se evaluó en la reducción de 4-nitrofenol (4-NP) a 4-aminofenol (4-AP) utilizando borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) como agente reductor. El 4-NP (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)OH) tiene un grupo hidroxilo que puede ceder su protón, especialmente en soluciones básicas ( producto de la adición de NaBH<sub>4</sub>), generando así el ión fenolato ((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)O<sup>-</sup>). Este ion fenolato provoca un cambio en el color de la solución a un amarillo intenso y desplaza el pico de la banda de absorción de 317nm a 400 nm (**Figura 3.12**).



**Figura 3.12.** Corrimiento del pico de la banda de absorción del 4-nitrofenol por su conversión a 4-nitrofenolato.

Presentamos un esquema de reducción de 4-NP a 4-AP, donde se destaca la importancia de la producción de H<sub>2</sub> en la superficie del material (**Figura 3.13**). La interacción entre los iones de 4-nitrofenolato y BH<sub>4</sub><sup>-</sup> es difícil debido a su carga negativa, lo que dificulta la transferencia de carga y el proceso de reducción. Sin embargo, en presencia de un catalizador que está compuesto de

óxido de cobre (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , el cual sintetizado en solución alcalina es un semiconductor tipo p [61], es decir que sus portadores mayoritarios de carga son huecos, ambos iones son adsorbidos por el catalizador. Una vez en la superficie del catalizador, los iones de borohidruro ( $\text{BH}_4^-$ ) se descomponen para producir  $\text{H}_2$  y iones borato ( $\text{BO}_2^-$ ), los cuales reaccionan con el sodio formando borato de sodio. Los grupos nitro de las moléculas de 4-NP fisisorbidas, son reducidos por  $\text{H}_2$ , generando así el grupo amino ( $\text{NH}_2$ ). Los átomos de oxígeno en el grupo  $\text{NO}_2$  de 4-NP pueden eliminarse como agua o incluso formar enlaces con los iones de cobre [16, 62].



**Figura 3.13.** Mecanismo de reacción para la reducción catalítica de 4-NP a 4-AP [17].

En la **Figura 3.14** se presenta la absorbancia relativa de 4-NP en la degradación utilizando 5 muestras, con una carga de 4 mg durante 22 minutos. Se graficó  $A/A_0$  en función de tiempo de reacción (**Figura 3.14a**). Para calcular el porcentaje de actividad de los catalizadores sintetizados, se utilizó la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} * 100\% \quad (3.5)$$

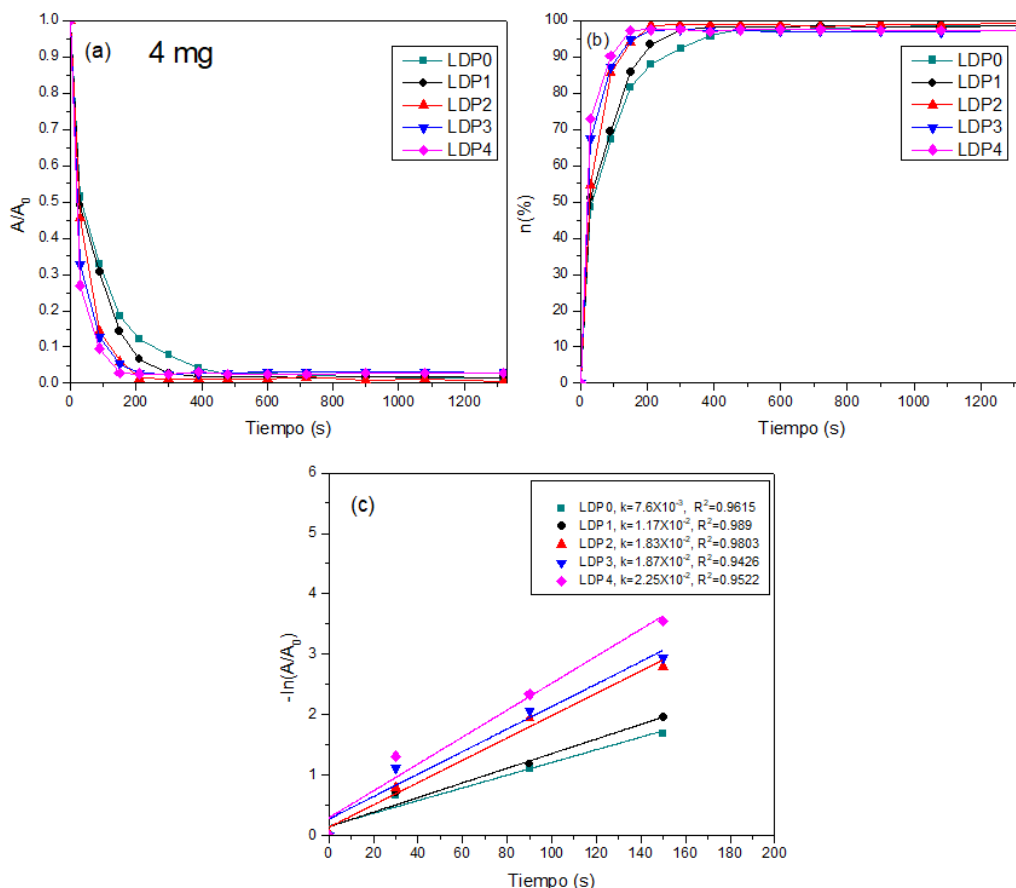
donde,  $\eta$  es el porcentaje de degradación,  $A_0$  es la absorbancia de la concentración de 4-NP a los 5 minutos de agregar el  $\text{NaBH}_4$  y antes de añadir el catalizador a la solución.  $A_t$  es la absorbancia de la concentración de 4-NP en un tiempo  $t$  después de añadir el catalizador. La actividad de los catalizadores es presentada en la **Figura 3.14(b)**.

Dado que mantuvimos una relación molar de 4-NP a NaBH<sub>4</sub> de 1:85, se considera que el NaBH<sub>4</sub> está presente en exceso. Por lo tanto, la reacción de reducción de 4-NP se comporta como una reacción de pseudo- primer orden. Por lo tanto, se calculó la constante de velocidad de primer orden, como se muestra en la **Figura 3.14(c)**, mediante la pendiente de la línea recta obtenida al trazar la regresión lineal de  $-\ln(A/A_0)$  frente al tiempo de reacción  $t$ , representado por la siguiente ecuación:

$$A_t = A_0 * e^{-k*t} \rightarrow k * t = -\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) \quad (3.6)$$

donde,  $k(s^{-1})$  es la constante de velocidad,  $t$  es el tiempo,  $A_0$  es la absorbancia inicial y  $A_t$  es la absorbancia en el tiempo  $t$ .

Realizamos el mismo análisis para diferentes cargas: 1 mg, 2 mg, 3 mg y 4 mg, con el fin de encontrar la eficiencia máxima de los catalizadores.



**Figura 3.14.** (a) Gráfico de  $A/A_0$  contra el tiempo de reacción para la reducción de 4-nitrofenol utilizando 4 mg de los diferentes catalizadores, (b) Porcentaje de actividad catalítica de los diferentes catalizadores en función de tiempo. (c) Gráficos correspondientes de  $-\ln(A/A_0)$  contra tiempo, utilizados para el cálculo de la constante de velocidad de reacción de primer orden.



En la **Figura 3.14** observa que las muestras con mayor concentración de Cu exhiben una mayor capacidad de reducción. Esto se debe a que el cobre metálico actúa como un puente de electrones, facilitando la transferencia de carga entre las sustancias. Sin embargo, la mayor oxidación en las muestras con mayor contenido de Cu<sub>2</sub>O desempeña un papel importante en la reducción de su eficiencia catalítica.

La **Tabla 3.6** presenta la mejor eficiencia en la reducción de 4-NP de las muestras sintetizadas en este trabajo, así como la eficiencia de nanopartículas sintetizadas en otros trabajos de investigación, enfocándose particularmente en nanocompuestos donde se usó oro; esto utilizando el factor de actividad (K), el cual es la constante de velocidad (k) sobre la cantidad de catalizador utilizado, en gramos (g). Los valores presentados indican que las nanopartículas de cobre y sus óxidos compiten en eficiencia catalítica con nanopartículas de metales nobles, lo que sugiere que el uso de metales de transición en la síntesis de nanopartículas para aplicaciones catalíticas es una vía potencial que se puede explotar aún más.

**Tabla 3.6.** Constantes de velocidad estimadas (k) y factores de actividad (K) para los mejores catalizadores preparados y algunos catalizadores reportados en la reacción de reducción de 4-NP.

Catalizador	4-NP Concentració n (mM)	Volumen de reacción (mL)	Cantidad de catalizador (mg)	k(s <sup>-1</sup> )	K(s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Referencia
LDP0	0.14375	40	3	0.00691	2.3	Este trabajo
LDP1	0.14375	40	4	0.0117	2.925	Este trabajo
LDP2	0.14375	40	1	0.00981	9.81	Este trabajo
LDP3	0.14375	40	1	0.0108	10.8	Este trabajo
<b>LDP4</b>	<b>0.14375</b>	<b>40</b>	<b>1</b>	<b>0.0122</b>	<b>12.2</b>	<b>Este trabajo</b>
Au/PTSC	–	–	–	0.00016	3.34	[63]
Graphene/P DA-Au NPs	–	–	–	0.00375	3.0	[64]
Híbrido Au- GO	–	–	–	0.00206	8.37	[65]
C/Au/TiO <sub>2</sub>	–	–	–	0.0087	10.08	[66]
Ps-AuNP	–	–	–	0.000275	9.7	[67]
Au@CMK-3- 0	–	–	75	7.75	0.103	[68]
Au/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	–	–	1	5.936	5.936	[69]
Au@PZS@ CNTs	–	–	0.3	1.78	5.93	[70]
AuNPs/Chito san	–	–	50	0.561	0.011	[71]
Au/MgO	–	–	15	7.6	0.507	[72]



## Capítulo 4

### Conclusiones

Se lograron sintetizar nanopartículas cristalinas homogéneas y esféricas de Cu/Cu<sub>2</sub>O mediante el método solvotermal, utilizando extracto de cáscaras de plátano como agente bio-reductor. La adición del extracto de cáscara de plátano incrementó la cristalinidad de las nanopartículas, facilitando la formación de nanopartículas de Cu/Cu<sub>2</sub>O a bajas temperaturas y evitando la formación de fases secundarias (intermedias), como el Cu<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>, al aumentar la reducción de los iones Cu<sup>2+</sup> durante la síntesis.

La mayor reducción de los iones Cu<sup>2+</sup> favoreció la formación de nanopartículas compuestas principalmente por cobre metálico, lo que aumentó su estabilidad. Las nanopartículas sintetizadas demostraron una mayor velocidad de reducción en comparación con las sintetizadas en trabajos previos. Aunque los semiconductores Cu<sub>2</sub>O y CuO son catalizadores eficientes debido a su capacidad de adsorción, las muestras con una mayor cantidad de cobre metálico presentaron una mayor eficiencia catalítica, gracias a su mayor conductividad electrónica y estabilidad química.

Finalmente, la incorporación de un agente estabilizador durante la síntesis podría mejorar la cristalinidad, definir mejor la morfología y aumentar la eficiencia catalítica como la reutilizabilidad de las nanoestructuras.



# Bibliografía.

- [1] L. F. Garcés, E. A. Mejía, J. J. Santamaría. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista lasallista de investigación*, 1 (2004) 83-92.
- [2] R. Dai, J. Chen, J. Lin, S. Xiao, S. Chen, Y. Deng, Reduction of nitro phenols using nitroreductase from *E. coli* in the presence of NADH, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 141–143.
- [3] M. L. Chacón-Patino, C. Blanco-Tirado, J.P. Hinestroza, M.Y. Combariza, Biocomposite of nanostructured MnO<sub>2</sub> and fique fibers for efficient dye degradation, *Green. Chem.* 15 (2013) 2920.
- [4] M. A. Harrison, S. Barra, D. Borghesi, D. Vione, C. Arsene, R. I. Olariu. Nitrated phenols in the atmosphere: a review. *Atmos. Environ.* 39 (2005) 231–248.
- [5] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, Catalytic activity of faceted gold nanoparticles studied by a model reaction: evidence for substrate-induced surface restructuring, *ACS Catal.* 1 (2011) 908–916.
- [6] A. Alif, P. Boule, Photochemistry and environment part XIV. Phototransformation of nitrophenols induced by excitation of nitrite and nitrate ions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 59 (1991) 357–367.
- [7] M. Dai, H.X. Li, J.P. Lang, New approaches to the degradation of organic dyes, and nitro- and chloroaromatics using coordination polymers as photocatalysts, *CrystEngComm* 17 (2015) 4741–4753.
- [8] N. Pradhan, A. Pal, T. Pal. *Colloid Surf. A* 196 (2002) 247–257.
- [9] N. Li, F. Zhang, H. Wang, S. Hou, Catalytic degradation of 4-nitrophenol in polluted water by three-dimensional gold nanoparticles/reduced graphene oxide microspheres, *Eng. Sci. Volume 7* (September 2019) (2019) 72–79.
- [10] Y. Rodriguez Mejía, N.K.R. Bogireddy, Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles, *RSC Adv.* 12 (2022) 18661–18675.
- [11] P. Cyganowski, A. Lesniewicz, A. Dzimitrowicz, J. Wolska, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak, Molecular reactors for synthesis of polymeric nanocomposites with noble metal nanoparticles for catalytic decomposition of 4-nitrophenol, *J. Colloid Interface Sci.* 541 (2019) 226–233.
- [12] S. T. Tan, A. A. Umar, M. M. Salleh, (001)-Faceted hexagonal ZnO nanoplate thin film synthesis and the heterogeneous catalytic reduction of 4-nitrophenol characterization, *J. Alloy. Comp.* 650 (2015) 299–304.
- [13] A. D. Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, Preparation of polycrystalline TiO<sub>2</sub> photocatalysts impregnated with various transition metal ions: characterization and photocatalytic activity for the degradation of 4-nitrophenol, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 637–645.
- [14] K. Mazloomi, N. Sulaiman, H. Moayedi, Electrical Efficiency of Electrolytic Hydrogen Production. *Intl. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 3314 – 3326.
- [15] Instituto Europeo del Cobre. (2016). Retrieved from <http://www.copperalliance.es>.
- [16] X. Xu, K. Jia, S. Chen, D. Lang, C. Yang, L. Wang, R. Wu, W. Wang, J. Wang, Ultra-fast degradation of phenolics and dyes by Cu<sub>2</sub>O/Cu catalysts: Synthesis and degradation kinetics, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105505.
- [17] M. Li, X. Xing, Z. Ma, J. Lv, P. Fu, Z. Li, Synthesis of composition tunable and (111)-faceted Cu/Cu<sub>2</sub>O nanoparticles toward photocatalytic, ligand-free, and solvent-free C-N ullmann coupling reactions, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 5495–5503.
- [18] I. A. Mkhaliid, A. Shawky, Cu-supported Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: optimized photodeposition enhances the visible light photodestruction of atrazine, *J. Alloy. Compd.* 853 (2021) 157040.

- [19] M.G. Rahimi, A. Wang, G. Ma, N. Han, Y. Chen, A one-pot synthesis of a monolithic Cu<sub>2</sub>O/Cu catalyst for efficient ozone decomposition, *RSC Adv.* 10 (2020) 40916–40922.
- [20] W. Wang, Z. Wu, E. Eftekhari, Z. Huo, X. Li, M.O. Tade, C. Yan, Z. Yan, C. Li, Q. Li, D. Zhao, High performance heterojunction photocatalytic membranes formed by embedding Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub> nanowires in reduced graphene oxide, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 1704–1711.
- [21] R. S. Hameed, R. J. Fayyad, R. S. Nuaman, N. T. Hamdan, S. A. Maliki, Synthesis and Characterization of a Novel Titanium Nanoparticles using Banana Peel Extract and Investigate its Antibacterial and Insecticidal Activity. Hameed et al. *J Pure Appl Microbiol.* 13 (2019) 2241-2249.
- [22] A. Bozzola, S. Perotto, F. De Angelis. Hybrid plasmonic-photonic whispering gallery mode resonators for sensing: A critical review. *Analyst*, 6 (2017), 883–898.
- [23] P. S. Liu, H. Wang, X. M. Li, M. C. Rui, H. B. Zeng, Localized surface plasmon resonance of Cu nanoparticles by laser ablation in liquid media, *RSC Adv.* 5 (2015) 79738–79745.
- [24] G. H. Chan, J. Zhao, E. M. Hicks, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography, *Nano Lett.* 7 (2007) 1947–1952.
- [25] J. Duque-Jaramillo, L. Llano-Sánchez, H. Villazón-Amarís, Estructura cristalina del cobre, propiedades microscópicas mecánicas y de procesamiento. *Ciencia e ingeniería neogranadina* (2006) 16:2.
- [26] J. Valencia de lima, Síntesis, caracterización y simulación de nanopartículas de óxido de cobre. BUAP (2016): 20-21.
- [27] K. Chen, D. Xue, pH-assisted crystallization of Cu<sub>2</sub>O: chemical reactions control the evolution from nanowires to polyhedra. *CrystEngComm*, 14 (2012) 8068–8075.
- [28] A. K. Biswas, W.G. Davenport, (1993). El cobre: metalurgia extractiva. México: Limusa.
- [29] H. Raebiger, S. Lany, A. Zunger, Origins of the p-type nature and cation deficiency in Cu<sub>2</sub>O and related materials, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 045209.
- [30] S. Rauf Khan, S. Kanwal, M. Hashaam, S. Jamil, B. Ullah, M. Ramzan Saeed Ashraf Janjua, Investigation of catalytic and fuel additive applications of copper/ copper(I) oxide/copper(II) oxide (Cu/CuO/Cu<sub>2</sub>O) microspheres synthesized by hydrothermal method using sucrose as template, *Mater. Res. Express* 7 (2020) 025036.
- [31] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, Band structure and phase stability of the copper oxides Cu<sub>2</sub>O, CuO, and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, *Phys. Rev. B* 87 (2013) 115111.
- [32] D. Wu, Q. Zhang, and M. Tao, LSDA+U study of cupric oxide: Electronic structure and native point defects, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235206.
- [33] M. Nolan, S. D. Elliott, The p-type conduction mechanism in Cu<sub>2</sub>O: a first principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5350.
- [34] I. A. Mkhallid, A. Shawky, Cu-supported Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: optimized photodeposition enhances the visible light photodestruction of atrazine, *J. Alloy. Compd.* 853 (2021) 157040.
- [35] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [36] D. M. Schaadt, B. Feng, E.T. Yu, Enhanced Semiconductor Optical Absorption via Surface Plasmon Excitation in Metal Nano particles, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 063106.
- [37] E. Luevano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, D. Sanchez-Martínez, M.R. Alfaro-Cruz, Cu<sub>2</sub>O precipitation-assisted with ultrasound and microwave radiation for photocatalytic hydrogen production, *International journal of hydrogen energy* 42 (2017) 12997-13010.
- [38] A. Saxena, R.M. Tripathi, F. Zafar, P. Singh, Green synthesis of silver nanoparticles using aqueous solution of *Ficus benghalensis* leaf extract and characterization of their antibacterial activity, *Materials Letters* 67 (2012) 91-94.

- [39] V. Gopinath, D. MubarakAli, S. Priyadarshini, N.M. Priyadharsshini, N. Thajuddin, P. Velusamy, et al. Biosynthesis of silver nanoparticles from *Tribulus terrestris* and its antimicrobial activity: a novel biological approach. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, 96 (2012) 69-74.
- [40] T.H. Emaga, R.H. Andrianaivo, B. Wathelet, J.T. Tchango, M. Paquot, Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels, *Food Chemistry*, 103 (2007) 590-600.
- [41] “Plátano: la fruta tropical más cultivada en México - Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural | 21 de enero de 2020.” Disponible en <https://www.gob.mx/agricultura/es/articulos/hoy-dia-del-platano?idiom=es>.
- [42] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, “Atomic X-ray Spectroscopy”, in *Principles of Instrumental Analysis*, Sixth Edition, Cengage Learning, 2008, pp. 303 [41] A. Beiser, *Concepts of modern physics*. Boston: McGraw-Hill, 6th ed., (2003).
- [43] Arthur Beiser, (2003). *Concepts of Modern Physics* (6a ed.), McGraw-Hill.
- [44] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45 (2015) 289–299.
- [45] What is Scanning Electron Microscopy?. nanoScience Instruments. (2023), [nanoscience.com](https://nanoscience.com).
- [46] G. González Mancera, M. E. Noguez Amaya, *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*, UNAM (2006).
- [47] K. V. R. Prasad, M. V. Shankar, G. N. Subbana, K. B. R. Varma, “Principles of Scanning Electronic Microscope (SEM) for Structural Characterization,” In: *Hand book of advanced materials testing*. Ed. Nicholas P. Chremisinoff, Paul N. Chermisinoff. USA (1995) 51-63.
- [48] K. Tsutsumi, T. Suzuki, Y. Nagasawa, “Effective methods to prevent charging in Auger “Electrón Spectroscopy,” Application & Research Center, JEOL News. E (2001).
- [49] D. Y. Goswami, *Principles of solar engineering*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 3rd ed., 2015.
- [50] B. H. Stuar, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. University of Technology, Sydney, Australia. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [51] J. Torrent, V. Barrón, “Diffuse Reflectance Spectroscopy”, in *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, pp. 367–385, John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [52] F. M. Mirabella, *Modern techniques in applied molecular spectroscopy. Techniques in analytical chemistry series*, New York: Wiley, 1998.
- [53] P. Campins, F. M. Querol, *Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España*, *Gac. int. cienc. forense* 5 (2012) 48-75.
- [54] A. Escobedo, E. Sánchez, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Revista Mexicana de Física S* 53, 5 (2006) 18-22.
- [55] R. A. Smith, *Semiconductors*, 2nd ed. (Cambridge University Press: Cambridge, 1978).
- [56] W. Măntele, E. Deniz, “UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded,” *Spectrochim Acta Mol Biomol Spectrosc* 13 (2017) 965–968.
- [57] M. Picollo, M. Aceto, T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy,” *Physical Sciences Reviews* 4 (2019) 20180008.
- [58] Q. Huang, C. Wang, Q. Shan, Quantitative Deviation of Nanocrystals Using the RIR Method in X-ray Diffraction (XRD), *Nanomaterials* 12 (2022) 2320.
- [59] R. L. Snyder, *The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis. Powder Diffraction*. 7-4-1992.

- [60] M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, C. Martelli, G. Baldi, Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles, *J Nanopart Res* 13 (2011) 127–138.
- [61] Liangbin Xiong, Sheng Huang, Xi Yang, Mingqiang Qiu, Zhenghua Chen, Ying Yu, p-Type and n-type Cu<sub>2</sub>O semiconductor thin films: Controllable preparation by simple solvothermal method and photoelectrochemical properties, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2735–2739
- [62] F. E. Cancino-Gordillo, J. L. Ortiz-Quiñonez, U. Pal, Rapid nitrophenol degradation using gel-combustion synthesized nickel/ manganese cobaltite (Ni<sub>1-x</sub>MnxCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles, *Applied Surface Science* 659 (2024) 159873.
- [63] L. F. Villalobos, P. Neelakanda, M. Karunakaran, D. Cha, K. V. Peinemann, Polythiosemicarbazide/gold nanoparticles catalytic membrane: In-situ growth of well-dispersed, uniform and stable gold nanoparticles in a polymeric membrane, *Catal. Today* 236 (2014) 92-97.
- [64] J. Luo, N. Zhang, R. Liu, X. Liu, In situ green synthesis of Au nanoparticles onto polydopamine-functionalized graphene for catalytic reduction of nitrophenol, *RSC Adv.* 4 (2014) 64816-64824.
- [65] Y. Choi, H. S. Bae, E. Seo, S. Jang, K. H. Park, B. S. Kim, Nanoláminas de óxido de grafeno reducidas con nanopartículas de oro híbridas como catalizadores activos para la reducción altamente eficiente de nitroarenos, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15431–15436.
- [66] T. Ji, L. Li, M. Wang, Z. Yang, X. Lu, Carbon-protected Au nanoparticles supported on mesoporous TiO<sub>2</sub> for catalytic reduction of p-nitrophenol, *RSC Advances* 4(2014) 29591-29594.
- [67] S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh, and T. Pa, J, Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process, *Phys. Chem. C* 111(2007) 4596-4605.
- [68] P. Guo, L. Tang, J. Tang, G. Zeng, B. Huang, H. Dong, Y. Zhang, Y. Zhou, Y. Deng, L. Ma, S. Tan, Catalytic reduction-adsorption for removal of p-nitrophenol and its conversion p-aminophenol from water by gold nanoparticles supported on oxidized mesoporous carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 469 (2016) 78–85.
- [69] Y. Fu, T. Huang, B. Jia, J. Zhu, X. Wang, Reduction of nitrophenols to aminophenols under concerted catalysis by Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> contact system, *Appl. Catal. B* 202 (2017) 430–437.
- [70] X. Wang, J. Fu, M. Wang, Y. Wang, Z. Chen, J. Zhang, J. Chen, Q. Xu, Facile synthesis of Au nanoparticles supported on polyphosphazene functionalized carbon nanotubes for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 5056–5065.
- [71] Y. Qiu, Z. Ma, P. Hu, Environmentally benign magnetic chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites as reductant and stabilizer for anchoring Au NPs and their catalytic reduction of 4 nitrophenol, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 13471–13478.
- [72] K. Layek, M.L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki, H. Maheswaran, Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature, *Green Chem.* 14 (2012) 3164.