

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
Nanociencias**

**Combinación de ZnO o TiO₂ con nanopartículas de oro para la
remoción del colorante Naranja de Metilo del agua**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Luis Gilberto Miranda Morales

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por

Luis Gilberto Miranda Morales

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Manuel Romo Herrera

Codirector de Tesis

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez

Codirector de Tesis

Miembros del comité

Dr. Gerardo Soto Herrera

Dr. Francisco Javier Esparza Hernández

Dr. Jorge Octavio Mata Ramírez



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Luis Gilberto Miranda Morales © 2022

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Luis Gilberto Miranda Morales** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Combinación de ZnO o TiO₂ con nanopartículas de oro para la remoción del colorante Naranja de Metilo del agua.

Resumen aprobado por:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de Tesis

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Codirector de Tesis

En el presente trabajo se aborda la remoción de moléculas orgánicas en un medio acuoso. Esto es importante para el medio ambiente, ya que las aguas residuales de varios procesos industriales contienen este tipo de contaminantes en altas concentraciones y son desechados en grandes cantidades a cuerpos de agua naturales, afectando los ecosistemas. En el presente trabajo se utilizaron dos rutas distintas para llevar a cabo la disminución de la presencia en agua del colorante orgánico Naranja de Metilo (NM), realizando pruebas de su remoción tanto mediante fotodegradación, así como mediante la adsorción de dicho colorante. Los materiales evaluados para las pruebas de fotodegradación fueron los semiconductores Oxido de Zinc (ZnO) y Dióxido de Titanio (TiO₂), y un material compuesto que consta de la mezcla de TiO₂ con nanopartículas esféricas de oro (AuNEs), estando estas últimas recubiertas por una bicapa de poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) y poli(clorhidrato de polialilamina) (PAH). Las lámparas que se utilizaron para las fotorreacciones contaban con longitudes de onda de 352 nm y 540 nm. Para las pruebas de adsorción se utilizaron soluciones de mezclas que comprendían distintas combinaciones de AuNEs, Cloruro de Cetiltrimetilamonio (CTAC), TiO₂ y Citrato de Sodio (CS), a distintas concentraciones. Las AuNEs que fueron sintetizadas para este trabajo tienen un diámetro de 61 nm, con una resonancia de plasmón de superficie localizada (por sus siglas en inglés LSPR) que ronda los 558 nm. Los resultados obtenidos con el material compuesto mostraron que para la remoción de NM a través de la fotodegradación puede llevarse a cabo en 10 minutos, teniendo un pH 4 o menor en el medio de estudio. Se comprobó que la presencia de las AuNEs no es necesaria para la adsorción de NM, la cual puede llevarse a cabo, de igual manera, en un tiempo menor a 10 minutos.

Palabras clave: Nanopartículas de oro, Naranja de Metilo, Fotocatálisis, Adsorción.

Abstract of the thesis presented by **Luis Gilberto Miranda Morales** as a partial requirement to obtain the degree of Master in Science in Nanosciences.

Combination of ZnO or TiO₂ with gold nanoparticles for the removal of Methyl Orange dye from water.

Abstract approved by:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Thesis codirector

Dr. Hugo Alejandro Borbón Nuñez
Thesis codirector

The removal of organic molecules in an aqueous medium is important for the environment, since the wastewater from some industrial processes contains this type of contaminant in high concentrations and it is discharged in large quantities into natural bodies of water, affecting the ecosystem. In the present work, two different routes were used to carry out the decrease in the presence of the organic dye Methyl Orange (MO) in water, carrying out tests for both photodegradation, as well as the adsorption of such dye. The materials used for the photodegradation tests were the semiconductors Zinc Oxide (ZnO) and Titanium Dioxide (TiO₂), and a composite material consisting of a mixture of TiO₂ with spherical gold nanoparticles (AuNEs), the latter being coated by a bilayer of poly(4-sodium styrenesulfonate) (PSS) and poly(polyallylamine hydrochloride) (PAH). The lamps that were used for the photoreactions had wavelengths of 352 nm and 540 nm. For the adsorption tests, mixture solutions were used that included different combinations of AuNEs, CTAC, TiO₂ and CS, at different concentrations. The AuNEs that were synthesized for this work have a diameter of 61 nm, with a localized surface plasmon resonance (LSPR) of around 558 nm. The results obtained with the composite material showed that the removal of MO through photodegradation can be carried out in 10 minutes, having a pH of 4 or less in the study medium. It was found that the presence of AuNEs is not necessary for MO adsorption, which can be carried out in less than 10 minutes.

Key words: Gold nanoparticles, Methyl Orange, Photocatalysis, Adsorption.

Dedicatoria

A mi madre Martha Morales que siempre me ha alentado para superarme día con día y ha sido mi soporte, sin importar las adversidades que se presentaran. A Gilberto Miranda, mi padre, por ofrecerme su guía a lo largo de mi crecimiento personal. A Michelle Miranda, mi hermana por aconsejarme en las buenas y en las malas, y en general a estas tres personas, por su apoyo incondicional durante toda mi vida.

Agradecimientos

Quiero agradecer a mis asesores, José Romo y Hugo Borbón por haberme guiado a lo largo del desarrollo y la escritura de este proyecto, además de haberme brindado las herramientas y habilidades necesarias para el desarrollo del mismo. De manera especial, quiero agradecer al M. C. Luis Arce por su apoyo con los aspectos técnicos del equipo de fotorreacción, así como con los conocimientos básicos del tema. Al Dr. Rosario Yocupicio, por brindarme acceso y apoyo para el uso de los equipos de DRX y UV-Vis de reflectancia difusa. A Jaime Mendoza y el Sr. Francisco Ruiz por su apoyo en la preparación de muestras y toma de micrografías por TEM respectivamente.

Para la realización de este proyecto mis asesores y yo queremos agradecer a CONACYT por el apoyo mediante los proyectos FORDECYT-CONACYT 272894; Ciencia básica CONACYT A1-S-26789 y ciencia básica A1-S-17539. A los proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT IN105719, IN103220, IN111622, IN108821 por los recursos brindados para el desarrollo del trabajo.

Externo un sincero agradecimiento a mi familia y amigos por su acompañamiento en mi desarrollo como futuro profesional, puesto que han sido parte fundamental en esta etapa de mi vida. En especial a todas aquellas personas que creyeron en mí, alentando mis metas. Gracias a Montserrat Valdés por su apoyo presencial y a la distancia, de inicio a fin de este proyecto.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM por abrirme las puertas de sus instalaciones y darme la oportunidad de desarrollarme académicamente y durante la duración de este proyecto.

Tabla de Contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	iv
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	x
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Colorantes como contaminantes de agua	1
1.1.1 Usos del Naranja de Metilo y su presencia como contaminante de agua	2
1.1.2 Características físico-químicas del Naranja de Metilo	3
1.2 Fotocatálisis para la degradación de colorantes	3
1.2.1 Óxido de Zinc y Oxido de Titania como Fotocatalizador	6
1.2.2 Rol de las nanopartículas de oro en la fotocatálisis	8
1.3 La adsorción para la remoción de colorantes contaminantes del agua	10
1.4 Hipótesis y objetivos	
1.4.1 Hipótesis	11
1.4.2 Objetivo general	11
1.4.3 Objetivos particulares	11
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Degradación de colorantes mediante fotocatálisis con ZnO o TiO ₂	13
2.2 Fotocatálisis mejorada con nanopartículas plasmónicas	14
2.3 Remoción de colorantes en agua mediante adsorción	15
Capítulo 3. Metodología	
3.1 Síntesis del ZnO	18
3.2 Síntesis de nanopartículas de oro	18

3.3 Características de los materiales obtenidos	19
3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	19
3.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	20
3.3.3 Espectroscopia Raman	20
3.3.4 Espectroscopia UV-Visible	20
3.3.5 Espectroscopia de Difracción de Rayos X (DRX)	21
3.4 Curva de calibración del colorante	21
3.5 Impregnación de nanopartículas de oro en TiO ₂	22
3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica	23
3.7 Evaluación de la adsorción del colorante Naranja de Metilo	24

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Propiedades físico-químicas del ZnO sintetizado	25
4.2 Respuesta óptica y actividad de degradación del ZnO y TiO ₂	29
4.3 Propiedades físico-químicas de las nanopartículas de oro sintetizadas	33
4.4 Actividad fotocatalítica para la degradación del colorante Naranja de Metilo	36
4.5 Actividad de Adsorción para la remoción del colorante Naranja de Metilo	39

Capítulo 5. Conclusiones

Conclusiones	45
Literatura citada	46

Lista de figuras

Figura	Página
1	Estructura molecular del colorante Naranja de Metilo 2
2	Cambio de forma del NM en condiciones de pH bajos 3
3	Evolución de las publicaciones sobre Fotocatálisis Heterogénea 5
4	Estructura cristalina de TiO_2 en fase (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda indicando los átomos de oxígeno con color rojo y en azul los de titanio, y modelo de poliedro a la derecha 6
5	Estructura de ZnO tipo (a) sal de roca, (b) mezcla de zinc (cubica) y (c) wurtzita 7
6	Dependencia de la resonancia de plasmón de superficie localizado de Au según el tamaño para nanopartículas esféricas 8
7	Dependencia de la resonancia de plasmón de superficie localizado de Au según su forma: (A) nanopartículas esféricas y (B) nanoestrellas 9
8	Evolución temporal del espectro de absorción obtenido durante la fotocatalisis de Rodamina 6G con (a) ZnO y (b) composito de ZnO con Au (2% en peso) 15
9	Efecto de tiempo de contacto para la adsorción de NM en MWCNTs para distintas concentraciones iniciales de colorante (15 mg de adsorbente en 50 mL, temperatura de 298 K, q_t =capacidad de adsorción) 16
10	Difractogramas de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas 25
11	Corrimiento Raman de las muestras sintetizadas por método hidrotermal de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas 26
12	Espectro UV-Vis de Reflectancia difusa de las muestras sintetizadas por método hidrotermal de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas 26
13	Método de Kubelka-Munk para las muestras sintetizadas por método hidrotermal de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas 27
14	Imágenes tomadas con Microscopio Electrónica de Barrido de ZnO preparado por método hidrotermal después de tratamiento térmico a 300°C 28
15	Espectro de Catodoluminiscencia de ZnO sintetizado en laboratorio con tratamiento térmico a 300°C 28

16	a) Espectro UV-Vis para calibración de disminución de concentración de Naranja de Metilo, medido en una celda de 1 mm de paso óptico y b) regresión lineal obtenida para las absorbancias a 463 nm a distintas concentraciones.....	29
17	Fotólisis de Naranja de Metilo a 10 ppm bajo irradiación de 8 lámparas de a) 352 nm y b) 540 nm	30
18	Espectro de fotorreacción llevada a cabo con ZnO preparado por método hidrotermal a 200 ppm y 8 lámparas de irradiación a 352 nm, para Naranja de Metilo a 10 ppm	30
19	Espectro UV-Vis para TiO ₂ a 20 ppm en agua desionizada	31
20	Espectros de fotorreacción para Naranja de Metilo 10 ppm con TiO ₂ a 200 ppm llevada a cabo con a) 8 lámparas de 352 nm, b) combinación de 8 lámparas de 352 nm y 8 de 540 nm, y c) 8 lámparas de 540 nm	32
21	Espectro UV-Vis para análisis de LSPR de AuNPs esféricas (AuNEs) sintetizadas	33
22	Imágenes tomadas por TEM para comparación de AuNPs antes (a y c) y después (b y d) del recubrimiento con PSS/PAH	34
23	Distribución de tamaños para las AuNPs sintetizadas	35
24	Imágenes tomadas por TEM de muestra composito TiO ₂ /AuNPs con recubrimiento de PSS/PAH	35
25	Espectros de fotorreacción para Naranja de Metilo a 10 ppm con TiO ₂ a 200 ppm y Au al 2% en peso respecto al semiconductor llevada a cabo con 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm. Soluciones a) pH 6, b) pH 5, c) pH 4 y d) pH 3	36
26	Espectros de a) fotorreacción para Naranja de Metilo a 10 ppm con TiO ₂ a 200 ppm en pH 4 llevada a cabo con 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm, y b) fotólisis de Naranja de Metilo a 10 ppm en pH 4	37
27	Comparación de evolución temporal para la degradación de NM con TiO ₂ (TiO ₂) y material composito (TiO ₂ /Au) a distintos pH, bajo irradiación de 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm	38
28	Comparación de evolución temporal para la degradación de Naranja de Metilo por fotólisis, con TiO ₂ y material composito a pH 4, bajo irradiación de 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm	39
29	Pruebas de adsorción de NM a 10 ppm. Condiciones de cada Solución (Sol) en Tabla 5	40

30	Pruebas de adsorción de Naranja de Metilo a 10 ppm. Condiciones de cada Solución (Sol) en Tabla 6	41
31	Pruebas de adsorción de NM a 10 ppm. Condiciones de cada Solución (Sol) en Tabla 7	42
32	Pruebas de adsorción de NM a distintas concentraciones en una solución de TiO_2 a 200 ppm, Citrato de Sodio a 0.264 mM y CTAC a 0.12 mM. Línea punteada como espectro normal de NM a 10 ppm	43
33	Propuesta para mecanismo de adsorción de Naranja de Metilo sobre TiO_2	44

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Tipos de sólidos, sus reacciones asociadas y ejemplos de catalizadores	4
2 Comparación para la degradación fotocatalítica de colorantes en aguas residuales de textiles en presencia de TiO ₂ como fotocatalizador. Concentración de colorantes utilizados a 20 ppm	13
3 Comparación de la respuesta fotocatalítica de TiO ₂ dopado con distintos metales para la degradación de NM	14
4 Bandas prohibidas analizadas con UV-Vis de Reflectancia Difusa, determinadas por el método de Kubelka-Munk	27
5 Condiciones de cada Solución (Sol) mostradas en la Figura 29	40
6 Condiciones de cada Solución (Sol) mostradas en Figura 30	41
7 Condiciones de cada Solución (Sol) mostradas en Figura 31	42

1. Introducción

Con el paso de los años, alrededor del mundo, un tema que ha tomado un mayor interés es la contaminación ambiental. Derivado de dicha preocupación, se han llevado a cabo estudios para saber cómo se ven afectadas distintas áreas en el medio ambiente, y a partir de ello la propuesta de distintas leyes y normas que la industria debe cumplir para una mejor convivencia con el ecosistema. Las actividades humanas pueden modificar la composición química de muchos cuerpos de agua, debido a la descarga de aguas residuales sin tratamiento previo, lo cual puede alterar el equilibrio dinámico de dichos cuerpos, teniendo repercusiones en distintos organismos, llegando a afectar su consumo humano, la vida silvestre del ecosistema y ocasionar la extinción local de algunas especies (SEMARNAT, 2017).

Las aguas residuales domésticas, industriales, agrícolas y pecuarias contienen elementos y sustancias químicas, así como sólidos suspendidos, en distintas concentraciones, las cuales si no tienen un tratamiento antes de verterse en los cuerpos de agua superficiales causan la contaminación de los mismos. Se estima que entre el 85 y 95% del agua residual alrededor del mundo se vierte directamente en ríos, lagos y océanos sin recibir tratamiento alguno (SEMARNAAT, 2017). Entre los años 2000 y 2014, la descarga de aguas residuales industriales a los cuerpos de agua tuvo un incremento de 19.6%, pasando de 169.9 a 211.4 metros cúbicos por segundo. Solo en 2014, las descargas llegaron alrededor de 6.67 miles de hectómetros cúbicos, de los cuales fueron tratados 2.07 miles de hectómetros cúbicos (65.6 m³/s) (SEMARNAT, 2017).

Como consecuencia de la contaminación, muchos ecosistemas de agua dulce y marinos muestran signos evidentes de degradación, con lo cual se han reducido, tanto en calidad como en cantidad sus servicios ambientales y, en algunos casos se ha perdido de forma irremediable, la biodiversidad del sitio. La calidad del agua puede ser determinada a partir de las propiedades físicas, químicas y biológicas del líquido. Estos parámetros son indispensables para prever el adecuado y seguro aprovechamiento del mismo (SEMARNAT, 2017).

1.1 Colorantes como contaminantes de agua.

Una gran cantidad de pigmentos y colorantes sintéticos son utilizados en diferentes industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras. Muchas actividades industriales liberan una gran

cantidad de agua contaminada con colorantes al ambiente, dentro de las cuales, la principal fuente emisora es la industria textil, la cual genera 120 m³ de agua por tonelada de fibra utilizada (Cortazar et al., 2014). Entre los principales contaminantes vertidos por esta industria están las sales como NaCl y Na₂SO₄ (derivadas del teñido), surfactantes como fenoles, metales pesados presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como solventes clorados y aniones tóxicos como el sulfuro (presente en ciertos colorantes), entre otros (Cortazar et al., 2014). Específicamente los colorantes están formados por un grupo de átomos responsable del color, llamados cromóforos, dentro de los cuales los más comunes para este propósito se encuentran los grupos quinoides, carbonilo (C=O), metilo (-CH₃), nitro y grupos azo (-N=N-). La fijación de los mismos sobre las telas no es 100% eficiente, por lo que los remanentes de ellos son desechados al ambiente y pueden ser encontrados en concentraciones por encima de los 1500 mg/L en los líquidos en el que se descargan (Cortazar et al., 2014).

Ya que los métodos convencionales no logran eliminar por completo la coloración y la toxicidad característica de los efluentes de la industria textil, se hace necesaria la aplicación de métodos como procesos de oxidación avanzada (POA), dentro de los cuales se encuentra la catálisis heterogénea (Alejo, 2019), sedimentación, filtración, adsorción, por mencionar algunos (Pal et al., 2016).

1.1.1 Usos del Naranja de Metilo y su presencia como contaminante de agua.

Un ejemplo de los colorantes orgánicos utilizados actualmente en la industria es el Naranja de Metilo (NM), el cual tiene una variedad de aplicaciones, como indicador acido-base, teñido de textiles y plásticos, preparaciones farmacéuticas, entre otros (Gil, 2019). La estructura química del NM hace que éste sea recalcitrante, mostrando una gran resistencia a la exposición de radiación solar y al ataque químico, provocando que no sea biodegradable. Es un colorante azoderivado con posibles efectos carcinogénicos y mutagénicos, y es sabido que los subproductos resultantes de su degradación pueden llegar a ser aún más dañinos (Cortazar et al., 2014).

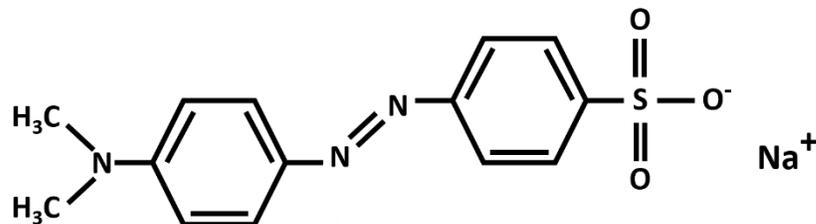


Figura 1. Estructura molecular del colorante Naranja de Metilo.

1.1.2 Características físico-químicas del Naranja de Metilo.

El naranja de metilo es un compuesto sólido rojo anaranjado, esencialmente no volátil, no tiene olor y presenta las siguientes propiedades fisicoquímicas: masa molecular de 327.34 g/mol, punto de ebullición mayor a 300 °C, densidad de 1.28 g/cm³, siendo soluble en 500 partes de agua e insoluble en alcohol. Este colorante puede existir principalmente en dos formas diferentes, la forma alcalina (desprotonada) y la ácida (protonada). Para un pH superior a 5.5, solo hay una forma aniónica (Naranja de Metilo, De Química). Este compuesto tiene características de ácido débil, el cual cambia de color rojo a naranja-amarillo entre pH 3.1 y 4.4 (Ni et al.,2007).

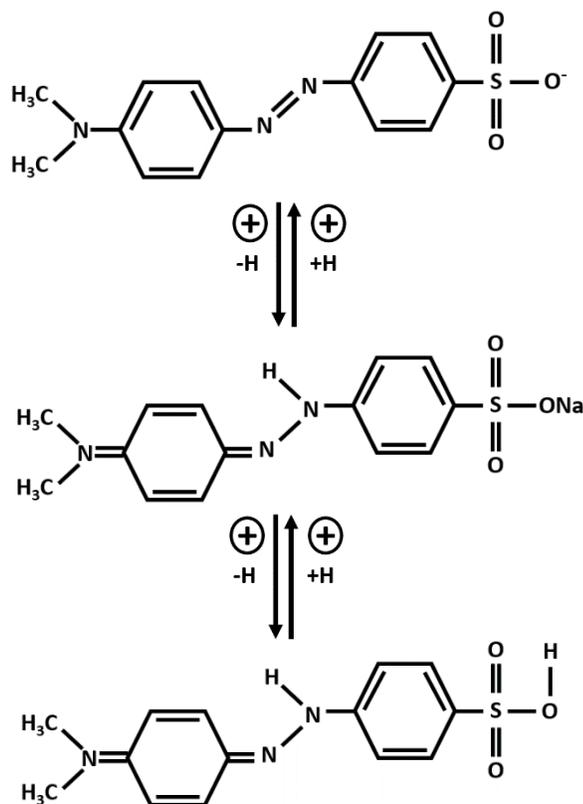


Figura 2. Cambio de forma del NM en condiciones de pH bajos.

1.2 Fotocatálisis para la degradación de colorantes.

La rama de la cinética química que nos permite estudiar procedimientos para incrementar la velocidad de reacción in-situ se llama catálisis, dentro de la cual se encuentra la catálisis heterogénea (Fuentes y Díaz, 2016).

Para que una reacción química se lleve a cabo, se necesita del aporte de cierta cantidad de energía a las moléculas iniciales (reactivos) de la reacción. La barrera de energía que separa los reactivos de los productos es denominada como energía de activación (Fuentes y Díaz, 2016). La sustancia (o superficie) que no se considera ni reactivo ni producto, y tiene como función el disminuir la energía de activación de una reacción química se llama catalizador. Este actúa reemplazando una o varias etapas de la reacción, denominadas etapas elementales, por otras etapas que solo suceden en presencia de dicho catalizador, aumentando la velocidad de transformación de las especies químicas (Fuentes y Díaz, 2016).

En la catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico se relaciona con las propiedades químicas en la superficie del catalizador, lo que nos indica que las reacciones del sistema solo se llevan a cabo de manera superficial, por lo que las propiedades del interior del sólido no deben de verse afectadas (Fuentes y Díaz, 2016). Algunos tipos de sólidos se pueden relacionar con las reacciones catalíticas que consiguen llevar a cabo, como se muestra en la Tabla 1 (Fuentes y Díaz, 2016).

Tabla 1. Tipos de sólidos, sus reacciones asociadas y ejemplos de catalizadores (Fuentes y Díaz, 2016).

Tipos de sólidos	Reacciones	Catalizadores
Conductores	Hidrogenación, deshidrogenación, hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores (óxidos y sulfuros)	Oxidación, deshidrogenación, desulfuración (hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂
Aislantes (óxidos)	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización, polimerización, craqueo, alquilación	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeolitas

Dentro de la catálisis heterogénea se encuentra la fotocatalisis, la cual es un proceso activado por radiación electromagnética que se puede llevar a cabo en distintos sistemas, como en solución acuosa. A dicho sistema se le hace incidir luz con distintas energías, abarcando desde el espectro visible hasta el ultravioleta (dependiendo del sistema), la cual es absorbida por el material conocido como fotocatalizador. Este generalmente es un semiconductor, que, al absorber energía igual o mayor a su

brecha de banda prohibida, sus electrones en la banda de valencia hacen una transición a la banda de conducción, lo cual genera pares electrón-hueco, y en solución acuosa genera radicales hidroxilo y iones superóxido, los cuales reaccionan con las especies disueltas (Ocampo, 2019).

El uso del término fotocatalisis, así como la aplicación de dicho método en distintos ámbitos de la ciencia comenzó en el transcurso del siglo pasado. La fotocatalisis heterogénea ha mantenido un crecimiento paulatino de su estudio, llegando a generar una gran cantidad de publicaciones, tal como se muestra en la gráfica desarrollada por Scopus para los datos obtenidos hasta el año 2017 (Figura 3) (Jaramillo, 2018).

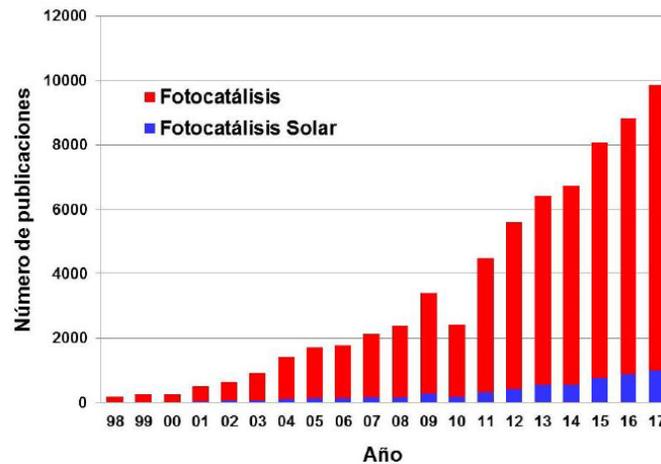


Figura 3. Evolución de las publicaciones sobre fotocatalisis heterogénea (Jaramillo, 2018).

Para llevar a cabo un proceso fotocatalítico, se utiliza una fuente de luz y un material, tal como un semiconductor, el cual debe presentar una serie de características, tales como: estabilidad, fotoactividad, ser inerte a diversas sustancias, baja toxicidad, mostrar absorción de luz en el rango UV-Visible, resistencia al envenenamiento, entre otras. Entre los semiconductores propuestos se ha demostrado que óxidos metálicos como el TiO_2 o el ZnO muestran dichas características, así como un bajo costo de producción (Alejo, 2019).

En la actualidad ya se han investigado varios óxidos semiconductores para el tratamiento de aguas residuales por catálisis heterogénea, tales como TiO_2 , CeO_2 , ZnO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 y V_2O_5 . A pesar de que presentan una brecha de banda prohibida alta (requiriendo mayor energía que los metales nobles para llevar a cabo reacciones catalíticas), estos resultan ser más adecuados para reacciones fotocatalíticas gracias a su resistencia a la desactivación y envenenamiento (Al-Mamun et al., 2019).

1.2.1 Óxido de Zinc y Oxido de Titania como Fotocatalizador.

Bekbolet y colaboradores han mostrado que, entre los óxidos anteriormente mencionados, el TiO_2 muestra una gran efectividad y eficiencia fotocatalítica, debido a su gran estabilidad y su gran absorción en el rango de espectro ultravioleta que permite la degradación de distintos químicos en el agua (Bekbölet et al., 1998).

La energía de banda prohibida (E_g) del TiO_2 es de 3.03 eV para la fase rutilo y de 3.2 eV para la fase anatasa, siendo menor si la comparamos con la de otros semiconductores como el SnO_2 con 3.6 eV. Las bandas de conducción y valencia para la fase anatasa del TiO_2 son de -0.1 eV y +3.1 eV, respectivamente, siendo la fase anatasa la que muestra una mejor actividad fotocatalítica (Teh & Mohamed, 2011).

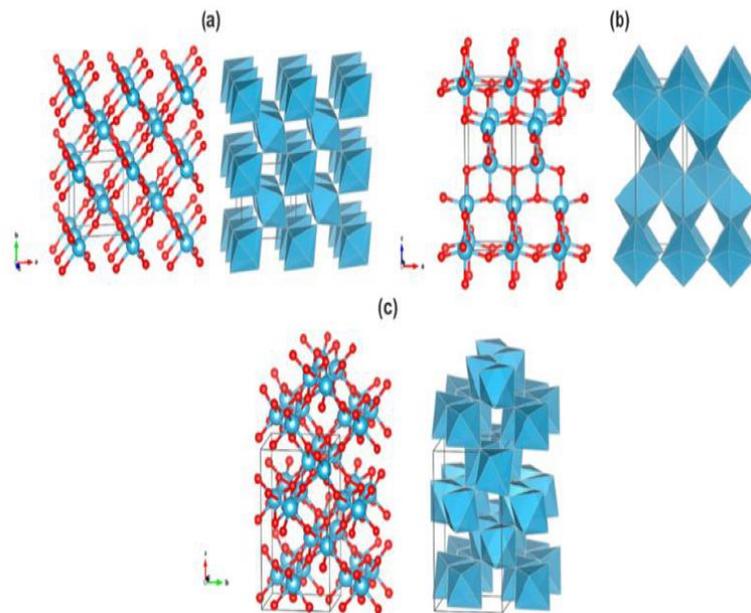


Figura 4. Estructura cristalina de TiO_2 en fase (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda indicando los átomos de oxígeno con color rojo y en azul los de titanio, y modelo de poliedro a la derecha (Zhang & Banfield, 2014).

Además del TiO_2 como el material más comúnmente utilizado como fotocatalizador, se ha mostrado gran interés en el estudio de ZnO , para la degradación y la completa mineralización de contaminantes, debido a que posee 3.35 eV de E_g , similar a la del TiO_2 , con lo que se pudiera esperar una respuesta catalítica comparable a la de este último. A favor del uso de ZnO es ser más barato que el TiO_2 , por lo que lo hace más rentable en cuanto a operaciones a gran escala (Lee et al., 2016).

Gomez-Solís y colaboradores trabajaron con un método de síntesis de ZnO con el que dicho material sintetizado no mostraba fotocorrosión, y se menciona que la región de absorción de luz del ZnO es muy débil en la región del espectro visible, lo que resulta en una baja eficiencia fotocatalítica, gracias a la rápida recombinación de las cargas fotogeneradas (Gomez-Solís et al., 2015).

En el caso de ZnO, podemos encontrar 3 tipos de estructuras cristalinas (Figura 5): sal de roca, blenda (cubica) y wurtzita. La estructura de sal de roca se produce a presiones altas, por lo que es bastante raro encontrar ZnO en este tipo de estructura, al igual que la estructura de blenda, al ser metaestable, siendo posible obtenerla a través del crecimiento sobre otros materiales, mientras que la estructura wurtzita tiene una gran estabilidad termodinámica a presión y temperatura ambiente, siendo la estructura más común de las tres (Dubbaka, 2008).

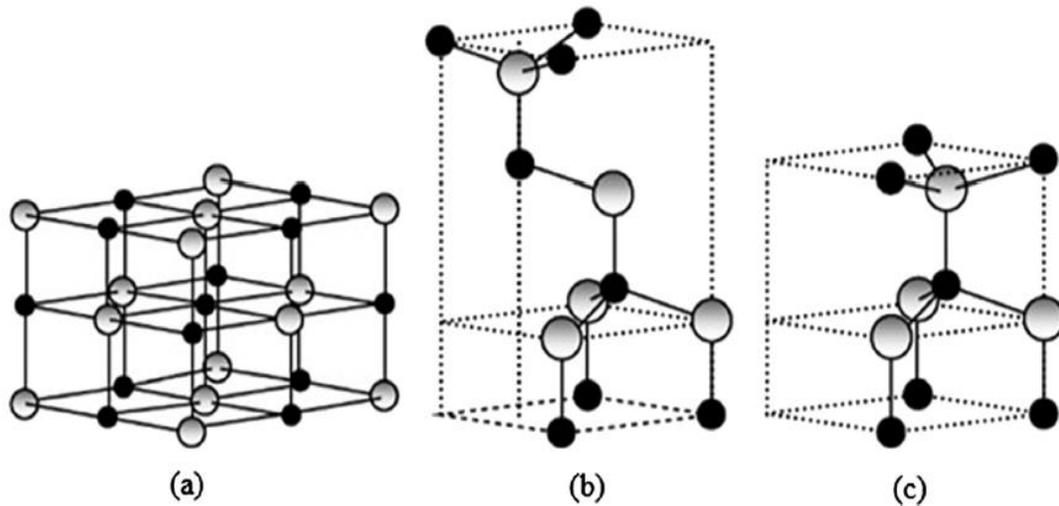


Figura 5. Estructura de ZnO tipo (a) sal de roca, (b) blenda (cubica) y (c) wurtzita (Lee et al., 2016).

Ya que la velocidad de recombinación del par electrón-hueco generado es la mayor desventaja del ZnO, se ha trabajado con la inhibición de este proceso mediante el dopaje de distintas especies de materiales en este semiconductor (Lee et al., 2016).

El semiconductor TiO_2 tiene una gran actividad fotocatalítica, pero una E_g relativamente grande, lo que limita la excitación fotónica en mucho intervalo del espectro solar. Por ello es de gran importancia la construcción de fotocatalizadores basados en semiconductores, como el TiO_2 , pero con ancho de brecha reducido. Como se mencionó anteriormente, se han realizado estudios para disminuir la E_g ya sea

combinándolo con grafeno, dopándolo o decorándolo con distintas nanopartículas metálicas (Lin et al., 2012).

1.2.2 Rol de las nanopartículas de oro en la fotocatalisis.

Ya que el oro (Au) muestra propiedades ópticas muy atractivas cuando se encuentra en forma de nanopartícula, en cuanto a la absorción de luz gracias al efecto de resonancia de plasmón de superficie, este ha sido ampliamente estudiado, obteniendo información del comportamiento que tiene dicho metal al tenerse en diferentes tamaños y morfologías.

El efecto de Resonancia del Plasmón de Superficie Localizado (por sus siglas en inglés, LSPR) que se da en las nanopartículas metálicas al hacer incidir una longitud de onda específica se ejemplifica en la Figura 6 y 7 (Gold Nanoparticle Properties | Cytodiagnosics Inc, sin fecha).

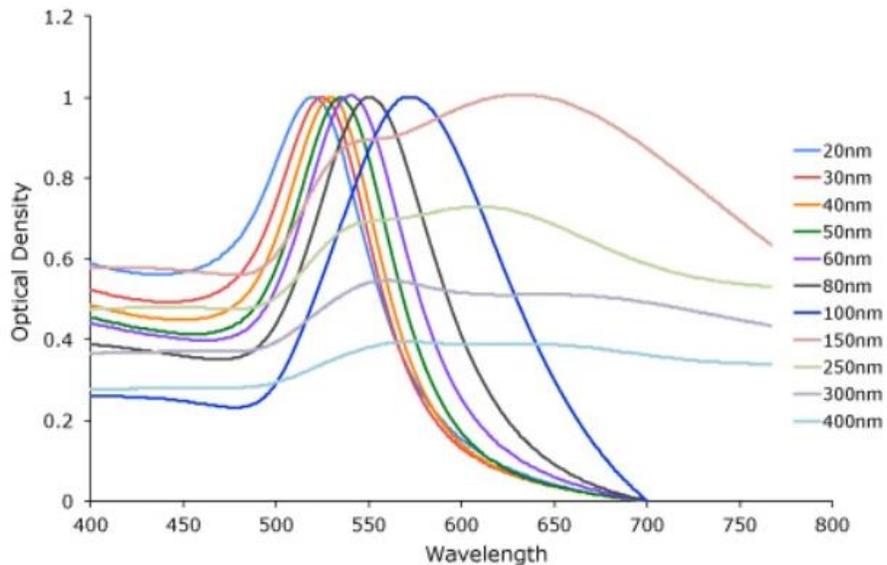


Figura 6. Dependencia de la resonancia de plasmón de superficie localizado de Au según el tamaño para nanopartículas esféricas (Gold Nanoparticle Properties | Cytodiagnosics Inc, sin fecha).

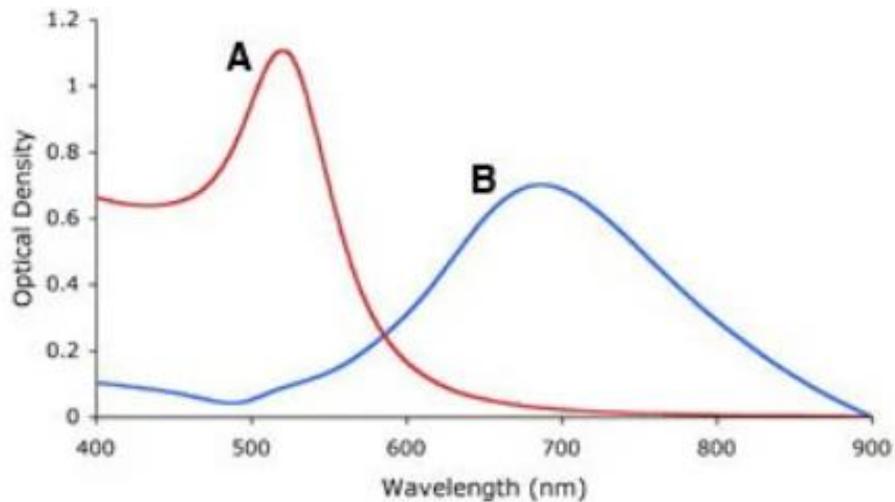


Figura 7. Dependencia de la resonancia de plasmón de superficie localizado de Au según su forma: (A) nanopartículas esféricas y (B) nanoestrellas (Gold Nanoparticle Properties | Cytodiagnosics Inc, sin fecha).

Dentro de los estudios que se han realizado, se ha mostrado que el anclaje de nanopartículas de metales nobles puede llegar a ser de gran ayuda para mejorar las propiedades catalíticas que muestran tanto el TiO_2 como el ZnO (Lee et al., 2016).

Para semiconductores con metales nobles, se logran describir tres tipos de efectos relacionados a la mejora de la actividad fotocatalítica, los cuales son: (Linic et al., 2011)

- Inyección de energía: Esta ocurre cuando la nanopartícula metálica absorbe fotones resonantes y se genera el efecto de LSPR, transfiriendo un electrón energético de la nanopartícula a la superficie del semiconductor (Linic et al, 2011).
- Campo electromagnético cercano: El efecto logra observarse en sistemas en donde no hay una transferencia de carga directa entre los materiales utilizados, es decir, el metal plasmónico y el semiconductor se encuentran separados por una capa delgada no conductora, dejando que el campo electromagnético generado por la SPR del metal transfiera energía en forma de radiación al semiconductor (Linic et al., 2011).
- Dispersión de fotones resonantes: Este efecto ocurre al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones que el campo electromagnético cercano, solo que para partículas con respuesta plasmónica que

tengan un diámetro mayor a 50 nm, en donde la LSPR es acompañada por una dispersión de fotones, aumentando el promedio de fotones que pasan por el sistema, aprovechando mejor la radiación incidente, aumentando el número de pares electrón-hueco generados en el semiconductor (Linic et al., 2011).

1.3 La adsorción para la remoción de colorantes contaminantes del agua.

Otra técnica de gran interés que se ha estudiado desde hace más de 40 años para la remoción de contaminantes en aguas residuales es la adsorción (Thomas et al., 2012), la cual es catalogada como un método físico (Kaykhali et al., 2018), popular por que puede llegar a mostrar una gran eficiencia y por su simplicidad (Zhang et al., 2012).

Para la adsorción de moléculas en interfaces sólido-líquido, se sabe que la reacción es controlada directamente por las propiedades del sólido y el adsorbato en cuestión. Este tipo de procesos es de gran interés, además de la descontaminación de aguas, en procesos tecnológicos y productos como la corrosión, catálisis, tamices moleculares, solo por mencionar algunos (Kasprzyk-Hordern, 2004).

En la literatura, se ha visto que para distintos compuestos orgánicos existen distintos mecanismos de adsorción, gracias a que dichos compuestos difieren tanto en peso molecular como en grupos funcionales. Gracias a que los compuestos orgánicos actúan como aniones o cationes dependiendo del pH en el que se encuentren en solución, según sean de naturaleza ácida, básica o anfóteros, su adsorción se verá afectada por la carga superficial del adsorbato (Kasprzyk-Hordern, 2004).

En la búsqueda de adsorbentes efectivos que cumplan con las altas demandas en cuestiones prácticas, como el tratamiento de aguas para la remoción de colorantes, se han investigado distintos materiales, como metales u óxidos metálicos nanoestructurados (Zhang et al., 2016), carbón activado, óxido de grafeno, nanotubos de carbón, materiales mesoporosos (como alúmina o zeolitas) (Pal et al., 2016), entre otros, y algunas combinaciones con otros materiales, como polímeros o surfactantes.

1.4. Hipótesis y objetivos

1.4.1 Hipótesis.

La impregnación con nanopartículas de oro de los semiconductores ZnO o TiO₂ nanoestructurados puede mejorar la calidad de agua contaminada con colorante Naranja de Metilo.

1.4.2 Objetivo general.

Obtener materiales híbridos a partir de ZnO o TiO₂ nanoestructurado impregnados con nanopartículas de oro con respuesta plasmónica, para lograr una mejora en la remoción o degradación del colorante Naranja de Metilo como contaminante del agua.

1.4.3 Objetivos particulares.

- Síntesis hidrotérmica ZnO nanoestructurado
- Verificar las fases cristalinas por medio de XRD de los óxidos sintetizados
- Determinar las fases cristalinas a través de espectroscopia Raman de los óxidos obtenidos
- Analizar morfología obtenida por medio de SEM
- Caracterizar la actividad fotocatalítica por medio de espectroscopia UV-Vis del ZnO sintetizado
- Caracterizar la actividad fotocatalítica por medio de espectroscopia UV-Vis del TiO₂ (Degussa P25)
- Síntesis de nanopartículas de Au
- Impregnar las partículas de TiO₂ con nanopartículas de Au

- Analizar tamaño y morfología de NPs de Au y material híbrido por medio de TEM
- Caracterizar la actividad fotocatalítica por medio de espectrometría UV-Vis del TiO₂ impregnado con las nanopartículas de Au

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Degradación de colorantes mediante fotocatalisis con TiO₂ y ZnO.

Se han estudiado distintas condiciones para los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) en el tratamiento de aguas residuales con colorantes orgánicos, cambiando las concentraciones del semiconductor y el colorante, además del pH en el medio, siendo el TiO₂ un material ampliamente utilizado (Al-Mamun et al., 2019).

Un ejemplo es el trabajo realizado por Gupta y colaboradores, en donde estudian la degradación del colorante orgánico Amaranto en agua con TiO₂ e irradiación de luz Ultra Violeta (UV) bajo distintas condiciones, en donde observaron que el incremento de pH daba lugar a una disminución a la tasa de decoloración mientras que el incremento de la temperatura favorecía el proceso, siendo la concentración óptima del catalizador de 160 ppm (Gupta et al., 2012).

Tabla 2. Comparación para la degradación fotocatalítica de colorantes en aguas residuales de textiles en presencia de TiO₂ como fotocatalizador. Concentración de colorantes utilizados a 20 ppm (Tomado de Al-Mamun et al., 2019).

Fotocatalizador	Colorante	Fuente de luz utilizada	Tiempo de irradiación (min)	pH	Eficiencia de degradación (%)
Degussa P25 TiO ₂ , 1.6 g/L (Natarajan et al., 2011)	Rodamina B	Luz UV Azul a 390-410 nm	60	3.05	96
Degussa P25 TiO ₂ , 0.5 g/L (C.H. Wu, 2008)	Rojo Reactivo 198	Lámparas de 500 W MP Hg a 254 nm	10	7.0	98
Degussa P25 TiO ₂ , 0.1 g/L (Zhang et al., 2001)	Azul de Metileno	Lámparas de 75 W Hg a 310-400 nm	120	4.0	90
TiO ₂ soportado en zeolitas, 8.0 g/L (Li et al., 2008)	Naranja de Metilo	Lámparas de 250 W HP Hg a 365 nm	140	8.0	96.6

Hu y colaboradores trabajaron con nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa para la degradación fotocatalítica de naranja de metilo, en donde se muestra una respuesta prometedora de dicho semiconductor para su seguimiento en el estudio de este tipo de catálisis (Hu et al., 2010).

También, Kumar y colaboradores, han empleado el uso de ZnO en forma de nanohongos para la degradación fotocatalítica de Naranja de Metilo (NM), en donde mencionan que, para una solución con una concentración de 10 ppm de NM y bajo la irradiación de luz UV, la eficiencia de la fotodegradación aumenta con el aumento de la cantidad del material fotocatalítico, hasta llegar a una concentración óptima crítica (2000 ppm), después de esta concentración, la eficiencia disminuye. Bajo dichas condiciones, el 92% de la fotodegradación de NM es alcanzada a los 210 minutos (Kumar et al., 2013).

2.2 Fotocatálisis mejorada con nanopartículas plasmónicas.

Estudios han demostrado que la actividad fotocatalítica con Au soportado sobre TiO_2 u ZnO , ha tenido una respuesta favorable en la degradación eficiente de distintos colorantes orgánicos. Para TiO_2 , esto puede verse en la siguiente tabla (Tabla 3), en donde se hace la comparación de este semiconductor dopado con distintos metales nobles para la fotodegradación de NM.

Tabla 3. Comparación de la respuesta fotocatalítica de TiO_2 dopado con distintos metales para la degradación de NM (Tomado de Al-Mamun et al., 2019).

Catalizador	Concentración de Colorante (ppm)	Fuente de luz utilizada	Tiempo de irradiación (min)	pH	Eficiencia de degradación (%)
Au-TiO_2, 0.15 g/L (Padikkaparambil et al., 2013)	10	Lámparas UV de 8W	60	8.0	98
Pt-TiO_2, 1 g/L (Gnanaprakasam et al, 2015)	25	Lámparas de 500 W HP Hg a 365 nm	90	4.0	98
Ag^+-TiO_2, 0.1 g/L (Liu et al., 2018)	20	Lámparas de arco de Xe de 300W	260		100

Para ZnO, se han llevado a cabo trabajos como el de Udawatte y colaboradores (figura 8), en el que se muestra la respuesta fotocatalítica de Au sobre este semiconductor en la degradación del colorante Rodamina 6G en medio acuoso, mostrando una mejor respuesta en un tiempo más corto, teniendo una descomposición más rápida con el compuesto que contiene el 2% en peso del metal respecto al semiconductor, en comparación con el semiconductor solo (Udawatte et al., 2011).

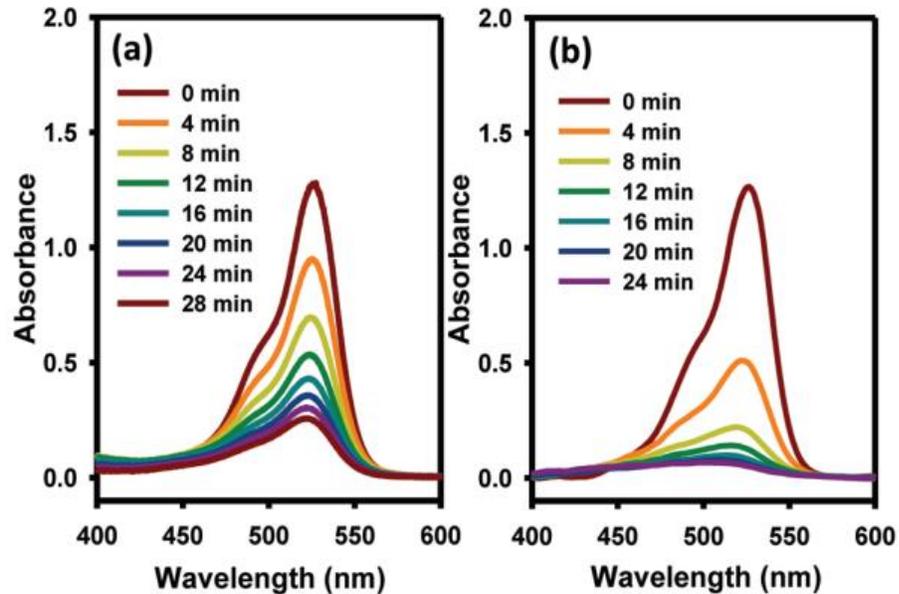


Figura 8. Evolución temporal del espectro de absorción obtenido durante la fotocatalisis de Rodamina 6G con (a) ZnO y (b) compuesto de ZnO con Au (2% en peso) (Tomado de Udawatte et al., 2011).

2.3 Remoción de colorantes en agua mediante adsorción.

La adsorción de colorantes ha sido estudiada en una diversa cantidad de materiales, diferentes tanto en composición como en disposición del adsorbato, así como distintos pH en el medio y colorantes con una composición diferente.

Kordouli y colaboradores experimentaron con Degussa P25 (TiO_2) para la adsorción superficial de dos colorantes distintos, uno ácido (Naranja G) y uno básico (Amarillo 28), variando el pH de la solución de 2.5 hasta 9, mostrando que el aumento de Naranja G (NG) adsorbido es más notorio debajo de un pH de 5.43. Lo cual se puede explicar tomando en cuenta que las especies aniónicas del colorante NG se encuentran

en la solución y considerando la carga superficial positiva del TiO_2 P25 a valores de pH menores a 5.43, lo que nos indicaría interacciones electrostáticas. Para valores de pH mayores, en donde la carga superficial del TiO_2 P25 es negativa, la adsorción podría corresponder a enlaces químicos o interacciones del colorante con los hidroxilos superficiales del TiO_2 . En cambio, para el Amarillo 28 (A28), el incremento de adsorción sobre la superficie se da para valores de pH mayores a 5.43, lo cual va de acuerdo con la presencia de las especies catiónicas en la solución y la superficie negativa del TiO_2 P25. En este último caso, para valores de pH menores al mencionado, la adsorción también podría deberse a enlaces químicos superficiales (Kordouli et al., 2014).

Yao y colaboradores estudiaron la adsorción de NM en nanotubos de carbón de paredes múltiples (por sus siglas en inglés MWCNTs) en solución acuosa (figura 9), en donde se observó que la máxima adsorción del NM fue a un valor de pH de 2.3. Al aumentar el pH de 4 a 10, la adsorción del NM disminuyó de 30.4 mg por gramo de adsorbato (mg/g), a 24.8 mg/g, la cual atribuyen a las interacciones electrostáticas y la competencia con el exceso de iones hidroxilo (OH^-) en la solución. También mostraron que la tasa de adsorción es más rápida en el tiempo inicial (45 minutos aproximadamente), y disminuye después de dicho tiempo, haciéndose más notoria con una concentración inicial de NM más alta, como se puede observar en la figura 9 (Yao et al., 2011).

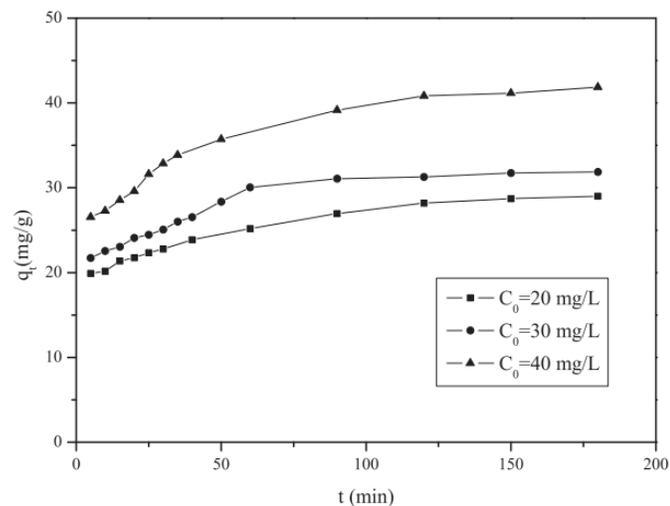


Figura 9. Efecto de tiempo de contacto para la adsorción de NM en MWCNTs para distintas concentraciones iniciales de colorante (15 mg de adsorbente en 50 mL, temperatura de 298 K, q_t =capacidad de adsorción) (Yao et al., 2011).

Pham y colaboradores trabajaron en la adsorción de la molécula orgánica oxitetraciclina (OTC) en una superficie modificada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio (por sus siglas en inglés, SDS), material al que llamaron SMA, realizando las mediciones de concentraciones en el medio con

un espectroscopio UV-Vis en una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico, después de centrifugar las muestras a 6000 rpm en tubos Falcon de 15 mL. Las pruebas de adsorción de OTC (10^{-4} M) sobre SMA (25 mg/mL) se llevaron a cabo a pH 4 y 1 mM de NaCl, en tiempos desde 5 hasta 240 minutos, en donde observaron que a los 10 minutos de contacto la eficiencia de remoción fue de aproximadamente de 80% (Pham et al., 2019).

Capítulo 3. Metodología

3.1 Síntesis del ZnO.

Para la síntesis de ZnO nanoestructurado se utilizaron el método reportado por H. Kim y colaboradores (2018) con ligeros cambios en el procedimiento. Se disolvieron 2.974 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) en 10 ml de agua desionizada y 8 g de NaOH (97%) en 10 ml de agua desionizada, y se agitaron por separado en vasos de precipitado con agitadores magnéticos durante 10 minutos a 600 rpm. Posteriormente se vertió la solución de NaOH a la solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se mezclan de igual forma durante 10 minutos a 600 rpm. Se tomaron 15.4 ml de la solución obtenida anteriormente en un recipiente de teflón cilíndrico (capacidad de 250 ml) y se mezclaron con 15.4 ml agua desionizada en agitación constante a 600 rpm. Enseguida se añaden 15.4 ml de etilendiamina (99%) por goteo a velocidad media con agitación constante. Una vez agregada la etilendiamina, se añadieron 154 ml de etanol (99%) de forma abrupta y se deja bajo agitación durante 10 minutos. El recipiente con la mezcla se colocó dentro de un autoclave de acero inoxidable y se calentó en un horno a 150°C durante 20 horas. Al finalizar, el producto obtenido se filtra utilizando etanol y agua desionizada, y el material resultante se dejó secar a 80°C.

Se realizaron tratamientos térmicos de las muestras obtenidas después del secado a 80°C, con temperaturas de 300°C, 400°C, 500°C y 600°C, en un horno de libro con el sistema abierto.

3.2 Síntesis de nanopartículas de oro.

El método utilizado para la síntesis de Nanopartículas Esféricas de Oro (AuNEs) es el descrito por Hanske y colaboradores (2017) con algunas modificaciones. El método consiste en 4 pasos que se llevan a cabo en secuencia: la preparación de semillas, primer crecimiento a 10 nm, segundo crecimiento (obtención del tamaño deseado) y el proceso de suavizado de partículas.

Preparación de semillas. Se agregan 40 μl NaBH_4 (20 mM) recién preparados a punto de congelación por cada 1 ml de CTAC (100 mM) y 50 μl de HAuCl_4 (10 mM) en agitación constante. Después de 1 minuto de agitación y 2 minutos de reposo, se diluye la solución obtenida al 10% (v/v) con CTAC (100 mM) en agitación media por 3 minutos.

Crecimiento a AuNEs de 10 nm. Para 5 ml de una solución de CTAC (25 mM) se añadieron 450 μl de las semillas recién diluidas. Posteriormente, se agregaron en orden: 20 μl de ácido ascórbico (100 mM) y 125 μl de HAuCl_4 (10 mM). La muestra se dejó 15 minutos en agitación media. La solución obtenida fue diluida al 50% con CTAC (25 mM).

Crecimiento de AuNEs. Se agregan 15.5 μl de AuNEs de 10 nm diluidas y 40 μl de ácido ascórbico (100 mM) a 10 ml de CTAC (25 mM). Posteriormente, se agregan 250 μl de HAuCl_4 (10 mM), y se deja bajo agitación vigorosa por 3 minutos. La mezcla se deja en reposo total durante 1 hora.

Proceso de suavizado. Bajo agitación media, se agregan 10 μl de NaClO al 1-1.5% (v/v) por cada 10 ml de AuNEs y se deja reaccionar por 5 minutos en agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente, se añaden 16.8 μl de HAuCl_4 (10 mM) y se deja reaccionar la mezcla en reposo durante 18 horas.

3.3 Características de los materiales obtenidos.

3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

El equipo utilizado para la obtención de micrografías del ZnO sintetizado por método hidrotermal, con tratamientos térmicos a distintas temperaturas, fue el JEOL JIB-4500 de la Unidad de Nanocaracterización (UNaC) en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Las muestras de los polvos obtenidos se colocaron sobre el portaobjetos con cinta de carbón con adhesivo en ambas caras para la toma de imágenes, utilizando un voltaje de 15 kV.

- Catodoluminiscencia.

Para la toma del espectro de catodoluminiscencia (CL) de la muestra en polvo del ZnO sintetizado por método hidrotermal, con un tratamiento térmico a 300°C, se utilizó el sistema fotomultiplicador Gatan mono-CL4 a una temperatura de 300K, sensible a un rango de 200 a 900 nm, montado en el equipo JOEL JIB-4500. Las muestras fueron colocadas de la misma forma que para la toma de imágenes por medio de SEM.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).

La toma de micrografías por medio de TEM para las AuNEs (con y sin recubrimiento) y el material composito se llevó a cabo con el equipo JEOL JEM-2010 de la UNaC en el CNyN de la UNAM. Las muestras de AuNEs fueron colocadas en rejillas *Pure Carbon*, y el material composito en rejillas *Lacey Carbon*, con un tamaño de 300 mesh para ambos casos, dejando secar una gota de cada material en cada rejilla utilizada. Se tomaron imágenes a distintas ampliaciones para determinar tamaños de AuNEs y distancia interplanar del Degussa P25, así como la presencia del recubrimiento realizado y el TiO₂ con AuNEs.

3.3.3 Espectroscopia Raman.

Esta técnica proporciona información estructural de una muestra, ya que se puede obtener información de los estados vibracionales característicos de la estructura cristalina del material analizado, en sus respectivos números de onda, pertenecientes a distintas transiciones energéticas: dispersión Raman Stokes, en donde el fotón incidente pierde energía, y la dispersión Raman anti-Stokes, en la cual el fotón gana energía, pero la probabilidad de que ocurra es mucho menor (Ferraro et al., 1994).

Para la toma de espectros Raman se utilizó un equipo AvaRaman con un láser monocromática de 532 nm, con las muestras de ZnO en polvo sintetizados por método hidrotermal, con tratamientos térmicos a distintas temperaturas, colocadas sobre un porta objetos, medidas en un rango de 100 a 1500 cm⁻¹, optimizando el tiempo de integración para las muestras.

3.3.4 Espectroscopia UV-Visible.

Gracias a las interacciones que ocurren entre el espectro de radiación electromagnética y la materia, es posible estudiar propiedades ópticas como la absorción de luz, su transmitancia y su reflectancia. En la espectroscopia UV-Visible es posible obtener dicha información cuando el rango del espectro con el que se trabaja es el adecuado energéticamente para que la materia pueda presentar cambios a niveles energéticos permitidos.

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro modelo Cary 60 UV-Vis, trabajando en rangos desde los 200 a los 800 nm, y utilizando dos tamaños de celdas de cuarzo distintas, de 1 cm de paso óptico y de 1 mm de paso óptico.

La celda de cuarzo de 1 mm de paso óptico se utilizó para determinar el LSPR de las AuNEs cada vez que se llevaba a cabo una síntesis, y para la toma de espectros para los datos que se utilizarían en la curva de calibración del colorante NM.

La celda de cuarzo de 10 mm se utilizó para la toma de espectros durante las pruebas de degradación del colorante NM y para el espectro del Degussa P25.

- Reflectancia difusa

Para la toma de espectros de reflectancia difusa del ZnO sintetizado por método hidrotermal se utilizó un equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR, en un rango de 200 a 800 nm, con esfera de integración. El material en polvo se colocó dentro de un porta muestras circular con ventana de vidrio traslúcido. Con los espectros de reflectancia difusa obtenidos se calcularon las energías de banda prohibida del ZnO sintetizado y tratados a distintas temperaturas, utilizando el método de Kubelka-Munk para el tratamiento de datos.

3.3.5 Espectroscopia de Difracción de Rayos X (DRX).

Para la toma de espectros por DRX de las muestras de ZnO sintetizado y tratadas a distintas temperaturas, se utilizó un equipo Panalytical Aeris, con una fuente de emisión de Cu k- α , en un rango de 20° a 80° en 2 θ . Los picos obtenidos en los difractogramas fueron comparados con la carta cristalográfica con código de referencia 00-036-1451.

3.4 Curva de calibración del colorante

El método para la generación de una regla que permita la obtención de la concentración del colorante en solución se basa en la medición del espectro UV-Vis de soluciones del colorante a utilizar, NM para este

caso, a distintas concentraciones conocidas de forma que se pueda generar una recta (regresión lineal) con la absorbancia obtenida para el pico principal del colorante en cuestión en cada concentración analizada.

El principio en el que se basa esta técnica es la Ley de Beer-Lambert:

$$A = c \cdot l \cdot \epsilon \quad (1)$$

En donde **A** se refiere a la absorbancia, la cual es adimensional, **c** a la concentración conocida de la sustancia analizada, **l** la longitud de paso óptico del haz a través de la muestra, y **ε** el coeficiente de extinción cuyas dimensiones dependerán de las que se manejen para **c** y **l**, siendo específico para cada sustancia.

3.5 Impregnación de nanopartículas de Au en TiO₂.

- Recubrimiento bicapa de nanopartículas de oro

El recubrimiento con los polielectrolitos poli(4-estirensulfonato de sodio) (PSS) y poli(clorhidrato de polialilamina) (PAH) a las AuNEs obtenidas a través del procedimiento mencionado anteriormente consta de 3 pasos generales: lavado de nanopartículas de Au, recubrimiento con PSS y recubrimiento con PAH.

En el lavado de las AuNEs se disminuye la concentración de CTAC en solución con una concentración inicial de 25mM a 2mM y la concentración de Au se aumenta de 0.26mM a 0.9mM, con ayuda de un equipo de centrifugado, a 6000 revoluciones por minuto (rpm) durante 15 minutos.

Para el primer recubrimiento de las AuNEs con polielectrolito, se utilizó una solución con una concentración de PSS a 2g/L y NaCl a 6mM, a la cual se añadió por goteo la solución lavada de AuNEs en una relación 1:1 en volumen, bajo agitación media constante durante 12 horas. Después se realiza un doble lavado con ayuda de una centrífuga, a 6000 rpm durante 15 minutos en ambas ocasiones, cambiando una primera vez el 93.33% el sobrenadante por agua desionizada y redispersando el material, y una segunda vez quitando el 93.33% del sobrenadante y dejando una concentración de Au⁰ a 0.9 mM añadiendo agua desionizada.

Para el segundo recubrimiento de las AuNEs+PSS con PAH, se utilizó una solución con una concentración de PAH a 2g/L y NaCl a 6mM, a la cual se añadió por goteo la solución obtenida de AuNEs+PSS en una relación 1:1 en volumen, bajo agitación media constante durante 12 horas. Después se realiza un doble lavado con ayuda de una centrífuga, a 5500 rpm durante 15 minutos en ambas ocasiones, cambiando una primera vez el 93.33% el sobrenadante por agua desionizada y redispersando el material, y una segunda vez quitando el 93.33% del sobrenadante y dejando una concentración de Au⁰ a 1 mM añadiendo agua desionizada.

- Composito de TiO₂ con AuNEs recubiertas.

En esta etapa se utilizó una solución de TiO₂ a 25.04 mM y Citrato de Sodio (CS) a 2.64mM, a la cual se le añadió por goteo la cantidad suficiente de la solución de AuNEs recubiertas finales obtenidas, en los pasos anteriormente descritos, para que la concentración de Au⁰ representara el 2% en peso del TiO₂ utilizado. Esto bajo agitación magnética media constante, y dejando la solución obtenida 12 horas bajo la misma agitación.

- Composito de TiO₂ con AuNEs

Para este material composito, se agrega la solución de AuNEs (con las concentraciones necesarias de Au⁰ para que represente el 2% en peso del TiO₂ utilizado) con CTAC a 6 mM, a una solución de 25.04 mM de TiO₂ y 2.64 de CS, en una relación de volumen 1:6 respectivamente. La mezcla se hace bajo agitación magnética media constante y se deja bajo la misma agitación durante 12 horas.

3.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica.

En este punto, se prepararon soluciones analito, las cuales constaban de la mezcla de NM a una concentración de 10 ppm, material semiconductor (TiO₂ o ZnO) a 200 ppm o material composito (TiO₂/Au) a 200 ppm de TiO₂, en un volumen total de 250 ml, aforado con agua desionizada y puesto en un baño ultrasónico durante 5 minutos.

Se utilizó un Fotorreactor cilíndrico con dos tipos de lámparas, un conjunto de ocho cilindros con emisión de 352 nm de longitud de onda y ocho con emisión en el espectro visible con filtros a 540 nm. Dentro del

equipo se colocó un vaso de cuarzo de medio litro, con 250 ml de la solución analito, y debajo una placa de aluminio con control de temperatura electrónico. Se colocó un termopar dentro de un capilar en contacto con la solución dentro del vaso de cuarzo para el control de la temperatura. Se utilizó una propela de ácido poliláctico (por sus siglas en inglés, PLA) con 4 aspas para la agitación, a 250 rpm. También se colocó un capilar para el burbujeo de aire seco (20 mL/min) dentro de la solución.

Las muestras para evaluar la adsorción del colorante NM sobre el material durante las pruebas de degradación se obtuvieron extrayendo 3.5 mL de la solución dentro del fotorreactor cada 30 minutos (-60, -30 y 0 min), solo bajo agitación constante, con el control de temperatura activo (lámparas apagadas). Una vez obtenidas estas muestras, las lámparas se encendían y el burbujeo se accionaba, y se extraían 3 ml de la solución dentro del fotorreactor cada 10 minutos (de 10 a 90 min). Todas las muestras eran centrifugadas a 12000 rpm durante 20 minutos, y posteriormente se obtenían los espectros UV-Vis en un rango de 200 a 800 nm en una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico.

El pH de la solución estudiada para las pruebas de degradación fue cambiado a través de la adición por goteo de ácido clorhídrico (HCl), a una concentración de 1M.

3.7 Evaluación de la adsorción del colorante Naranja de Metilo.

La evaluación de la adsorción del colorante NM se llevó a cabo añadiendo las concentraciones de los reactivos y de colorante que son mencionados más adelante en los resultados, mezclados durante 5 minutos en un baño ultrasónico y bajo agitación constante durante la toma de una única muestra de 3.5 mL por solución hecha. Dicha muestra era centrifugada a 12000 rpm, y posteriormente se obtenían los espectros UV-Vis en un rango de 200 a 800 nm en una celda de cuarzo de 10 mm de paso óptico.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Propiedades físico-químicas del ZnO sintetizado.

En la figura 10 se muestran los difractogramas obtenidos para las muestras de ZnO sintetizado por medio de método hidrotermal y tratados térmicamente a distintas temperaturas, señaladas dentro de la misma.

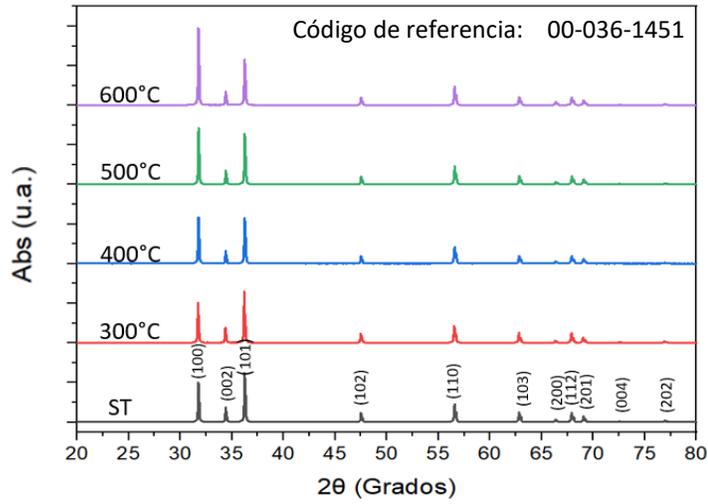


Figura 10. Difractogramas de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

Los datos obtenidos fueron indexados con la carta cristalográfica de referencia indicada dentro del difractograma, con lo cual se pudo determinar la presencia de ZnO en las muestras sintetizadas en laboratorio por medio del método hidrotermal, mostrando solo un cambio aparente en la relación de intensidades en los planos (100) y (101) conforme al cambio de la temperatura en los distintos tratamientos térmicos.

Los espectros Raman obtenidos (figura 11) para las muestras de ZnO tratadas a distintas temperaturas muestran picos en números de onda relacionados con los modos vibracionales de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita (Song et al, 2019) en cada una de ellas. En los espectros se observan incrementos en las intensidades, especialmente en el pico localizado en 425 cm^{-1} , asociado al modo vibracional E_2 (high). El incremento en estos picos está asociado a un incremento en la cristalinidad de las muestras de ZnO.

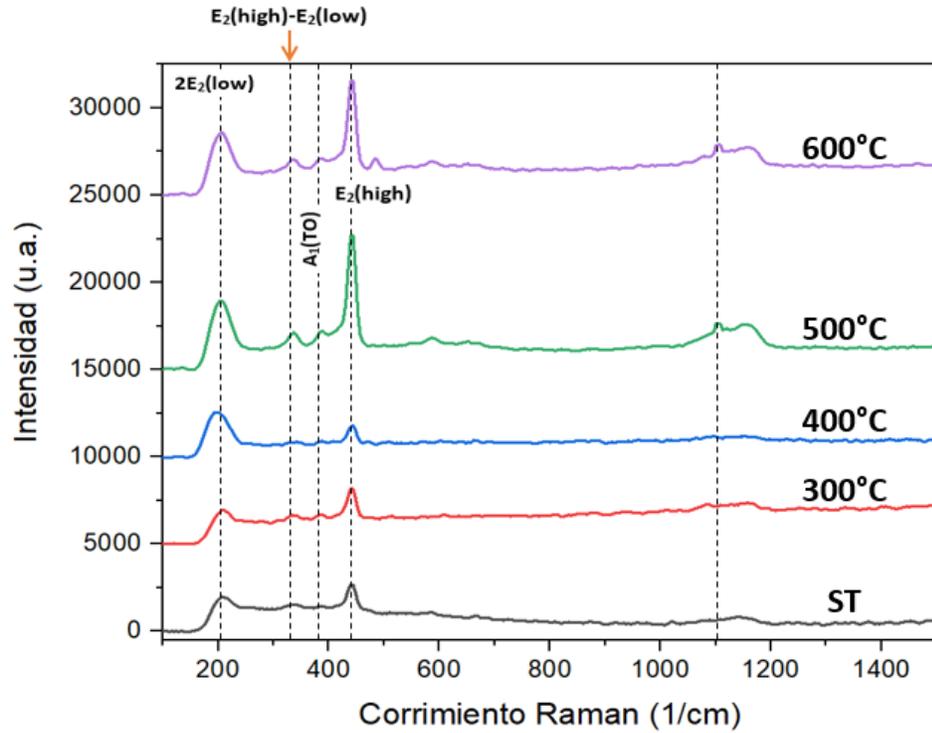


Figura 11. Corrimiento Raman de las muestras sintetizadas por método hidrotérmico de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

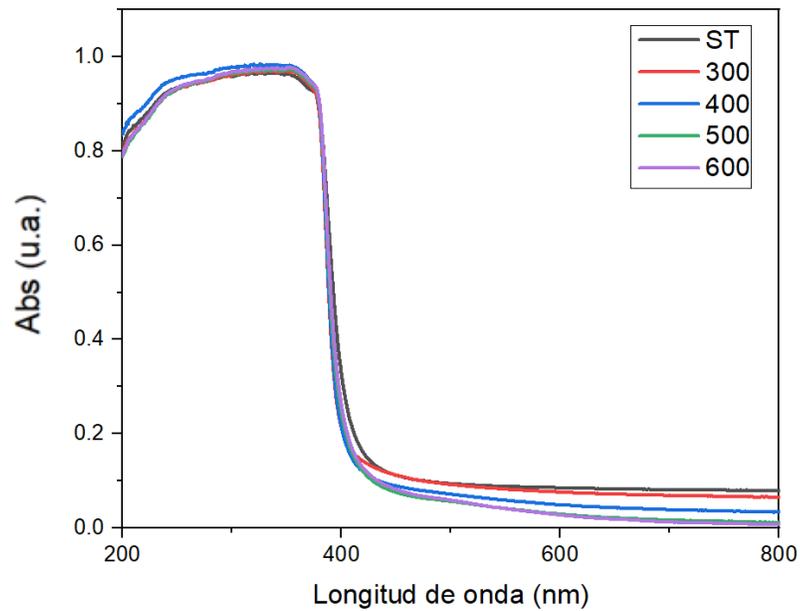


Figura 12. Espectro UV-Vis de Reflectancia difusa de las muestras sintetizadas por método hidrotérmico de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

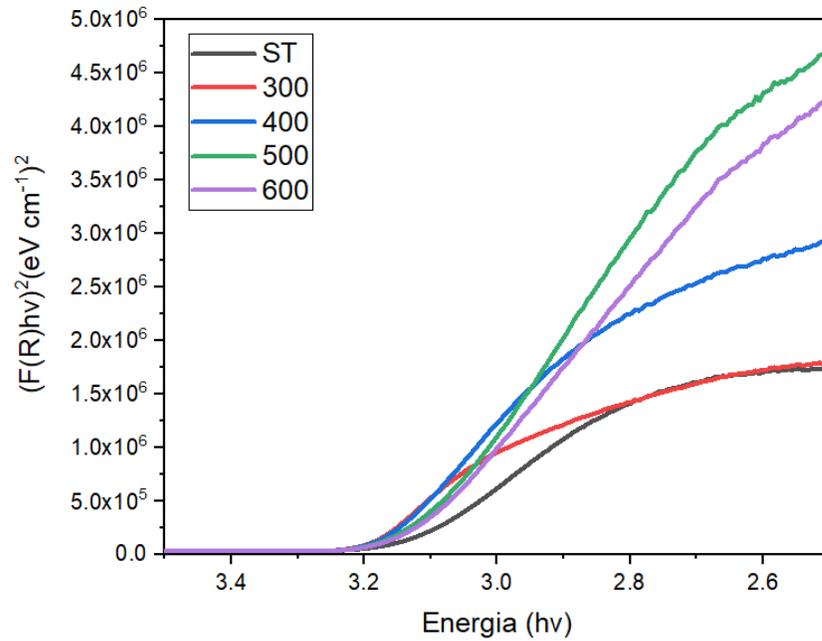


Figura 13. Método de Kubelka-Munk para las muestras sintetizadas por método hidrotérmico de ZnO con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

Para la generación de la gráfica en la figura 13, se utilizaron los datos obtenidos para el espectro de UV-Vis de Reflectancia Difusa (figura 12), los cuales muestran el rango del espectro en el que absorben las nanovarillas sintetizadas por el método hidrotérmico, con su posterior tratamiento térmico a distintas temperaturas, tratando dichos datos por el método de Kubelka-Munk, con la cual se obtuvieron las energías de banda prohibida de los ZnO sintetizados con sus respectivas longitudes de onda asociadas, las cuales se encuentran señaladas en la tabla 4.

Tabla 4. Bandas prohibidas analizadas con UV-Vis de Reflectancia Difusa, determinadas por el método de Kubelka-Munk.

ZnO Sintetizado	Energía de Band Gap (eV)	Longitud de onda (nm)
ST	3.135	395
300°C	3.2	387
400°C	3.177	390
500°C	3.118	397
600°C	3.134	395

La figura 14 muestra una imagen representativa tomada por medio de SEM del ZnO tratado a 300°C después de sintetizado y filtrado. Como se puede observar en la figura, el ZnO sintetizado corresponde a nanovarillas hexagonales, con un diámetro promedio de 1 micra, por una longitud mayor a las 5 micras.

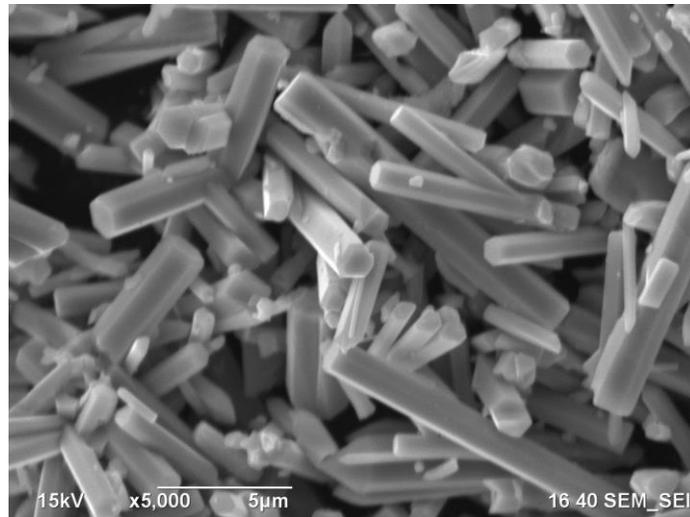


Figura 14. Imagen tomada con Microscopio Electrónica de Barrido de ZnO preparado por método hidrotermal después de tratamiento térmico a 300°C.

Un análisis por el método de catodoluminiscencia (figura 15) muestra que el ZnO sintetizado y tratado a 300°C en atmosfera de aire, mostro la presencia de una banda de emisión centrada a 546 nm, la cual se puede atribuir a la presencia de oxígeno intersticial en la red cristalina del ZnO (Han et al., 2014). Se ha reportado que la presencia de este tipo de defectos en la red de ZnO pueden afectar el proceso de oxidación avanzada (Zheng et al., 2007).

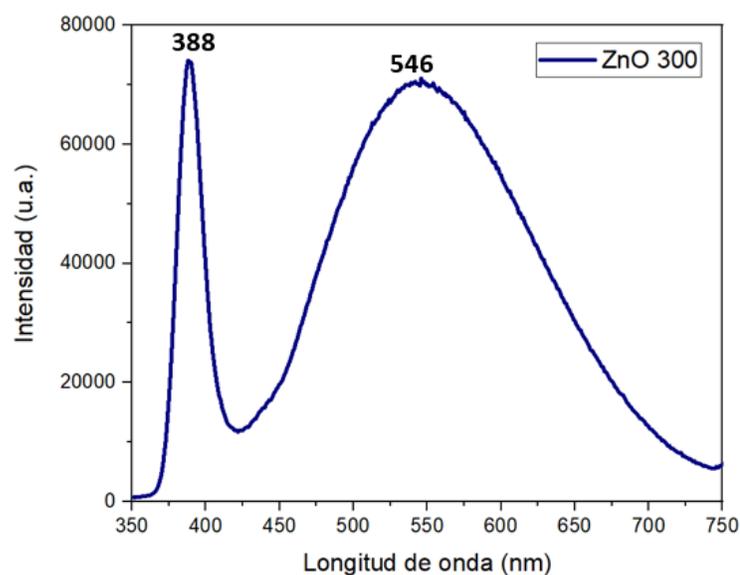


Figura 15. Espectro de Catodoluminiscencia de ZnO sintetizado en laboratorio con tratamiento térmico a 300°C.

4.2 Respuesta óptica y actividad de degradación del ZnO y TiO₂.

En la figura 16 podemos observar los espectros obtenidos con una celda de 1 mm de paso óptico para el análisis comparativo de concentración del colorante Naranja de Metilo (NM) en las pruebas de degradación que se llevaron a cabo posteriormente. Con estos datos se realizó la curva de calibración del colorante, de la cual se obtuvo la siguiente ecuación:

$$C=(Abs-0.0004)/0.00736 \quad (2)$$

en donde C es la concentración medida por el espectro obtenido, y Abs es la absorbancia obtenida a una longitud de onda de 463 nm, en cuyo valor se encuentra el pico principal del colorante NM utilizado para las pruebas de degradación, en una solución de agua desionizada. La ecuación (II) fue determinada para una celda de 1 mm de paso óptico, cuyos valores son escalables para una celda de 10 mm de paso óptico, ajustando los valores de absorbancias obtenidas con un factor de 10.

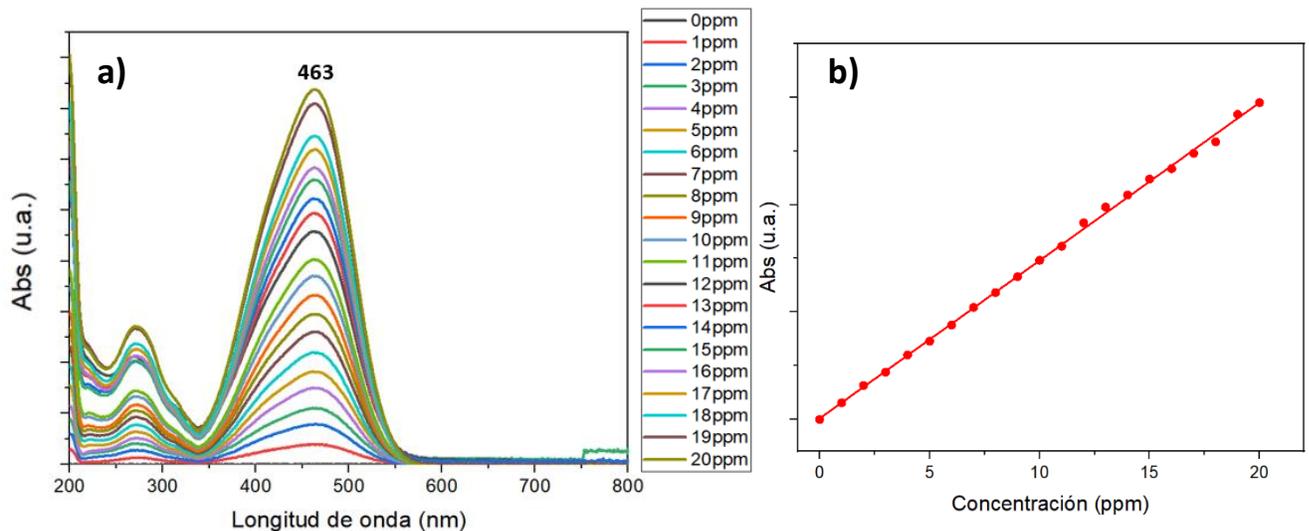


Figura 16. a) Espectro UV-Vis para calibración de disminución de concentración de Naranja de Metilo, medido en una celda de 1 mm de paso óptico y b) regresión lineal obtenida para las absorbancias a 463 nm a distintas concentraciones.

En los espectros UV-Vis obtenidos de la fotólisis de NM podemos comprobar que el colorante muestra una gran resistencia a la descomposición por irradiación de luz UV y Visible (Cortazar et al., 2014), siendo una diferencia prácticamente nula la que se logra observar en la figura 17.

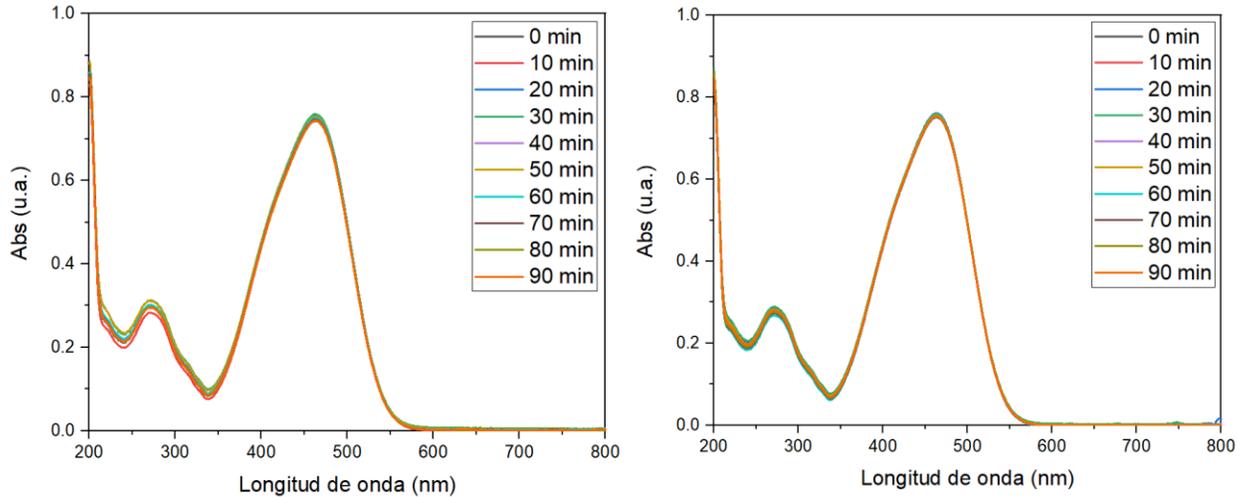


Figura 17. Fotólisis de Naranja de Metilo a 10 ppm bajo irradiación de 8 lámparas de a) 352 nm y b) 540 nm.

Las pruebas de fotodegradación llevadas a cabo con ZnO sintetizado a una concentración de 200 ppm, con una concentración inicial de 10 ppm de NM, bajo irradiación de 8 lámparas de luz ultravioleta a 352 nm (ejemplo figura 18), mostraron que la eficiencia para la degradación de dicho colorante era demasiado baja como para asegurar que un proceso de fotodegradación estaba ocurriendo con la cantidad de tiempo transcurrido. Esto puede deberse a que, como se muestra en la figura 14, el tamaño de las varillas de ZnO no es nanométrico, así como a la presencia de oxígeno intersticial en la muestra (figura 15).

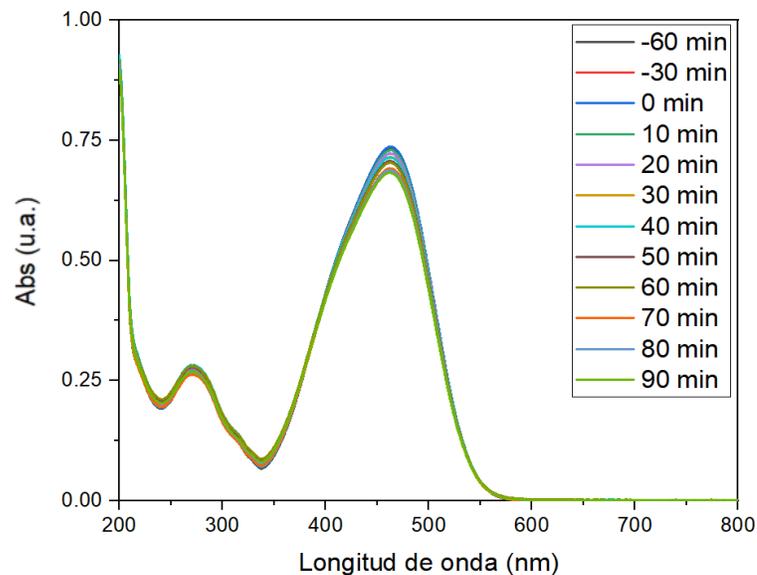


Figura 18. Espectro de fotorreacción llevada a cabo con ZnO preparado por método hidrotérmico a 200 ppm y 8 lámparas de irradiación a 352 nm, para Naranja de Metilo a 10 ppm.

En la figura 19 se logra observar un espectro de absorción UV-Vis para el TiO_2 mostrándose una considerable absorción en la región el UV debido a la excitación de electrones sobre la banda prohibida del material semiconductor, en este caso Degussa P25 utilizado.

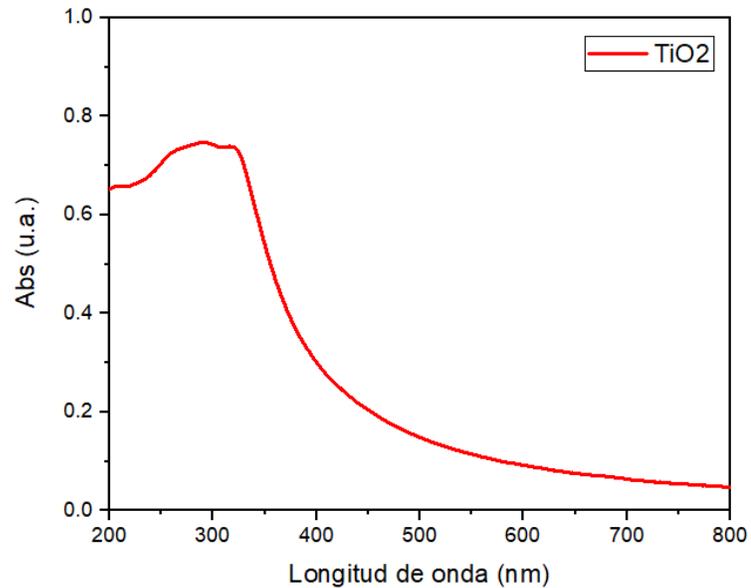


Figura 19. Espectro UV-Vis para TiO_2 a 20 ppm en agua desionizada.

En la figura 20, se puede apreciar la diferencia en la fotodegradación de NM a una concentración inicial de 10 ppm, con Degussa P25 a una concentración de 200 ppm, bajo irradiación de distintas combinaciones de lámparas. Siendo la fotodegradación llevada a cabo con 8 lámparas de 352 nm de longitud de onda (figura 20-a) la que muestra una mayor eficiencia, llegando a una absorbancia muy cercana a 0 después de 1 hora y media (0 a 90 minutos mostrados en las gráficas) bajo irradiación de luz. Seguida de la fotodegradación en la que se utiliza la combinación de 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm (figura 20-b), teniendo una ligera menor eficiencia en el mismo tiempo transcurrido, lo que se puede deber a que, gracias a la mayor cantidad de lámparas, el vaso de cuarzo que se utiliza para las pruebas se calentó un poco más, haciendo que el TiO_2 comience a adherirse a la pared, disminuyendo un poco la superficie de contacto entre el semiconductor y el NM. Por último, se tiene la prueba llevada a cabo con 8 lámparas de 540 nm (figura 20-c), en la cual no hay una degradación aparente, esto debido a que la fuente de luz utilizada en este caso no es lo suficientemente energética para excitar el material semiconductor y llevar a cabo la fotodegradación.

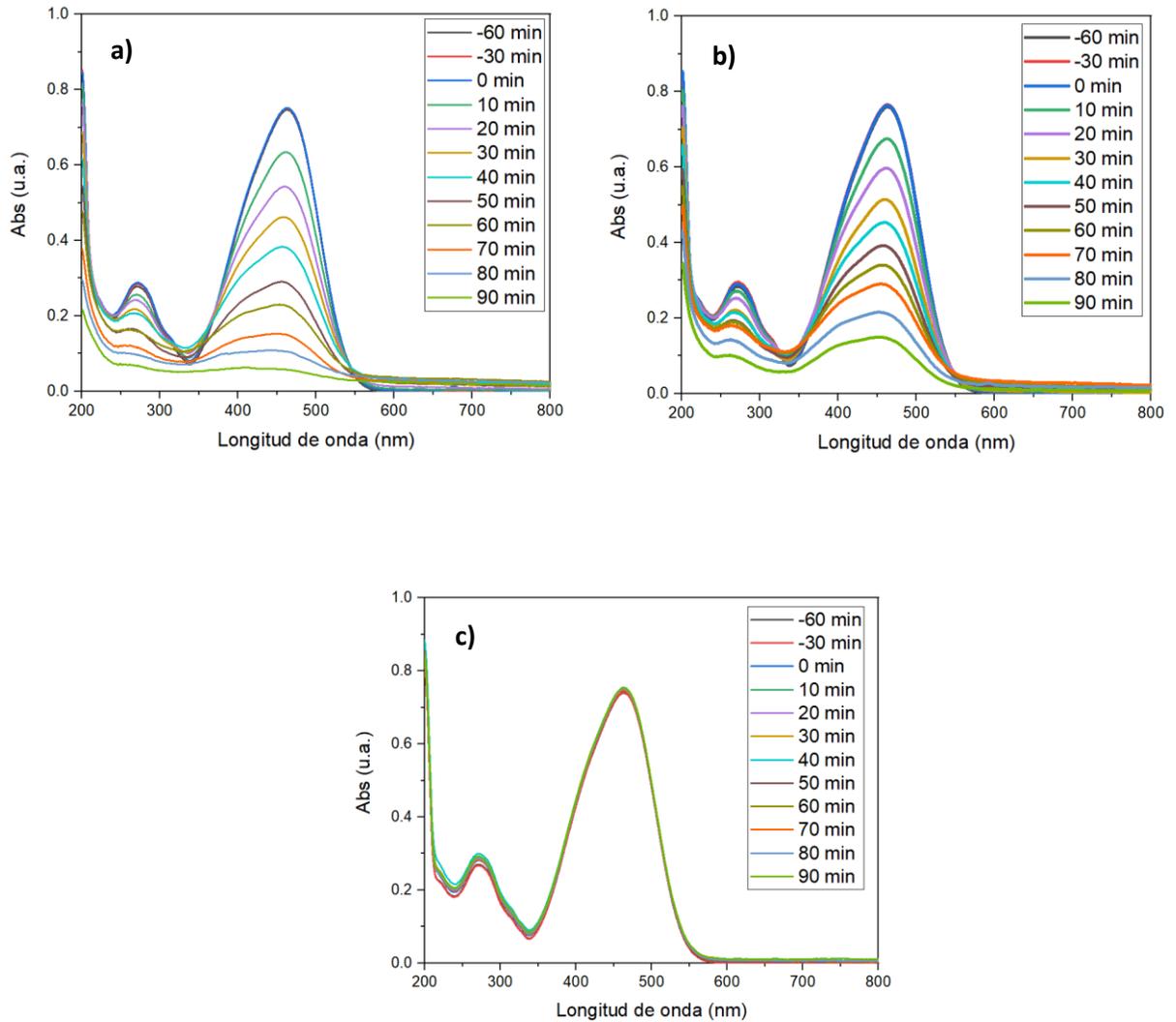


Figura 20. Espectros de fotorreacción para Naranja de Metilo 10 ppm con TiO_2 a 200 ppm llevada a cabo con a) 8 lámparas de 352 nm, b) combinación de 8 lámparas de 352 nm y 8 de 540 nm, y c) 8 lámparas de 540 nm.

Basados en la comparación de la fotodegradación lograda por ZnO sintetizado (figura 18) y la TiO_2 Degussa P25 (figura 20a), se optó por utilizar el TiO_2 como muestra semiconductor para el resto del trabajo.

4.3 Propiedades físico-químicas de las nanopartículas de oro sintetizadas.

Enseguida podemos apreciar un espectro UV-Vis (figura 21) característico para las nanopartículas esféricas de oro (AuNEs) sintetizadas en el laboratorio, con el cual obtenemos información acerca de la longitud de onda a la cual la LSPR se presenta, que para este caso se encuentra a 558 nm.

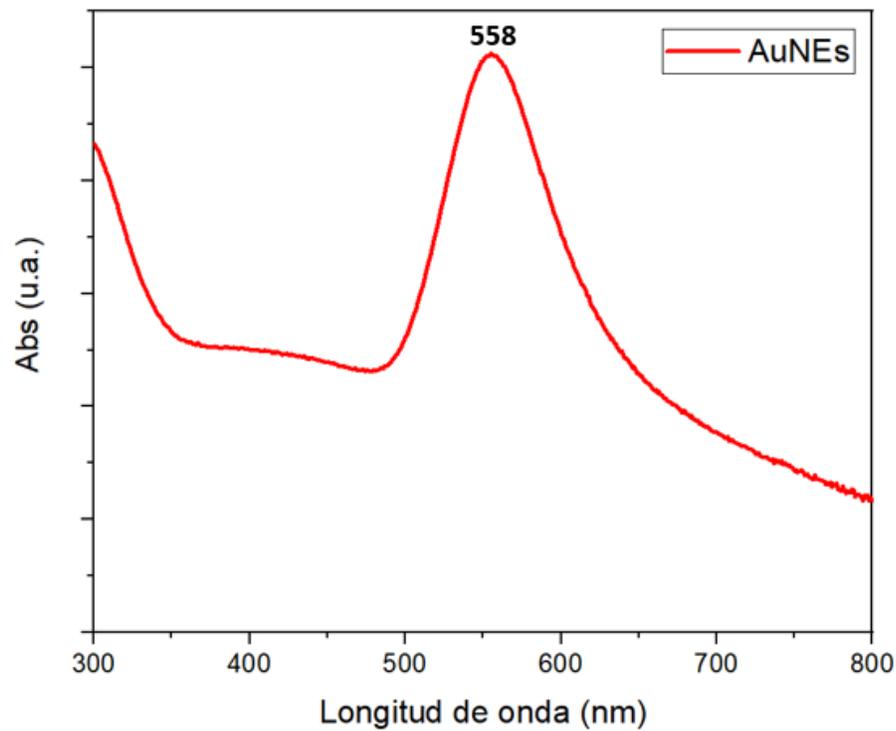


Figura 21. Espectro UV-Vis para análisis de LSPR de AuNPs esféricas (AuNEs) sintetizadas.

En la figura 22 se logra observar la diferencia entre las AuNEs sintetizadas antes (figura 22 a y c) y después (figura 22 b y d) del proceso de recubrimiento con los polielectrolitos PSS y PAH. Mientras que en ambas imágenes del lado izquierdo de la figura 22 logramos observar una toma de AuNEs limpias, sin estar rodeadas por algún contraste distinto al carbón de la malla utilizada para TEM, en las imágenes del lado derecho de la misma figura se alcanza a apreciar una capa muy delgada no mayor a unos cuantos nanómetros de recubrimiento. Se puede decir que al utilizar los polielectrolitos sobre las AuNEs proporcionan efecto recubridor sobre las mismas.

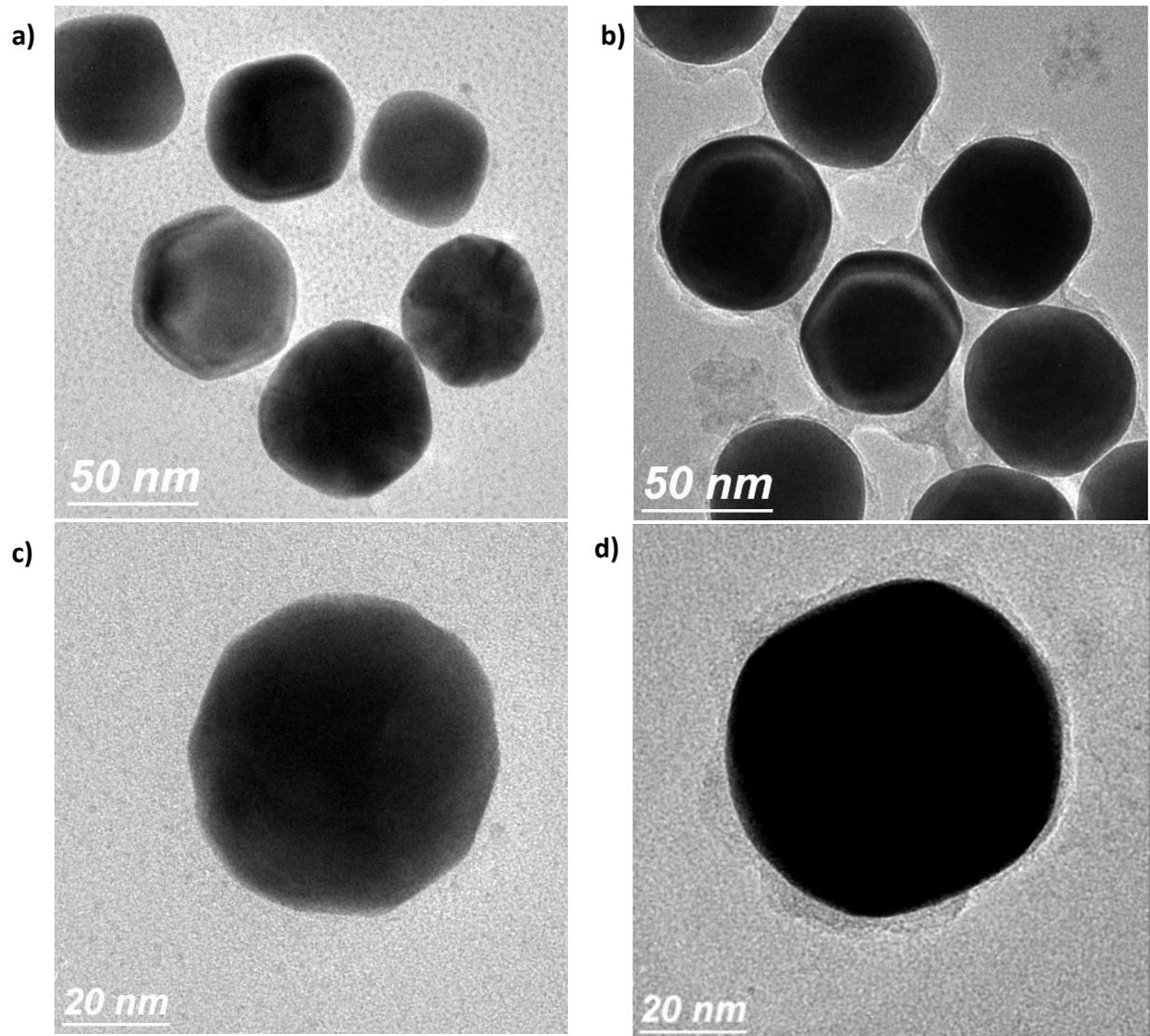


Figura 22. Imágenes tomadas por TEM para comparación de AuNPs antes (a y c) y después (b y d) del recubrimiento con PSS/PAH.

Llevando a cabo el análisis sobre la medición del diámetro de 100 AuNEs con las imágenes obtenidas por TEM, pudimos generar un histograma (figura 23) del cual pudimos extraer que la mediana se encuentra en 61.43 nm con una desviación estándar de 5.75 nm y una media de 61 nm.

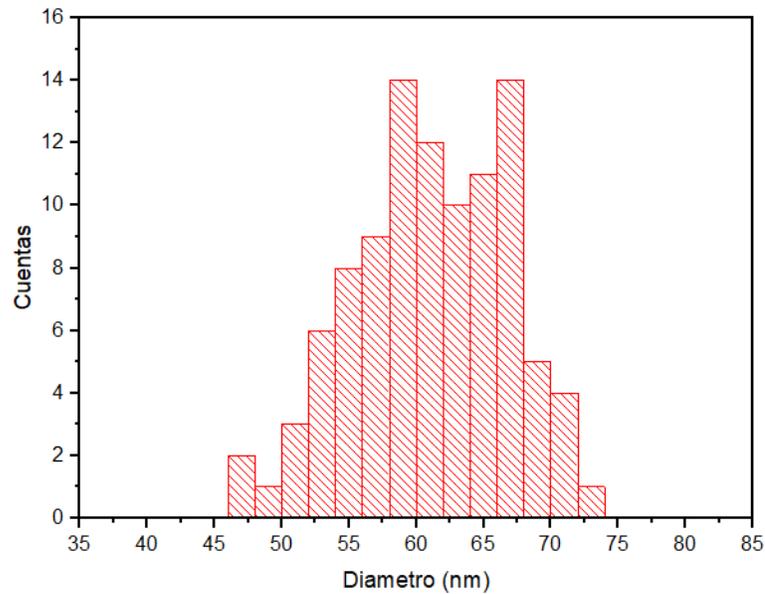


Figura 23. Distribución de tamaños para las AuNPs sintetizadas.

En las micrografías del material compuesto tomadas por TEM (figura 24), podemos observar que las AuNEs, que son las que se notan más oscuras, se encuentran rodeadas del Degussa P25 utilizado (figura 24 a), y utilizando un mayor aumento en la técnica (figura 24 b), se pudo extraer la distancia interplanar del semiconductor, la cual fue de 2.621 \AA , y haciendo uso de la carta cristalográfica 00-021-1272 que hace referencia a la fase anatasa del TiO_2 , podemos asociar este valor al plano (103), que, en dicha carta, se menciona cuenta con una distancia interplanar de 2.431 \AA .

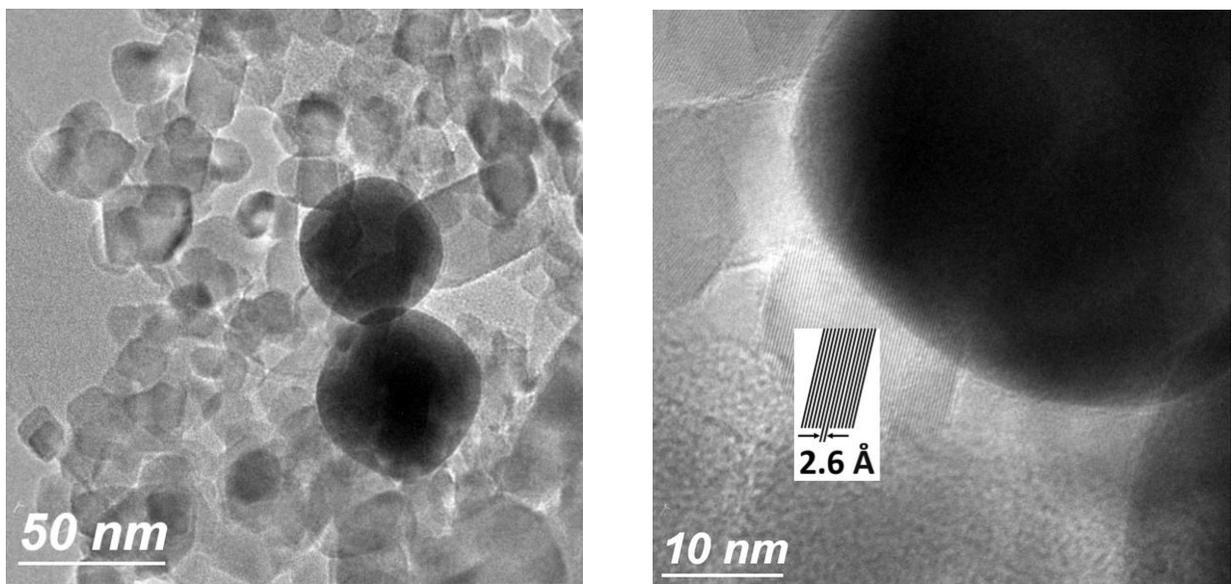


Figura 24. Imágenes tomadas por TEM de muestra compuesto $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ con recubrimiento de PSS/PAH.

4.4 Actividad fotocatalítica para la degradación del colorante Naranja de Metilo con material compuesto.

En esta sección se muestran los espectros de UV-Vis de las pruebas para fotodegradación de NM con el material compuesto, comparando la eficiencia de degradación a distintos pH.

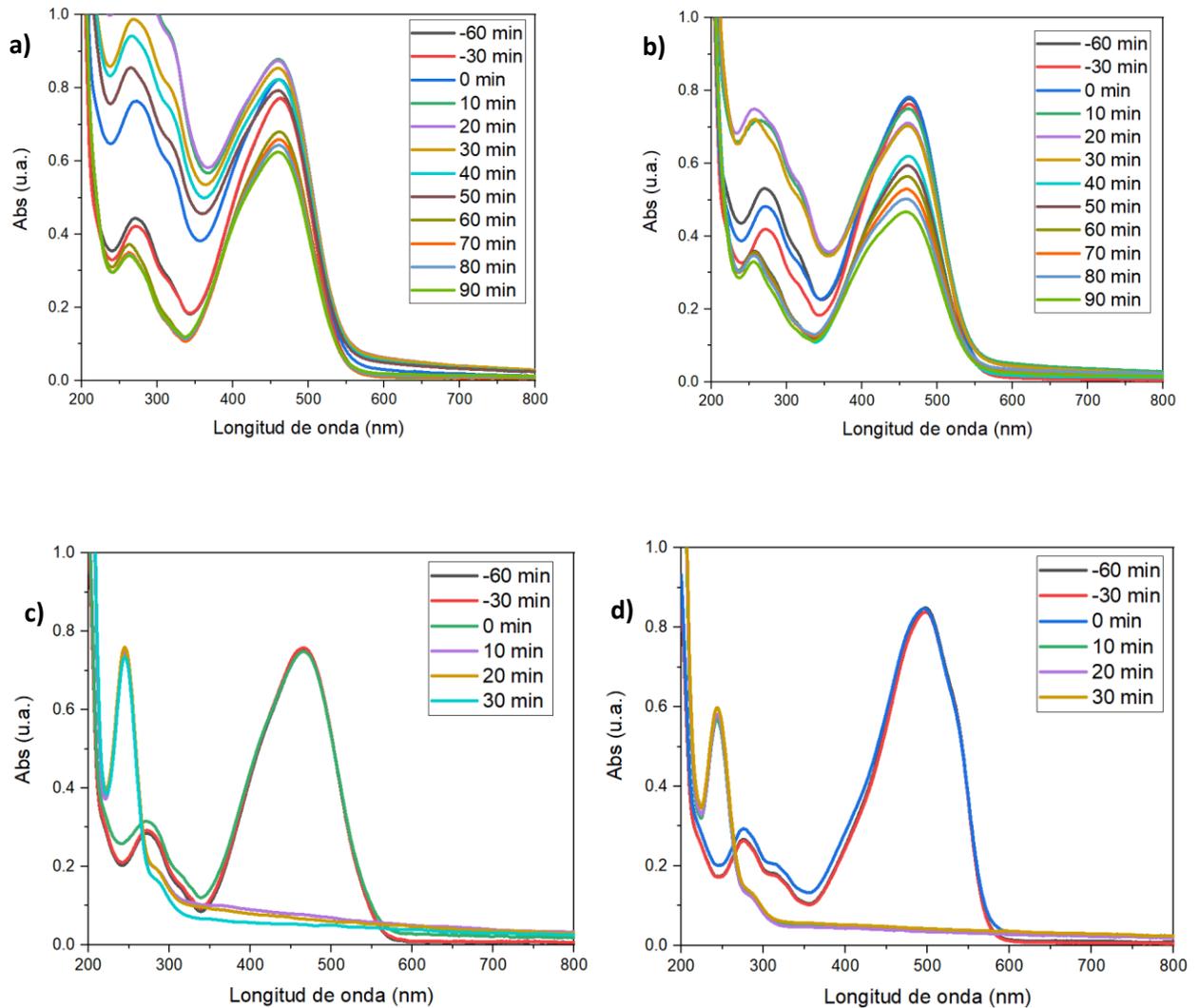


Figura 25. Espectros de fotorreacción para Naranja de Metilo a 10 ppm con TiO_2 a 200 ppm y Au al 2% en peso respecto al semiconductor llevada a cabo con 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm. Soluciones a a) pH 6, b) pH 5, c) pH 4 y d) pH 3.

Tomando en cuenta las gráficas obtenidas para distintos valores de pH (figura 25), de 6 a 3, utilizando el material compuesto como material fotocatalítico, a una concentración de TiO_2 a 200 ppm y Au al 2% en

peso respecto al semiconductor, con una concentración inicial de 10 ppm del colorante NM, podemos observar que para el tiempo de adsorción (-60 min a 0 min) en los casos para pH 5, 4 y 3 el comportamiento es similar. Para las pruebas a pH 4 y 3, a los 10 minutos (10 min) después de encendidas las lámparas (0 min) se puede observar que el pico principal del espectro para NM disminuye casi llegando a una degradación total del colorante (~94% de degradación), mientras que a pH 6 y 5 los espectros presentan una disminución del 25% y 40%, respectivamente, en un tiempo de 90 minutos bajo la irradiación de la combinación de lámparas de 352 nm y 540nm. En la gráfica para pH 6 (figura 25 a), la obtención de los espectros pudo haber sido afectada por algunos problemas técnicos con la centrifuga utilizada, que hicieron que el equipo no funcionara de forma continua por el tiempo requerido, afectando la extracción de la muestra del vial.

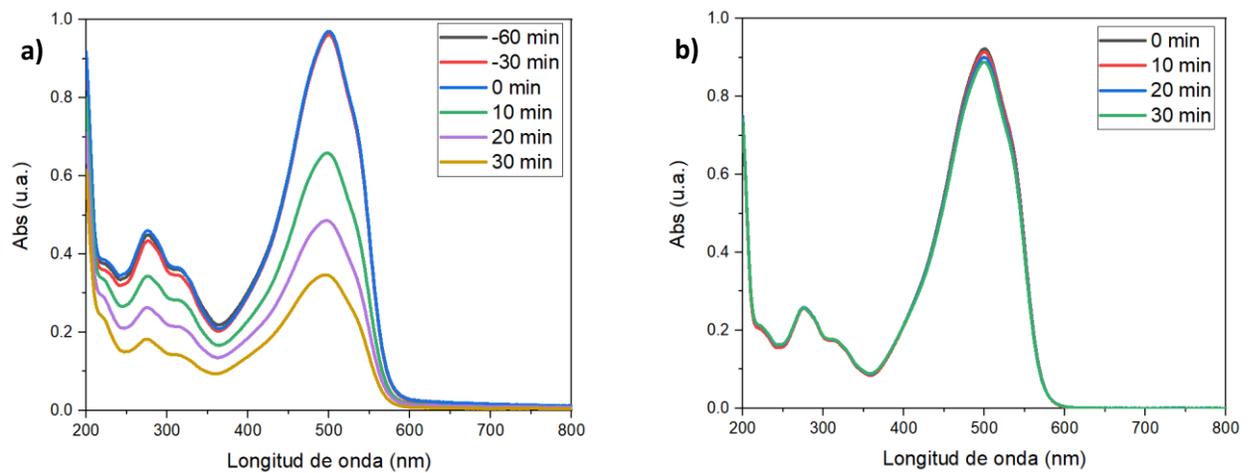


Figura 26. Espectros de a) fotorreacción para Naranja de Metilo a 10 ppm con TiO₂ a 200 ppm en pH 4 llevada a cabo con 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm, y b) fotólisis de Naranja de Metilo a 10 ppm en pH 4.

Ya que de la figura 25 la prueba que se hace a valor de pH 4 es en donde comienza a notarse una gran diferencia en la disminución del pico principal en el espectro de NM en un corto tiempo, se hicieron pruebas al mismo valor de pH y concentración inicial de NM, solo utilizando, en lugar del material compuesto como fotocatalizador, Degussa P25 (figura 26 a), y también una prueba en ausencia de material fotocatalítico (figura 26 b).

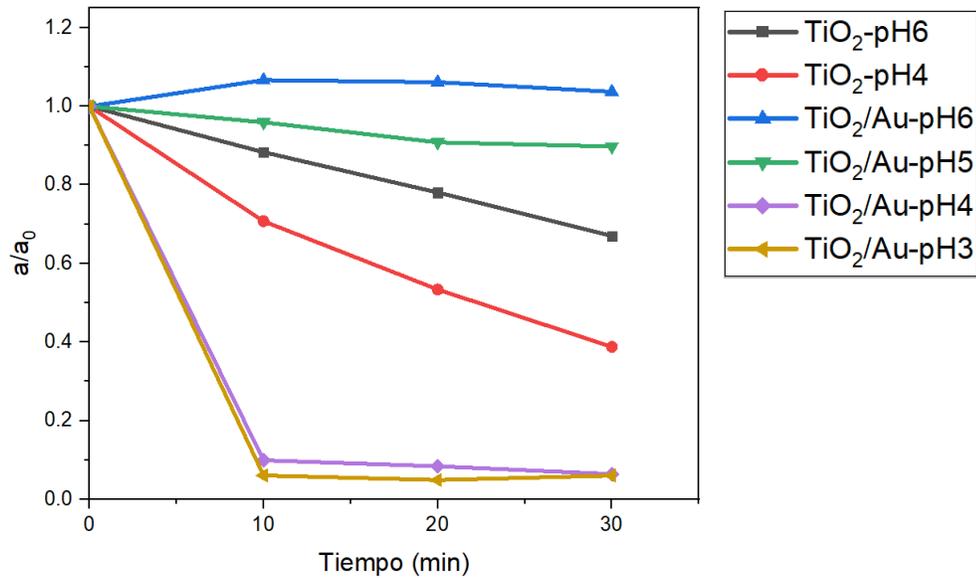


Figura 27. Comparación de evolución temporal para la degradación de NM con TiO₂ (TiO₂) y material compuesto (TiO₂/Au) a distintos pH, bajo irradiación de 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm.

En la figura 27 podemos observar la evolución temporal de la concentración de NM obtenida con la absorbancia obtenida en los espectros para el pico principal para este colorante centrado en 463 nm y la ecuación II, haciendo el ajuste por la toma de datos con celda de 10 mm de paso óptico. En esta figura se puede observar que al utilizar solo Degussa P25 (TiO₂) en la fotorreacción a un pH de 4, la eficiencia en la degradación sí se ve favorecida en comparación a la prueba realizada a pH 6 con el mismo fotocatalizador, sin llegar a un valor de concentración muy bajo o cercano a 0 dentro de los 30 minutos, bajo irradiación con 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm, que se tomaron como referencia para esta gráfica. Para el material compuesto (TiO₂/Au) a pH 6, el cual es el pH normal para el agua desionizada utilizada para las pruebas realizadas, no se mostró degradación alguna dentro de los 30 minutos, incluso llegando a aumentar un poco la señal del NM desde el tiempo 0, lo cual se puede deber al problema antes mencionado con la centrífuga utilizada. En las pruebas realizadas con el material compuesto, a partir de pH 4 se logra observar un cambio abrupto en la disminución de la concentración de NM a los 10 minutos bajo irradiación de la combinación de las lámparas anteriormente mencionadas, llegando a un valor de 93.6% en la eficiencia de degradación de este colorante. Para la prueba llevada a cabo a pH 3 tenemos un resultado similar, teniendo una eficiencia del 94% en la degradación de NM a los 10 minutos de reacción. Para estos últimos dos casos mencionados se observa una clara mejoría en la actividad fotocatalítica debido a la presencia de AuNEs en el compuesto (TiO₂/Au).

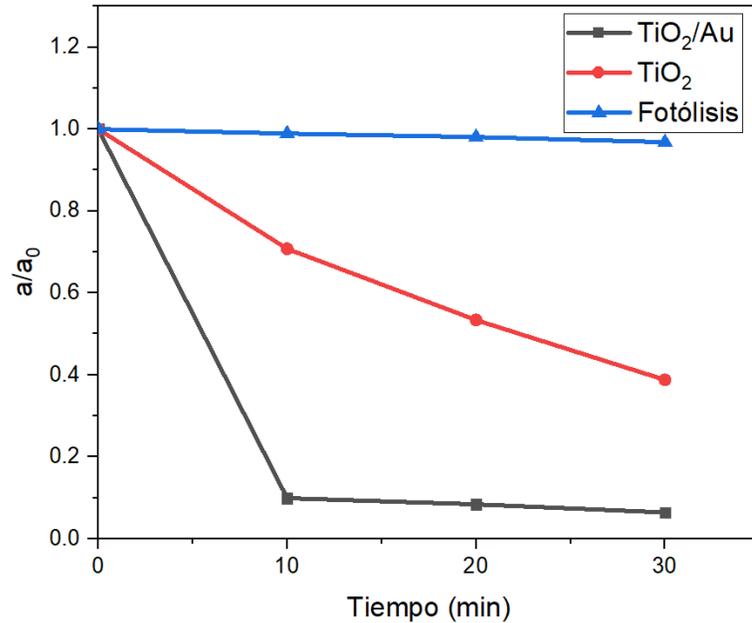


Figura 28. Comparación de evolución temporal para la degradación de Naranja de Metilo por fotólisis, con TiO₂ y material compuesto a pH 4, bajo irradiación de 8 lámparas de 352 nm y 8 lámparas de 540 nm.

Para la fotólisis de NM a pH 4 que se muestra en la figura 28, se puede notar un comportamiento casi lineal, mientras que para las otras pruebas ya hay un cambio notorio a los 10 minutos transcurridos, teniendo un cambio abrupto en concentración la que se lleva a cabo con material compuesto (TiO₂/Au).

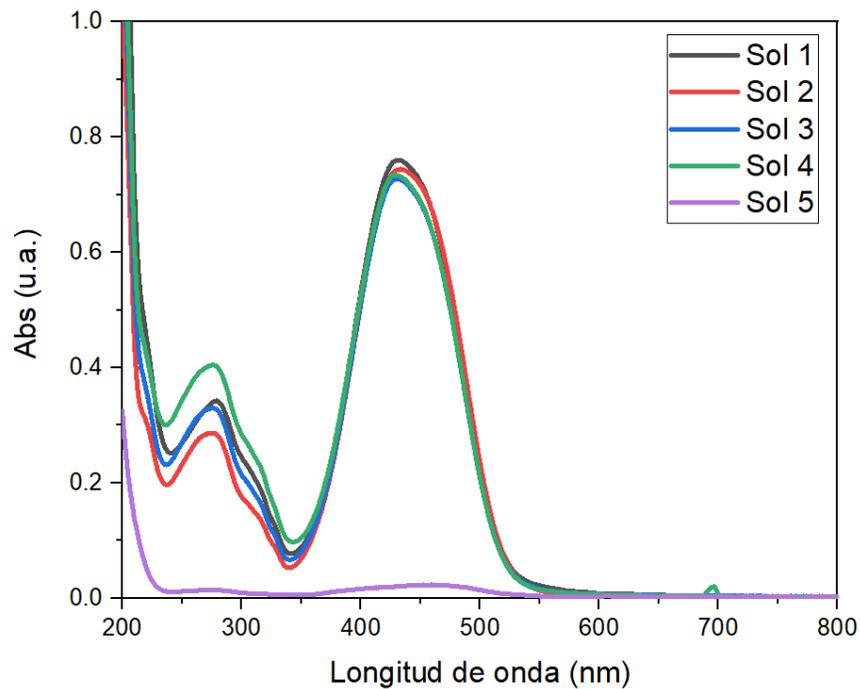
4.5 Actividad de Adsorción para la remoción del colorante Naranja de Metilo.

Enseguida se muestran las pruebas llevadas a cabo para la adsorción del colorante NM con el fin de encontrar los límites y concentraciones adecuadas para este método.

En la tabla 5 podemos observar las concentraciones de cada material utilizado para llevar a cabo las pruebas de adsorción de las cuales se obtuvieron los espectros para generar la figura 29, en donde logra observarse que la solución 5 (Sol 5) es la única que logra remoción del colorante NM por adsorción.

Tabla 5. Condiciones de cada Solución (Sol) mostradas en la Figura 29.

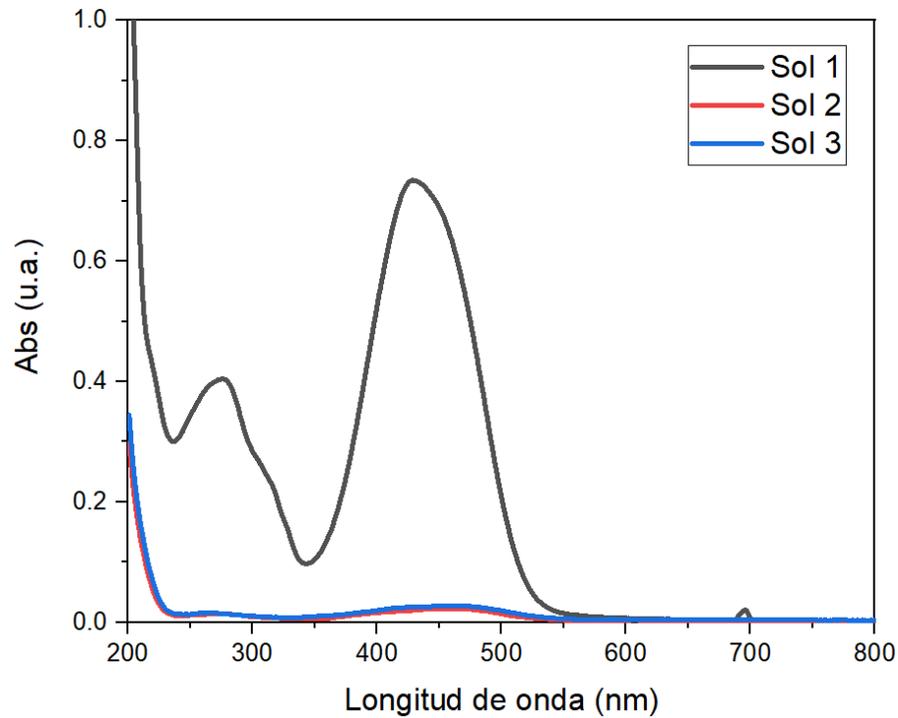
	TiO ₂	CS	CTAC	Au
Sol 1	No	No	20 mM	0.2 mM
Sol 2	No	No	2 mM	0.2 mM
Sol 3	200 ppm	0.264 mM	2 mM	0.2 mM
Sol 4	200 ppm	0.264 mM	2 mM	20.3 μM
Sol 5	200 ppm	0.264 mM	0.12 mM	20.3 μM

**Figura 29.** Pruebas de adsorción de NM a 10 ppm. Condiciones de cada Solución (Sol) en Tabla 5.

Tomando en cuenta que la Sol 5 de la figura 29 es la única que muestra remoción por adsorción del colorante, y que esta solución cuenta con una concentración de CTAC de 0.12 mM (tabla 5), se realizaron otras pruebas en donde, como podemos ver en la tabla 6, se quitó por completo el Au de la solución, y como se puede ver en la figura 30, la adsorción se dio de la misma manera, haciendo evidente que la presencia de Au no es necesaria para llevar a cabo este proceso.

Tabla 6. Condiciones de cada Solución (Sol) mostradas en Figura 30.

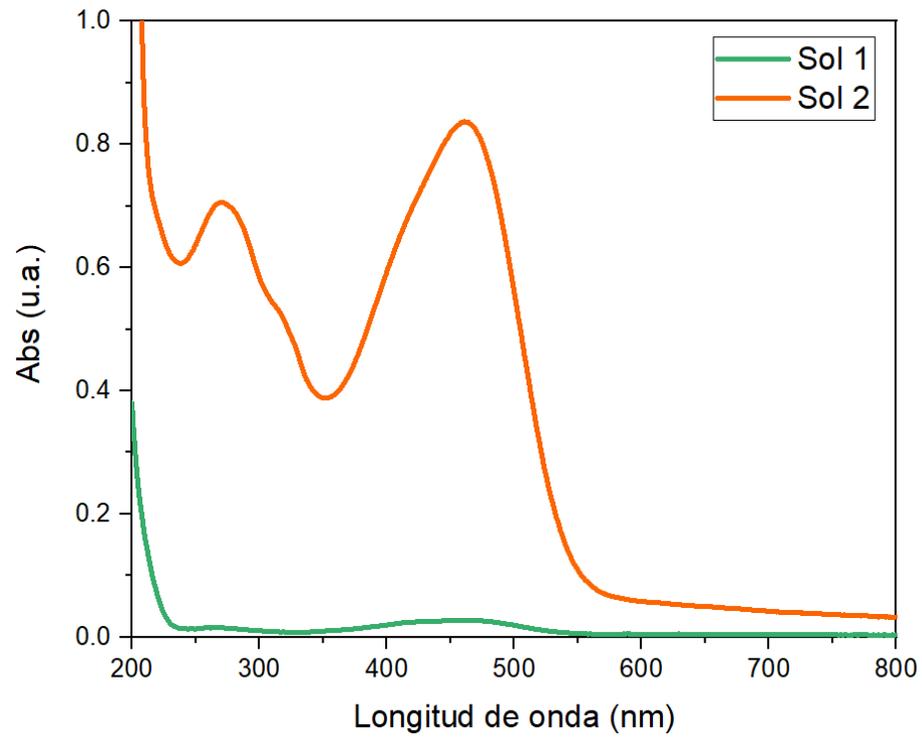
	TiO ₂	CS	CTAC	Au
Sol 1	200 ppm	0.264 mM	2 mM	20.3 μM
Sol 2	200 ppm	0.264 mM	0.12 mM	20.3 μM
Sol 3	200 ppm	0.264 mM	0.12 mM	No

**Figura 30.** Pruebas de adsorción de Naranja de Metilo a 10 ppm. Condiciones de cada Solución (Sol) en Tabla 6.

Una vez llegada a la conclusión de que el Au no era necesario para el proceso de adsorción, se realizaron pruebas en donde removí por completo el CTAC, como podemos verlo en la tabla 7, resultando necesario su presencia en bajas concentraciones (por debajo de su concentración micelar crítica), para llevar a cabo este proceso, como podemos ver en la figura 31.

Tabla 7. Condiciones de cada Solución (Sol) mostradas en Figura 31.

	TiO ₂	CS	CTAC	Au
Sol 1	200 ppm	0.264 mM	0.12 mM	No
Sol 2	200 ppm	0.264 mM	No	No

**Figura 31.** Pruebas de adsorción de NM a 10 ppm. Condiciones de cada Solución (Sol) en Tabla 7.

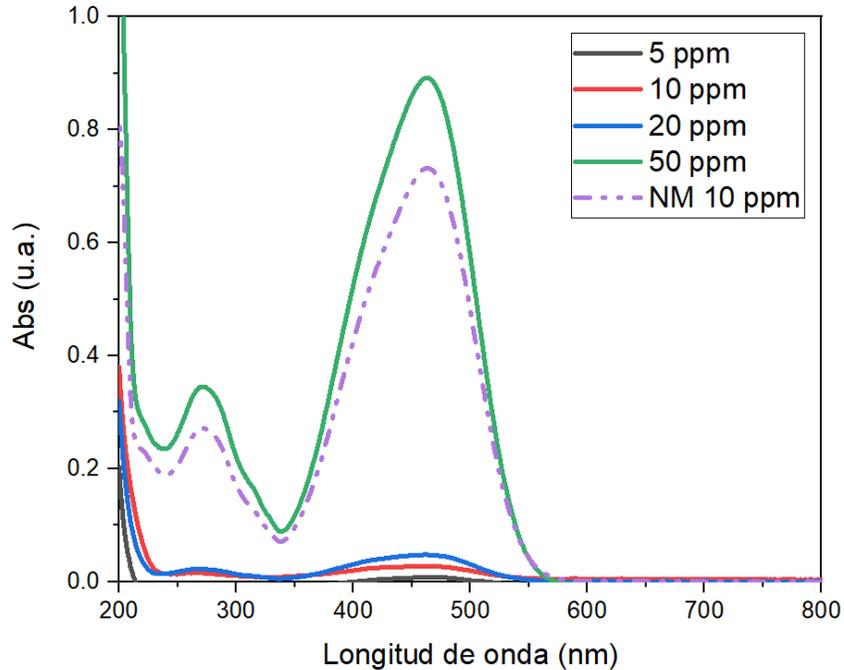


Figura 32. Pruebas de adsorción de NM a distintas concentraciones en una solución de TiO_2 a 200 ppm, Citrato de Sodio a 0.264 mM y CTAC a 0.12 mM. Línea punteada como espectro normal de NM a 10 ppm.

Por último, para lograr obtener un acercamiento a los límites de adsorción para la combinación de la Sol 5 mostrada en la tabla 5, se variaron las concentraciones iniciales de NM en solución (figura 32), obteniendo casi una completa adsorción para las concentraciones que van de 5 a 20 ppm, y una disminución de la concentración inicial de 50 ppm a 12 ppm con tan solo 5 minutos de contacto y 10 minutos de centrifugado a 12000 rpm.

Con la información obtenida se realizó una propuesta para el mecanismo de reacción de la adsorción del NM sobre el material estudiado (figura 33), en donde se propone que, gracias a la carga positiva que tiene el CTAC, este puede colocarse alrededor del TiO_2 con carga negativa gracias al Citrato de Sodio (CS), y posteriormente adsorber el colorante aniónico mediante interacciones electrostáticas, haciendo a un lado el contraión Na^+ .

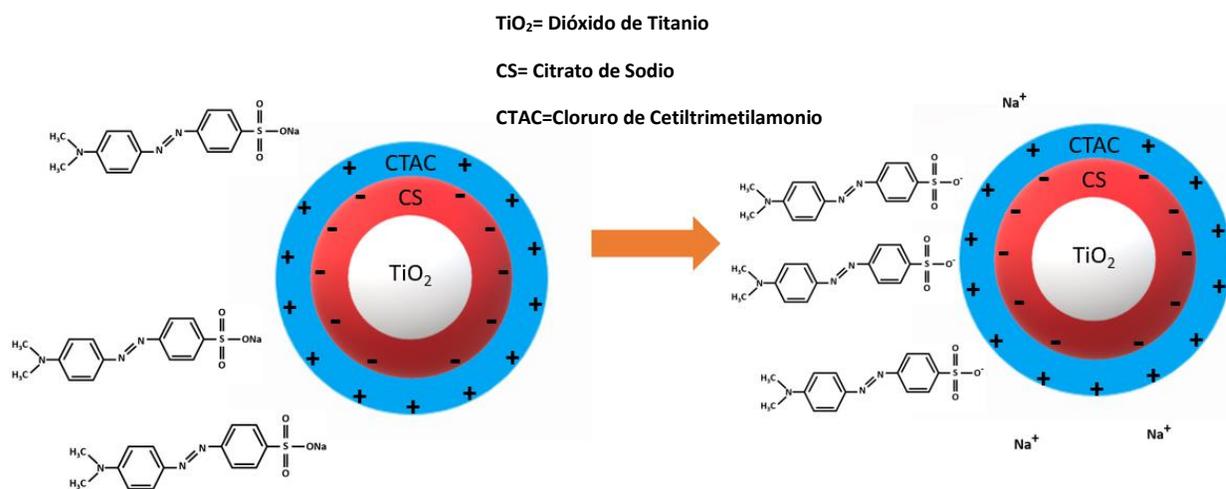


Figura 33. Propuesta para mecanismo de adsorción de Naranja de Metilo sobre TiO_2 .

Capítulo 5. Conclusiones

Se lograron sintetizar nanopartículas de Au esféricas de aproximadamente 61 nm de diámetro, con respuesta plasmónica alrededor de la longitud de onda deseada, cercana a 540 nm. También se verificó la generación de un recubrimiento alrededor de estas AuNEs después de haber realizado los pasos con PSS y PAH.

Se obtuvo el patrón de difracción característico del ZnO en el material sintetizado, así como su espectro de corrimiento Raman afirmando la presencia de la estructura cristalina wurtzita, y las imágenes obtenidas a través de la técnica de SEM, verificando el tamaño y morfología obtenida. Se obtuvo el espectro de catodoluminiscencia para la evaluación complementaria de las propiedades ópticas del ZnO sintetizado y su falta de actividad fotocatalítica.

Se comprobó la actividad fotocatalítica con el colorante NM del TiO_2 y la mejora de la eficiencia, dentro de este proceso, del material compuesto Au/TiO_2 debido a la presencia de AuNEs, a partir de un valor de pH 4 hacia abajo, bajo irradiación de una combinación de lámparas que emiten principalmente en los espectros 352 nm y 540 nm.

Se logró verificar la presencia del TiO_2 alrededor de las AuNEs en el análisis del material compuesto por medio de las micrografías de TEM.

La combinación de Degussa P25, con CS y CTAC a bajas concentraciones (por debajo de su concentración micelar crítica), permite que el método de adsorción del colorante orgánico NM se lleve a cabo para su completa remoción en rangos menores a 20 ppm. El proceso para la obtención de resultados permitió la propuesta del mecanismo de adsorción presentado.

Literatura Citada

- Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S., and Khan, M. Z. H. 2019. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. In *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, Issue 5, p. 103248. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103248>
- Alejo Díaz, G. 2019. Diseño de un sistema fotocatalítico para la eliminación de colorantes usando óxidos mixtos. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: México. Recuperado de <https://repositorioinstitucional.buap.mx/bitstream/handle/20.500.12371/5088/851119T.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Bekbölet, M., Boyacioglu, Z., and Özkaraova, B. 1998. The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters. *Water Science and Technology*, 38 (6 pt 5), 155–162. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(98\)00577-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(98)00577-0)
- Cortazar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., and González Ramírez, C. 2014. Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Publicación Semestral VIDA CIENTÍFICA No.3*. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Recuperado de <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- Dubbaka, S. 2008. Branched zinc oxide nanostructures: Synthesis and photo catalysis study for application in dye sensitized solar cells. Recuperado de <http://search.proquest.com/openview/61dde1f4f31cd687205e4152eccc43fd/1?pq-origsite=gscholar&cbl=18750&diss=y>
- Han, F., Yang, S., Jing, W., Jiang, K., Jiang, Z., Liu, H., and Li, L. 2014. Surface plasmon enhanced photoluminescence of ZnO nanorods by capping reduced graphene oxide sheets. *Opt. Express* 22, Issue 10, 11436-11445. <https://doi.org/10.1364/OE.22.011436>
- Ferraro, J. R., and Nakamoto, K. 1994. *Introductory Raman Spectroscopy*. Primera edición. Reino Unido: Academic Press, Inc.
- Fuentes, S., and Díaz, G. 2016. *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V.: México.
- Gil, M. 2019. *Naranja de metilo: características, síntesis y aplicaciones*. Lifeder. Recuperado de <https://www.lifeder.com/naranja-de-metilo/>
- Gold Nanoparticle Properties | Cytodiagnosics Inc. Recuperado el 26 de mayo de 2020, de <https://www.cytodiagnosics.com/pages/gold-nanoparticle-properties>

- Gomez-Solís, C., Ballesteros, J. C., Torres-Martínez, L. M., Juárez-Ramírez, I., Díaz Torres, L. A., Elvira Zarazua-Morin, M., and Lee, S. W. 2015. Rapid synthesis of ZnO nano-corncoobs from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 298, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.10.012>
- Gomez Velazquez, L. S., González, M. C., and Dell'Arciprete, M. L. 2019. Compositos de nitruro de carbono grafénicos como fotocatalizadores activos en el visible para la degradación de contaminantes emergentes. *Investigación Joven*, 6, 69-70. Recuperado de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/94776/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Gupta, V.K., Jain, R., Mittal, A., Saleh, T.A., Nayak, A., Agarwal, S., and Sikarwar, S. 2012. Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions, *Materials Science and Engineering: C*, 32, 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.08.018>
- Hanske, C., González-Rubio, G., Hamon, C., Formentín, P., Modin, E., Chuvilin, A., Guerrero-Martínez, A., Marsal, L. F., and Liz-Marzán, L. M. 2017. Large-scale plasmonic pyramidal supercrystals via templated self-assembly of monodisperse gold nanospheres. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(20): 10899–10906. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12161>
- Hu, Q., Liu, B., Zhang, Z., Song, M., and Zhao, X. 2010. Temperature effect on the photocatalytic degradation of methyl orange under UV-vis light irradiation. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 25(2), 210–213. <https://doi.org/10.1007/s11595-010-2210-5>
- Jiménez Cisneros, B.E. 2001. La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. Limusa, Colegio de Ingenieros Ambientales de México, A. C., Instituto de ingeniería de la UNAM y FEMISCA: México.
- Kaykhaii, M., Sasani, M., and Marghzari, S. 2018. Removal of Dyes from the Environment by Adsorption Process. *Journal of Chemical and Materials Engineering*, 6(2), 31-35. DOI: 10.13189/cme.2018.060201
- Kasprzyk-Hordern, B. 2004. Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment. *Journal of Advances in Colloid and Interface Science*, 110, 19-48. doi:10.1016/j.cis.2004.02.002
- Kim, H. S., Seo, H., Kim, K., Lee, J., and Kim, J. H. 2018. Facile synthesis and electrochemical properties of carbon-coated ZnO nanotubes for high-rate lithium storage. *Ceramics International*, 44(15), 18222-18226. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.031>.
- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A., and Kordulis, C. 2014. The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxide surface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.010>

- Kumar, R., Kumar, G., and Umar, A. 2013. ZnO nano-mushrooms for photocatalytic degradation of methyl Orange. *Materials Letters*, 97, 100-103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.044>
- Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., and Juan, J. C. 2016. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. In *Water Research* (Vol. 88, pp. 428–448). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
- León Castillo, S. 2019. Fotocatalizadores basados en óxido de grafeno y tio2 para la degradación de contaminantes emergentes mediante procesos avanzados de oxidación basados en la radiación UV. Universidad de Jaén, España. Recuperado de http://tauja.ujaen.es/bitstream/10953.1/10434/1/TFG_Leon_Castillo_Sixta.pdf
- Li, F., Sun, S., Jiang, Y., Xia, M., Sun, M., and Xue, B. 2008. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO₂ supported by natural porous mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1037-1044. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.114>
- Li, J., Wu, Q., and Wu, J. 2016. Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. In M. Aliofkhazraei (Ed.) *Handbook of Nanoparticles* (pp. 295-328). Springer International Publishing. DOI 10.1007/978-3-319-13188-7_17-1
- Lin, Z., Wang, X., Liu, J., Tian, Z., Dai, L., He, B., Han, C., Wu, Y., Zeng, Z., and Hu, Z. 2015. On the Role of Localized Surface Plasmon Resonance in VU-Vis Light Irradiated Au/TiO₂ Photocatalysis System: Pros and Cons. *Nanoscale*, 7, 4114-4123. DOI: 10.1039/c4nr06929c
- Linic, S., Christopher, P., and Ingram, D. B. 2011. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10, 911-921. <https://doi.org/10.1038/nmat3151>
- Liu, B., and Zeng, H. C. 2003. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. In *Journal of the American Chemical Society* (Vol. 125, Issue 15, pp. 4430–4431). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/ja0299452>
- Liu, R., Ji, Z., Wang, J., and Zhang, J. 2018. Solvothermal synthesized Ag-decorated TiO₂/sepiolite composite with enhanced UV–vis and visible light photocatalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 266, 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.009>
- Liza Castillo, D. C. 2019. Efecto del dopaje con cobalto o plata en las propiedades estructurales, ópticas y fotocatalíticas de nanopartículas de titanato de zinc y óxido de zinc. Universidad Nacional de Trujillo: Perú. Recuperado de <http://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/13205/LIZA%20CASTILLO%2c%20Diana%20Carolina.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Naranja de Metilo. De química. Recuperado de <https://www.dequimica.info/naranja-de-metilo#:~:text=El%20estado%20i%C3%B3nico%20del%20naranja%20de%20metilo%20hace,500%20partes%20de%20agua%20e%20insoluble%20en%20alcohol.>

- Natarajan, T.S., Thomas, M., Natarajan, K., Bajaj, H.C., and Tayade, R. J. 2011. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. *Chemical Engineering Journal*, 169, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.114>
- Ni, Z. M., Xia, S. J., Wang, L. G., Xing, F. F., and Pan, G. X. 2007. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies, *Journal of colloid and Interface Science*, Vol. 316, No. 2, 2007, pp. 284-291
- Ocampo Rosas, J. V. 2019. Fotodegradación de azul de metileno en medio acuoso mediante SnS₂ sintetizado por baño químico. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: México. Recuperado de <https://repositorioinstitucional.buap.mx/bitstream/handle/20.500.12371/4679/795319TL.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Padikkaparambil, S., Narayanan, B., Yaakob, Z., Viswanathan, S., and Tasirin, S. M. 2013. Au/TiO₂ reusable photocatalysts for dye degradation. *Hindawi.Com*. Recuperado de <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2013/752605/abs/>
- Pal, U., Sandoval, A., Uribe, S. I., Corro, G., Sharma, V., and Mohanty, P. 2016. Mixed titanium, silicon, and aluminum oxide nanostructures as novel adsorbent for removal of rhodamine 6G and methylene blue as cationic dyes from aqueous solution. *Journal of Chemosphere*, 163, 142-152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.020>
- Paulauskas, I. E., Modeshia, D. R., Ali, T. T., El-Mossalamy, E. H., Obaid, A. Y., Basahel, S. N., Al-Ghamdi, A. A., and Sartain, F. K. 2013. Photocatalytic activity of doped and undoped titanium dioxide nanoparticles synthesised by flame spray pyrolysis. In *Platinum Metals Review* (Vol. 57, Issue 1, pp. 32–43). <https://doi.org/10.1595/147106713X659109>
- Pham, T. D., Tran, T. T., Le, V. A., Pham, T. T., Dao, T. H., and Le, T. S. 2019. Adsorption characteristics of molecular oxytetracycline onto alumina particles: The role of surface modification with an anionic surfactant. *Journal of Molecular Liquids*, 287, 110900. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110900>
- Ray, S., Lalman, J. A., and Biswas, N. 2009. Using the Box-Benken technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 150(1), 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.039>
- Romo-Herrera, J. M., González, A. L., Guerrini, L., Castiello, F. R., Alonso-Núñez, G., Contreras, O. E., and Alvarez-Puebla, R. A. 2016. A study of the depth and size of concave cube Au nanoparticles as highly sensitive SERS probes. *Nanoscale*, 8(13): 7326–7333. <https://doi.org/10.1039/C6NR01155A>
- SEMARNAT. 2017. Informe del medio ambiente: Agua. Recuperado el 18 de Mayo, 2020, de <https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/cap6.html#tema2>
- Tan, B., and Wu, Y. 2006. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Anatase TiO₂ Nanoparticle/Nanowire Composites. In *Journal of Physical Chemistry B* (Vol. 110, Issue 32, pp. 15932–15938). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/jp063972n>

- Teh, C. M., and Mohamed, A. R. 2011. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. In *Journal of Alloys and Compounds* (Vol. 509, Issue 5, pp. 1648–1660). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.181>
- Thomas, A. G., and Syres, K. L. 2012. Adsorption of organic molecules on rutile TiO₂ and anatase TiO₂ single crystal surfaces. *Journal of The Royal Society of Chemistry*, 41, 4207-4217. DOI: 10.1039/c2cs35057b
- Udawatte, N., Lee, M., Kim, J., and Lee, D. 2011. Well-defined Au/ZnO nanoparticle composites exhibiting enhanced photocatalytic activities. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 3(11), 4531–4538. <https://doi.org/10.1021/am201221x>
- Yao, Y., He, B., Xu, F., and Chen, X. 2011. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, 170, 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.031>
- Wu, Chung-Hsin. 2008. Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO₂-based systems. *Dyes and Pigments*, 77, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.003>
- Zanella, R. 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1), 69-81. Recuperado de <http://www.mundonano.unam.mx/ojs/index.php/nano/article/view/45167/40717>
- Zhang, F., Chen, X., Wu, F., and Ji, Y. 2016. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 474-483. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.059>
- Zhang, H., and Banfield, J. F. 2014. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO₂. In *Chemical Reviews*. Vol. 114, Issue 19, 9613–9644. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr500072j>
- Zhang, J., Zhou, Q., and Ou, L. 2012. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 412-419. <dx.doi.org/10.1021/jc2009945>
- Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J., and Serpone, N. 2001. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140, 163-172. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00398-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00398-7)

Zheng, Y., Chen, C., Zhan, Y., Lin, X., Zheng, Q., Wei, K., Zhu, J., and Zhu, Y. 2007. Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: Correlation between structure and property. *Inorganic Chemistry*, 46, 66754-6682. <https://doi.org/10.1021/ic062394m>