



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINC SOPORTADAS SOBRE
SiO₂ Y SU USO COMO FOTOCATALIZADOR”**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA
BRANDON ENRIQUE VARGAS ESCOBAR**



Ciudad Universitaria CDMX 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: REDÓN DE LA FUENTE MARÍA DEL ROCÍO

VOCAL: Profesor: RUIZ RUIZ VICTOR FABIAN

SECRETARIO: Profesor: GÓMEZ TAGLE CHAVEZ CLAUDIA PAOLA

1er. SUPLENTE: Profesor: GARCÍA SÁNCHEZ REINA

2° SUPLENTE: Profesor: ARMENTA JAIME ERIKA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS
Y TECNOLOGÍA (ICAT)**

ASESOR DEL TEMA:

MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE

SUPERVISOR TÉCNICO:

LUCY CATERINE DAZA GÓMEZ

SUSTENTANTE (S):

BRANDON ENRIQUE VARGAS ESCOBAR

Agradecimientos

Dedico este trabajo a mis padres, María Elena y Oscar, que han estado siempre apoyándome, les agradezco su amor, su comprensión y sus palabras que me han servido de refugio durante tantos años. Son los mejores padres del mundo, nunca me bastaran las palabras para agradecerles todo.

A mis hermanos, Eduardo y Daniel, el primero por ser mi guía, mi modelo a seguir, la persona que más admiro en este mundo, por ser un segundo padre para mí, por brotar en mí el amor a los videojuegos, por ser la persona en la que siempre puedo confiar. El segundo por ser un ejemplo de perseverancia, de tenacidad y resiliencia, por ser un gran padre, por cuidar de mí y mis padres a pesar de la distancia.

A mis sobrinos Emiliano y Natalia, por ser la nueva luz en la familia y motivarme a ser mejor persona. A mi cuñada Elizabeth y su familia, por su apoyo y amabilidad que siempre me han hecho sentir como uno más de su familia. A mis abuelos, Carmen, Enrique, Eulalia y Luis, por todos los momentos que pude pasar con ellos, los llevo siempre en el corazón, este trabajo es por ustedes.

A Julio, por ser mi mejor amigo, por apoyarme en mis proyectos, por las pláticas profundas y por todas las tardes-noches jugando videojuegos. A Carlos, Arturo y Charles por ser mis mejores amigos desde CCH, por todas las aventuras que hemos pasado. A Viridiana, por todos tus consejos, por el apoyo en mis momentos más difíciles. A Itzel, por ser una gran amiga, por escucharme sin juzgarme, por las noches de chisme y juegos. A Fabiola, por ser mi mejor amiga de la facultad, por todas las fiestas juntos, por las risas y la compañía. A Ricardo, Daniela, Edgar y Edwin, por ser mis primeros amigos en la universidad, por esas tardes comiendo en biomédicas y por el apoyo que nos dimos para superar ese primer semestre. A Alejandra, Dulce, Rocío y Dante, por los buenos momentos en pandemia jugando a la distancia. A Lily, Estela, Iridian, Caro, Gerardo, Diana, y Samy, por acompañarme durante la universidad, por ser mis compañeros de fiestas, estudio, salidas y demás

aventuras vividas en mi paso por la facultad. A Ángel, Erick, Laura, Sergio y Bianca, por ser mis compañeros de videojuego y por demostrarme que la amistad puede atravesar distancias. A todos ustedes les doy las gracias por acompañarme durante varias etapas en mi vida, los llevo conmigo siempre.

A la Doctora Caterine que sin su enorme apoyo este trabajo no hubiera sido posible, gracias por sus consejos, asesorías y amistad a lo largo de todo este trabajo.

A la Doctora Rocío por incluirme en su grupo de trabajo y guiarme durante la realización de la tesis. Al doctor David por dejarme usar sus instalaciones y equipo. A los chicos del laboratorio 213 por su amable amistad y compañía.

A los admirables profesores que conocí durante la facultad, Carlos Maciel, José Manuel Méndez Stivalet, Ana Adela, Fabiola González, gracias por todas sus enseñanzas son un ejemplo de docentes y seres humanos.

Agradecimiento por el apoyo a los proyectos:

- PAPIIT: IG100220 titulado: "Síntesis y manufactura de nanoestructuras poliméricas para el desarrollo y fabricación de materiales biomédicos útiles en ingeniería de tejidos y liberación controlada de agentes terapéuticos."
- CONACyT: CF-MG-20191010144641770-140617 titulado "Desarrollo y fabricación de nuevos materiales poliméricos nanoestructurados para ingeniería de tejidos y liberación controlada de agentes terapéuticos"

ÍNDICE

.....	1
Abreviaturas.....	1
Resumen	1
1 Antecedentes	2
1.1 Óxido de Zinc (ZnO)	2
1.1.1 Estructura cristalina de ZnO	2
1.1.2 Nanoestructuras de ZnO.....	3
1.1.3 Ventajas del uso de nanopartículas	4
1.1.4 Síntesis por precipitación	6
1.1.5 Síntesis por combustión en disolución	7
1.1.6 Usos y aplicaciones del ZnO nanoestructurado	8
1.2 Fotocatálisis y fotodegradación.....	9
1.3 Óxido de silicio	12
1.3.1 Aplicaciones del SiO ₂	13
2 Planteamiento del problema, objetivos e hipótesis	14
2.1 Planteamiento del problema	14
2.2 Objetivos	15
2.3 Hipótesis.....	16
3 Metodología experimental.....	17
3.1 Reactivos y equipo utilizado	17
3.2 Síntesis de NPs de ZnO	19
3.3 Soporte de NPs de ZnO sobre SiO ₂ amorfo y cristalino.....	22
3.4 Pruebas de fotodegradación sobre rodamina 6G	23
4 Resultados y análisis.....	24
4.1 Caracterización de NPs de ZnO.....	24

4.1.1	Espectroscopías vibracionales de absorción en el infrarrojo y dispersión Raman	24
4.1.2	Espectroscopía de absorción electrónica UV-VIS y determinación de band gap	27
4.1.3	Difracción de rayos X y determinación de tamaño de cristal	30
4.1.4	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	33
4.1.5	Microscopia electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)	34
4.2	Caracterización de las NPs de ZnO soportadas sobre SiO ₂ amorfa y cristalina	37
4.2.1	Espectroscopías vibracionales en el infrarrojo y dispersión Raman	38
4.2.2	Difracción de rayos X	42
4.2.3	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	47
4.2.4	Microscopia electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)	47
4.2.5	XPS	51
4.3	Ensayos de fotodegradación de la rodamina 6G	55
5	Conclusiones	80
6	Bibliografía	82
7	Anexos	91
7.1	Anexos A Espectros y difractogramas de NPs sin soportar	91
7.2	Anexos B Espectros y difractogramas de NPs soportadas	99

Abreviaturas

- ZnO: Óxido de zinc.
- NPs: Nanopartículas.
- EtOH: Etanol.
- NaOH: Hidróxido de sodio.
- CTAB: Bromuro de cetiltrimetil amonio.
- SiO₂: Óxido de silicio.
- nm: Nanómetros.
- mmol: Milimol.
- g: Gramos.
- mg: Miligramos.
- FT-IR-ATR: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier por el método de reflectancia total atenuada.
- DRX: Difracción de rayos X.
- HR-TEM: Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
- SEM: Microscopia electrónica de barrido.
- XPS: Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.
- UV: Ultravioleta

Resumen

Este trabajo tuvo como objetivo principal la síntesis de nanopartículas (NPs) de óxido de zinc (ZnO) obtenidas por diferentes métodos de síntesis (precipitación y combustión), con y sin el uso del tensoactivo CTAB y soportadas sobre SiO₂ amorfo y cristalino para ser utilizadas como catalizadores en la degradación de un colorante orgánico diluido en agua (rodamina 6G). Esto, con la finalidad de encontrar alternativas al tratamiento de aguas residuales que provienen de diversas actividades del sector industrial.

Las nanopartículas sintetizadas corresponden a óxido de zinc en su fase wurtzita hexagonal con tamaños de cristal que van desde 18.75 hasta 43.30 nm, siendo las de menor tamaño las que se obtuvieron por el método de precipitación con el uso del tensoactivo CTAB. Así mismo se observó que la morfología de las nanopartículas es cilíndrica.

Se realizaron experimentos de fotodegradación sobre una disolución de rodamina 6G tomando como variable la cantidad de catalizador utilizado. Las nanopartículas de ZnO mostraron actividad catalítica sobre la degradación del colorante. Las NPs que mostraron mejor desempeño fueron las sintetizadas por el método de combustión con el uso del tensoactivo CTAB en su proceso de síntesis, degradando hasta el 99% de la rodamina en disolución utilizando 20 mg con 2 horas de tiempo de reacción. En el caso de las NPs soportadas sobre SiO₂ cristalino no se lograron obtener porcentajes de degradación tan altos comparados con sus homologas sin soportar. Para las NPs soportadas sobre SiO₂ amorfo no fue posible cuantificar la rodamina degradada debido a una fuerte adsorción de rodamina sobre el soporte ocasionado por la presencia de las NPs. Dicha adsorción lograba remover hasta en un 93% de la rodamina en disolución. Las NPs sin soportar y soportadas sobre SiO₂ cristalino siguen presentando actividad catalítica hasta 5 ciclos de uso, siendo las NPs soportadas aquellas en las que disminuye menos su eficiencia con el paso de los ciclos.

1 Antecedentes

1.1 Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO pertenece al grupo de los óxidos semiconductores de la familia II-VI, tiene una energía de banda prohibida (*band gap*) de 3.4 eV y una energía de enlace excitónico de 60 meV, además de una estabilidad a la luz, altas temperaturas y resistencia mecánica por lo cual es un buen candidato para aplicaciones electrónicas como la construcción de celdas solares o dispositivos de emisión de luz [1]–[3].

Adicional a estas propiedades eléctricas, también presenta actividad antibacterial, baja toxicidad y biocompatibilidad, por lo cual puede ser utilizado en aplicaciones biomédicas [4]–[6]. Por todo lo anterior, el estudio de este óxido metálico ha venido en aumento durante las últimas décadas.

1.1.1 Estructura cristalina de ZnO

La mayoría de los semiconductores de la familia II-VI cristalizan en la estructura tipo blenda o en wurtzita hexagonal (Figura 1), donde cada catión se encuentra rodeado de cuatro aniones en las esquinas de un tetraedro y viceversa. Esta es la coordinación tetraédrica típica del enlace covalente con hibridación sp^3 . Aunque, estos materiales también tienen una contribución iónica [7].

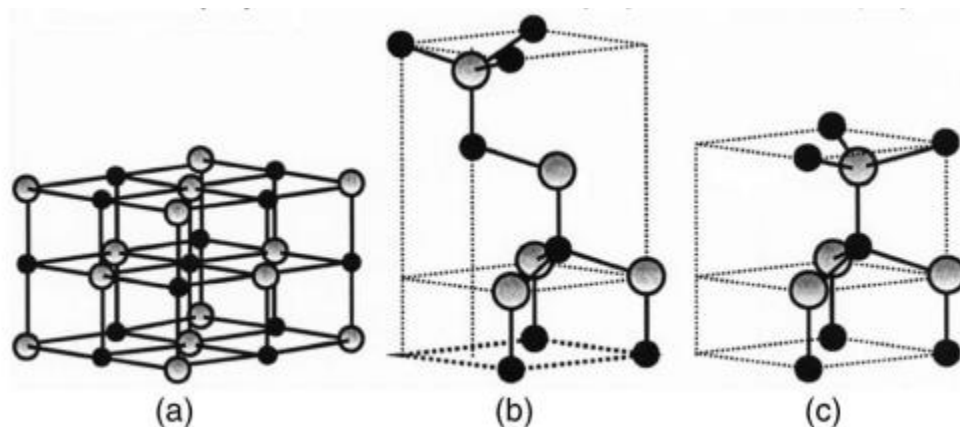


Figura 1. Estructuras cristalinas de ZnO: sal de roca cúbica (a), blenda de zinc cúbica (b), y wurtzita hexagonal (c). Las esferas grises y negras representan átomos de Zn y O, respectivamente. Tomada de [7].

1.1.2 Nanoestructuras de ZnO

El principal motivo de la investigación sobre las nanoestructuras de ZnO es su gran potencial para una variedad de aplicaciones, como en dispositivos optoelectrónicos (diodos emisores de luz (LED)), diodos láser, celdas solares, fotodetectores, dispositivos de captación de energía (nanogeneradores), transistores, sensores, catalizadores, compuestos activos en protectores solares, etc. [8].

El óxido de zinc puede presentarse en estructuras unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D). Las estructuras unidimensionales constituyen el grupo más numeroso, e incluyen nanoalambres/nanohilos, agujas, nanobarillas, hélices, muelles, anillos, cintas, tubos, cinturones, cables y peines. El óxido de zinc puede obtenerse en estructuras 2D, como nanoplacas/nanoplanchas y nanopellets (Figura 2). Algunos ejemplos de estructuras 3D del óxido de zinc son *tipo flor*, *diente de león*, *copos de nieve*, etc. El ZnO proporciona una de las mayores variedades de nanoestructuras entre todos los materiales conocidos [9]. Debido a la gran diversidad de métodos de síntesis utilizados para obtener nanopartículas de ZnO, entre los que se incluyen: la deposición de vapor, la precipitación en disolución acuosa, la síntesis hidrotérmica, la combustión, el proceso sol-gel, la precipitación

a partir de microemulsiones y los procesos mecanoquímicos es posible obtener diferentes nanoestructuras de ZnO [10].

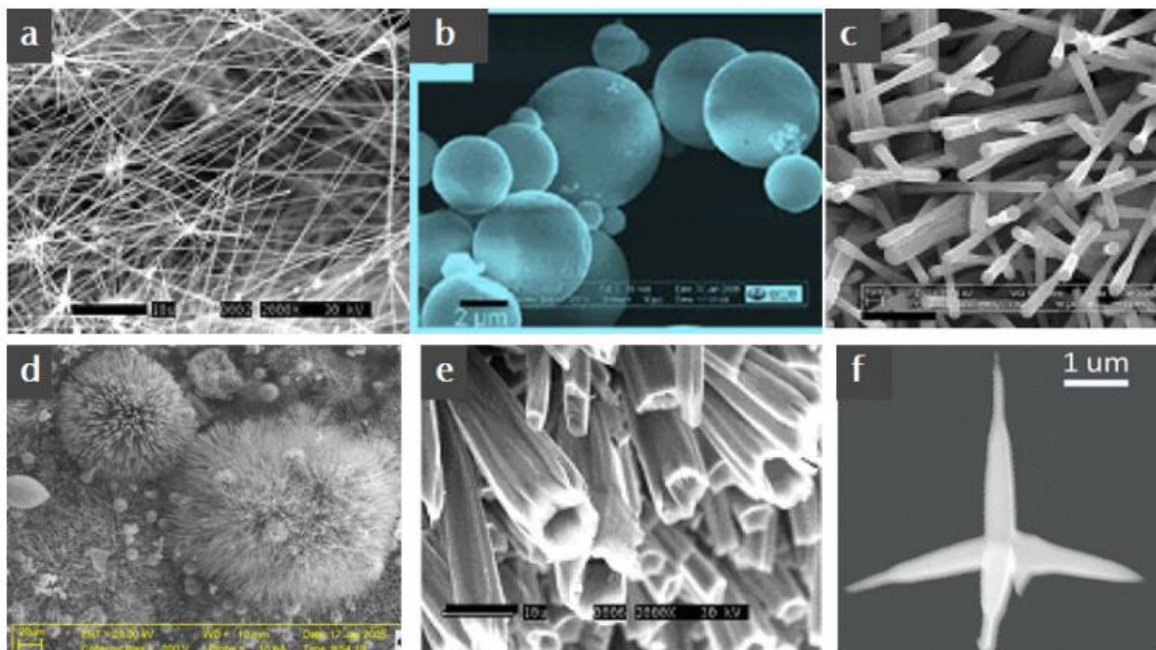


Figura 2. Imágenes SEM de algunas nanoestructuras de ZnO, nanohilos (a), esferas (b), nanovarilla (c), en forma de flor (d), estructuras tubulares (e) y tetrapodos (f). La escala de barras son 10 μm , 2 μm , 3 μm , 20 μm , 10 μm y 1 μm respectivamente. Tomada de [11].

1.1.3 Ventajas del uso de nanopartículas

Las nanopartículas de un material pueden presentar cambios importantes en las propiedades estructurales, espectroscópicas, electrónicas, térmicas, magnéticas, mecánicas y químicas con respecto a su forma a granel (bulk) (Figura 3) [12].

Se ha sacado provecho de estas propiedades utilizando las nanopartículas en muchas aplicaciones en medicina, liberación controlada de fármacos, electricidad y electrónica, catálisis, etcétera. Por ejemplo, las nanopartículas de oro de menos de 10 nm tienen propiedades ópticas y electrónicas que pueden utilizarse como fotocatalizadores [13], las nanopartículas de plata tienen efecto bactericida [14] y

se están usando algunas aleaciones de cobre y níquel a escala nanométrica para tratamiento de hipertermia magnética controlada[15],

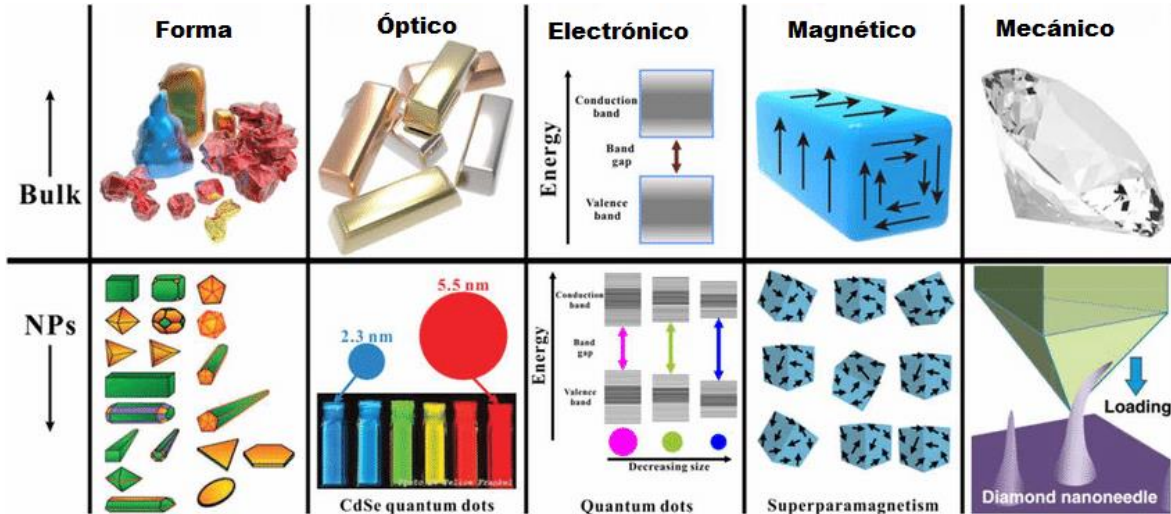
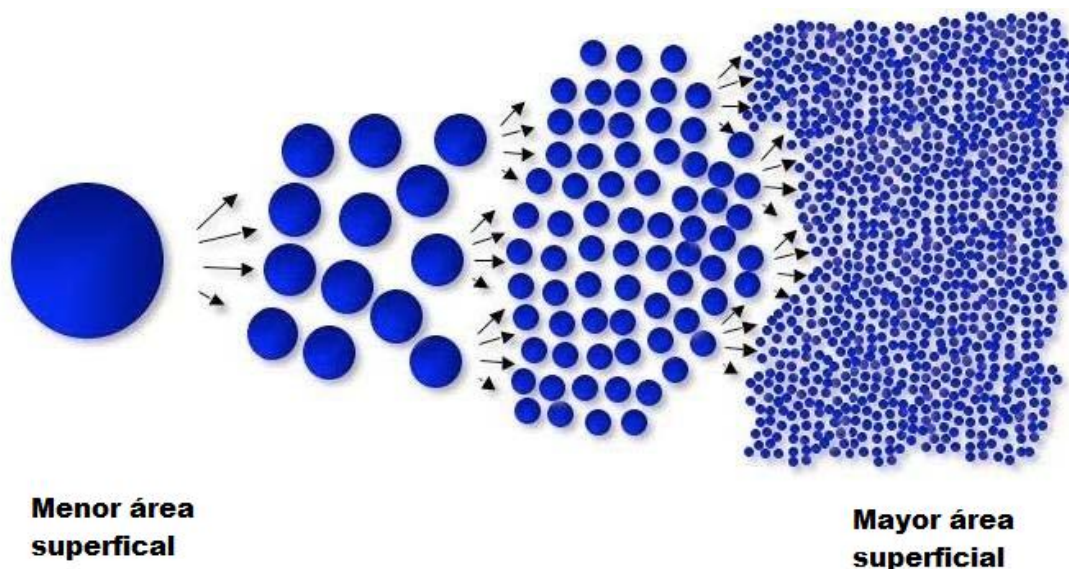


Figura 3. Comparación entre las propiedades de NPs y bulk. Tomada de [12].

En el caso de la catálisis, la gran relación superficie/volumen y la alta densidad de átomos en la superficie de las nanopartículas hacen que sean más activas y atractivas como catalizadores (Figura 4). Se pueden ajustar parámetros como la composición, el tamaño y la forma de las NPs para obtener la mayor actividad catalítica.



*Figura 4. Aumento del área superficial de un material al disminuir su tamaño.
Tomada de [16]*

1.1.4 Síntesis por precipitación

El método consiste en la precipitación de un precursor de ZnO a partir de una disolución de la sal correspondiente. En la siguiente etapa, el sólido precipitado se somete a un tratamiento térmico, seguido de una serie de lavados para eliminar las impurezas. Es muy difícil romper los aglomerados que se forman, por lo que los polvos calcinados tienen un alto nivel de aglomeración de partículas. El proceso de precipitación se controla mediante parámetros como el pH, la temperatura y el tiempo de precipitación [9], los cuales afectan el tamaño y el área superficial de las partículas.

En los procesos de síntesis basados en la precipitación, es cada vez más frecuente el uso de tensoactivos para controlar el crecimiento de las partículas. Debido a que estos, quelatan los cationes metálicos del precursor disminuyendo su aglomeración y, por lo tanto, el crecimiento descontrolado de las nanopartículas. Como un ejemplo, Wang y colaboradores [17] obtuvieron óxido de zinc nanométrico a partir de ZnCl_2 y NH_4OH en presencia del surfactante catiónico CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio). El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente y el polvo resultante se calcinó a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para eliminar los residuos del tensoactivo. El producto

era ZnO altamente cristalino con una estructura wurtzita y con nanopartículas esféricas pequeñas y adecuadamente dispersas de un tamaño de 50 nm. Se comprobó que el CTAB afecta al proceso de nucleación y crecimiento de los cristallitos durante la síntesis, y también evita la formación de aglomerados [9].

1.1.5 Síntesis por combustión en disolución

La síntesis por combustión en disolución (*SCD* o *SCS* por sus siglas en inglés *Solution combustion synthesis*) es un excelente método de síntesis en términos de simplicidad, rentabilidad y calidad del polvo del producto. La SCD se basa en una reacción de óxido reducción rápida y autosostenida entre un combustible (agente reductor) y un oxidante en presencia de cationes metálicos.

Por lo general, los oxidantes son precursores metálicos, como por ejemplo los nitratos metálicos y, el combustible es un material orgánico como el ácido cítrico, la urea y/o la glicina. Además de actuar como combustibles, son capaces de formar complejos con los iones metálicos de interés.

La síntesis por combustión en disolución es una metodología que ahorra tiempo y energía para la preparación de una gran variedad de nanopulvos inorgánicos con alta reactividad. Debido a que los productos finales que se obtienen a través de este método, son de gran pureza de fase y con características de polvo superiores a otros métodos de síntesis, como mayor área superficial, distribución de tamaño de partícula estrecho, aglomeración óptima y mejores propiedades de sinterización [18]. Otra ventaja importante es que puede utilizarse con una variedad de precursores, tanto solubles, como insolubles.

En vista de ello, el proceso de combustión se ha utilizado ampliamente para sintetizar diversos óxidos en forma nanocristalina como por ejemplo NPs de WO_3 , TiO_2 , MgO y Ni [19]. Por lo anterior, el proceso de combustión se ha utilizado ampliamente para sintetizar diversos óxidos en forma nanocristalina.

La combustión en disolución consta de 3 pasos (Figura 5):

- I. Formación de la mezcla de combustión
- II. Formación del gel
- III. Combustión del gel

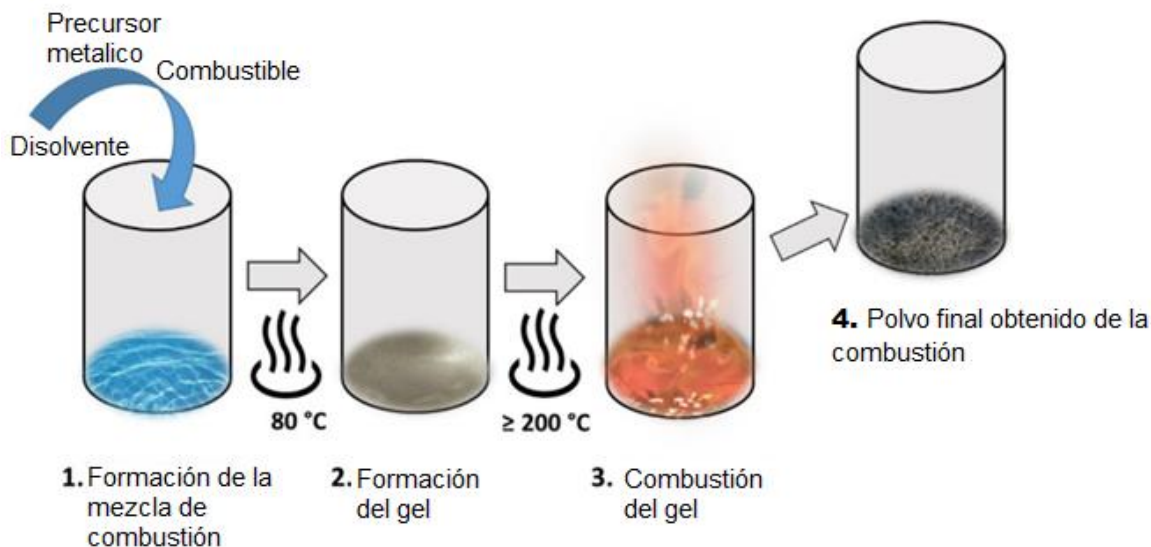


Figura 5. Esquema de síntesis de nanopartículas por SCS. Tomada de [18].

Los precursores metálicos se mezclan en disolución acuosa con un combustible orgánico. Tras la deshidratación de la disolución se forma una red de gel en la mezcla de combustión. El proceso de combustión entre el combustible y el oxidante, íntimamente conectados en la red de gel, se inicia mediante una fuente térmica o eléctrica. La descomposición del gel debe ser preferentemente en una sola etapa, uniforme, rápida y en un estrecho intervalo de temperatura, para garantizar que no se formen productos no deseados. Después de unos segundos, se obtiene un polvo esponjoso, cuyas características están estrictamente relacionadas con los parámetros de síntesis elegidos, como el tipo de combustible, la relación entre reductores y oxidantes, la relación entre combustible y cationes metálicos y otros parámetros [18], [20]–[22].

1.1.6 Usos y aplicaciones del ZnO nanoestructurado

Gran parte de la investigación que se realiza sobre nanopartículas se centra en las áreas ambientales y de energía. En el caso de los compuestos nanoestructurados

de ZnO, éstos han sido utilizados en dispositivos electrónicos, celdas solares, biosensores, liberación controlada de fármacos, conservación de alimentos, fotocatalizadores para inactivar bacterias y virus, y para la degradación de contaminantes emergentes como colorantes, pesticidas y compuestos orgánicos volátiles [3], [23], [24]. Esta última aplicación se basa en el uso del ZnO como fotodegradante, debido a que como ya se mencionó anteriormente, el ZnO es un semiconductor.

1.2 Fotocatálisis y fotodegradación

La fotocatálisis puede definirse como la catálisis de una fotorreacción sobre la superficie de un sólido. Dichas reacciones toman lugar utilizando luz visible (u otra radiación electromagnética) y un fotocatalizador, la mayoría de los cuales son semiconductores [25]. Las fotorreacciones que se generan, inician con la formación de un electrón-hueco, el cual proviene por la exposición de un semiconductor a la luz. Las reacciones de fotocatálisis se pueden categorizar en dos tipos basados en el estado físico de los reactivos [25].

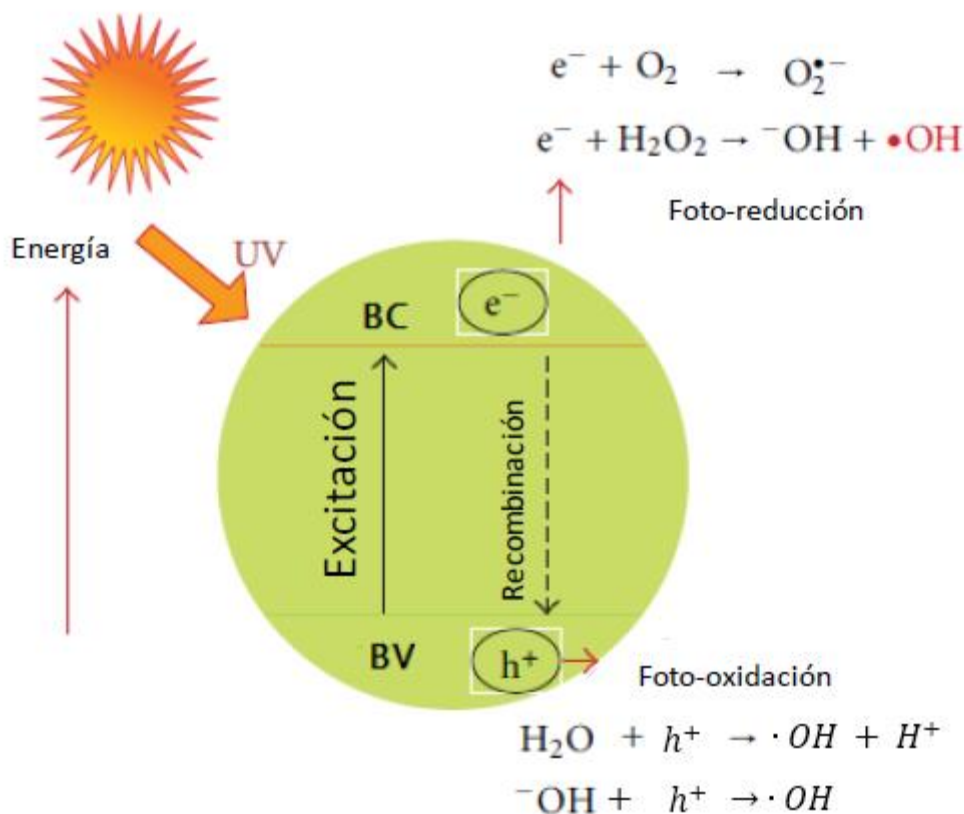
- Fotocatálisis homogénea: cuando el reactivo y el semiconductor están en la misma fase.
- Fotocatálisis heterogénea: cuando el reactivo y el semiconductor están en diferentes fases.

Este último tipo de fotocatálisis es el que ha sido más estudiado debido a sus conocidas ventajas: su simplicidad, eficiencia y la posibilidad de usar luz solar [26]. Para que un fotocatalizador acelere la reacción química, necesita recibir energía ($h\nu$) igual o mayor que la energía de su brecha prohibida, para liberar pares electro-hueco libres que desencadenan más reacciones, especialmente de tipo óxido-reducción [3].

En general, la fotocatálisis heterogénea consiste en los tres pasos siguientes:

- 1) Absorción de luz y generación de pares electrón-hueco.

- 2) Separación de los portadores de carga y reacciones óxido-reducción en la superficie del semiconductor para dar lugar a especies más reactivas como el radical hidroxilo $\cdot OH$.
- 3) La posterior reacción de la molécula contaminante con las especies reactivas hasta obtener CO_2 y agua. Tal cual como se muestra en la Figura 6.



Finalmente el contaminante se degrada:

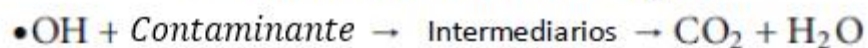


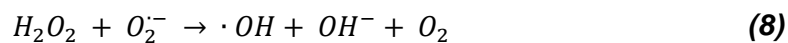
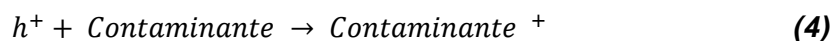
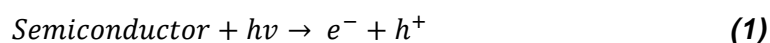
Figura 6. Esquema del principio de la fotocatalisis. Tomada de [23].

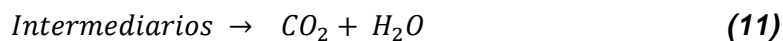
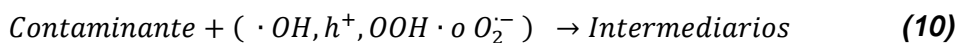
Cuando un fotón incide en un semiconductor con energía igual o mayor a la de su brecha prohibida (E_g), un electrón es promovido de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), creando un hueco positivo en la banda de valencia. Los electrones excitados en la BC y los huecos en la BV, migran hacia la superficie del semiconductor y quedan atrapados ahí. Sin embargo, gran parte de los

electrones en la BC y huecos en la BV se recombinan, por interacción electrostática, emitiendo fotones o calor (Figura 6). Los pares electrón hueco (e^-/h^+) en la superficie, participan en reacciones químicas con un donador/receptor adsorbido en la superficie. Los huecos pueden oxidar moléculas donadoras mientras que los electrones pueden reducir moléculasceptoras de electrones [3], [27].

Mediante la activación del semiconductor se pueden generar radicales hidroxilos ($\cdot OH$) los cuales tienen un fuerte potencial oxidante capaz de degradar gran parte de los contaminantes orgánicos y, de igual forma, hacer que compuestos bioresistentes se conviertan en productos inocuos [3].

Las siguientes reacciones tienen lugar en el proceso de degradación fotocatalítica [3], [26]–[28]:





El uso de fotocatalisis para la degradación de contaminantes ha ganado una enorme popularidad en los últimos años, ya que esta técnica proporciona ventajas sobre los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales. Por ejemplo, la degradación completa de los contaminantes orgánicos, mediante fotocatalizadores, puede producirse en pocas horas a temperatura ambiente. Los contaminantes orgánicos pueden ser degradados completamente a CO₂ y agua.

La fotodegradación se ve influenciada por parámetros operativos como la concentración del colorante, el pH de la disolución, la intensidad de la radiación y la temperatura de reacción [29], [30].

1.3 Óxido de silicio

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre después del oxígeno, la mayor parte del silicio encontrado está en forma de silicatos, los cuales componen la mayor parte de las rocas en el mundo. Dichos silicatos son formados a partir de la policondensación del anión ortosilicato SiO_4^{-4} [31].

Uno de los silicatos más abundantes y con mayor número de aplicaciones es el óxido de silicio (SiO₂), el cual se puede encontrar de forma natural como en los minerales (cuarzo, cristobalita y tridimita) y de forma sintética como un material amorfo (vidrio, partículas) [31].

El SiO₂ en forma amorfa es ampliamente usado en la industria alimenticia, farmacéutica [32] la industria de construcción [33] y por su alta biocompatibilidad en el área biomédica [34]. La producción de nanopartículas de SiO₂ es relativamente simple y barata. Los métodos Sol-Gel y pirólisis de aerosol en flama son los más usados para producir SiO₂ comercial.

La superficie de la silica amorfa consiste en anillos de siloxano de diferentes tamaños y grupos funcionales como los grupos silanol (Si-OH) [35]. Estos grupos pueden estar: aislados, vecinales y geminales, además, estos mismos pueden interactuar mediante enlaces del tipo puente de hidrógeno (Figura 7) [36].

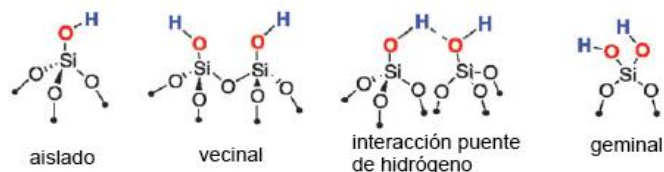


Figura 7. Tipos de silanol presentes en la superficie de SiO₂. Figura tomada de [36].

La distribución de grupos silanol en la superficie puede modificarse mediante diversos tratamientos, por ejemplo, si las partículas de sílice son expuestas a un calentamiento de 200-400°C, los silanoles vecinales empiezan a condensarse para formar enlaces siloxano y agua [35]. Además de esto, existen tratamientos con HF, HCl y H₂O, que rompen los enlaces siloxano para formar nuevos enlaces silanol [37].

1.3.1 Aplicaciones del SiO₂

El óxido de silicio tiene diversas aplicaciones, se utiliza para fabricar productos de vidrio, arena fundida, cemento, fibra de vidrio, esmalte cerámico, arena de filtro, y hormigón ligero. Las nanopartículas de dióxido de silicio (SiO₂) se utilizan ampliamente en muchos productos industriales. Ciertas formas cristalinas de SiO₂ pueden utilizarse para crear piezas importantes de la electrónica, los instrumentos ópticos y la industria artesanal. El nanopolvo de dióxido de silicio (SiO₂) es una materia prima importante para la fabricación de fibras ópticas. El cuarzo puro se utiliza a menudo para fabricar instrumentos químicos resistentes a altas

temperaturas. La arena de cuarzo se utiliza a menudo como material de vidrio y como material de construcción[38].

Además de lo anterior dicho, debido a la facilidad de modificar su superficie, se ha usado como material de soporte para nanopartículas de diferentes metales como cobre, níquel y plata para su uso en catálisis heterogénea [39]–[41].

2 Planteamiento del problema, objetivos e hipótesis

2.1 Planteamiento del problema

La industria textil representa un problema de contaminación en todo el mundo debido a la descarga de aguas residuales contaminadas en los cuerpos de agua, lo que está teniendo una gran influencia en la calidad de los recursos hídricos. Según el informe del Banco Mundial (2014), entre el 17 y el 20% de la contaminación de las aguas industriales procede del teñido y el tratamiento de textiles. Esto representa un gran reto medioambiental para los fabricantes de textiles [42].

Con la creciente concientización medioambiental, se necesita una tecnología respetuosa con el medio ambiente para eliminar los tintes de las aguas residuales industriales y locales. Por ello, se han adoptado varias estrategias para la eliminación de colorantes y otros contaminantes del medio acuoso, como la ozonización, la filtración por membrana, la bioadsorción, la eliminación por intercambio iónico, la absorción, la adsorción, la fotodegradación, el tratamiento biológico/aeróbico y la coagulación [43].

El proceso de absorción es normalmente ocupado debido a su facilidad de operación y costo económico. Sin embargo, las desventajas como la baja eficacia de la absorción, la eliminación incompleta de los contaminantes y la escasa estabilidad mecánica de los absorbentes crean problemas para la eliminación efectiva de los contaminantes [29].

Debido a lo anteriormente dicho, se plantea la síntesis de NPs de ZnO para usarlos en la degradación de contaminantes del agua, así mismo utilizar un

tensoactivo (CTAB) y un soporte durante su síntesis con el fin de disminuir efectos de aglomeración y potenciar su actividad catalítica.

El propósito de este trabajo es el estudio de las propiedades de nanopartículas de ZnO aisladas y soportadas sobre SiO₂ amorfa y cristalina y su uso como fotocatalizador para llevar a cabo reacciones de fotodegradación sobre rodamina 6G.

2.2 Objetivos

Estudiar las propiedades de nanopartículas de ZnO sintetizadas por dos métodos de síntesis y soportadas sobre óxido de silicio de diferente naturaleza (amorfo y cristalino). Así mismo, comprobar la eficiencia de su uso como fotocatalizador en la degradación de rodamina 6G.

Para llevar a cabo lo anterior se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Comparar las propiedades de las NPs obtenidas por ambos métodos (precipitación y combustión) y, así mismo, el efecto del uso del CTAB en su síntesis.
 - Sintetizar NPs de ZnO por los métodos de precipitación y combustión con y sin el uso del tensoactivo CTAB.
 - Caracterizar las NPs obtenidas mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR-ATR), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorción electrónica en el intervalo UV-VIS, difracción de rayos x en polvos (DRX), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

- Comparar las propiedades de las NPs aisladas con las soportadas sobre SiO₂ amorfo y cristalino.

- Soportar NPs de ZnO sobre la superficie de SiO₂ amorfo y cristalino con el fin de comparar las diferencias entre ambos soportes y así mismo de las NPs sin soportar.
- Caracterizar los materiales soportados obtenidos mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR-ATR), espectroscopia Raman, espectroscopía de absorción electrónica en el intervalo UV-VIS, difracción de rayos x en polvos (DRX), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) para determinar las propiedades de las NPs sintetizadas.
- Evaluar la actividad fotodegradante de las NPs aisladas y soportadas en la degradación de rodamina 6G.

2.3 Hipótesis

El uso del tensoactivo CTAB y el soporte de las nanopartículas de ZnO sobre el SiO₂ disminuirán los efectos de aglomeración de las materias primas logrando obtener NPs más pequeñas lo que aumentará su actividad fotodegradante sobre la rodamina 6G.

3 Metodología experimental

3.1 Reactivos y equipo utilizado

A continuación, se enlistan los reactivos utilizados para la parte experimental:

- SiO₂ amorfo (99.8% Sigma-Aldrich)
- SiO₂ cristalino (Quartz Sigma-Aldrich)
- Zn(NO₃)₂•6H₂O (98% Sigma-Aldrich)
- CTAB (98% Sigma-Aldrich)
- Glicina (>99% Sigma-Aldrich)
- NaOH (98 % Sigma Aldrich)
- Etanol (Grado analítico Sigma-Aldrich)
- Agua desionizada

A continuación, se enlista el equipo utilizado para la síntesis.

- Estufa Binder FD023UL-120V.
- Centrífuga Hettich EBA 20
- Mufla 1200C THERMO SCIENTIFIC - THERMOLYNE
- Lámpara UV ($\lambda = 326$ nm)

A continuación, se enlista el equipo utilizado para la caracterización de los materiales.

- Espectrofotómetro Raman. EZRaman-N. Enwave optronics. Laser 532 nm. Ubicado en el laboratorio del Dr. David Diaz de la Facultad de química. La muestra debe encontrarse seca y colocarla sobre un portaobjetos y posteriormente aplanar.
- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Espectrómetro Nicolet iS5, Thermo Scientific. Ubicado en el laboratorio del Dr. David Diaz de la Facultad de química. La muestra debe encontrarse seca y se debe de colocar sobre la punta de diamante del equipo.

- Espectrofotómetro de fluorescencia (Fluorímetro). Fluoromax-4. Horiba Scientific. Ubicado en el laboratorio del Dr. David Díaz de la Facultad de química. Se debe de colocar la muestra dentro de la celda de cuarzo.
- Espectrofotómetro de absorción electrónica en el intervalo UV-VIS. Evolution Array UV-Visible Spectrophotometer. Thermo Scientific. Ubicado en el laboratorio del Dr. David Díaz de la Facultad de química. La muestra debe encontrarse seca y colocarla sobre un portaobjetos y posteriormente aplanar.
- Equipo de difracción de rayos X. Difractómetro de rayos x, modelo D8 ADVANCE DAVINVI. Ubicado en la USAII en Ciudad Universitaria. Configuración theta-theta marca Bruker axs. La muestra debe encontrarse seca, tomar entre 8-15 mg y enviar para su análisis.
- Microscopio electrónico de barrido. Microscopio marca JEOL 5900LV SEM, usando un voltage de 20 kV, con detector de electrones secundarios y electrones retrodispersados. La muestra debe encontrarse seca, tomar entre 8-15 mg y enviar para su análisis.
- Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. Microscopio tipo JEOL 2010 FasTEM a un voltaje de aceleración de 400 KV. Algunas imágenes fueron tomadas en un JEM ARM 200 CF. Todas las imágenes fueron procesadas con el software Digital Micrograph desarrollado por la compañía Gatan, Inc. La muestra debe encontrarse seca, tomar entre 8-15 mg y enviar para su análisis.
- Espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X. El equipo se llama K-Alpha Surface Analysis de la compañía Thermo Fisher Scientific. El K-Alpha tiene un analizador hemisférico 180° de doble enfoque y detector de 128 canales con una presión base de 2×10^{-9} mbar. El cañón de Rayos x utiliza la línea K-alpha monocromada de aluminio (1486.6eV) a 12 kV y 40 watts de potencia en un área ovalada de 400um de diámetro e incide a la muestra con un ángulo relativo de 30°. En la erosión, se usa un haz de iones de argón acelerados a 3 kV, con una potencia de 30W que incide en un área de 1 x 2 mm concéntrico al haz de rayos X. El neutralizador genera

una nube de iones de argón de cerca de 0 V de energía sobre la zona analizada. Los espectros XPS son obtenidos en dos condiciones: En amplio barrido general (0-1350V) con 1 eV/paso, energía de paso 100eV y el modo ventanas pequeñas con 0.1 eV/paso, energía de paso 50 eV. La muestra debe encontrarse seca, tomar entre 8-15 mg y enviar para su análisis.

3.2 Síntesis de NPs de ZnO

Para la síntesis de las NPs se optaron por elegir 2 métodos de síntesis; precipitación y combustión debido a que han sido ampliamente usados para la síntesis de NPs de óxidos metálicos [28], [44]–[46]. Así mismo, estos métodos representan una opción más barata y accesible que otros utilizados para la síntesis de NPs como: la síntesis por deposición de vapor o la pirolisis [47].

Así mismo se eligió al nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursor debido a que es soluble en agua y etanol (los disolventes más usados para ambos métodos) y a que los subproductos de sus respectivas reacciones son fáciles de remover.

Se eligió a la glicina por su solubilidad en agua y etanol y como combustible para el método de combustión por su amplio uso en este método, además de que es un aminoácido de bajo peso molecular y su combustión suele ser completa [48].

Se eligió al bromuro de cetiltrimetil amonio debido a que ha sido ampliamente usado en la síntesis de NPs para controlar el crecimiento de estas [49]–[52].

Las nanopartículas de ZnO se obtuvieron utilizando los métodos de precipitación y combustión, para evaluar las ventajas y desventajas de cada uno. Así mismo, las síntesis se realizaron con y sin el uso del tensoactivo CTAB con el fin de aprovechar sus efectos antiaglomerantes y compararlos ambas NPs. Se utilizaron estos métodos por la disponibilidad de materias primas y equipo en el laboratorio.

Para la síntesis de NPs por el método de precipitación se colocó nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (1.92 g, 6.4 mmol), en un vaso de precipitados y, cuando se requería el uso del tensoactivo, se agregó CTAB (0.002 g, 0.005 mmol), posteriormente se disolvió en etanol (EtOH) y se colocó con agitación

magnética. A la mezcla anterior, se le agregó gota a gota una disolución de NaOH [1 M] hasta alcanzar un valor de pH = 13, en este paso se observó la formación de un precipitado blanco, y se dejó agitando durante 25 minutos. Pasado ese tiempo se realizaron 2 lavados con 10 mL de agua desionizada y un lavado con etanol utilizando una centrifuga a 3000 rpm durante 5 minutos; el sólido restante se secó en una estufa a 100 °C y, los polvos obtenidos se calcinaron a una temperatura de 600 °C (Figura 8).

La secuencia de reacciones químicas en este proceso de síntesis se muestra en Ecuación 12. Las cantidades empleadas se muestran en la Tabla 1.

Finalmente, el polvo obtenido se caracterizó por las técnicas anteriormente mencionadas.

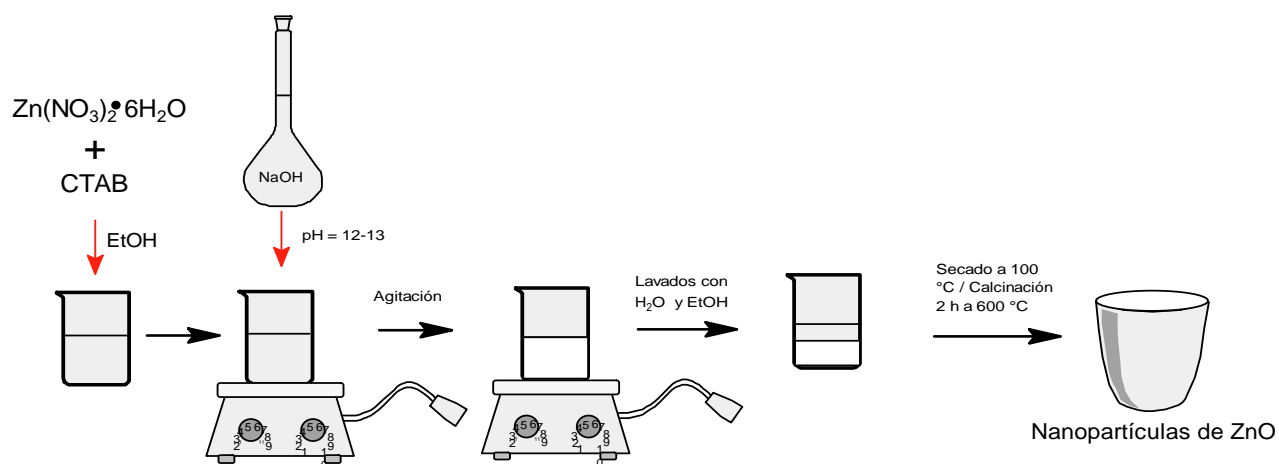
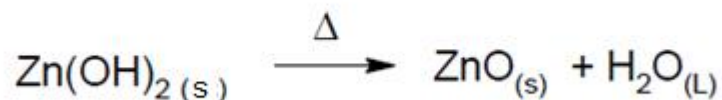


Figura 8. Esquema general para la obtención de NPs de ZnO por el método de precipitación.



Ecuación 12. Reacciones dadas por el método de precipitación. Imagen tomada de [53].

Tabla 1. Experimentos realizados para la obtención de NPs de ZnO por el método de precipitación.

Nombre	Cantidad de ZnNO ₃ (g)	Cantidad de CTAB (g)	Cantidad de EtOH (mL)	Tiempo y temperatura en la estufa	Tiempo y temperatura en el horno
NPsZnO-PRE	1.92003		20	1 h a 100 °C	2 h a 600 °C
NPsZnO-PRE-CTAB	1.92115	0.00216	20	1 h a 100 °C	2 h a 600 °C

Para la síntesis de NPs por el método de combustión se colocaron (Zn(NO₃)₂•6H₂O) (1.92 g, 6.4 mmol) en un vaso de precipitados, glicina (0.94 g, 0.0125 mmol) y, cuando se requería el uso del tensoactivo, se agregó CTAB (0.002 g, 0.000005 mmol). Se disolvieron los reactivos con agua desionizada en agitación magnética y se comenzó con el calentamiento de la mezcla de reacción hasta la evaporación del disolvente y la formación de un gel negro. Una vez formado el gel se siguió calentando hasta la combustión. El sólido restante se llevó a calcinar en una mufla para eliminar la materia orgánica proveniente de los reactivos (Figura 9).

La secuencia de reacciones químicas en este proceso de síntesis se muestra en Ecuación 13. Las cantidades empleadas se muestran en la Tabla 2.

Finalmente, el polvo obtenido se caracterizó por las técnicas anteriormente dichas.

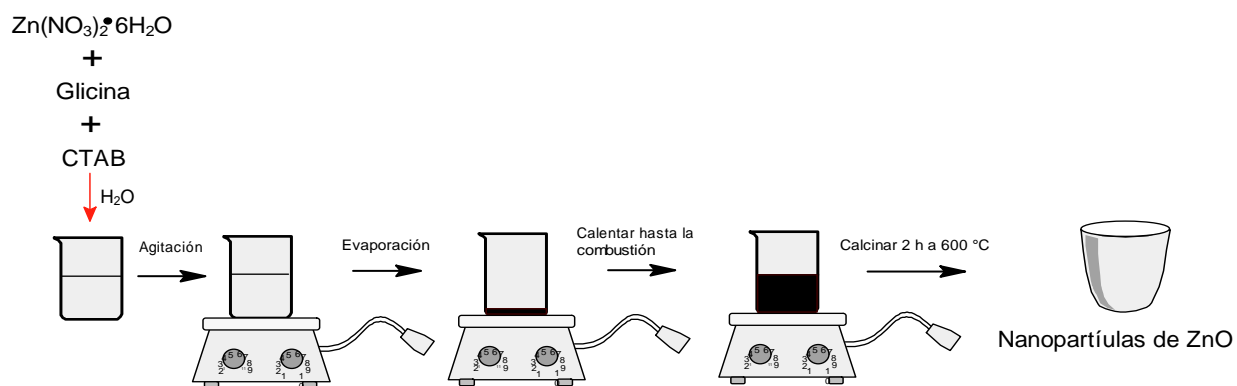
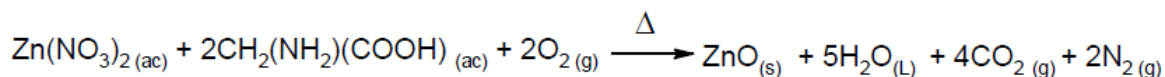


Figura 9. Esquema general para la obtención de NPs de ZnO por el método de combustión.



Ecuación 13. Reacción dada por el método de combustión. Reacción tomada de [48].

Tabla 2. Experimentos realizados para la obtención de NPs de ZnO por el método de combustión.

Nombre	Cantidad de ZnNO ₃ (g)	Cantidad de Glicina (g)	Cantidad de Agua (mL)	Cantidad de CTAB (g)	Tiempo y temperatura en el horno
NPsZnO-COM	1.82468	0.99978	20	-	2 h a 600 °C
NPsZnO-COM-CTAB	1.87356	0.94494	20	0.00286	2 h a 600 °C

3.3 Soporte de NPs de ZnO sobre SiO₂ amorfo y cristalino

Se realizó el soporte de NPs de óxido de zinc sobre SiO₂ amorfo y SiO₂ cristalino utilizando el método de precipitación y de combustión con y sin el uso del tensoactivo CTAB.

Para ambos métodos (precipitación y combustión) se colocaron en vaso de precipitados los siguientes reactivos: SiO₂ amorfo o cristalino, nitrato de zinc y, de ser necesario, glicina (para el método de combustión) y/o CTAB (cuando se requería el uso del tensoactivo), posteriormente se disolvieron los reactivos con etanol (precipitación) y agua desionizada (combustión) en agitación constante durante un día para la impregnación de los reactivos sobre el SiO₂. Pasados las 24 horas, se siguieron los procedimientos anteriormente descritos para cada método. Finalmente, el polvo obtenido se caracterizó por las técnicas anteriormente dichas.

En la Tabla 3 se muestran los experimentos realizados para la obtención de NPs de ZnO soportadas.

Tabla 3. Experimentos realizados para la obtención de NPs de ZnO soportadas sobre SiO₂.

Código / nombre	SiO ₂	Cantidad de SiO ₂ (g)	Cantidad de ZnNO ₃ (g)	Cantidad de Glicina (g)	Cantidad de CTAB (g)	Cantidad de NPs con respecto al soporte (%)
SiO ₂ AM/NPsZnO-PRE-10	Amorfo	1.02509	0.38100	-	-	10
SiO ₂ AM/NPsZnO-PRE-CTAB-10	Amorfo	1.04682	0.38845	-	0.00229	10
SiO ₂ AM/NPsZnO-COM-10	Amorfo	0.50530	0.19650	0.01915	-	10
SiO ₂ AM/NPsZnO-COM-CTAB-10	Amorfo	0.50050	0.19755	0.02078	0.00240	10
SiO ₂ CR/NPsZnO-PRE-CTAB-10	Cristalino	0.50030	0.19980	-	0.00210	10
SiO ₂ CR/NPsZnO-PRE	Cristalino	0.50100	0.19900	-	-	10
SiO ₂ CR/NPsZnO-COM-CTAB-10	Cristalino	0.50106	0.19650	0.02005	0.00205	10
SiO ₂ CR/NPsZnO-COM	Cristalino	0.50201	0.19860	0.01966	-	10
SiO ₂ AM/NPsZnO-COM-CTAB-20	Amorfo	0.51010	0.38010	0.19500	0.00201	20
SiO ₂ AM/NPsZnO-COM-CTAB-30	Amorfo	0.50400	0.55960	0.27349	0.00200	30
SiO ₂ CR/NPsZnO-COM-20	Cristalino	0.50100	0.38500	0.18500	0.00205	20
SiO ₂ CR/NPsZnO-COM-30	Cristalino	0.50071	0.55890	0.27500	0.00206	30

3.4 Pruebas de fotodegradación sobre rodamina 6G

Para las pruebas de fotodegradación se utilizó rodamina 6G como compuesto a degradar. Esto debido a que es uno de los colorantes más usado en la industria textil, sin embargo, su fotodegradación no ha sido tan estudiada como la de otros colorantes como lo son el anaranjado de metilo y el azul de metileno [54]. Se prepararon disoluciones de 20, 15, 10, 5, 4, 3, 2, 1 y 0.5 ppm y se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia para determinar el máximo de emisión de la muestra. Una vez determinado el máximo de emisión, se realizaron pruebas de fotodegradación bajo luz de una lámpara UV ($\lambda = 326$ nm) utilizando una disolución de rodamina 6G de concentración 3 ppm, tomando como variables, el tipo de

catalizador (soportados o sin soportar y método de síntesis del mismo) y la cantidad de catalizador (Figura 10).

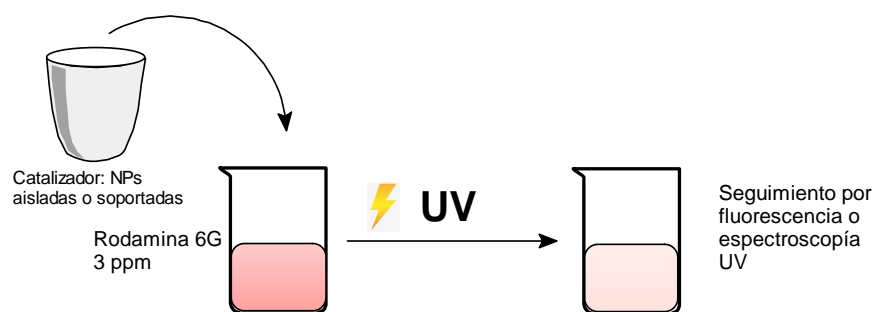


Figura 10. Experimentos de fotodegradación de rodamina 6G

4 Resultados y análisis

En esta sección se discutirán los resultados obtenidos en el presente trabajo. Los resultados estarán divididos en 3 partes: la caracterización de las nanopartículas de ZnO aisladas, caracterización de las NPs de ZnO soportadas sobre SiO₂ amorfo y cristalino, y las pruebas de fotodegradación.

4.1 Caracterización de NPs de ZnO

En la primera parte se mostrarán y analizarán los resultados de la síntesis de las NPs de ZnO llevadas a cabo. Se analizarán las muestras NPsZnO-PRE-CTAB (nanopartículas sintetizadas por precipitación con CTAB), NPsZnO-PRE (nanopartículas sintetizadas por precipitación sin CTAB), NPsZnO-COM-CTAB (nanopartículas sintetizadas por combustión con CTAB) y NPsZnO-COM (nanopartículas sintetizadas por combustión sin CTAB).

4.1.1 Espectroscopías vibracionales de absorción en el infrarrojo y dispersión Raman

En la Figura 11 se muestran los espectros IR de las NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB) y NPs sintetizadas por

precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), en los espectros se puede apreciar que la presencia de la señal correspondiente al ion nitrato (1328 cm^{-1}) desapareció de las muestras finales. Las señales entre 3500 a 3200 cm^{-1} y 1611 cm^{-1} corresponden a los grupos hidroxilo (-OH), desaparecieron por completo debido a la calcinación. La señal en 2352 cm^{-1} corresponde a CO_2 que pudo ser adsorbido por la muestra.

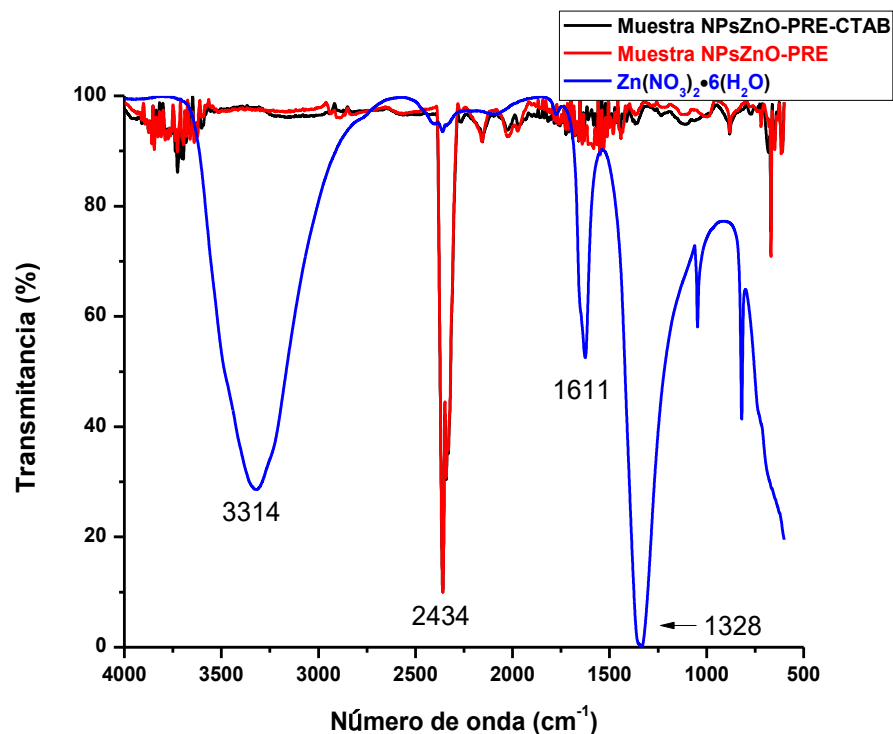


Figura 11. Espectros IR de la materia prima (Nitrato de Zinc) y los experimentos NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB y NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE).

Los espectros de las NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) muestran el mismo comportamiento, ambos se pueden consultar en Anexos 7.1.

En la Figura. 12 se muestra el espectro de absorción en infrarrojo lejano para las muestras NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB), las cuales muestran una señal a $\sim 400\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a la vibración del enlace Zn-O del óxido de zinc.

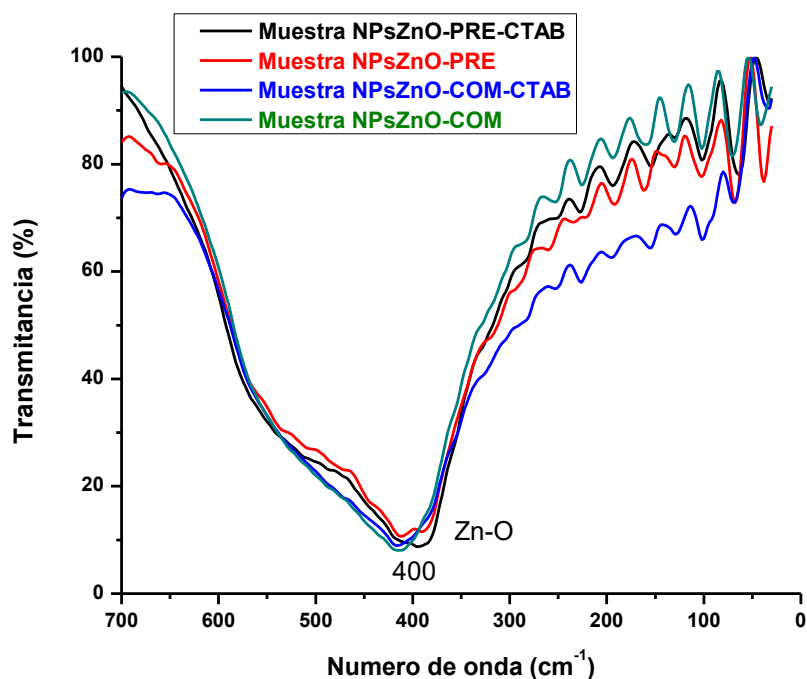


Figura. 12 Espectros IR lejano para las NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB).

En la Figura 13 se muestra el espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), el espectro presenta señales en 99, 325, 380, 432, 575 y 1146 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos vibracionales típicos de la fase cristalina de wurtzita hexagonal para el ZnO [55].

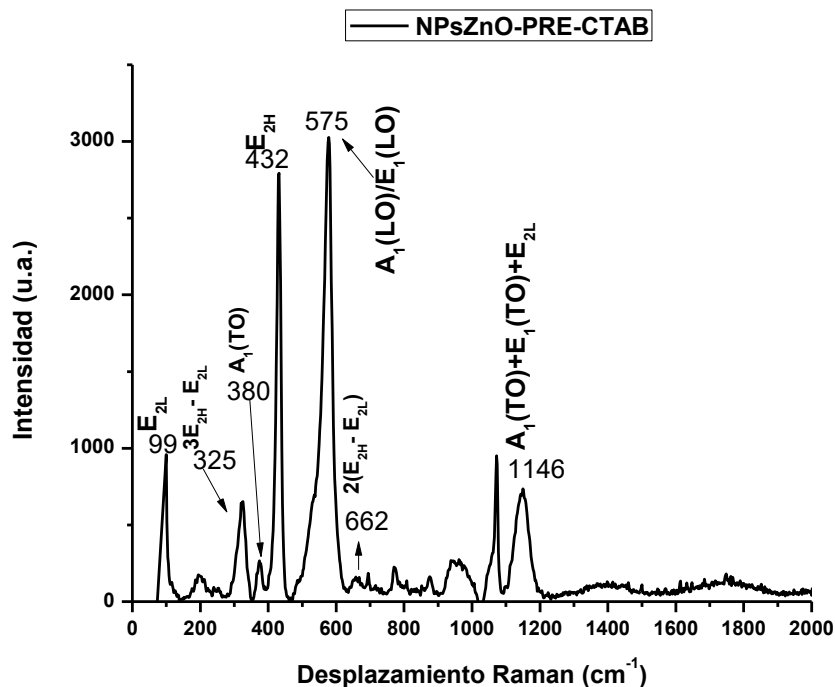


Figura 13. Espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPs ZnO-PRE-CTAB) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de [55].

Los espectros Raman para las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPs ZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPs ZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPs ZnO-COM-CTAB) presentan las mismas señales a los de la Figura 13, estos se pueden consultar en Anexos 7.1

4.1.2 Espectroscopía de absorción electrónica UV-VIS y determinación de band gap

En la Figura 14 se muestran los espectros de absorción electrónica UV-Vis para las NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPs ZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPs ZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPs ZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB

(NPsZnO-COM-CTAB), los cuales muestran un máximo de absorción en longitudes de onda entre 355 y 360 nm.

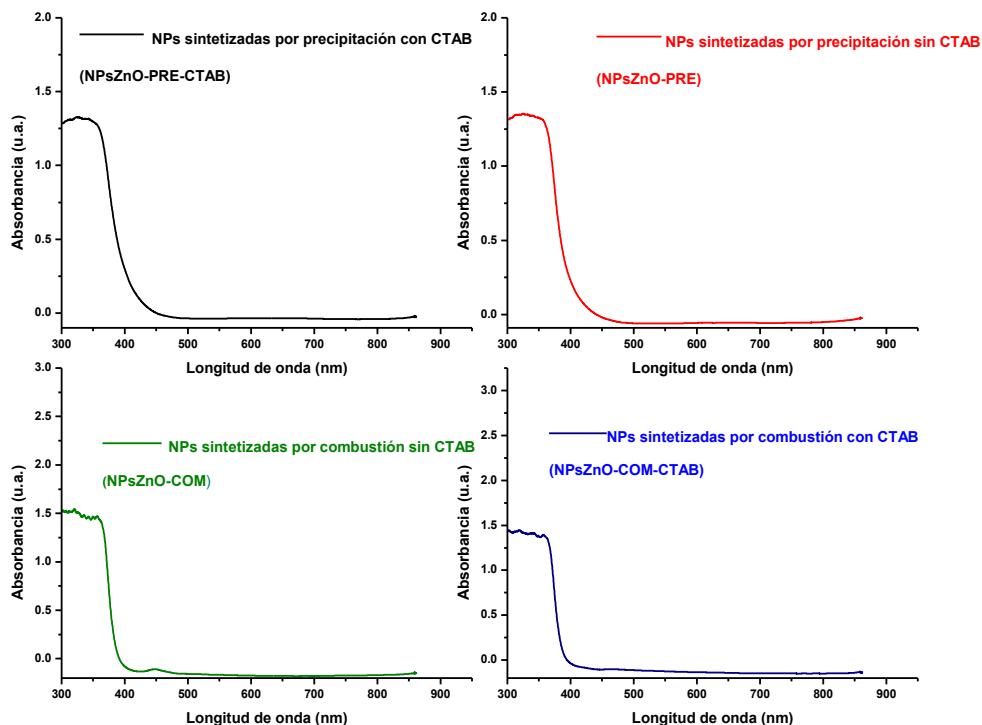


Figura 14. Espectros de absorción electrónica UV-Vis de las muestras NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB).

Los valores de band gap (Figura 15) de las muestras nos pueden dar una aproximación del tamaño de las partículas, a mayor tamaño de BG menor tamaño de partícula [56].

Para las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB [(NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB) y NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE)] se obtuvieron valores de 3.317 y 3.309 eV respectivamente, lo cual puede indicar que los tamaños de partícula de la muestra

NPsZnO-PRE-CTAB son ligeramente menores a la muestra NPsZnO-PRE, esto puede deberse al efecto “antiaglomerante” del tensoactivo utilizado (CTAB) en la síntesis de la muestra NPsZnO-PRE-CTAB, así mismo ambas muestras tienen valores de BG más grandes que sus contrapartes sintetizadas por combustión. Las NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) obtuvieron un valor de BG de 3.211 eV, por lo que se puede esperar que los tamaños de partícula de las NPs sintetizadas por combustión sean más grandes que las de precipitación y con tamaños similares. Esto puede deberse a los siguientes factores:

- La síntesis por combustión implica la evaporación del disolvente por lo que la aglomeración de los reactivos termina siendo mayor que en el método de precipitación, debido a que estos últimos permanecen en disolución durante todo el proceso de síntesis.
- La reacción de combustión (la reacción que da la formación de NPs de ZnO) se da a una temperatura por arriba de 1000°C por lo que es más fácil la aglomeración de las partículas sintetizadas por este método. Se ha demostrado que el tamaño de las nanopartículas y la formación de aglomerados está estrechamente relacionado con la temperatura, esto es que a una mayor temperatura durante el proceso de síntesis, se incrementa el tamaño de nanopartícula y la formación de aglomerados [57], [58].

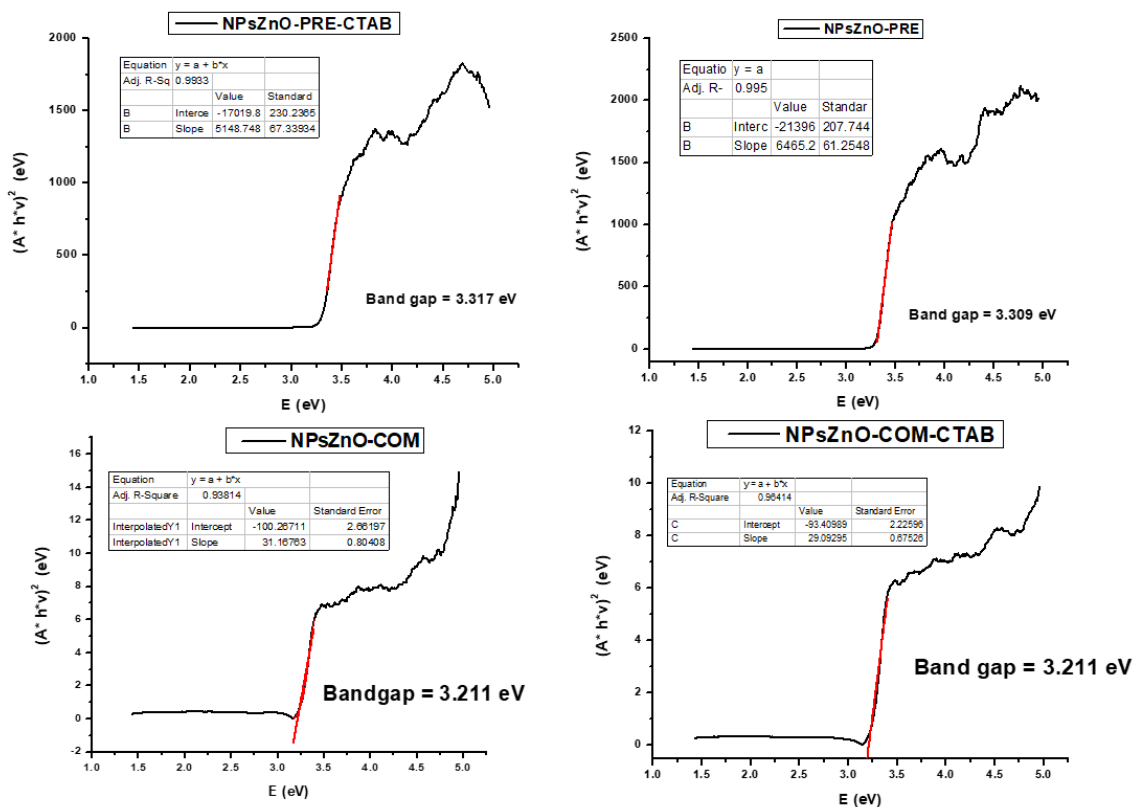


Figura 15. Diagramas de Tauc de las muestras NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB).

4.1.3 Difracción de rayos X y determinación de tamaño de cristal

Las NPs sintetizadas fueron caracterizadas por la técnica de difracción de rayos x de polvos, con el fin de determinar la fase mayoritaria en la muestra.

En la Figura 16 se muestra el difractograma para la muestra NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB). Todos los difractogramas muestran señales en 31, 34, 36, 47, 56, 62, 66, 68, 69, 72 y 76 ° que corresponden con los planos (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112), (201), (004) y (202) respectivamente (señales basadas en la carta cristalográfica: PDF#96-901-1663). Dichas señales corresponden con la fase de Wurtzita hexagonal de ZnO (Parámetros de red: $a = 3.24940 \text{ \AA}$ $c = 5.20380 \text{ \AA}$). Los difractogramas de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por

combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) presentan las mismas señales, pueden consultarse en Anexos 7.2.

En la Figura 17 se muestra una comparativa entre los difractogramas de las cuatro muestras, con un acercamiento a las señales de 31, 34 y 36°, el ancho de las señales es diferente para cada una de las muestras, lo que indica una diferencia de tamaño entre las muestras. La señal de mayor anchura es para las NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), seguida de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión sin (NPsZnO-COM). La anchura de la señal es inversamente proporcional al tamaño del cristal (de acuerdo a la ecuación de Scherrer **(14)**) por lo que las NPs de la muestra NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB) son las que presentan menor tamaño, mientras que las NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) tienen el mayor tamaño, esto concuerda con los resultados obtenidos para los valores del band gap (sección 4.1.2).

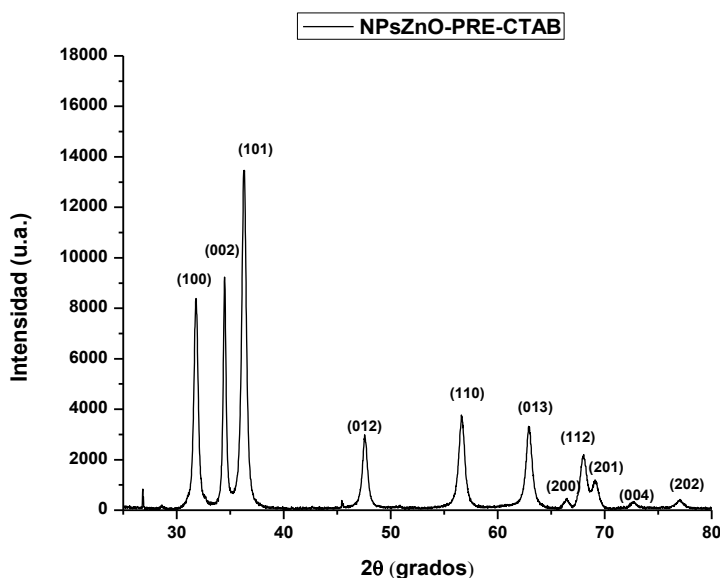


Figura 16. Difractograma de rayos X de NPs de ZnO sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB).

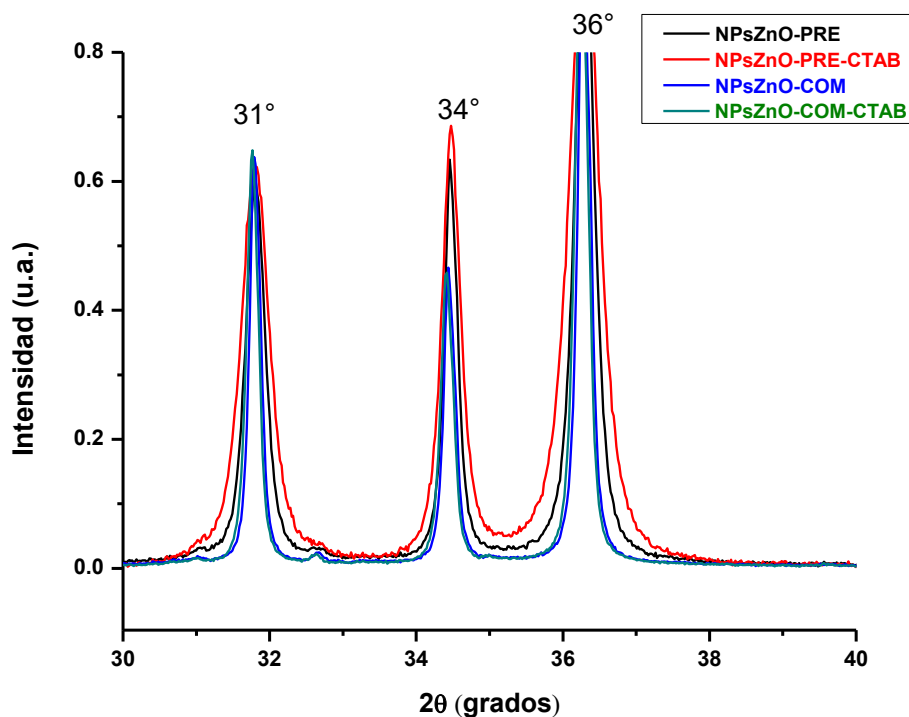


Figura 17. Difractogramas de rayos X de las cuatro muestras (NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB)) con un acercamiento en las señales en 31, 34 y 36 °.

Para estimar el tamaño de cristal en las muestras se aplicó la ecuación de Scherrer (14) en las señales de los planos (100), (002), (101), (012), (110), (013), (200), (112) y (201) del cristal y finalmente se realizó un promedio aritmético.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (14)$$

Donde D representa el tamaño del cristal en angstroms (Å), el producto $K\lambda$ es un valor constante expresado en (Å), y β es el ancho a la altura media de la señal, en radianes (rad) [59].

Para las muestras sintetizadas por precipitación (NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB) y NPs sintetizadas por

precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE)) el tamaño de cristal es de 18.7 y 26.9 nm respectivamente, los cuales son menores en comparación con las NPs sintetizadas por combustión (NPsZnO-COM-CTAB y NPsZnO-COM) las cuales obtuvieron tamaños mayores, 37.4 y 43.0 nm respectivamente. Así mismo, las muestras a las que se les agregó CTAB dieron tamaños de cristal menores que sus contrapartes, en las que no se usó en CTAB, lo que demuestra la actividad “antiaglutinante” del tensoactivo. Los resultados de la determinación del tamaño de cristal son congruentes con el ancho de las señales de los difractogramas de rayos X. En la Tabla 4 se muestran los tamaños de cristal obtenidos para cada plano y el promedio.

Tabla 4. Tamaños de cristal de las NPs sintetizadas.

<i>Plano</i>	<i>NPsZnO-PRE-CTAB</i>	<i>NPsZnO-PRE</i>	<i>NPsZnO-COM-CTAB</i>	<i>NPsZnO-COM</i>
<i>(100)</i>	190.3	279.1	491.7	530.3
<i>(002)</i>	296.6	435.3	458.3	517.2
<i>(101)</i>	178.9	274.3	427.9	462.1
<i>(012)</i>	167.1	266.7	339.3	357.4
<i>(110)</i>	146.6	223.3	355.2	377.5
<i>(013)</i>	153.7	244.1	314.7	329.4
<i>(200)</i>	177.9	235.1	343.9	460.1
<i>(112)</i>	160.4	225.8	327	436.6
<i>(201)</i>	215.6	241.3	308.5	426.7
<i>Tamaño (Å)</i>	187.5	269.4	374.1	433.0
<i>Tamaño (nm)</i>	18.75	26.94	37.41	43.30

4.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 18 se muestra una micrografía electrónica de barrido, así como el mapeo de distribución elemental de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE). La muestra presenta algunos aglomerados de diversos tamaños, además, la presencia de zinc (azul) y oxígeno (verde) es evidente en el mapeo elemental.

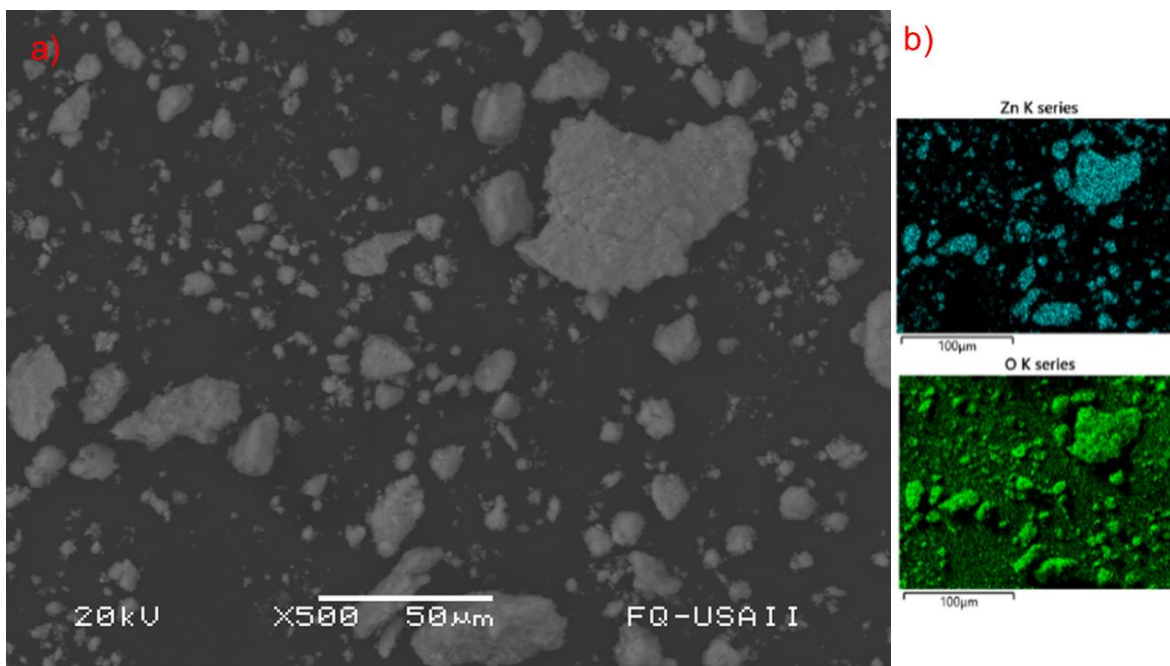


Figura 18. Micrografía obtenida con SEM (a) y mapeo de distribución elemental de zinc (azul) y oxígeno (verde) (b) de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE),

4.1.5 Microscopía electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)

Las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB fueron analizadas con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). En la Figura 19 se muestra una micrografía donde se observan diversos planos cristalinos (Figura 19(a)), a partir de esta imagen se seleccionó el área cuadrada que mostrara más claramente alguno de los planos de difracción de la muestra, a la cual se le aplicó una transformada de Fourier (FFT) para obtener el patrón de difracción de Laue (Figura 19(b)) y se seleccionaron los 2 puntos más intensos a los cuales se les aplicó una “mascara” para eliminar las demás señales (Figura 19(c)) y de esta forma obtener una imagen más clara de los planos cristalinos que nos interesan (Figura 19d). Finalmente se trazó un histograma de la intensidad de las señales (Figura 19(e)) para determinar la distancia interplanar de ese conjunto de planos.

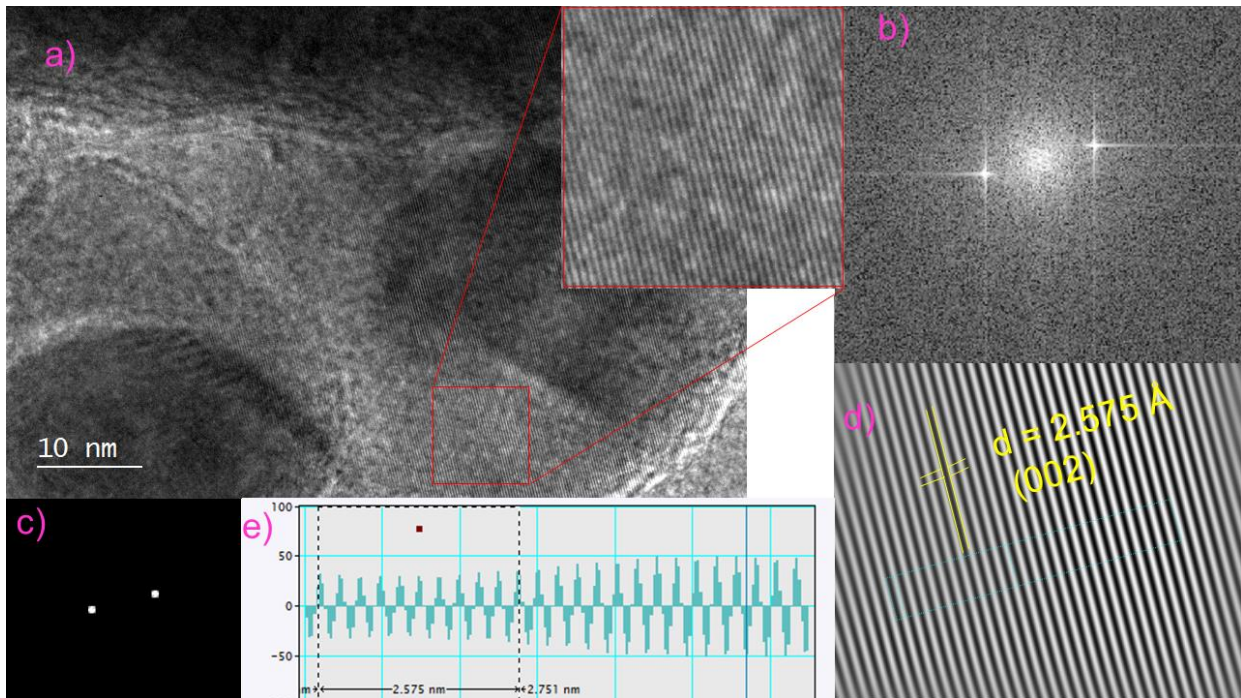


Figura 19. Micrografía electrónica de transmisión y su ampliación (a), patrón de difracción de Laue (b), aplicación de la máscara para eliminar las demás señales (c); planos cristalinos (002) (d); e histograma (e) de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE)

En la Figura 20 se puede apreciar que las NPs sintetizadas tienen una morfología cilíndrica y presentan aglomeración. A partir de estas micrografías se determinó el tamaño de las partículas, por lo cual se midió el ancho y largo de 40 NPs y se calculó su media, así como su desviación estándar. En la Figura 21 se muestran los histogramas de frecuencias obtenidos para el ancho y largo de las nanopartículas.

El ancho y largo de las nanopartículas es de 32.72 ± 7.68 y 52.90 ± 15.37 nm respectivamente, estos tamaños son más grandes que los calculados por la ecuación de Scherrer (26.94 nm), esto puede deberse a que dicha ecuación función está diseñada para nanopartículas esféricas por lo que los tamaños más cercanos a la realidad son los obtenidos por HR-TEM.

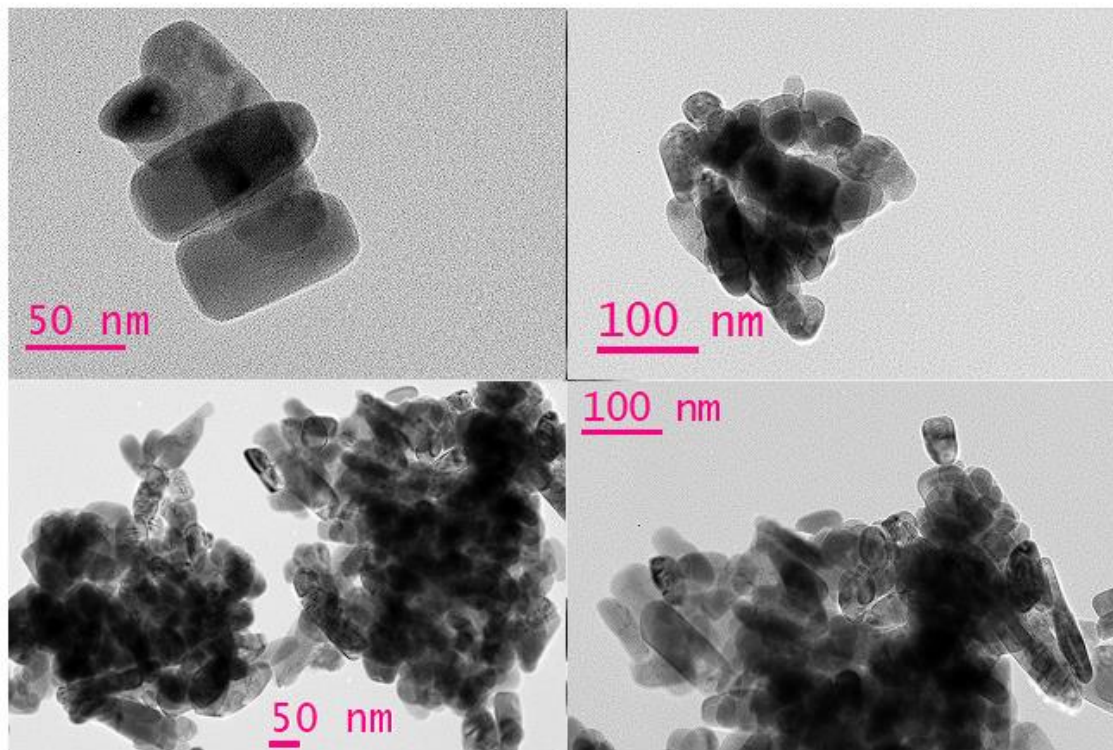


Figura 20. Micrografías electrónicas de transmisión de las las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE).

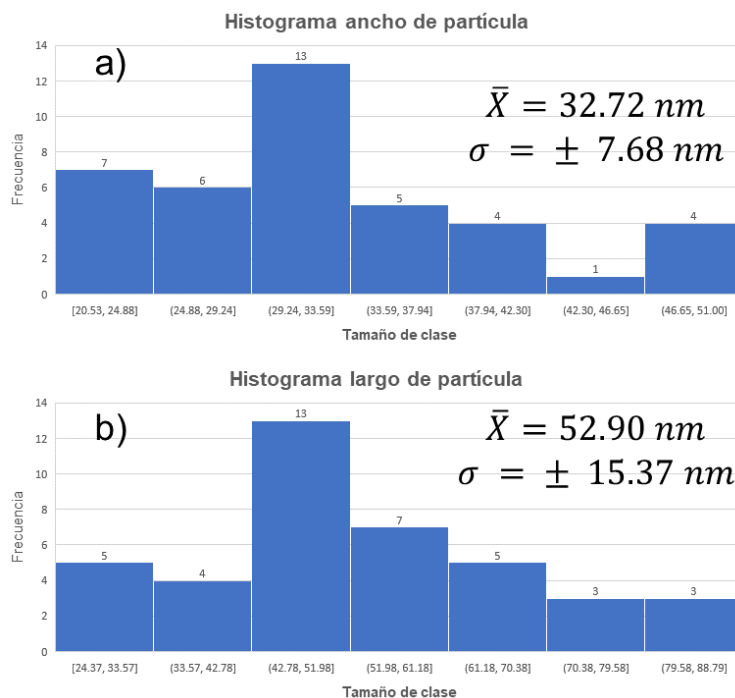


Figura 21. Histograma de frecuencias absolutas para el ancho de partícula (a), histograma de frecuencias absolutas (b) para el largo de partícula para las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE).

4.2 Caracterización de las NPs de ZnO soportadas sobre SiO₂ amorfa y cristalina

En la esta sección se mostrarán y analizarán los resultados de la síntesis de las NPs de ZnO soportadas sobre SiO₂ amorfa y SiO₂ cristalina. Se analizarán las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM), NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino

(SiO₂CR/NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB). Las condiciones de reacción para cada experimento pueden verse en la Tabla 3.

4.2.1 Espectroscopias vibracionales en el infrarrojo y dispersión Raman

En la Figura 22 se muestran los espectros de vibración en el infrarrojo de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE) y el SiO₂ amorfo. En ambos espectros se pueden observar señales en 1053 y 813 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos y asimétricos [60], [61]. En la muestra SiO₂AM/NPsZnO-PRE ambas señales presentan un desplazamiento a la izquierda lo cual puede deberse a la presencia de las NPs sobre el soporte. Las señales localizadas en 3382, 1645 y 961 cm⁻¹, que solo aparecen en el espectro de la materia prima, son las correspondientes a las vibraciones de los enlaces O-H y Si-OH, su desaparición en la muestra SiO₂AM/NPsZnO-PRE se debe a la pérdida de agua que sufrió la muestra durante el proceso de síntesis [62], [63].

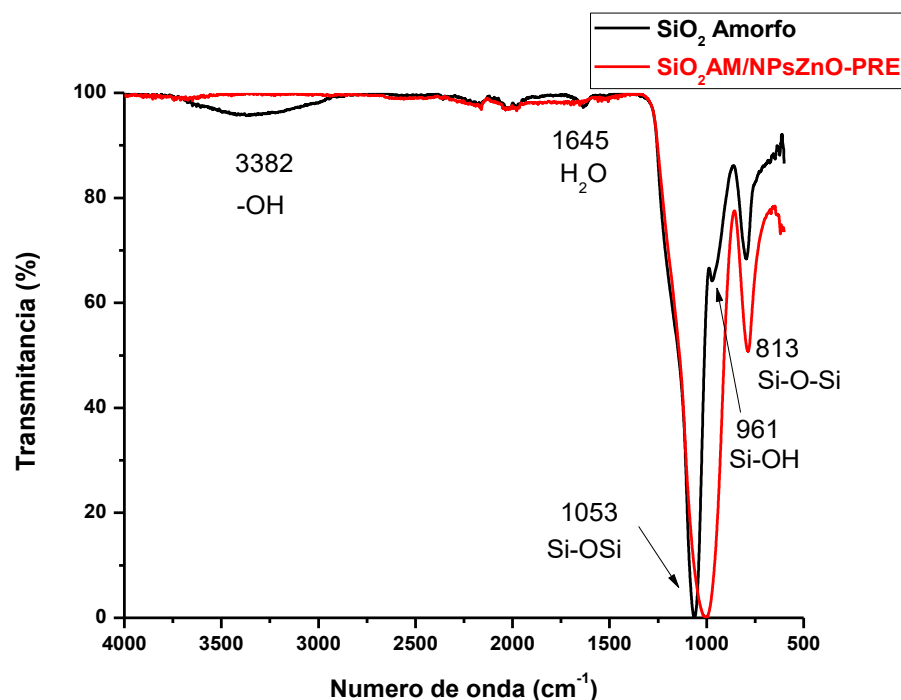


Figura 22. Espectros IR de la materia prima (SiO_2 amorfo) y la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$).

Los espectros de las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE-CTAB}$), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM}$) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM-CTAB}$), muestran las mismas señales que las mostradas en la Figura 22 para la muestra $\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$, para su consulta revisar Anexos 7.2.

En la Figura 23 se muestran los espectros de vibración en el infrarrojo de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE}$) y el SiO_2 cristalino. En ambos espectros se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm^{-1} , las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos y asimétricos [60], [61], mismas que aparecen en las muestras con soporte cristalino, así mismo se observa un desplazamiento de las señales hacia la izquierda, este desplazamiento es menor que el mostrado en las muestras soportadas sobre SiO_2 amorfo (Figura 22).

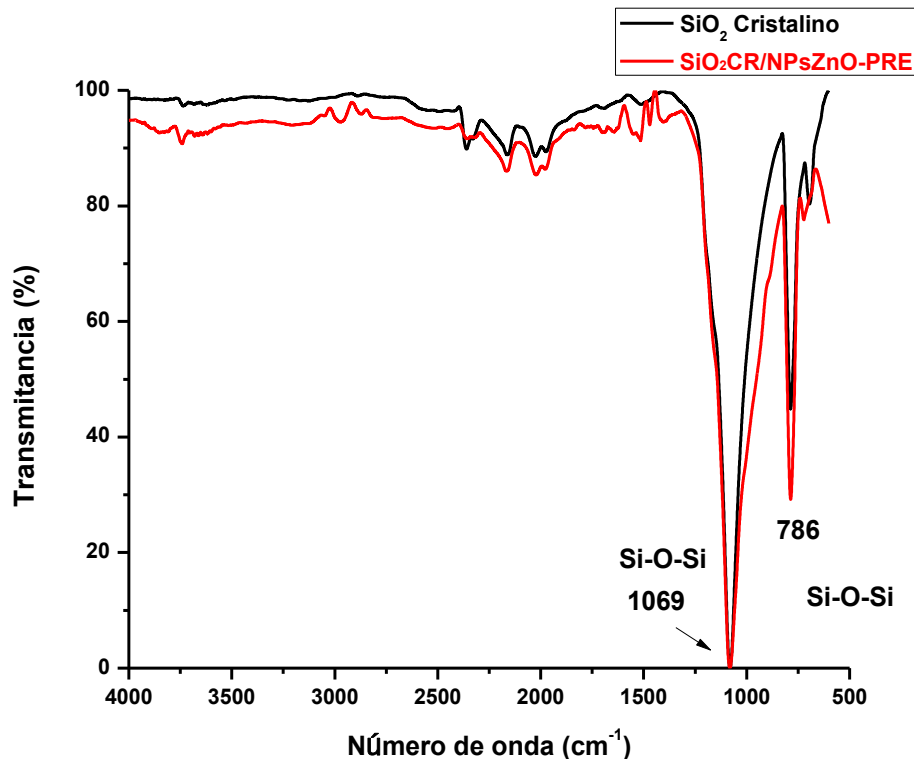


Figura 23. Espectros IR de la materia prima (SiO_2 cristalino) y la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE}$).

Los espectros de las muestras NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE-CTAB}$), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$) muestran las mismas señales que las mostradas en la Figura 23 para su consulta revisar Anexos 7.2.

En el caso de las muestras amorfas no fue posible obtener espectros Raman que mostraran señales características del SiO_2 o el ZnO debido a la morfología del soporte, es decir, debido a la ausencia de orden espacial y simetría, los sólidos amorfos tienen poco o ningún orden en su disposición espacial. Un sólido amorfo puede considerarse como una colección de unidades de la misma composición química, pero con ángulos de enlace y longitudes variables. La distribución de

unidades con distintos ángulos y longitudes de enlace produce una distribución de estados de energías vibracionales ligeramente diferentes, por consiguiente, no se observan las señales estrechas típicas [64].

En la Figura 24 se muestran los espectros Raman de la muestra NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB), el SiO₂ cristalino y las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB). Se puede observar que los espectros de las muestras sintetizadas (azul y rojo) presentan señales en 99, 325, 280, 432, 575 y 1146 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos vibracionales de la wurtzita hexagonal [55]; estas señales son menos intensas en el espectro de las nanopartículas soportadas (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB) lo cual puede deberse a que la cantidad de las NPs en la muestra que se pusieron y que se espera se encuentren soportadas es de solo el 10%, por esto mismo, las demás señales observadas en los espectros negro y rojo corresponden a los modos vibracionales del soporte.

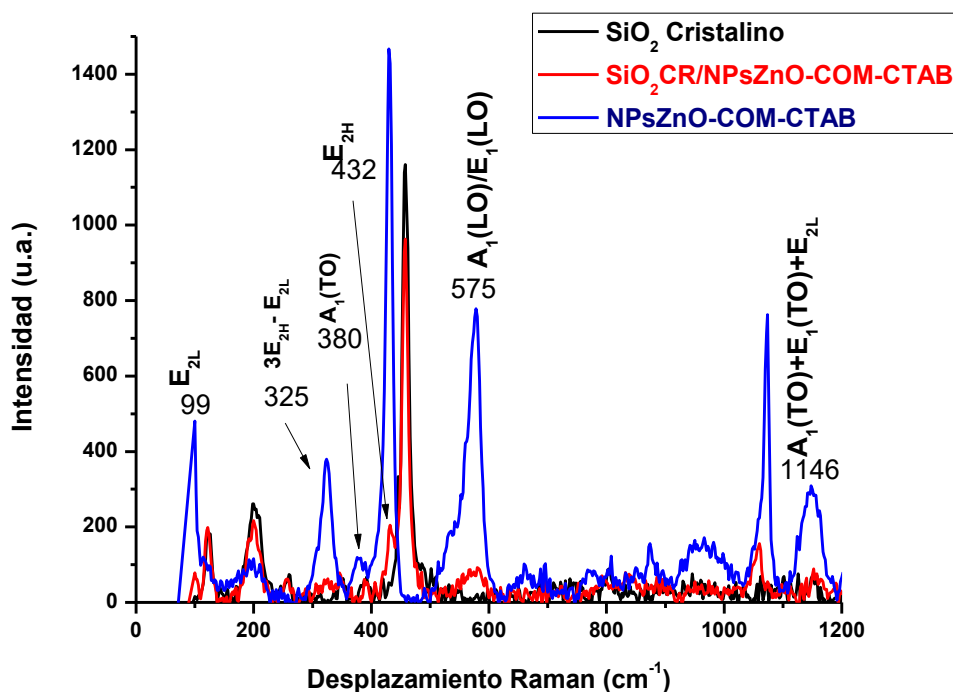


Figura 24. Espectro Raman de las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE-CTAB}$), el SiO_2 cristalino y las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB).

Los espectros de las muestras NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE}$), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$) presentan las mismas señales en 99, 325, 280, 432 y 575 cm^{-1} , se pueden consultar en la sección de Anexos 7.2.

4.2.2 Difracción de rayos X

En la Figura 25 se muestra el difractograma de rayos X de las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$), el cual muestra el comportamiento típico de una muestra amorfa, que, al no tener una disposición espacial definida, los rayos X difractados van en todas direcciones

dando lugar a patrones de difracción en los que no se muestran señales claras. Sin embargo, se pueden observar señales en 31, 34 y 36 ° que corresponden a la fase cristalina wurtzita del ZnO. Se comparó el difractograma obtenido con el de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE) la cual es su homóloga, en cuanto a condiciones de reacción.

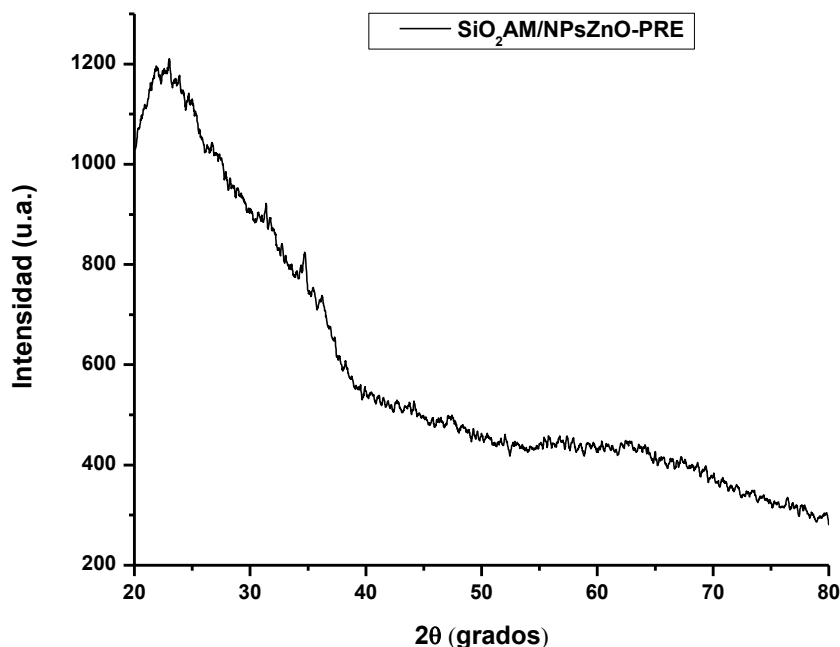


Figura 25. Difractograma de rayos X de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE).

En las Figura 26 y Figura 27 se muestra una comparativa de los difractogramas de rayos X de las muestras NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE) y NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE). Las señales de la muestra soportada son más anchas que las de la muestra sin soportar lo cual nos podría indicar un tamaño de cristal (y de partícula) menor. La disminución del tamaño puede deberse a la presencia del soporte (el SiO₂ amorfo) en la síntesis, durante el tiempo de impregnación, el nitrato usado como precursor se distribuyó homogéneamente sobre el soporte, lo cual genera centros de nucleación más dispersos, y por ende se pudo evitar su aglomeración y el posterior crecimiento de las NPs.

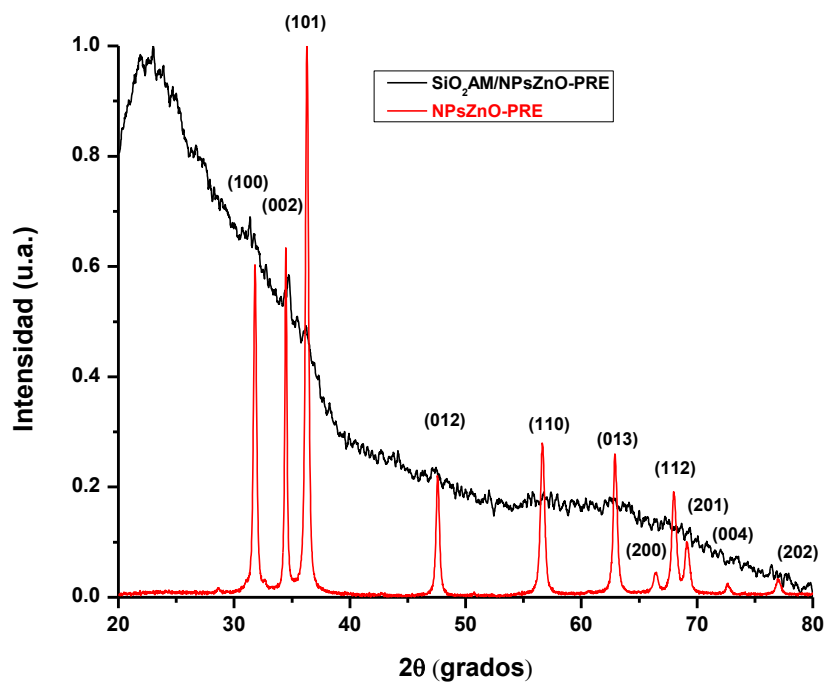


Figura 26. Difractogramas de rayos X de las muestras NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$) y NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE).

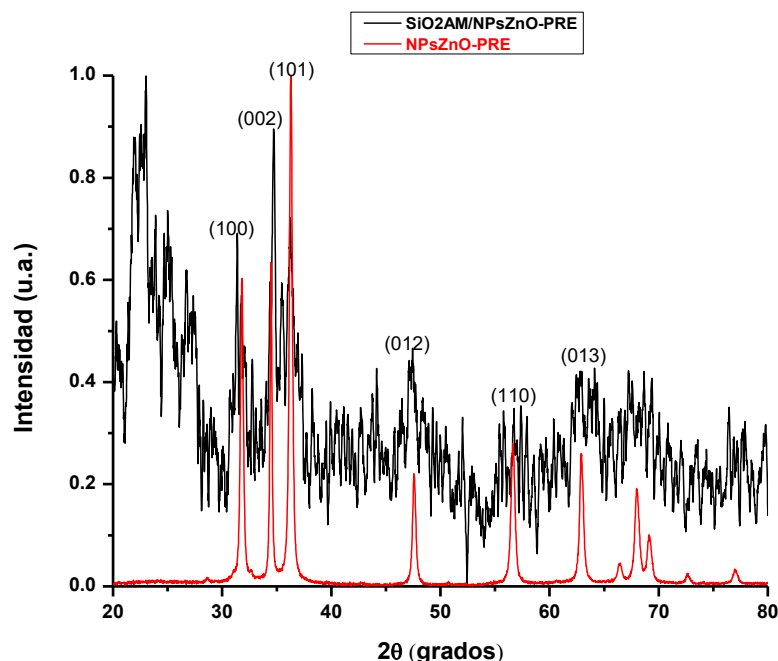


Figura 27. Difractogramas de rayos x de las muestras NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE) y NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), normalizados y con línea base corregida.

Los difractogramas de las muestras NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB), muestran el mismo comportamiento que el observado para SiO₂AM/NPsZnO-PRE, para su consulta ver Anexos 7.2.

En la Figura 28 se muestra el difractograma de rayos X de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportada sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE), en la que se pueden observar señales en 31, 34 y 36 °, las cuales corresponden a los planos de difracción (110), (002) y (101) de la fase cristalina wurtzita del ZnO. Así mismo se observan otras señales correspondientes a esta misma fase en 47, 57, 63 y 68°. Las demás señales corresponden al soporte (SiO₂ cristalino).

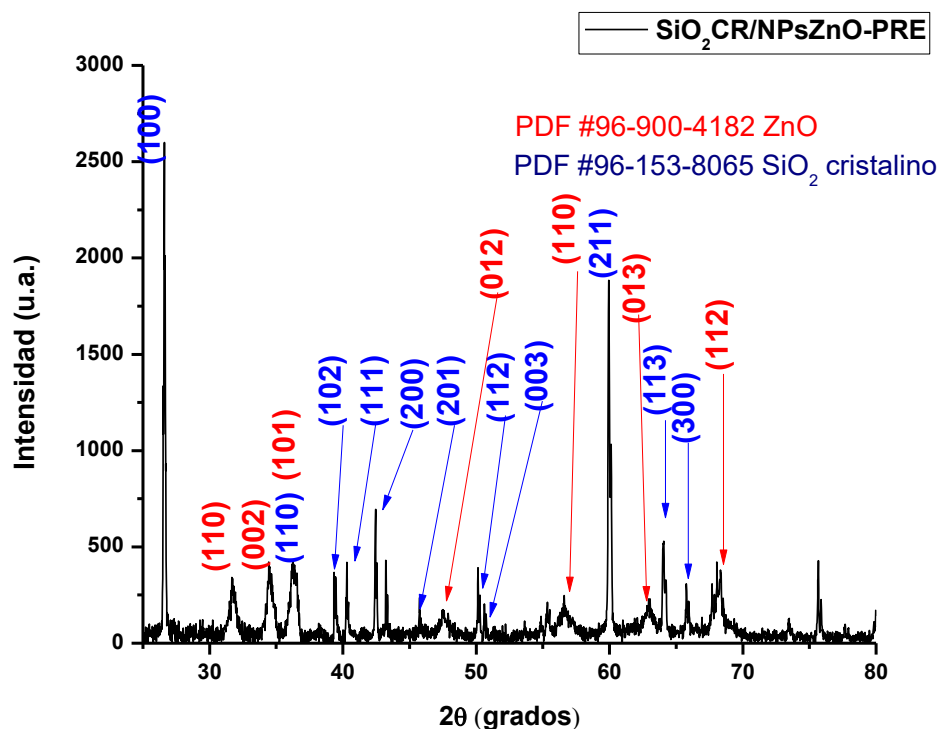


Figura 28. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristallino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE}$), las flechas y números en azul señalan los planos correspondientes al SiO_2 cristallino y en rojo los planos correspondientes a las NPs de ZnO.

En los difractogramas de rayos X de las muestras NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristallino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE-CTAB}$), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristallino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristallino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$), muestran menos señales de la fase wurtzita del ZnO, esto puede deberse a que las NPs soportadas son tan pequeñas que sus señales se ven “ensanchadas” y “aplanadas” en el patrón de difracción. Ver la parte de Anexos 7.2 para su consulta.

4.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 29 se muestra una micrografía electrónica de barrido, así como el mapeo de distribución elemental de las NPs de ZnO sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE). Se puede observar que tanto el zinc, como el oxígeno están distribuidos homogéneamente sobre el SiO₂, lo cual es un indicio de que las nanopartículas de ZnO se encuentran dispersadas uniformemente sobre el SiO₂.

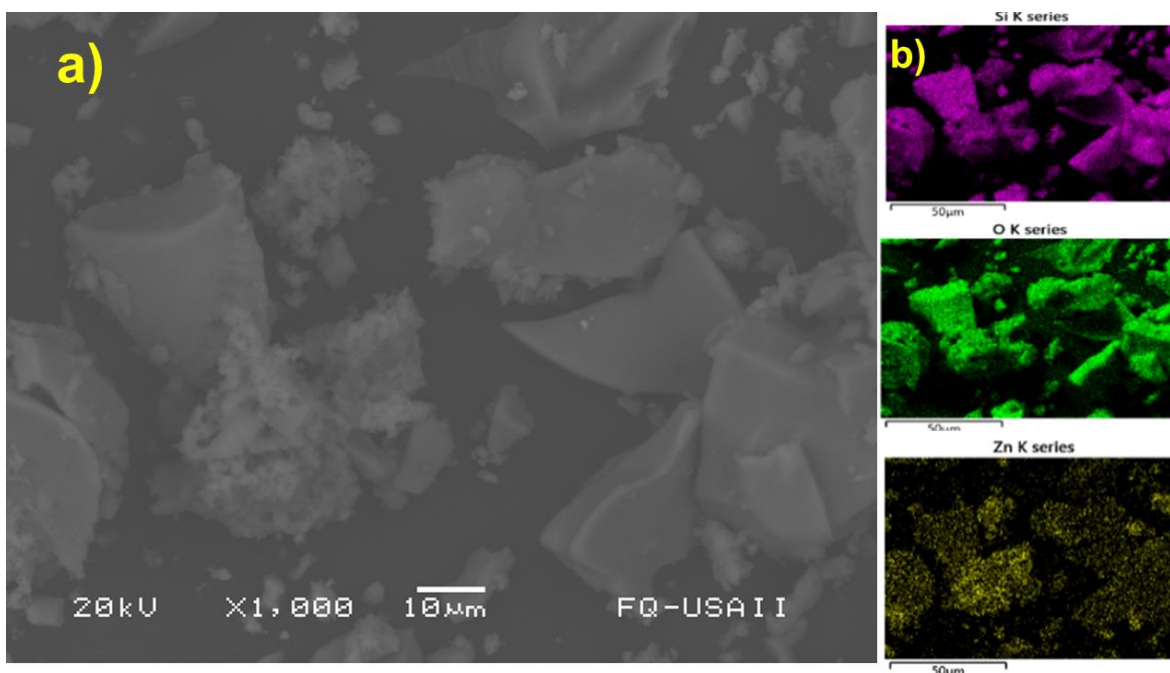


Figura 29. Micrografía SEM (a) y mapeo de distribución elemental del silicio (violeta), oxígeno (verde) y zinc (amarillo) (b) de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE).

4.2.4 Microscopia electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En las Figura 30 y Figura 31 se muestran micrografías de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE). Las partículas de mayor tamaño, en color más claro, corresponden al soporte (SiO₂ amorfo), dentro del cual se observan partículas de menor tamaño (ancho 5.05 ± 1.18 y largo 5.55 ± 1.91 nm) distribuidas homogéneamente sobre el soporte.

En la Figura 31 se observan micrografías de la misma muestra con mayor amplificación, en ellas se pueden observar las NPs de ZnO sobre el soporte, las cuales tienen una morfología más esférica que sus homólogas sin soportar (ver sección 4.1.4), utilizando un procedimiento similar descrito en la sección 4.1.4 se puede calcular la distancia interplanar de algunos de los planos cristalinos que se observan sobre las NPs y determinar que correspondían a ZnO en fase wurtzita hexagonal.

En la Figura 32 se puede observar el plano cristalino con una distancia interplanar de 2.501 Å, la cual corresponde al plano (101) (carta cristalográfica PDF#96-901-1663) de la estructura wurtzita hexagonal del ZnO, con lo cual se confirma que las NPs soportadas sobre el SiO₂ corresponden a NPs de ZnO.

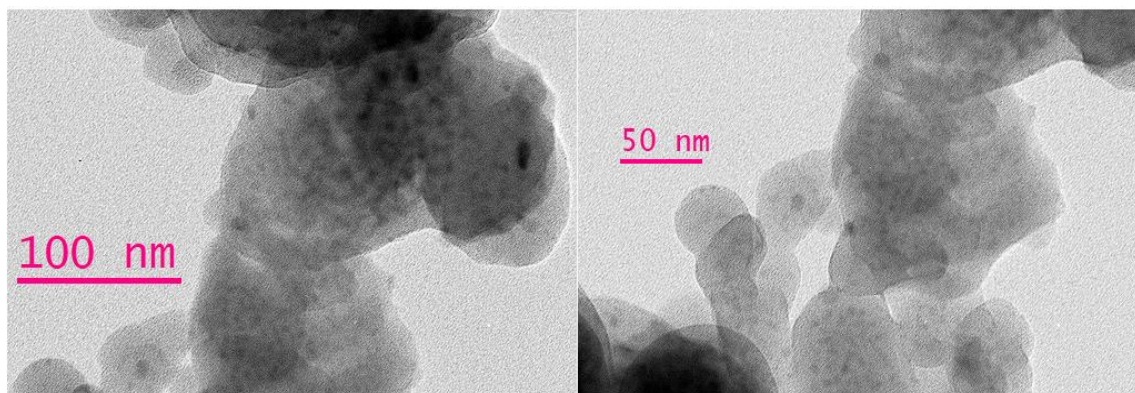


Figura 30. Micrografías electrónicas de transmisión de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE).

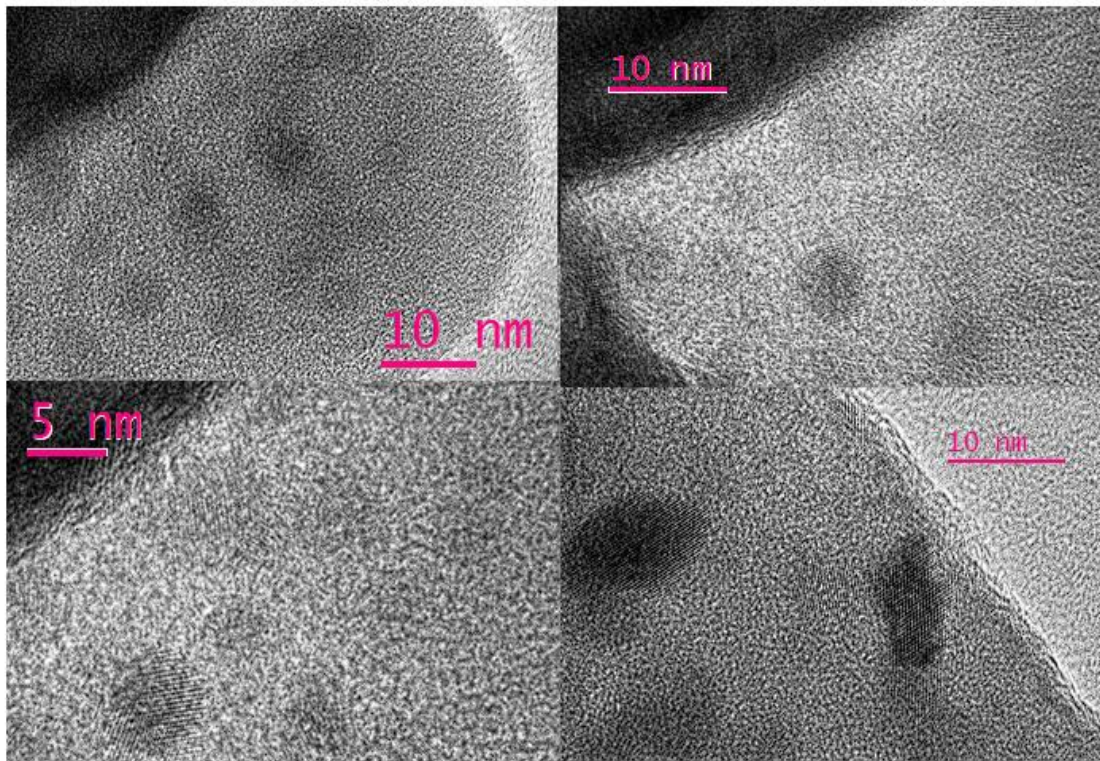


Figura 31. Micrografías electrónicas de Transmisión de alta resolución de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$).

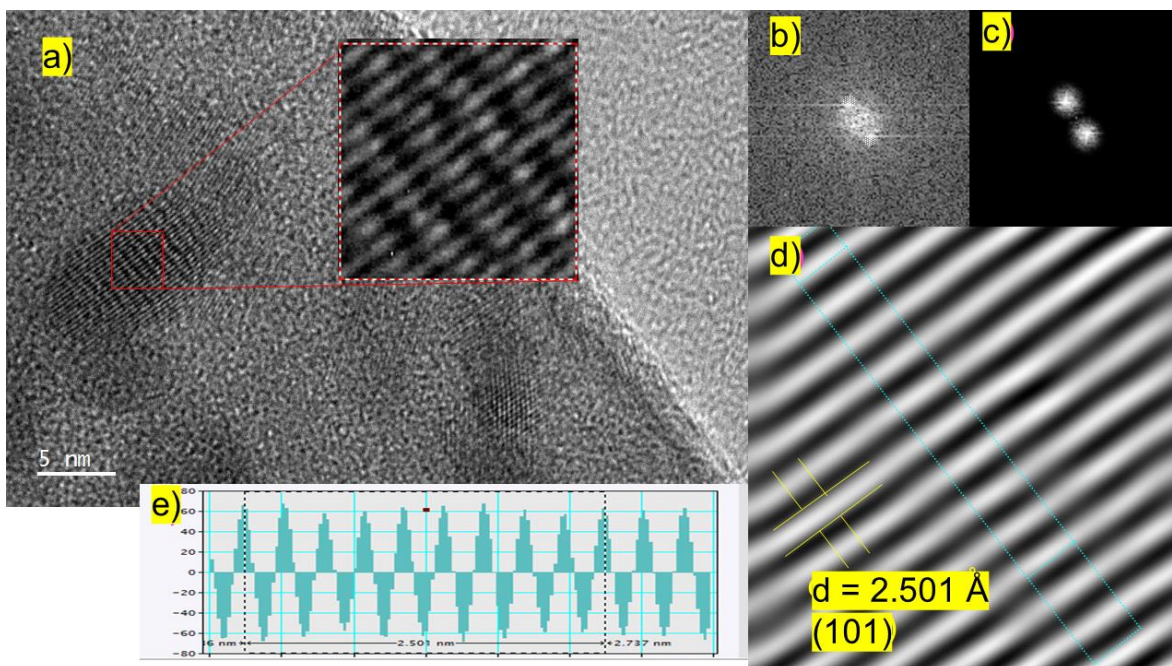


Figura 32. Micrografía electrónica de Transmisión de alta resolución) y su ampliación (a); patrón de difracción de Laue (b); aplicación de la máscara para eliminar las demás señales (c); planos cristalinos (101) (d); histograma de distribución de tamaños de intensidad de señal (e) de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$).

Al igual que las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE) se midió el ancho y largo de 21 NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$) y se calculó su media, así como su desviación estándar; dichas mediciones asociadas a los histogramas de frecuencias se muestran en la Figura 33.

El ancho y largo la muestra $\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-PRE}$ es de 5.05 ± 1.18 y 5.55 ± 1.91 nm respectivamente, comparando el tamaño de las nanopartículas sin soportar NPsZnO-PRE (ancho 32.72 ± 7.68 y largo 52.90 ± 15.37 nm, (Figura 21), se puede ver que el soporte provoca una disminución en el tamaño de las NPs como se mencionaba en la sección 4.2.2.

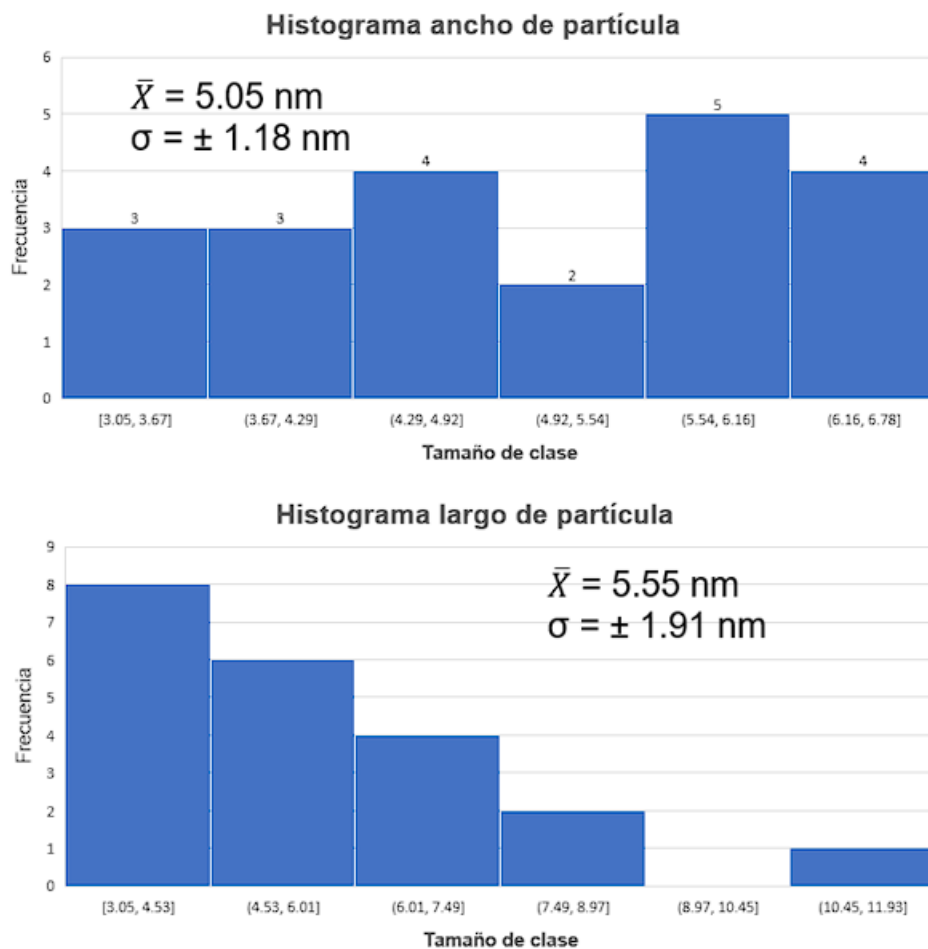
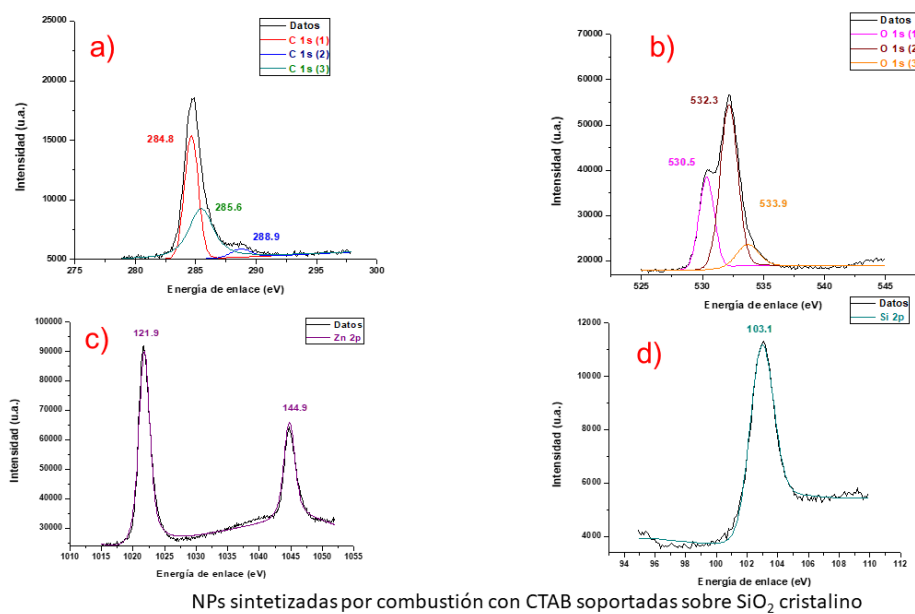


Figura 33. Histograma de frecuencias absolutas para el ancho de partícula (a), histograma de frecuencias absolutas para el largo de partícula (b) para las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE).

4.2.5 XPS

Se realizó la caracterización por XPS para las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB).

En la Figura 34 se muestra los resultados de XPS de las NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB), en ellos se pueden observar los espectros de alta resolución para C1s, O1s, Zn2p y Si2p. Las señales mostradas en el diagrama del C1s corresponden al carbono de referencia (284.8 eV) [65], [66] y a carbonatos/bicarbonatos atrapados en la superficie del material (285.6 y 288.9 eV)[65], [66]. Las bandas que aparecen en el espectro de O1s, corresponden a oxígeno de la red del ZnO (530.5 eV) [65], [67], [68], carbonatos/bicarbonatos y/o grupos hidroxilo (-OH) en la superficie del material (532.3 eV) [65], [67], [68] y a oxígeno de la red del SiO₂ (533.9 eV) [65], [67], [68]. En el caso del espectro de Zn2p, ambas señales (1021.9 y 1044.9 eV) [65], corresponden al zinc de la red del ZnO, la cual siempre muestra un doblete con una distancia entre señales de (23 eV). Finalmente, el espectro del Si2p se presenta una única señal correspondiente al Silicio de la red SiO₂ (103.1 eV) [65], [68].



28

Figura 34. Espectros de XPS de alta resolución de C1s (a), O1s (b), Zn2p (c) y Si2p (d) de las NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB).

Los espectros de las demás pruebas presentan un comportamiento similar, todos se pueden consultar en Anexos 7.2 Así mismo en la Tabla 5 se pueden ver las señales obtenidas para cada una de las muestras analizadas.

Primero se analizó la señal que puede darnos más información, la cual corresponde al O1s de la superficie. Para muestras con el mismo soporte (o sin él) los valores de energía de enlace son parecidos, por ejemplo, para las muestras sin soportar NPsZnO-COM-CTAB y NPsZnO-PRE-CTAB tienen valores de eV de 531.2 y 530.9 eV respectivamente, que son menores a los comparados con los valores de los materiales soportados (tanto en SiO₂ amorfo como cristalino), esto significa que el entorno de los oxígenos de la superficie de las NPs está cambiando y hace que sea más difícil arrancar un electrón de su capa 1s (que se traduce en un aumento de su energía de enlace), esto puede ser causado por la formación de un enlace covalente con el Silicio, para dar un enlace Zn-O-Si, el cual se genera por el anclaje de las NPs de ZnO sobre la superficie del SiO₂.

Así mismo, las energías de enlace del Zn2p de los materiales soportados es mayor que sus contrapartes sin soportar, en este caso los incrementos no son tan grandes (menos de 1 eV), lo cual puede indicar que el enlace Zn-O-Si del soporte de las NPs, perturba Zn de la red, pero no en gran magnitud debido a que el silicio se enlaza directamente al zinc. Esto mismo pasa con el oxígeno de la red del ZnO y el oxígeno de la red del SiO₂ que también sufren incrementos, pero son menores a comparación del oxígeno superficial.

También se puede notar que en la mayoría de los casos el incremento en las energías de enlace de las especies vistas anteriormente es más grande cuando se soportan sobre materiales amorfos que sobre materiales cristalinos, esto podría decirnos que la interacción de las NPs con el material amorfo es más fuerte que sobre el material cristalino, se sugiere a esta diferencia de interacciones puede ser que debido a que es más fácil la unión covalente del ZnO con el SiO₂ amorfo debido a su naturaleza la cual tiende a ser más reactiva que los sólidos cristalinos [69].

Tabla 5. Resultados de la caracterización por XPS para las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB).

Muestra	O1s	O1s	O1s	Zn2p		Si2p
	Oxígeno de la red ZnO	Bicarbonatos/carbonatos y grupos hidroxilo en la superficie	Oxígeno de la red SiO ₂	Zinc de la red ZnO		Silicio en la red SiO ₂
NPsZnO-COM-CTAB	530.2	531.2	-	1021.6	1044.6	-
NPsZnO-PRE-CTAB	529.9	530.9	-	1021.2	1044.2	-
SiO ₂ AM/NPsZnO-COM-CTAB	531.4	532.8	533.3	1022.7	1045.7	103.6
SiO ₂ AM/NPsZnO-PRE-CTAB	532.1	532.4	533.1	1021.7	1044.7	103.1
SiO ₂ CR/NPsZnO-COM-CTAB	530.5	532.3	533.9	1021.9	1044.9	103.1
SiO ₂ CR/NPsZnO-PRE-CTAB	529.7	530.8	532.4	1021.5	1044.5	101.8

4.3 Ensayos de fotodegradación de la rodamina 6G

En la Figura 35. se pueden ver las curvas de emisión de las diferentes disoluciones de rodamina 6G con una longitud de onda de excitación de 480 nm (se utilizó esta longitud de onda debido a que es cercana al máximo de emisión de la rodamina 6G máximo de emisión (532 nm)) [54]. Se realizó una curva de calibración con diferentes concentraciones de rodamina 6G y se determinó que el máximo de emisión se encuentra en 552 nm.

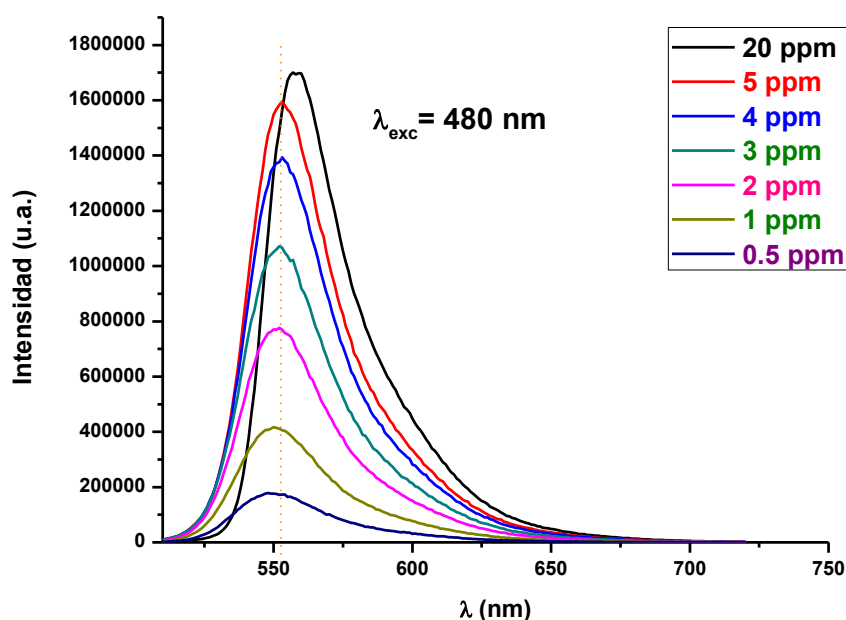


Figura 35. Curvas de emisión de diferentes disoluciones de rodamina 6G.

Para determinar la degradación de rodamina se utilizó la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Rodamina degradada} = \frac{I_0 - I_f}{I_0} * 100$$

Dónde: I_0 es la intensidad inicial en unidades arbitrarias e I_f es la intensidad después del tiempo de reacción en unidades arbitrarias.

En la Figura 36 se puede observar que la degradación de rodamina 6G bajo la luz ultravioleta utilizando diferentes catalizadores: NPs sintetizadas por

precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM).

Las nanopartículas en las que se utilizó CTAB en el proceso de síntesis (NPsZnO-PRE-CTAB y NPsZnO-COM-CTAB) tienen un comportamiento similar en la degradación, así mismo fueron las que mejor desempeño mostraron. Esto puede deberse a que el CTAB ayuda a disminuir la aglomeración de las NPs, lo cual favorece los tamaños pequeños de las nanopartículas y ayuda a tener menor cantidad de NPs aglomeradas y consecuentemente, aumenta la fotodegradación al tener mayor área superficial disponible.

Así mismo se observa que la degradación de rodamina 6G sin catalizador bajo luz UV es casi nula (menos del 2%).

De lo anterior, se puede concluir que las NPs tienen un efecto fotodegradante sobre la rodamina 6G y que, entre nanopartículas sintetizadas por un mismo método, aquellas que tienen menor tamaño de cristal presentan una mayor fotodegradación.

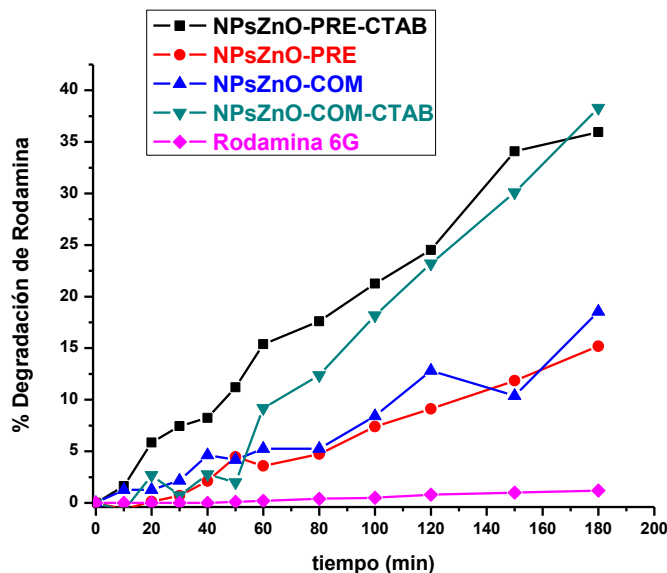


Figura 36. Fotodegradación de rodamina 6G con NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM). Todos los experimentos tuvieron una duración de 3 h, utilizando 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

En cuanto al efecto de la cantidad de catalizador usados en los experimentos, en la Tabla 6 se puede apreciar que, a mayor cantidad de catalizador, aumenta la fotodegradación. Se puede considerar que las NPs sintetizadas por el método de combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB), son las que mejor desempeño muestran tanto en pequeñas (5 mg), como en grandes cantidades (20 mg) logrando degradar casi en su totalidad la rodamina 6G en 2 horas. Además, de la eficiencia para la degradación del colorante, el proceso de síntesis de estas nanopartículas de ZnO es más sencillo que el de sus homólogas sintetizadas por el método de precipitación.

Tabla 6. Fotodegradación de rodamina 6G con NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) variando la

cantidad de catalizador. Todos los experimentos tuvieron una duración de 2 h utilizando 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

Catalizador	Fotodegradación de rodamina 6G con 5 mg de catalizador (%)	Fotodegradación de rodamina 6G con 10 mg de catalizador (%)	Fotodegradación de rodamina 6G con 20 mg de catalizador (%)
NPsZnO-PRE-CTAB	24	52	82
NPsZnO-PRE	18	42	46
NPsZnO-COM-CTAB	21	59	99
NPsZnO-COM	10	44	95

Para las muestras soportadas se realizaron experimentos similares, sin embargo, se encontraron varios problemas durante la ejecución, principalmente en los experimentos donde se utilizaron NPs soportadas sobre SiO₂ amorfo. Esto se puede apreciar en la Figura 37.

El espectro negro representa la curva de emisión de la rodamina 6G al tiempo 0, es decir, antes de agregar el catalizador soportado (en este caso se usaron las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE)), el espectro rojo representa la curva de emisión justo después de agregar el catalizador soportado (SiO₂AM/NPsZnO-PRE), se puede observar que la curva de emisión disminuye drásticamente sin haber sido expuesta a luz UV, por lo cual esta disminución de la intensidad no podría ser atribuida la fotodegradación de la rodamina 6G, por lo que se sugiere que puede ser debido a un fenómeno de adsorción del soporte del catalizador.

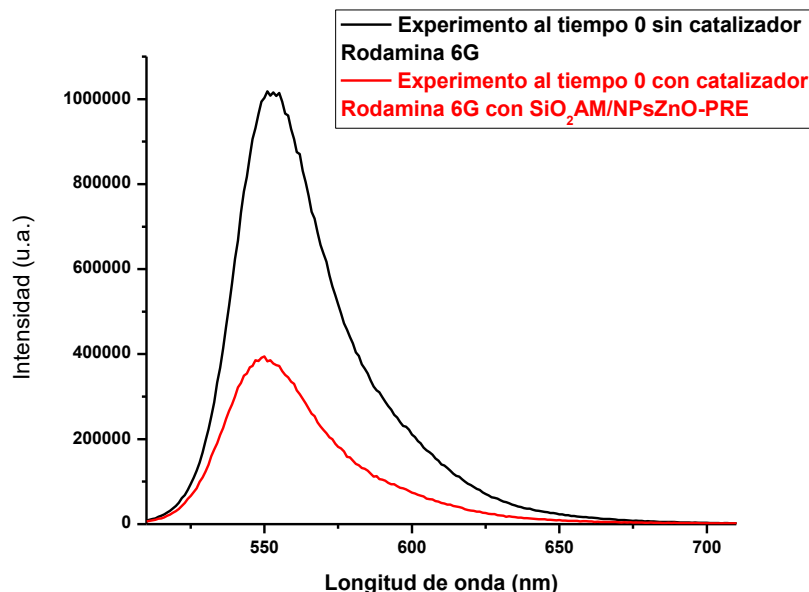


Figura 37. Espectros de emisión de rodamina 6G utilizando las NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE) se utilizó rodamina 6G 3ppm.

Lo mismo sucede con las muestras NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB). Todas ellas correspondientes a NPs de ZnO soportadas al 10% sobre SiO₂ amorfo.

En el caso de las nanopartículas sin soportar, las que mostraron mejor desempeño fueron las sintetizadas por el método de combustión utilizando CTAB en la síntesis, por lo que se decidió hacer pruebas de fotodegradación con sus homólogas soportadas y con ello determinar si también existe el efecto de adsorción en el soporte. Se realizaron experimentos aumentando la concentración de rodamina utilizada (ahora a 20 ppm), con el fin de seguir teniendo rodamina en disolución después de la adsorción de esta sobre el soporte. Se realizaron experimentos de fotodegradación con los siguientes catalizadores soportados: NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión sin CTAB

soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR}/\text{NPsZnO-COM}$) y los soportes SiO_2 amorfo y cristalino. Se tomó una medición de la intensidad de emisión de rodamina 6G en disolución cada 2.5 minutos, por 30 minutos.

En la Figura 38 se puede observar que la muestra soportada sobre el SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM}/\text{NPsZnO-COM-CTAB}$) presenta una clara disminución de la intensidad de la curva de emisión de rodamina 6G desde el momento en que se agrega el catalizador soportado. Esto no ocurre con las NPs soportadas sobre SiO_2 cristalino (Figura 39), donde no se detecta una clara desaparición de rodamina en disolución.

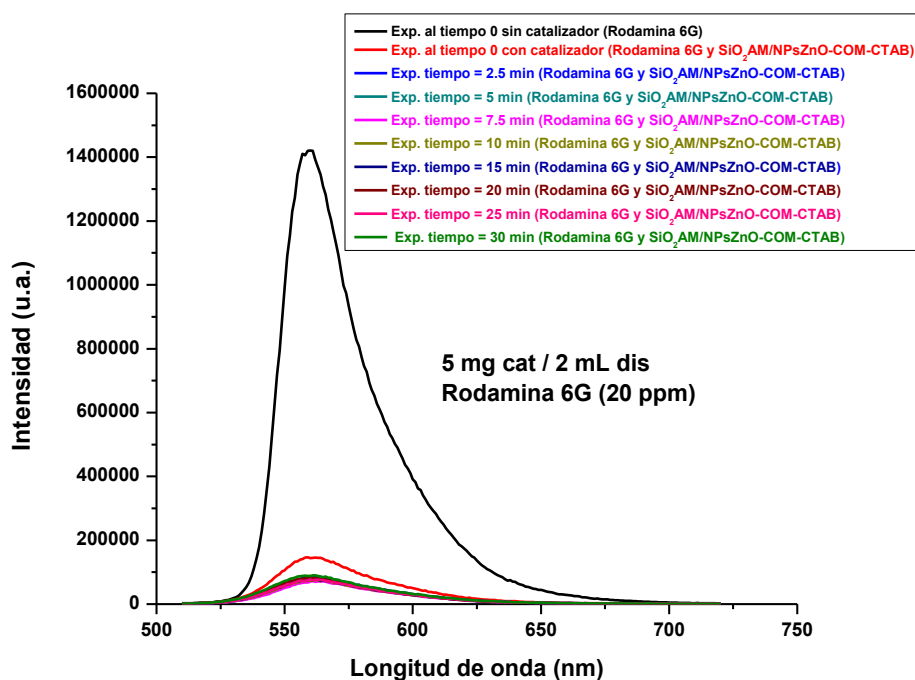


Figura 38. Espectros de emisión de rodamina 6G utilizando NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM}/\text{NPsZnO-COM-CTAB}$).

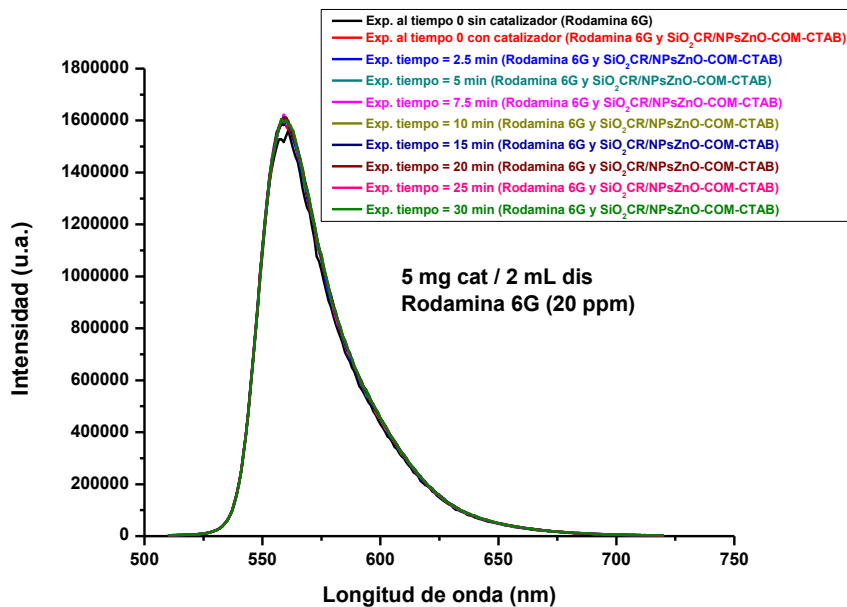


Figura 39. Espectros de emisión de rodamina 6G utilizando NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$).

Así mismo, en las Figura 40 Figura 41 que corresponden a experimentos similares, pero empleando solamente los soportes (SiO_2 amorfo y cristalino). Se puede observar que, en este caso, la rodamina 6G no se adsorbe significativamente sobre el SiO_2 amorfo, lo cual puede significar que la adsorción de rodamina 6G se da gracias a un efecto simbiótico entre el soporte (SiO_2 amorfo) y las nanopartículas; lo que puede ayudar a recuperar colorantes de aguas contaminadas mediante adsorción.

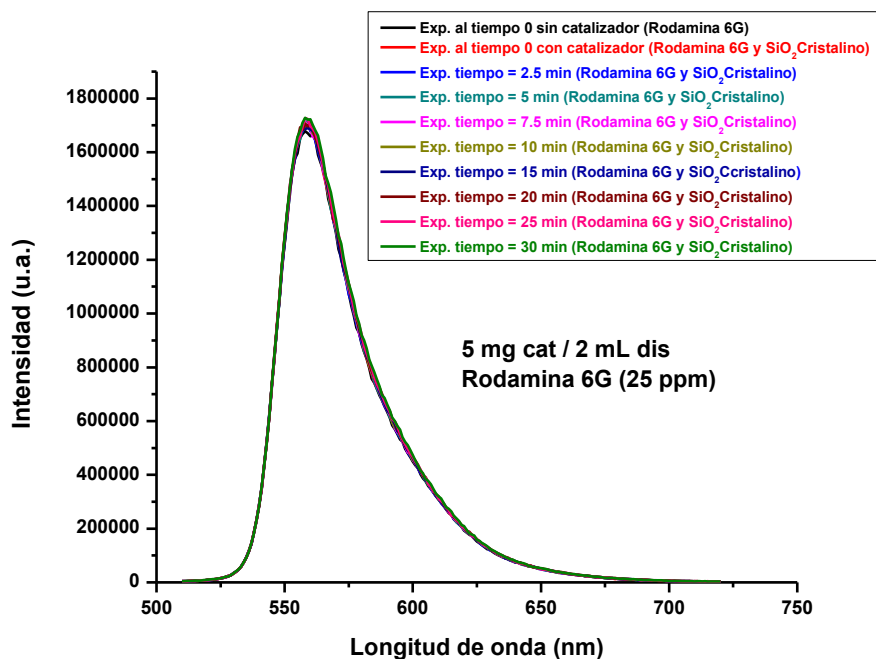


Figura 40. Espectros de emisión de rodamina 6G utilizando SiO_2 cristalino.

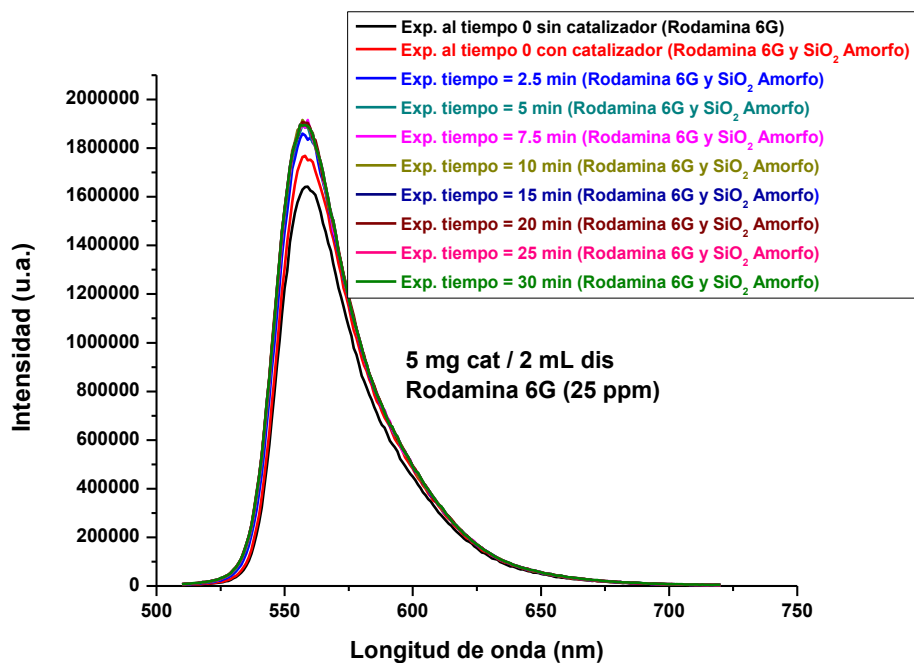


Figura 41. Espectros de emisión de rodamina 6G utilizando sobre SiO_2 amorfo.

Se ha observado que las NPs de ZnO preparadas en el presente trabajo, son capaces de degradar rodamina 6G con irradiación de luz UV y, que el soporte de SiO₂ al estar disperso en la disolución de colorante, aumenta la intensidad de esta, sin mostrar una adsorción importante de rodamina, por lo cual podría sospecharse que las nanopartículas afectan el soporte amorfo aumentando su afinidad por la rodamina, lo cual provoca que su adsorción aumente.

Finalmente, se decidió realizar un seguimiento por espectroscopia de absorción electrónica en la región del UV-VIS, para determinar la cantidad de rodamina que es removida de la disolución por adsorción del soporte del catalizador y la cantidad que es transformada y removida por fotodegradación, para lo cual, se colocaron 2 muestras utilizando el mismo catalizador soportado en la misma cantidad, las 2 se sometieron a agitación durante 20 minutos en oscuridad. La primera muestra se expone a irradiación de luz UV durante 2 horas (Exp 1) y la otra en completa oscuridad durante 2 horas (Exp 2), pasado el tiempo se centrifugan y se mide el espectro de absorción electrónica en la región UV-Vis de la rodamina 6G en disolución, para determinar la cantidad de este colorante restante en la disolución final. Se probó con 1, 3 y 5 mg de catalizador soportado por cada 2 mL de disolución de rodamina 6G 3ppm.

Para obtener las cantidades de rodamina fotodegradada y adsorbida se construyó una curva de calibración con disoluciones de 5 a 0.5 ppm de rodamina 6G (Figura 42 Figura 43) donde se determinó que el máximo de absorción se encuentra en 526 nm y se obtuvieron las siguientes ecuaciones:

$$A = 0.19061C - 0.02399 \quad [1]$$

Donde: A = Absorbancia (unidades arbitrarias) y C = Concentración (en ppm).

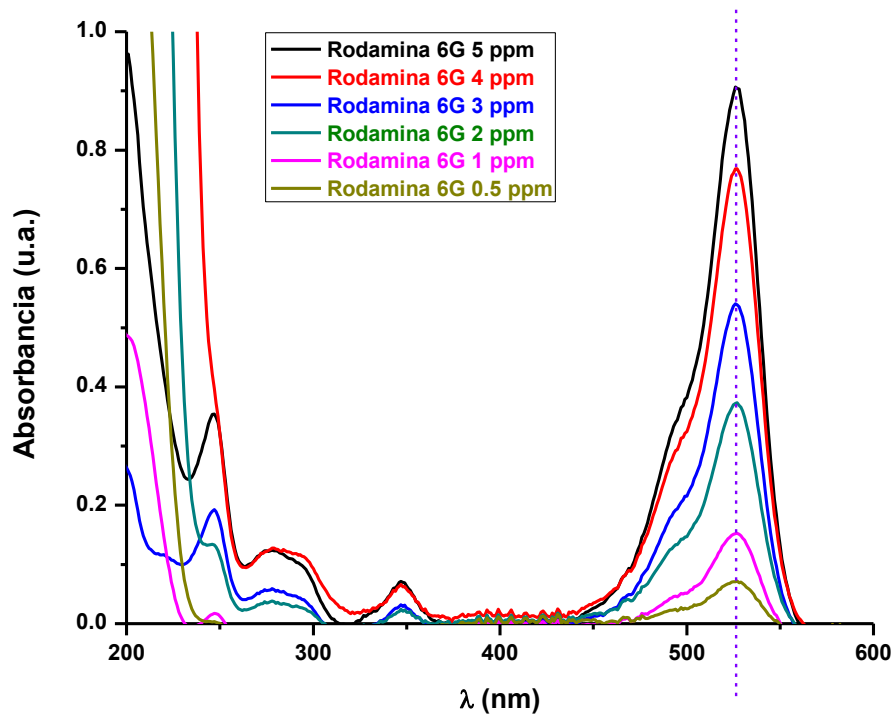


Figura 42. Espectros de absorción electrónica en la región UV-vis de disoluciones de rodamina 6G.

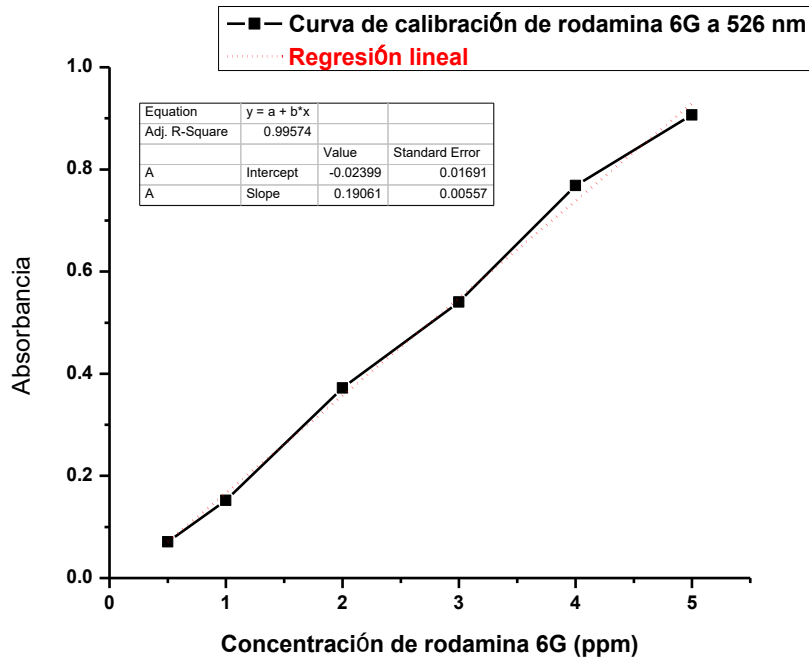


Figura 43. Curva de calibración de rodamina 6G.

Se esperaba que en el experimento donde se somete la disolución a luz UV (Exp 1), se lleven a cabo los 2 fenómenos (adsorción y fotodegradación) mientras que en el experimento que se dejó en oscuridad (Exp 2) solamente se lleve a cabo la adsorción de rodamina 6G debido a su nula exposición a la luz UV y a cualquier otra fuente de energía electromagnética.

Para calcular la rodamina adsorbida se utilizó la siguiente ecuación:

Para calcular la cantidad de rodamina adsorbida se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ rodamina adsorbida} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad [2]$$

Donde: C_0 = Concentración inicial (en ppm) y C_f = Concentración (en ppm) después de 2 h en oscuridad. Para obtener el valor del porcentaje de rodamina degradada se utilizó la misma ecuación, pero cambiando la concentración inicial (C_0) por la concentración después de la adsorción (la C_f de la ecuación pasada) y el nuevo valor de C_f es la concentración de rodamina 6G (en ppm) después de las 2 horas con irradiación de luz UV.

En las Figura 44Figura 45Figura 46, se muestran los resultados de estos experimentos utilizando NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB), donde se puede observar que, para los 3 casos, la absorbancia de la muestra que fue sometida a irradiación de luz UV nunca fue menor que la puesta bajo oscuridad las 2 horas. Por lo que fue imposible cuantificar la cantidad de rodamina degradada.

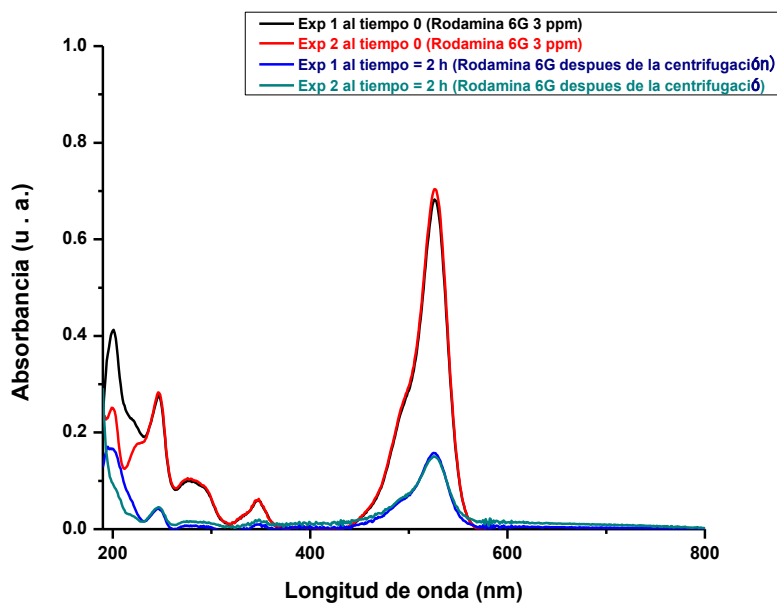


Figura 44. Espectros de absorción de rodamina 6G en disolución utilizando 1 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM-CTAB}$). Exp 1: con irradiación de luz UV durante 2 h, Exp 2: sometido a oscuridad durante 2 horas. En ambos se utilizaron 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

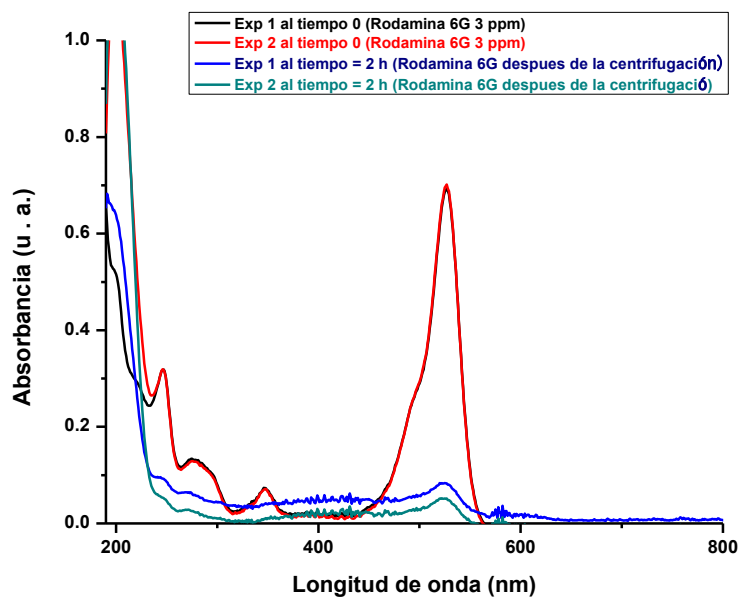


Figura 45. Espectros de absorción electrónica para determinar la degradación de rodamina 6G utilizando 3 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM-CTAB}$) Exp 1: irradiado con luz UV durante 2 h, Exp 2: sometido a oscuridad durante 2 horas. En ambos se utilizaron 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

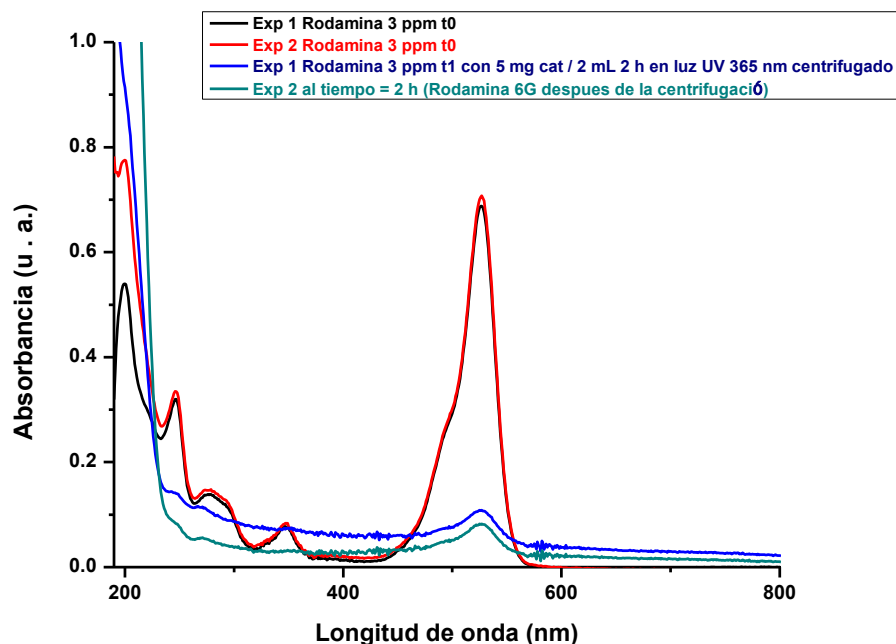


Figura 46. Espectros de absorción electrónica para la determinación de la degradación de rodamina 6G utilizando 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM-CTAB}$). Exp 1: irradiado con luz UV durante 2 h, Exp 2: rometido a oscuridad durante 2 horas. En ambos se utilizaron 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

Así mismo se observaron que las señales de 200 a 400 nm, van desapareciendo, quedando solamente la señal a 526 nm, esto es normal debido a que a bajas concentraciones de rodamina 6G, estas señales desaparecen como se puede apreciar en la Figura 47 que muestra espectros de absorción electrónica en el intervalo UV-VIS de otros trabajos [70], [71].

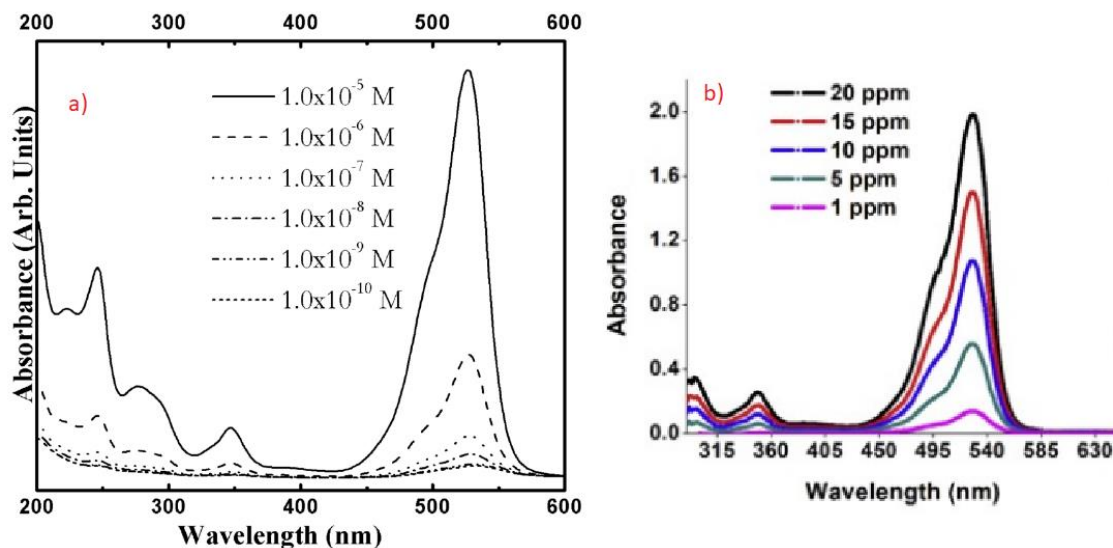


Figura 47. Espectros de absorción electrónica en el intervalo UV-VIS de rodamina 6G tomados de [70], [71] de respectivamente.

Estos mismos experimentos se realizaron con la muestra homóloga soportada sobre SiO_2 cristalino (Figura 48Figura 49). Se puede observar que hay un decaimiento en la absorbancia en las muestras irradiadas con luz UV (Exp 1), tanto como las puestas a oscuridad (Exp 2), dicho descenso es mayor cuando se utiliza una concentración mayor de catalizador soportado. La disminución en la intensidad de la absorbancia siempre es mayor en el experimento donde se irradia con luz UV, lo cual hace posible cuantificar la cantidad de rodamina degradada.

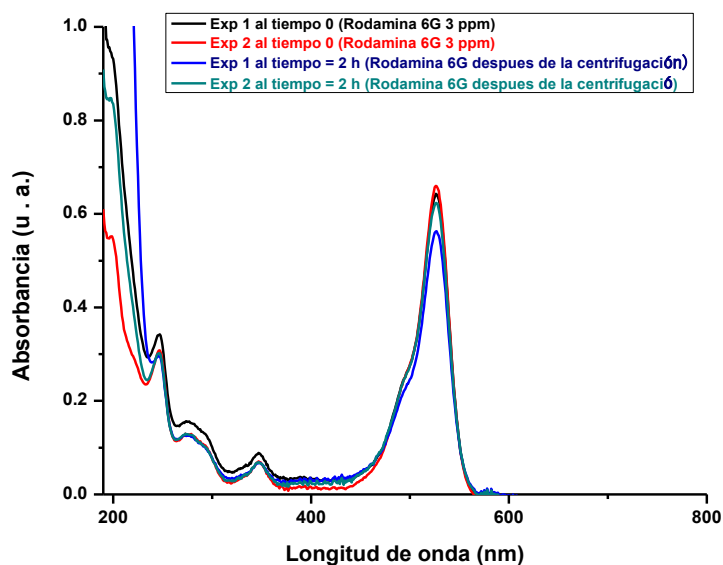


Figura 48. Espectros de absorción para la determinación de la degradación de rodamina 6G utilizando 1 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$). Exp 1: irradiado con luz UV durante 2 h, Exp 2: sometido a oscuridad durante 2 horas. En ambos se utilizaron 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

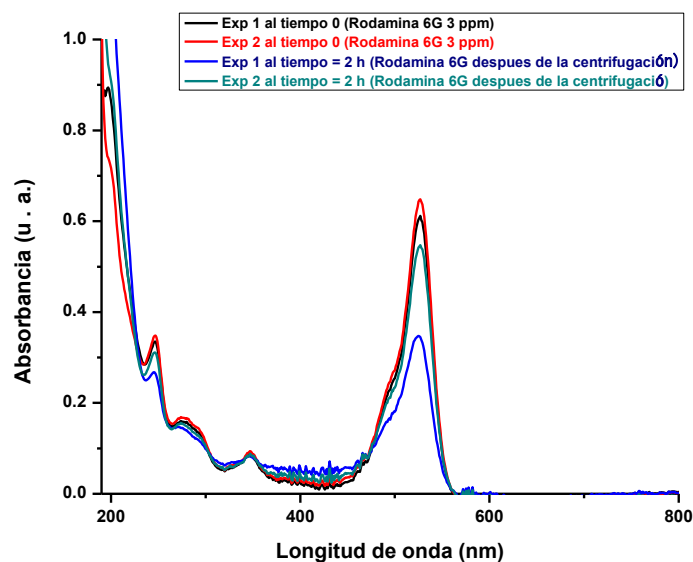


Figura 49. Espectros de absorción para determinar la degradación de rodamina 6G utilizando 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$). Exp 1: irradiado con luz UV durante

2 h, Exp 2: sometido a oscuridad durante 2 horas. En ambos se utilizaron 2 mL de rodamina 6G 3ppm.

Se sabe que el SiO₂ tiene grupos silanol (Si-OH) en la superficie (Ver 1.3 Óxido de silicio), los cuales tienen afinidad, principalmente el oxígeno que tiene una carga parcial negativa, por partículas cargadas positivamente como el caso de rodamina 6G, entonces, la interacción (incrementada por la presencia de las nanopartículas de ZnO) entre los grupos silanol en la superficie con rodamina puede ser la causante de esta adsorción. Por otro lado, como se mostró anteriormente, la adsorción solo se da en muestras de NPs soportadas y no sobre los soportes solos, por lo que, para explicar la diferencia entre la adsorción de rodamina 6G (debida a la interacción por los grupos parcialmente cargados negativamente del silanol con la rodamina) que se observa, se midió el valor de pH de las dispersiones de las siguientes muestras: NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) y ambos soportes (SiO₂ amorfa y cristalina), los resultados determinados, se encuentran en la Tabla 7.

Tabla 7. Valores de pH de dispersiones de los diferentes catalizadores (con y sin soporte) en dispersión. Se utilizaron 10 mg de muestra dispersas 10 mL de agua desionizada.

Catalizador	pH
SiO₂ amorfo	6.74
SiO₂ cristalino	5.86
SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB	7.20
SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB	9.97
NPsZnO-COM-CTAB	7.63
NPsZnO-PRE-CTAB	9.87

De los valores obtenidos, se puede observar que el valor de pH de óxido de silicio cristalino y amorfo son menores que los de las muestras soportadas (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB y SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB) y las NPs de ZnO aisladas (NPsZnO-PRE-CTAB y NPsZnO-COM-CTAB). Esto puede indicar que las

NPs de ZnO interaccionan con el agua, debido a su naturaleza básica ($\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{OH}^-$), lo cual genera iones hidroxilo (OH^-) que aumentan el pH del medio, y por ende pueden desprotonar los grupos silanol, para generar especies silanolato ($-\text{SiO}^-$) en la superficie del SiO_2 , lo cual hace que su interacción con rodamina 6G (una especie cargada positivamente) sea más fuerte, entonces menor cantidad de rodamina en disolución lo que generaría un valor de pH mayor.

Se sabe que los valores de pKa del SiO_2 varían dependiendo de su morfología, fase cristalina, porosidad, tipo de grupo silanol, disponibilidad y concentración de los grupos silanol en la superficie, entre otros factores [72], [73]. Comúnmente el óxido de silicio amorfo tiene 4 valores de pKa: 2.9, 2.9, 8.9 y 10.3, mientras que el cristalino posee 3: 5.6, 9.3 y >11.3 [72], [73]. El amorfo al tener valores de pKa más bajos, es más probable que a valores de pH mayores una mayor cantidad de sus grupos silanol estén desprotonados lo que favorecerá la interacción de la superficie con rodamina 6G. Para determinar si esto se cumple en los materiales que se trabajaron en el presente proyecto, se evaluaron los valores de pH de los diferentes sistemas (Tabla 8).

Para continuar investigando el fenómeno de la adsorción de los diferentes sistemas con óxido de silicio, se realizaron los mismos experimentos utilizando catalizadores soportados con una mayor cantidad (20 y 30%) de NPs de ZnO con respecto a los soportes (SiO_2 amorfo y cristalino).

Se utilizaron las siguientes muestras: NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo al 20% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{-AM/NPsZnO-COM-CTAB-20}$), NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo al 30% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{-AM/NPsZnO-COM-CTAB-30}$), NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino al 20% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{-CR/NPsZnO-COM-CTAB-20}$) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino al 30% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{-CR/NPsZnO-COM-CTAB-30}$).

En las Figura 50Figura 51Figura 52 yFigura 53 se puede observar que al aumentar la cantidad de las NPs se conservan los mismos fenómenos mostrados

anteriormente, tanto para las muestras soportadas sobre SiO₂ amorfo como para el cristalino.

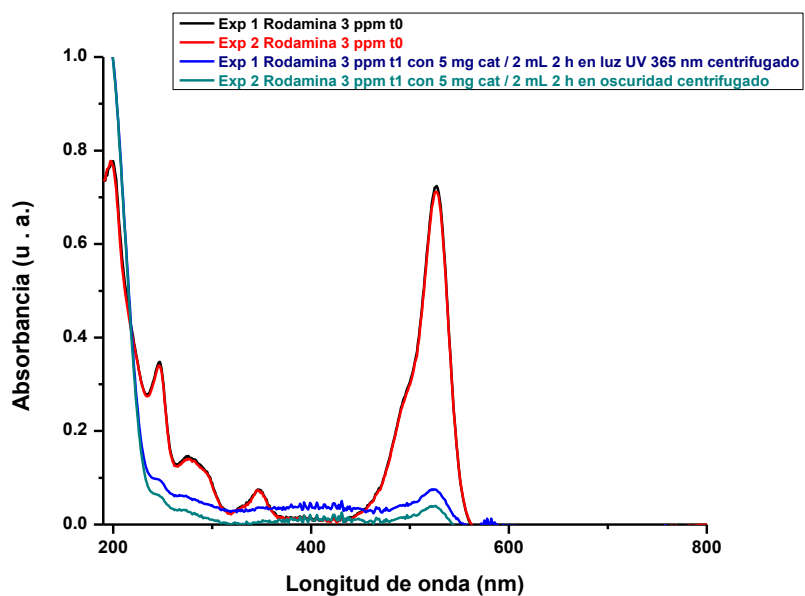


Figura 50. Espectros de absorción en la determinación de la degradación de rodamina 6G utilizando 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo al 20% con respecto al soporte (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB-20).

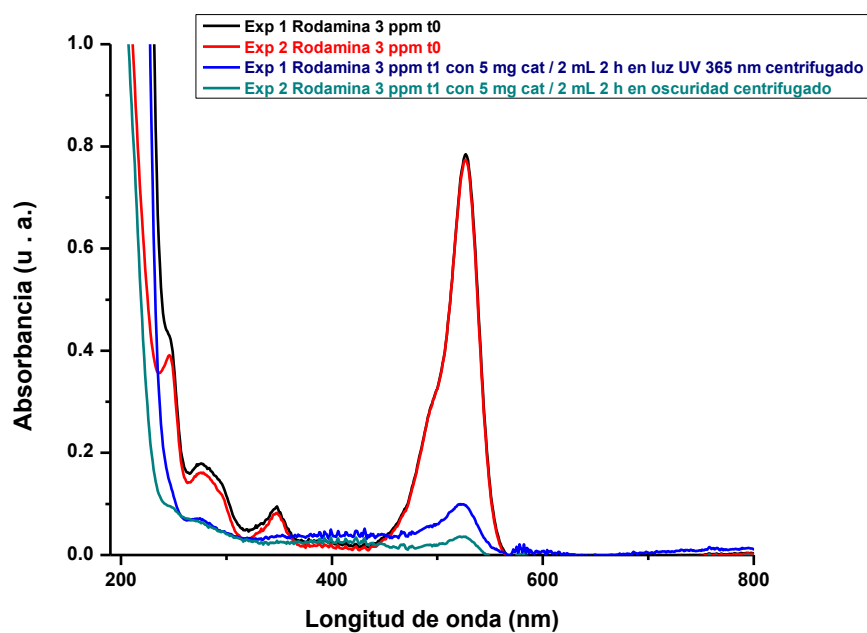


Figura 51. Espectros de absorción en la determinación de la degradación de rodamina 6G utilizando 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo al 30% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM-CTAB-30}$).

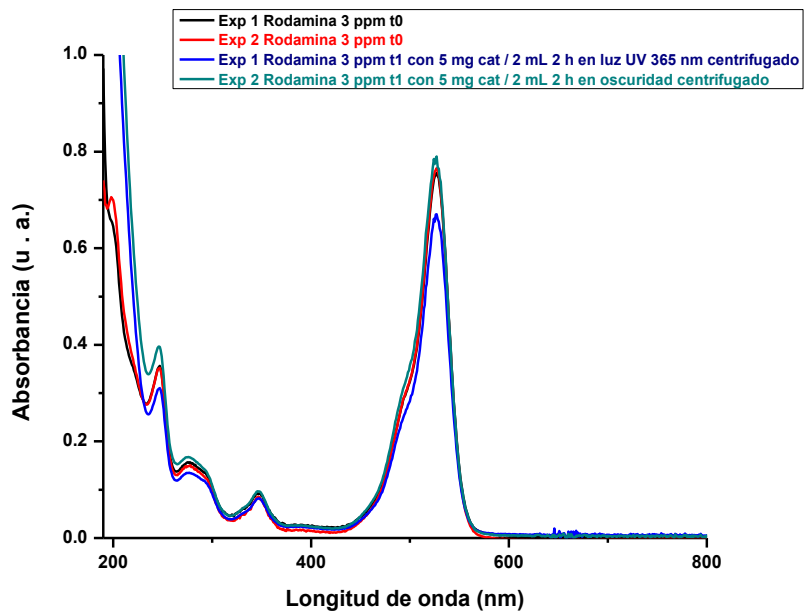


Figura 52. Espectros de absorción en la determinación de la degradación de rodamina 6G utilizando 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino al 20% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB-20}$).

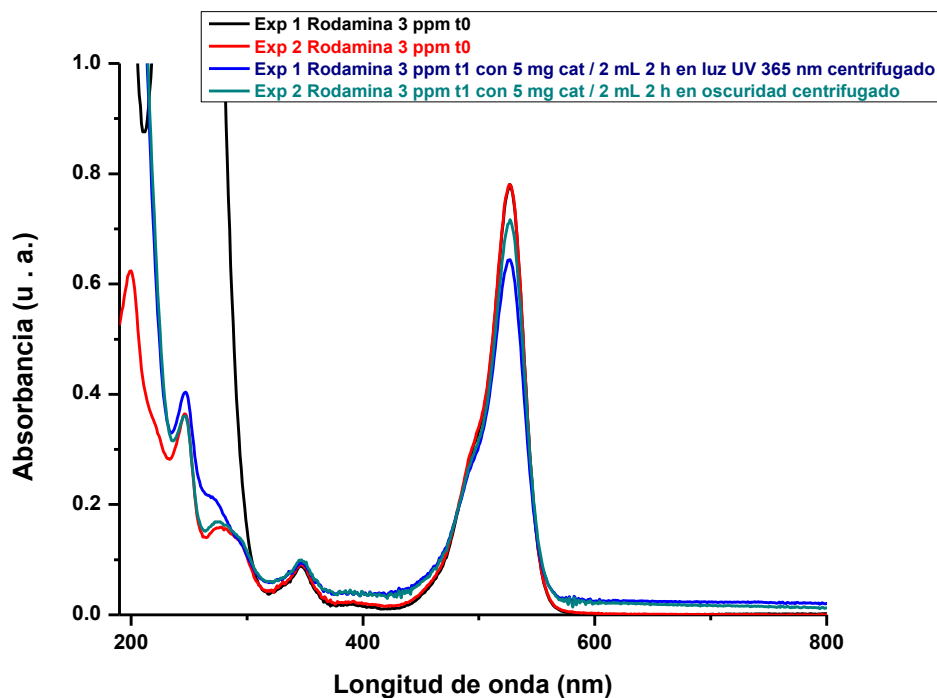


Figura 53. Espectros de absorción en la determinación de la degradación de rodamina 6G utilizando 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino al 30% con respecto al soporte ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB-30}$).

Así mismo, en las Tabla 8, Tabla 9 y Tabla 10 se muestran los resultados de los experimentos anteriormente mencionados.

Tabla 8. Resultados de la degradación y adsorción de rodamina 6G comparando soporte amorfo vs cristalino variando la cantidad de catalizador soportado.

Muestra	Descripción	Cantidad (mg)	Rodamina 6G adsorbida (%)	% Rodamina 6G degradada (%)
$\text{SiO}_2\text{AM/NPsZnO-COM-CTAB}$	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 amorfo	1	75	-
		5	85	-
$\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino	1	4	9
		5	12	35

Tabla 9. Resultados de la degradación y adsorción de rodamina 6G con muestras soportadas sobre SiO₂ amorfa variando la cantidad de NPs en el soporte.

Muestra	Descripción	Cantidad (mg)	Rodamina 6G adsorbida (%)	% Rodamina 6G degradada (%)
SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ amorfo al 10% con respecto al soporte	5	85	-
SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB-20	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ amorfo al 20% con respecto al soporte	5	91	-
SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB-30	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ amorfo al 30% con respecto al soporte	5	93	-

Tabla 10. Resultados de la degradación y adsorción de rodamina 6G con muestras soportadas sobre SiO₂ cristalina variando la cantidad de NPs en el soporte.

Muestra	Descripción	Cantidad (mg)	Rodamina 6G adsorbida (%)	Rodamina 6G degradada (%)
SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ cristalino al 10% con respecto al soporte	5	12	35
SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB-20	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ cristalino al 20% con respecto al soporte	5	10	11
SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB-30	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ cristalino al 30% con respecto al soporte	5	8	10
NPsZnO-COM-CTAB	NPs sintetizadas por combustión con CTAB	5	12	55

Para las muestras sobre el soporte amorfo se puede observar que tanto a mayor cantidad de catalizador soportado utilizado, como a mayor cantidad de NPs de ZnO, la cantidad de rodamina adsorbida se incrementa, ya que, como se dijo anteriormente se generan superficies de adsorción parcialmente cargadas negativamente y la cantidad de rodamina adsorbida se incrementa. Sin embargo, no fue posible cuantificar la cantidad de rodamina degradada debido a que la absorción de las muestras expuestas a luz UV siempre era mayor que la correspondiente a la muestra en ausencia de luz.

Las muestras soportadas sobre SiO₂ cristalino, presentan baja adsorción de rodamina la cual aumenta, cuando se aumenta la cantidad de catalizador soportado, pero no aumenta cuando se aumenta la cantidad de NPs sobre el soporte. Sin embargo, la fotodegradación se ve desfavorecida cuando aumenta la cantidad de NPs de ZnO. De acuerdo a los valores de pH obtenidos en la Tabla 7, se sabe que la presencia de NPs sobre el soporte aumenta el pH por lo que se sugiere que al aumentar la cantidad de NPs sobre el soporte deberse a un aumento en el valor de pH debido a la presencia de más NPs sobre el soporte aumente proporcionalmente el pH del medio lo que puede dar lugar a una mayor competencia entre los efectos de degradación y adsorción de rodamina, siendo este último el que prevalece.

La mayor degradación de rodamina 6G se obtuvo cuando se utilizó la muestra de 5 mg de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB), el cual tiene una cantidad de 10% de NPs de ZnO con respecto al soporte. Este resultado es bajo en comparación con sus homólogas aisladas, las NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB), las cuales degradaron el 55% de rodamina presente en la disolución.

De los resultados anteriores se puede concluir que la mejor manera de remover rodamina de la disolución es mediante la adsorción logrando hasta un 93% de rodamina 6G adsorbida con la muestra SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB-30, así mismo que las NPs aisladas muestran mejor capacidad fotodegradante que sus contrapartes soportadas.

Finalmente, se sometieron a experimentos diferentes catalizadores (con y sin soportar), para evaluar su actividad catalítica en diferentes ciclos de reacción, para ello se utilizaron los siguientes catalizadores: NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB) y NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB). Se seleccionaron las NPsZnO-COM-CTAB y NPsZnO-PRE-CTAB debido a que son las NPs aisladas con mejor desempeño (Ver Figura 36), así mismo se seleccionaron sus homologas soportadas sobre SiO₂ cristalino. No fue seleccionada ninguna muestra con SiO₂ amorfo debido a que no fue posible cuantificar la fotodegradación de estas muestras.

Cada muestra se sometió a agitación durante 20 minutos en oscuridad y, después se expusieron a irradiación de luz UV durante 1 hora, pasado el tiempo se centrifugaron y se midió el espectro de absorción de la rodamina 6G en la disolución restante, y finalmente se recuperó el sólido y se volvió a utilizar para el siguiente ciclo de reacción.

En la Tabla 11 y Figura 54 se muestran los resultados de estos experimentos. Se puede apreciar que los catalizadores siguen presentando actividad fotodegradante después de 5 ciclos. En el caso de las NPs sin soportar (NPsZnO-COM-CTAB y NPsZnO-PRE-CTAB), el porcentaje de degradación disminuye drásticamente del primer al quinto ciclo, mientras que la muestra soportada sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB) presenta menor disminución en su actividad fotodegradante.

La disminución de la actividad fotodegradante puede deberse a una desactivación del catalizador por envenenamiento, siendo más exactos, el envenenamiento de las NPs de ZnO por parte de la misma rodamina 6G, por lo que en las muestras sin soportar (las cuales son completamente ZnO) este envenenamiento tiene un efecto más drástico, en comparación con las muestras soportadas en las que al estar distribuidas homogéneamente sobre el soporte es

menos probable su envenenamiento (rodamina 6G o algún subproducto de la degradación pudo haberse quedado adsorbido en la superficie). Así mismo las muestras sintetizadas por combustión presentan una menor disminución en su actividad catalítica con respecto a las sintetizadas por precipitación, la diferencia puede deberse a la diferencia de tamaños entre ambas NPs, siendo más pequeñas las sintetizadas por el método de precipitación, su menor tamaño puede hacerlas más susceptibles a la desactivación del catalizador.

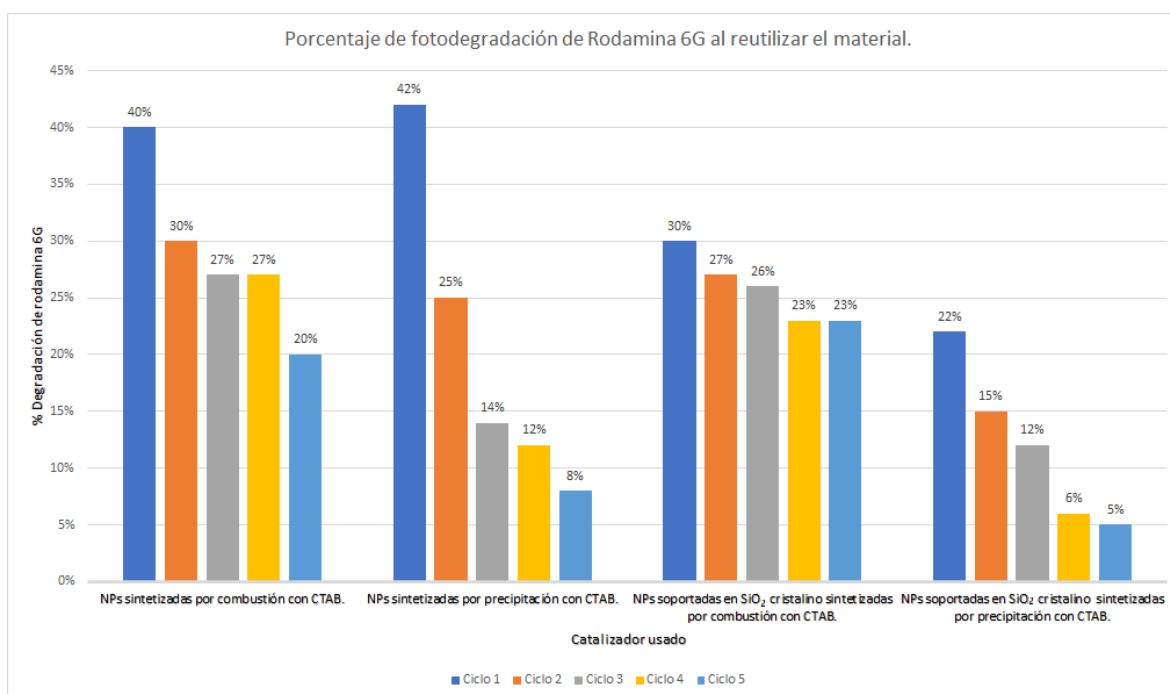


Figura 54 Porcentaje de fotodegradación de rodamina 6G al reutilizar el catalizador (con y sin soporte), todos los experimentos fueron con un tiempo de reacción de 1 h utilizando 10 mg del catalizador.

Tabla 11. Porcentaje de fotodegradación de rodamina 6G al reutilizar el catalizador (con y sin soporte), todos los experimentos fueron con un tiempo de reacción de 1 h utilizando 10 mg del catalizador.

Muestra	Descripción	Ciclo 1 (%)	Ciclo 2 (%)	Ciclo 3 (%)	Ciclo 4 (%)	Ciclo 5 (%)
NPsZnO-COM-CTAB	NPs sintetizadas por combustión con CTAB	40	30	27	27	20
NPsZnO-PRE-CTAB	NPs sintetizadas por precipitación con CTAB	42	25	14	12	8
SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB	NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO ₂ cristalino	30	27	26	23	23
SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB	NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO ₂ cristalino	22	15	12	6	5

5 Conclusiones

- ⇒ Mediante las distintas técnicas de caracterización se determinó que las NPs sintetizadas corresponden a ZnO en su fase cristalina de wurtzita hexagonal, así mismo, se observó que las NPs pueden ser soportadas sobre SiO₂ amorfo y cristalino.
- ⇒ Se determinó que, cuando se utilizó el método de precipitación y CTAB para la obtención de nanopartículas de ZnO, se obtuvo un menor tamaño de nanopartículas comparado con el método de combustión con y sin CTAB. En ambos casos, el uso de CTAB en el proceso de síntesis llevó a la obtención de nanopartículas más pequeñas, debido a que este tensoactivo inhibe el crecimiento de los centros de nucleación en el proceso de formación de las nanopartículas.

- ⇒ Las nanopartículas de ZnO soportadas sobre SiO₂ amorfo presentan menor tamaño que las nanopartículas obtenidas sin ningún soporte, debido a que la sal precursora de las NPs (Zn(NO₃)₂•6H₂O) se distribuye homogéneamente sobre el soporte, limitando el crecimiento de los centros de nucleación en el proceso de formación de las nanopartículas.
- ⇒ Los materiales soportados presentan adsorción de rodamina 6G. Esta adsorción se puede explicar mediante una interacción electrostática entre la molécula adsorbida y el soporte. La adsorción de rodamina es mayor en los soportes amorfos, debido a la desprotonación de sus grupos silanol en la superficie, que es mayor comparada con la del soporte cristalino.
- ⇒ Las nanopartículas de ZnO obtenidas en este trabajo de tesis, presentan propiedades fotodegradantes sobre la rodamina 6G, siendo las sintetizadas por el método de combustión con CTAB en la síntesis, las que presentaron mejor degradación, a grandes y pequeñas cantidades de este catalizador. La capacidad de degradación aumenta al incrementar la cantidad (hasta 20 mg) de catalizador utilizado.
- ⇒ Los materiales soportados presentan fenómenos de adsorción de rodamina 6G. Debido a interacciones electrostáticas entre el soporte y la rodamina 6G. La adsorción de rodamina es mayor en los soportes amorfos, debido a la desprotonación de sus grupos silanol en la superficie, que es mayor comparada con la del soporte cristalino.
- ⇒ En muestras con soporte amorfo:
 - a. Solo fue posible cuantificar la cantidad de rodamina removida por adsorción.
 - b. Al aumentar la cantidad de catalizador soportado ocurre una mayor adsorción.
 - c. Al aumentar la cantidad de nanopartículas de ZnO en el soporte, ocurre una mayor adsorción.
- ⇒ En muestras con soporte cristalino:

- a. La cantidad de rodamina removida de la disolución por degradación es mayor en comparación a la cantidad de rodamina removida por adsorción.
 - b. Al aumentar la cantidad de catalizador soportado, aumentan los efectos de degradación y adsorción.
 - c. El aumento en la cantidad de nanopartículas de ZnO en el soporte empeora el rendimiento de la fotodegradación, por otra parte, no muestra un cambio significativo en las cantidades de rodamina adsorbida.
 - d. La cantidad de rodamina degradada es menor en comparación con las nanopartículas de ZnO sin soporte, sin embargo, solo el 10% de la muestra soportada podría presentar un sitio activo para la fotodegradación.
- ⇒ Los materiales que se probaron, aún presentan actividad en la fotodegradación después de 5 ciclos de reacción.
- ⇒ Las NPs de ZnO soportadas sobre SiO₂ cristalino presentan menor disminución en su actividad fotodegradante que sus contrapartes aisladas después de 5 ciclos.

6 Bibliografía

- [1] A. Serrano *et al.*, "Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties," *Vacuum*, vol. 146, pp. 509–516, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.03.010.
- [2] A. Serrano-Lázaro *et al.*, "Efficient photocatalytic elimination of Temephos pesticide using ZnO nanoflowers," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 393, p. 112414, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112414.

- [3] J. A. Serrano Lazaro, "Obtención de nanoalambres de ZnO: Estudio de sus propiedades en la degradación de contaminantes en el agua," México, 2021.
- [4] A. Sirelkhatim *et al.*, "Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism," *Nanomicro Lett*, vol. 7, no. 3, pp. 219–242, Apr. 2015, doi: 10.1007/s40820-015-0040-x.
- [5] H. Genç, B. Barutca, A. T. Koparal, U. Özögüt, Y. Şahin, and E. Suvac, "Biocompatibility of designed MicNo-ZnO particles: Cytotoxicity, genotoxicity and phototoxicity in human skin keratinocyte cells," *Toxicology in Vitro*, vol. 47, pp. 238–248, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.tiv.2017.12.004.
- [6] R. Gopikrishnan *et al.*, "Synthesis, characterization and biocompatibility studies of zinc oxide (ZnO) nanorods for biomedical application," *Nanomicro Lett*, vol. 2, no. 1, pp. 31–36, 2010, doi: 10.5101/nml.v2i1.p31-36.
- [7] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, pp. 1–103, Aug. 15, 2005. doi: 10.1063/1.1992666.
- [8] A. B. Djurišić, X. Chen, Y. H. Leung, and A. Man Ching Ng, "ZnO nanostructures: Growth, properties and applications," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 14, pp. 6526–6535, Apr. 2012, doi: 10.1039/c2jm15548f.
- [9] A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials*, vol. 7, no. 4. MDPI AG, pp. 2833–2881, 2014. doi: 10.3390/ma7042833.
- [10] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, and B. Buszewski, "Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 249. Elsevier B.V., pp. 37–52, Nov. 01, 2017. doi: 10.1016/j.cis.2017.07.033.
- [11] A. Khan, "Raman Spectroscopic Study of the ZnO Nanostructures," 2010.
- [12] C. Huang, X. Chen, Z. Xue, and T. Wang, "Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate," 2020. [Online]. Available: <http://advances.sciencemag.org/>

- [13] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragò, and M. A. Iatì, "Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 29, no. 20. Institute of Physics Publishing, Apr. 20, 2017. doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.
- [14] J. R. Morones *et al.*, "The bactericidal effect of silver nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2346–2353, Oct. 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/10/059.
- [15] I. Ban, J. Stergar, M. Drogenik, G. Ferik, and D. Makovec, "Synthesis of copper-nickel nanoparticles prepared by mechanical milling for use in magnetic hyperthermia," *J Magn Magn Mater*, vol. 323, no. 17, pp. 2254–2258, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jmmm.2011.04.004.
- [16] S. Kathirvelu, L. D'Souza, and B. Dhurai, "Nanotechnology applications in textiles," *Indian J Sci Technol*, vol. 1, no. 5, 2008, doi: 10.17485/ijst/2008/v1i5/29361.
- [17] Y.-D. Wang, C.-L. Ma, X.-D. Sun, and H.-D. Li, "Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method." [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/inoche
- [18] F. Deganello and A. K. Tyagi, "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials," *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 64, no. 2. Elsevier Ltd, pp. 23–61, Jun. 01, 2018. doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001.
- [19] S. T. Aruna and A. S. Mukasyan, "Combustion synthesis and nanomaterials," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 12, no. 3–4. pp. 44–50, Jun. 2008. doi: 10.1016/j.cossms.2008.12.002.
- [20] K. Manjunath *et al.*, "Facile combustion synthesis of ZnO nanoparticles using *Cajanus cajan* (L.) and its multidisciplinary applications," *Mater Res Bull*, vol. 57, pp. 325–334, 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.06.010.
- [21] M. Kooti and A. Naghdi Sedeh, "Microwave-assisted combustion synthesis of ZnO nanoparticles," *J Chem*, 2013, doi: 10.1155/2013/562028.
- [22] Y. T. Prabhu, K. V. Rao, V. S. S. Kumar, and B. S. Kumari, "Synthesis of ZnO Nanoparticles by a Novel Surfactant Assisted Amine Combustion Method," *Adv Nanopart*, vol. 02, no. 01, pp. 45–50, 2013, doi: 10.4236/anp.2013.21009.

- [23] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, "Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires," *J Nanomater*, vol. 2012, pp. 1–22, 2012, doi: 10.1155/2012/624520.
- [24] R. Verma, S. Pathak, A. K. Srivastava, S. Praver, and S. Tomljenovic-Hanic, "ZnO nanomaterials: Green synthesis, toxicity evaluation and new insights in biomedical applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 876. Elsevier Ltd, Sep. 25, 2021. doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160175.
- [25] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/b978-0-12-810499-6.00006-1.
- [26] R. v Prihodko and N. M. Soboleva, "Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment," *J Chem*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1155/2013/168701.
- [27] J. O. Carneiro, V. Teixeira, P. Carvalho, S. Azevedo, and N. Manninen, "Self-cleaning smart nanocoatings," in *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*, Elsevier, 2011, pp. 397–413. doi: 10.1533/9780857094902.2.397.
- [28] M. A. Ali, R. Idris, and M. E. Quayum, "Fabrication of ZnO nanoparticles by solution-combustion method for the photocatalytic degradation of organic dye," 2013. [Online]. Available: <http://www.jnanochem.com/content/3/1/36>
- [29] A. Rafiq *et al.*, "Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 97. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 111–128, May 25, 2021. doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.
- [30] T. Shahwan *et al.*, "Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 1, pp. 258–266, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.05.103.
- [31] C. Carraher, *Introduction to polymer chemistry*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2013.

- [32] S. Mallakpour and M. Naghdi, "Polymer/SiO₂ nanocomposites: Production and applications," *Prog Mater Sci*, vol. 97, pp. 409–447, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.pmatsci.2018.04.002.
- [33] I. Flores, K. Sobolev, L. M. Torres-Martinez, E. L. Cuellar, P. L. Valdez, and E. Zarazua, "Performance of Cement Systems with Nano-SiO₂ Particles Produced by Using the SolGel Method," *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, vol. 2141, no. 1, pp. 10–14, Jan. 2010, doi: 10.3141/2141-03.
- [34] S. Rahim, F. J. Iftikhar, and M. I. Malik, "Biomedical applications of magnetic nanoparticles," in *Metal Nanoparticles for Drug Delivery and Diagnostic Applications*, Elsevier, 2020, pp. 301–328. doi: 10.1016/b978-0-12-816960-5.00016-1.
- [35] J. M. McCrate and J. G. Ekerdt, "Titration of Free Hydroxyl and Strained Siloxane Sites on Silicon Dioxide with Fluorescent Probes," *Langmuir*, vol. 29, no. 38, pp. 11868–11875, Sep. 2013, doi: 10.1021/la402825t.
- [36] A. Comas-Vives, "Amorphous SiO₂ surface models: energetics of the dehydroxylation process, strain, ab initio atomistic thermodynamics and IR spectroscopic signatures," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 10, pp. 7475–7482, 2016, doi: 10.1039/c6cp00602g.
- [37] A. S. DSouza and C. G. Pantano, "Mechanisms for Silanol Formation on Amorphous Silica Fracture Surfaces," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82, no. 5, pp. 1289–1293, Dec. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01909.x.
- [38] L. Chen and D. F. Lin, "Applications of sewage sludge ash and nano-SiO₂ to manufacture tile as construction material," *Constr Build Mater*, vol. 23, no. 11, pp. 3312–3320, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.06.049.
- [39] S. Gankhuyag, D. S. Bae, K. Lee, and S. Lee, "One-Pot Synthesis of SiO₂@Ag Mesoporous Nanoparticle Coating for Inhibition of Escherichia coli Bacteria on Various Surfaces," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, pp. 1–10, Feb. 2021, doi: 10.3390/NANO11020549.
- [40] Q. Yao, Z. H. Lu, Z. Zhang, X. Chen, and Y. Lan, "One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO₂ nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane," *Scientific Reports 2014 4:1*, vol. 4, no. 1, pp. 1–8, Dec. 2014, doi: 10.1038/srep07597.

- [41] L. Wang *et al.*, "Combined strategy and Ni NPs/SiO₂ aerogel catalyst for cracking hydrocarbon fuels," *J Power Sources*, vol. 506, p. 230172, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230172.
- [42] K. Naseem, Z. H. Farooqi, R. Begum, W. Wu, A. Irfan, and A. G. Al-Sehemi, "Silver Nanoparticles Engineered Polystyrene-Poly(N-isopropylmethacrylamide-acrylic acid) Core Shell Hybrid Polymer Microgels for Catalytic Reduction of Congo Red," *Macromol Chem Phys*, vol. 219, no. 18, Sep. 2018, doi: 10.1002/macp.201800211.
- [43] A. Saravanan *et al.*, "Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development," *Chemosphere*, vol. 280, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.130595.
- [44] K. Tharani, A. Jegatha Christy, S. Sagadevan, and L. C. Nehru, "Fabrication of Magnesium oxide nanoparticles using combustion method for a biological and environmental cause," *Chem Phys Lett*, vol. 763, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.cplett.2020.138216.
- [45] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, "Preparation and properties of nickel ferrite (NiFe₂O₄) nanoparticles via sol-gel auto-combustion method," *Mater Res Bull*, vol. 46, no. 12, pp. 2204–2207, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2011.09.010.
- [46] K. Phiwdang, S. Suphankij, W. Mekprasart, and W. Pecharapa, "Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 740–745, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.06.808.
- [47] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, and I. Kammakakam, "Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges," *Materials Advances*, vol. 2, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1821–1871, Mar. 21, 2021. doi: 10.1039/d0ma00807a.
- [48] T. K. Pathak and H. C. Swart, "Structural and Luminescence Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Mixture of Fuel Approach in Solution Combustion Method," in *Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices*, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.82467.
- [49] K. Saeed Al-Thubaiti, Z. Khan, and S. Ahmad Al-Thabaiti, "Effects of CTAB and SDS on the nucleation and growth of MnO₂ and Ag-doped MnO₂ nanoparticles formation," *J Mol Liq*, vol. 355, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118910.

- [50] S. Abdi and D. Dorrnian, "Effect of CTAB concentration on the properties of ZnO nanoparticles produced by laser ablation method in CTAB solution," *Opt Laser Technol*, vol. 108, pp. 372–377, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.optlastec.2018.07.009.
- [51] L. Gan, Z. Lu, D. Cao, and Z. Chen, "Effects of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of green synthesized Fe₃O₄ nanoparticles used to remove phosphate," *Materials Science and Engineering C*, vol. 82, pp. 41–45, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.msec.2017.08.073.
- [52] K. Saeed Al-Thubaiti, Z. Khan, and S. Ahmad Al-Thabaiti, "Effects of CTAB and SDS on the nucleation and growth of MnO₂ and Ag-doped MnO₂ nanoparticles formation," *J Mol Liq*, vol. 355, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2022.118910.
- [53] D. da Silva Biron, V. dos Santos, and C. P. Bergmann, "Synthesis and characterization of zinc oxide obtained by combining zinc nitrate with sodium hydroxide in polyol medium," *Materials Research*, vol. 23, no. 2, 2020, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2020-0080.
- [54] A. Rafiq *et al.*, "Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 97. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, pp. 111–128, May 25, 2021. doi: 10.1016/j.jiec.2021.02.017.
- [55] M. Silambarasan and T. Soga, "Raman and Photoluminescence Studies of Ag and Fe-doped ZnO Nanoparticles Synthesis of Nanomaterials for Various Applications View project Development of Environmentally Benign Bismuth Perovskite Solar Cells View project," 2015. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/275155840>
- [56] M. Singh, M. Goyal, and K. Devlal, "Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials," *Journal of Taibah University for Science*, vol. 12, no. 4, pp. 470–475, Jul. 2018, doi: 10.1080/16583655.2018.1473946.
- [57] A. A. Esmailpour, R. Zarghami, and N. Mostoufi, "Effect of Temperature on the Nanoparticles Agglomerates Fluidization," 2015.
- [58] X. C. Jiang, W. M. Chen, C. Y. Chen, S. X. Xiong, and A. B. Yu, "Role of Temperature in the Growth of Silver Nanoparticles Through a Synergetic Reduction Approach," *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, 2011, doi: 10.1007/s11671-010-9780-1.

- [59] RUIZ RUIZ VÍCTOR FABIÁN, "Preparación de nanopartículas del tipo core-shell hechas a base de ZnO y SiO₂ desagregado," Mexico city, 2011.
- [60] Y. Liang, J. Ouyang, H. Wang, W. Wang, P. Chui, and K. Sun, "Synthesis and characterization of core-shell structured SiO₂@YVO₄:Yb³⁺, Er³⁺ microspheres," *Appl Surf Sci*, vol. 258, no. 8, pp. 3689–3694, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.12.006.
- [61] T. N. Tran, T. V. A. Pham, M. L. P. Le, T. P. T. Nguyen, and V. M. Tran, "Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 4, 2013, doi: 10.1088/2043-6262/4/4/045007.
- [62] I. Ramalla, R. K. Gupta, and K. Bansal, "Effect on superhydrophobic surfaces on electrical porcelain insulator, improved technique at polluted areas for longer life and reliability," *International Journal of Engineering & Technology*, vol. 4, no. 4, p. 509, Oct. 2015, doi: 10.14419/ijet.v4i4.5405.
- [63] S. Saravanan, R. S. Dubey, S. Saravanan, and R. S. Dubey, "Synthesis of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method and Their Optical and Structural Properties Thin films for Opto-Electronic Applications View project Modeling and simulation of new generation thin film solar cell View project Synthesis of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method and Their Optical and Structural Properties," 2020. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/338828540>
- [64] D. Tuschel, "Why are the Raman spectra of crystalline and amorphous solids different? Pseudo-1D Materials and Polarization-Dependent Nanophotonic Devices View project Explosive Detection View project," 2017. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/315894332>
- [65] "X-Ray Photoelectron and Auger Electron Spectroscopy," in *Analytical Instrumentation Handbook*, CRC Press, 2004, pp. 425–454. doi: 10.1201/9780849390395-16.
- [66] Thermo Fisher Scientific, "Carbon X-ray photoelectron spectra, carbon electron configuration, and other elemental information.," 2023. <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html> (accessed Mar. 15, 2023).

- [67] Thermo Fisher Scientific, "Oxygen X-ray photoelectron spectra, oxygen electron configuration, and other elemental information.," 2023.
<https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/oxygen.html> (accessed Mar. 15, 2023).
- [68] D. S. Jensen *et al.*, "Silicon (100)/SiO₂ by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 20, no. 1, pp. 36–42, Dec. 2013, doi: 10.1116/11.20121101.
- [69] D. Giron, "5.21 - Solid-State Physicochemistry," in *Comprehensive Medicinal Chemistry II*, J. B. Taylor and D. J. Triggle, Eds., Oxford: Elsevier, 2007, pp. 509–530. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-045044-X/00139-5>.
- [70] R. Nagiri, "STUDIES ON THE PHOTO-ACTIVATION OF SILVER OXIDE THIN FILMS PREPARED BY PULSED LASER DEPOSITION," 2011.
- [71] J. Calvache-Muñoz and J. E. Rodríguez-Páez, "Removal of Rhodamine 6G in the absence of UV radiation using ceria nanoparticles (CeO₂-NPs)," *J Environ Chem Eng*, vol. 8, no. 2, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.JECE.2019.103518.
- [72] M. O. Onizhuk, A. v. Panteleimonov, Y. v. Kholin, and V. v. Ivanov, "Dissociation Constants of Silanol Groups of Silic Acids: Quantum Chemical Estimations," *Journal of Structural Chemistry*, vol. 59, no. 2, pp. 261–271, Mar. 2018, doi: 10.1134/S0022476618020026.
- [73] Á. Cimas, F. Tielens, M. Sulpizi, M. P. Gaijeot, and D. Costa, "The amorphous silica-liquid water interface studied by ab initio molecular dynamics (AIMD): Local organization in global disorder," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 26, no. 24, Jun. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/24/244106.
- [74] C. Pholnak, C. Sirisathitkul, S. Suwanboon, and D. J. Harding, "Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles," *Materials Research*, vol. 17, no. 2, pp. 405–411, 2014, doi: 10.1590/S1516-14392013005000192.

7 Anexos

7.1 Anexos A Espectros y difractogramas de NPs sin soportar

La Figura 55 muestra los espectros IR de la materia prima ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y a 2 experimentos donde se trataban de obtener NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE) y NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB), se puede observar una fuerte señal en 1328 cm^{-1} la cual se atribuye al grupo NO_3^- [74], su aparición en las muestras NpsZnO-PRE y NpsZnO-PRE-CTAB se debe a que no se realizaron lavados previos al secado y posterior calcinación, por lo que restos de reactivo sin reaccionar permanecían en la muestra. También se observa que las señales correspondientes a los grupos OH en 3314 cm^{-1} y 1614 cm^{-1} disminuyeron por la calcinación.

Así mismo, la Figura 55 muestra los espectros Raman de las muestras y la materia prima donde se muestra una señal intensa en 1056 cm^{-1} , correspondiente al $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Debido a esto se decidieron hacer lavados en los experimentos posteriores.

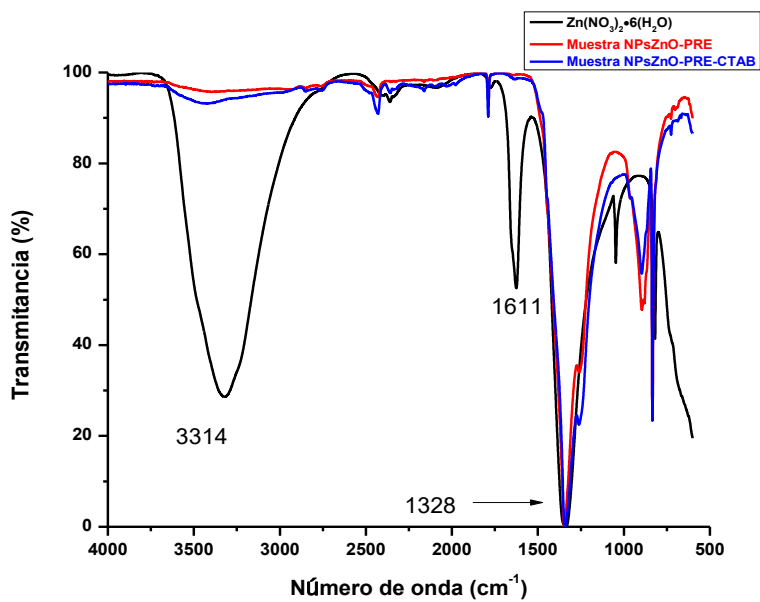


Figura 55. Espectros IR de la materia prima ($[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$) y los experimentos NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NpsZnO-PRE) y NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NpsZnO-PRE-CTAB).

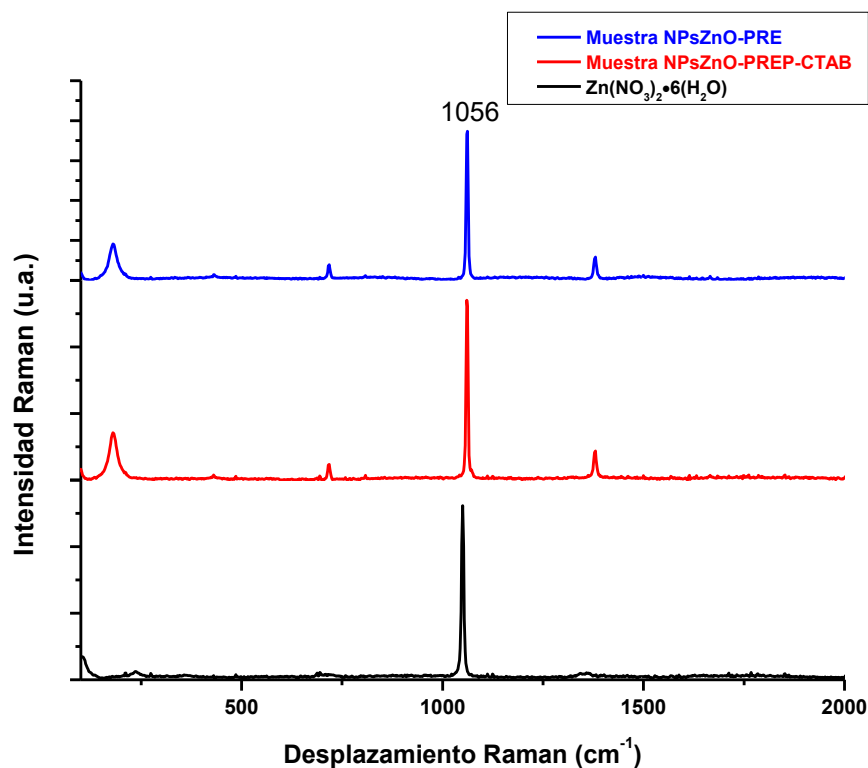


Figura 56. Espectro Raman de la materia prima ($[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$) y los experimentos NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE) y NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NpsZnO-PRE-CTAB).

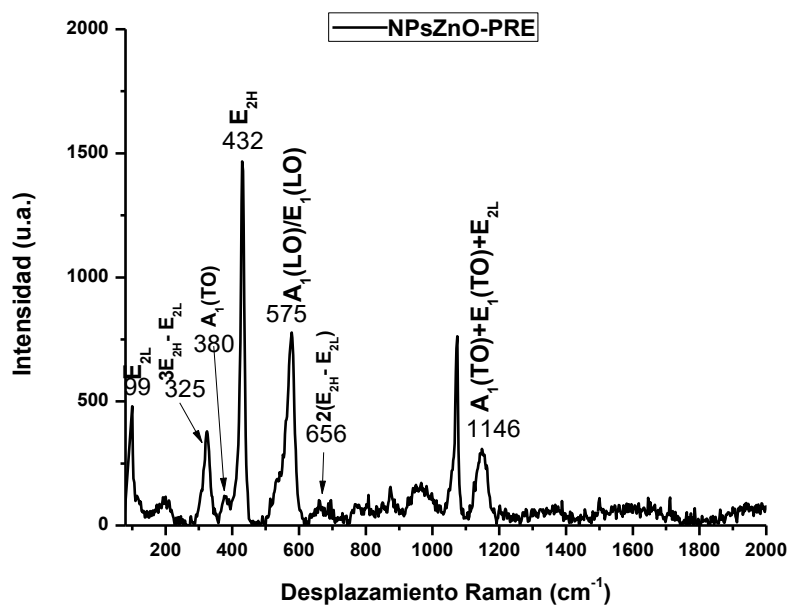


Figura 57. Espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPs ZnO-PRE). Las asignaciones de las señales se obtuvieron de [55].

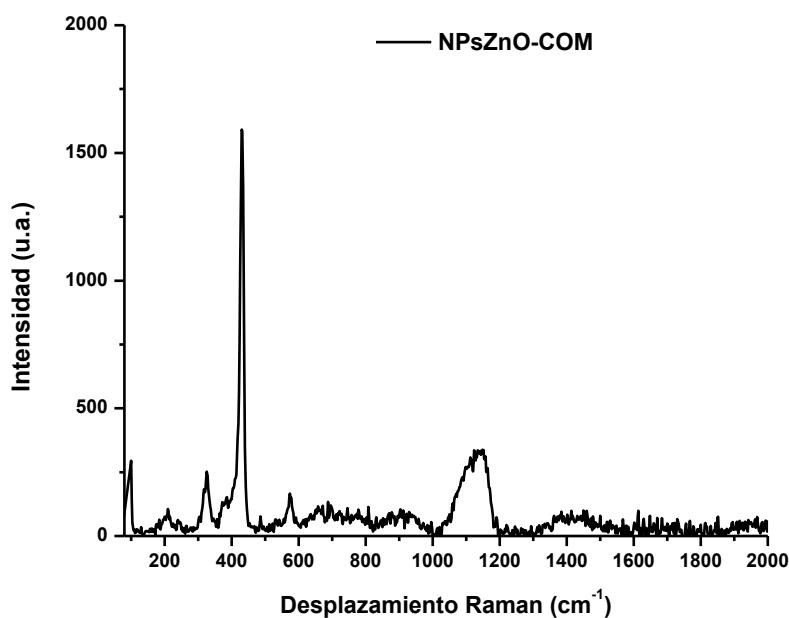


Figura 58. Espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPs ZnO-COM) donde se observa las mismas señales características de la fase wurtzita hexagonal.

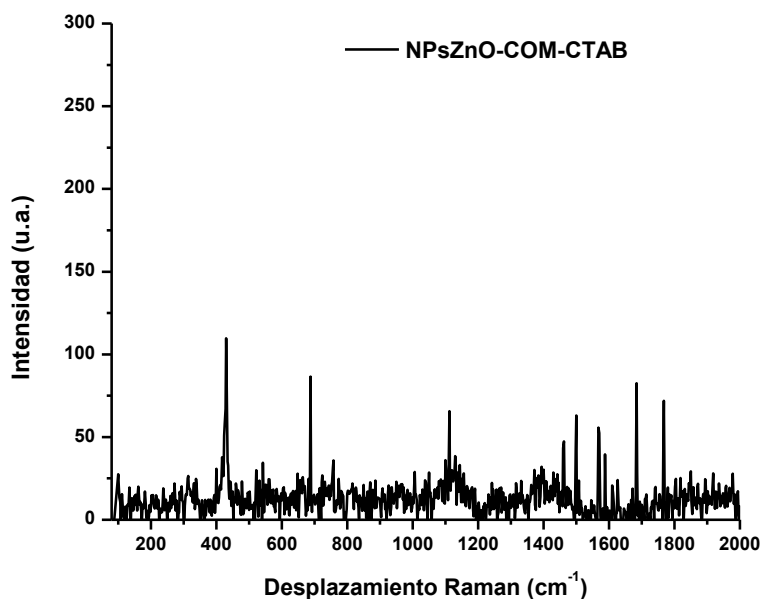


Figura 59. Espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) donde se observa las mismas señales características de la fase wurtzita hexagonal.

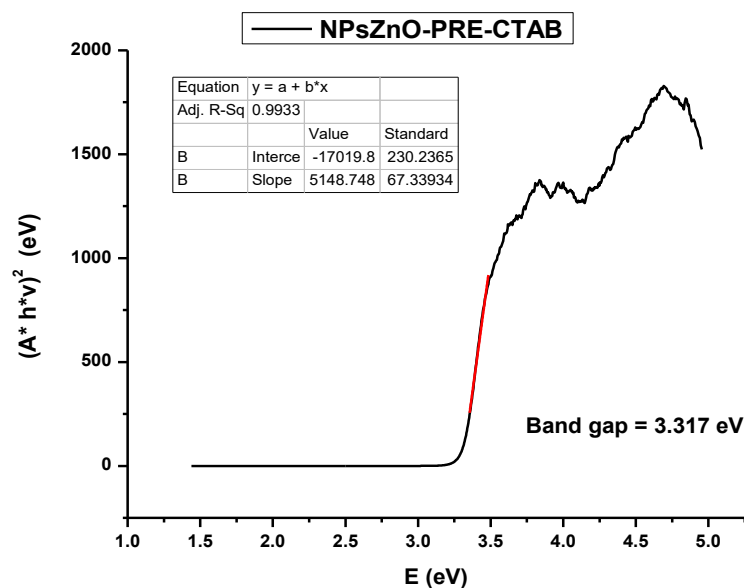


Figura 60. Diagrama de Tauc de la muestra NPs sintetizadas por precipitación utilizando CTAB (NPsZnO-PRE-CTAB) se obtuvo un band gap de 3.317.

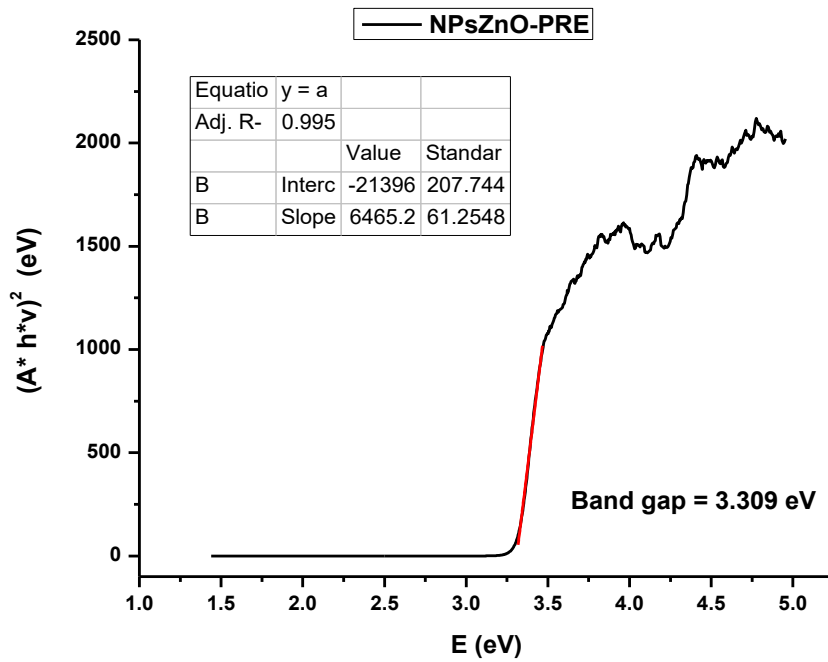


Figura 61. Diagrama de Tauc de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE) se obtuvo un band gap de 3.309.

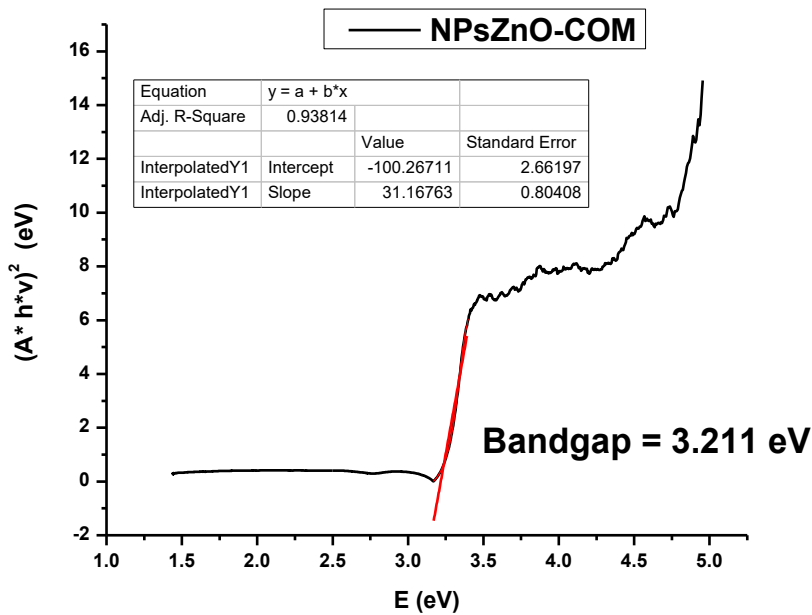


Figura 62. Diagrama de Tauc de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) se obtuvo un band gap de 3.211.

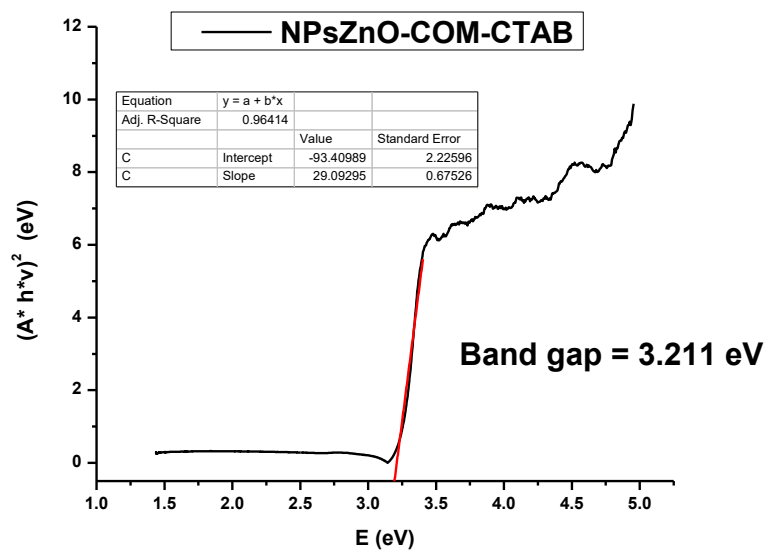


Figura 63. Diagrama de Tauc de la muestra NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) se obtuvo un band gap de 3.211.

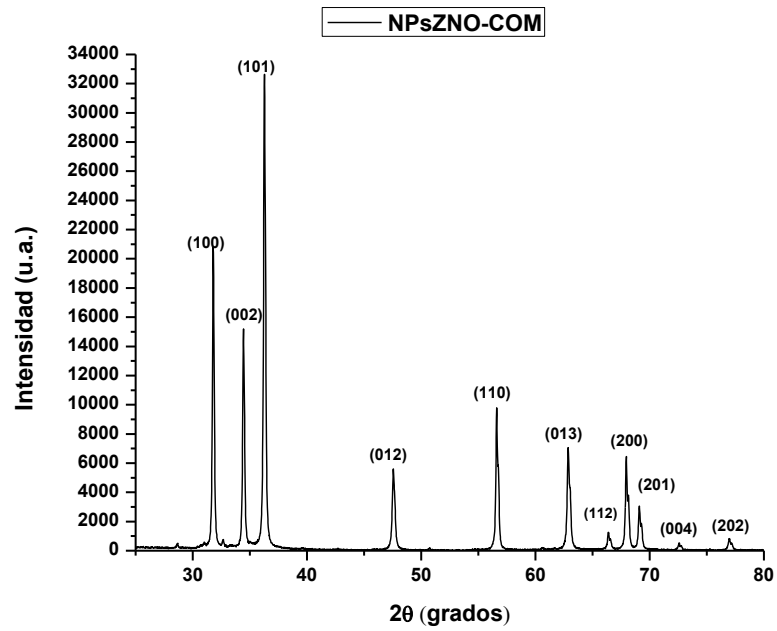


Figura 64. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB (NPsZnO-COM) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

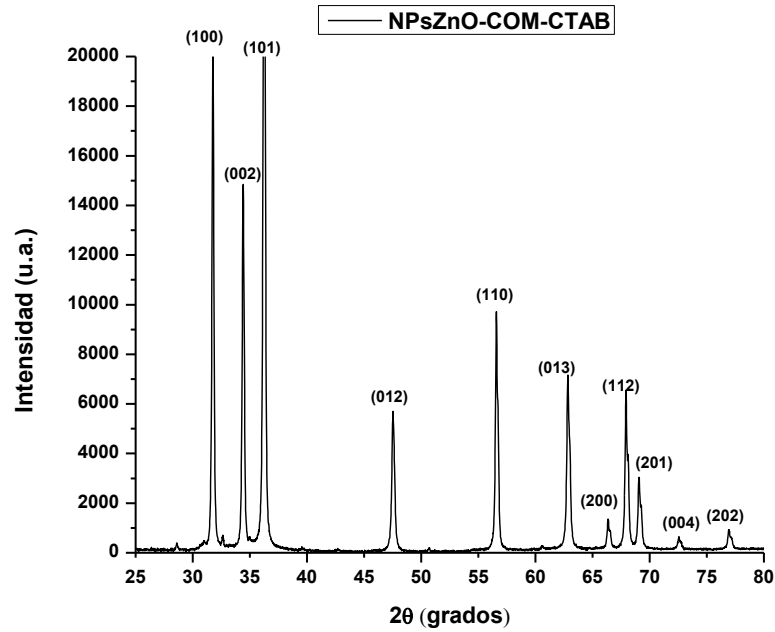


Figura 65. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB). Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

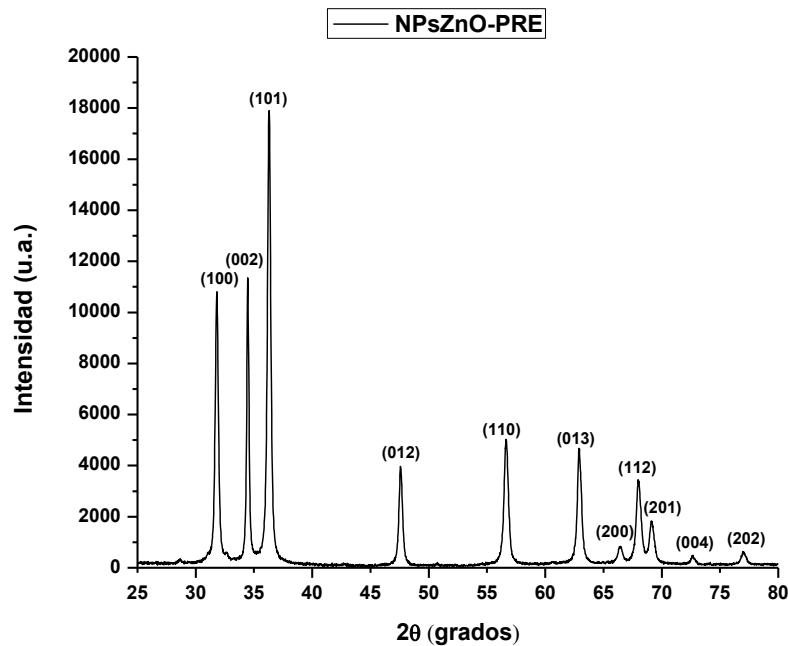


Figura 66. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por precipitación sin CTAB (NPsZnO-PRE) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

7.2 Anexos B Espectros y difractogramas de NPs soportadas

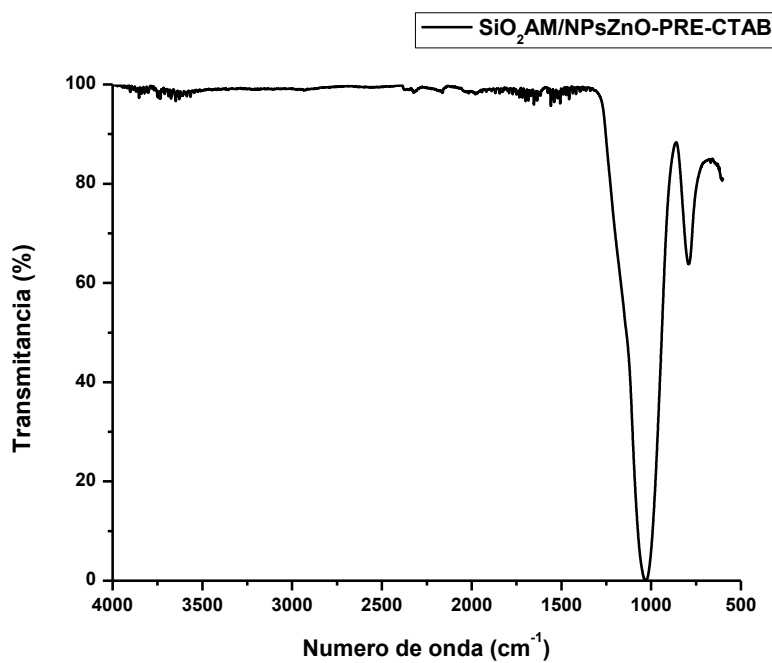


Figura 67. Espectro IR de NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB) se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos.

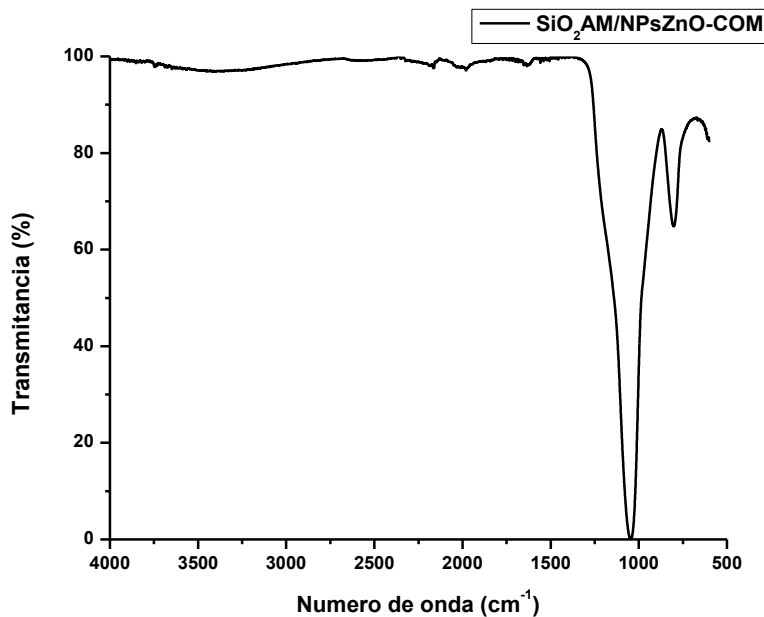


Figura 68. Espectro IR de NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM) se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos.

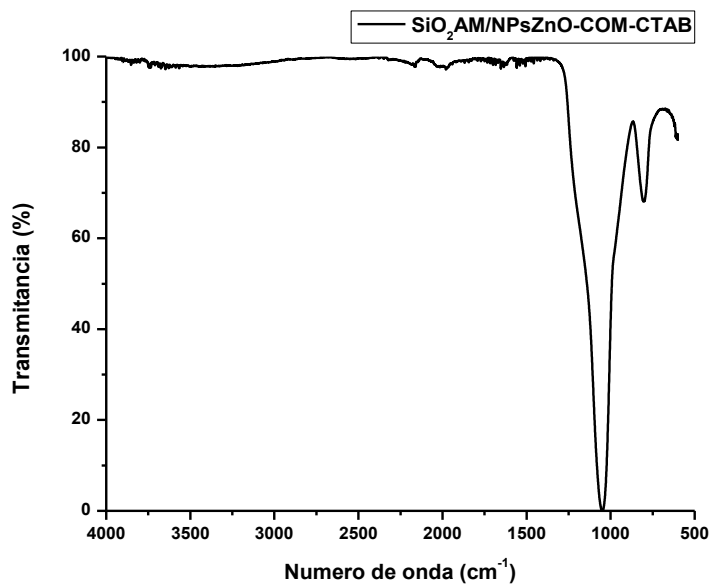


Figura 69. Espectro IR de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB) se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos.

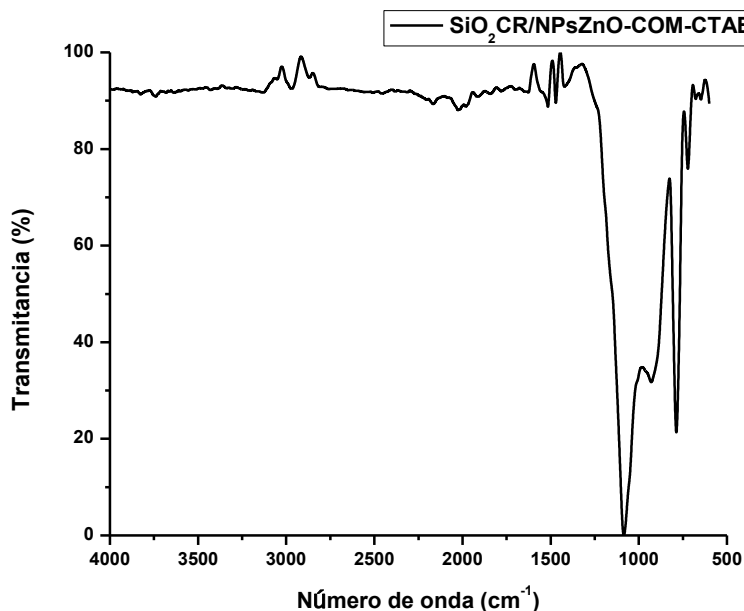


Figura 70. Espectro IR de NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB) se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos.

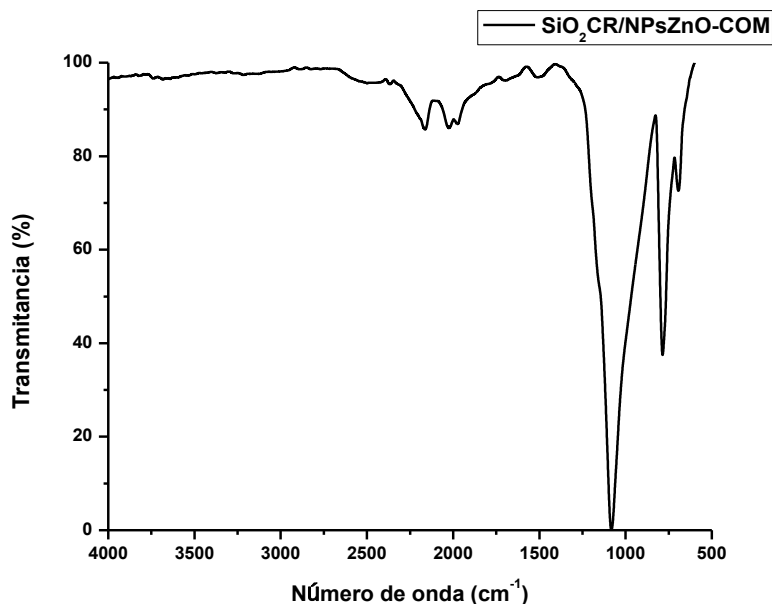


Figura 71. Espectro IR de NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM) se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos.

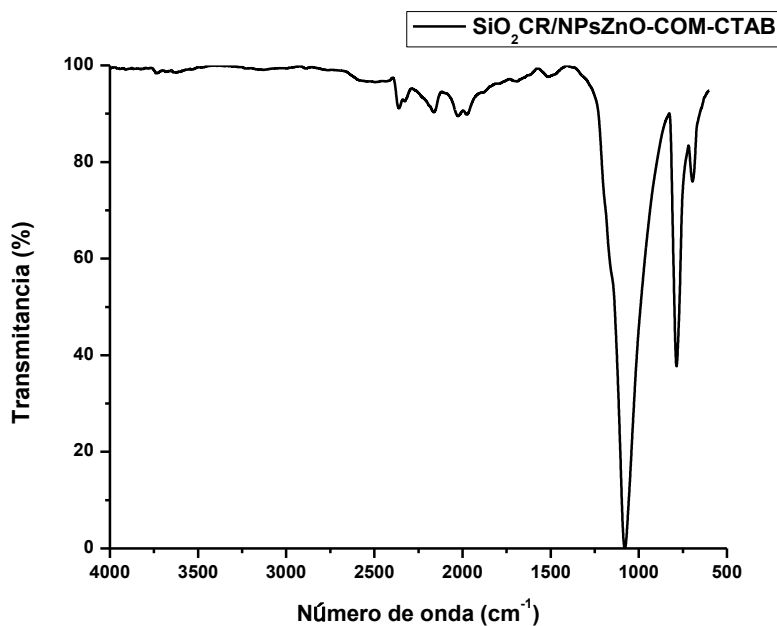


Figura 72. Espectro IR de NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB) se pueden observar las señales localizadas en 1069 y 786 cm⁻¹, las cuales corresponden a las vibraciones de los enlaces Si-O-Si simétricos.

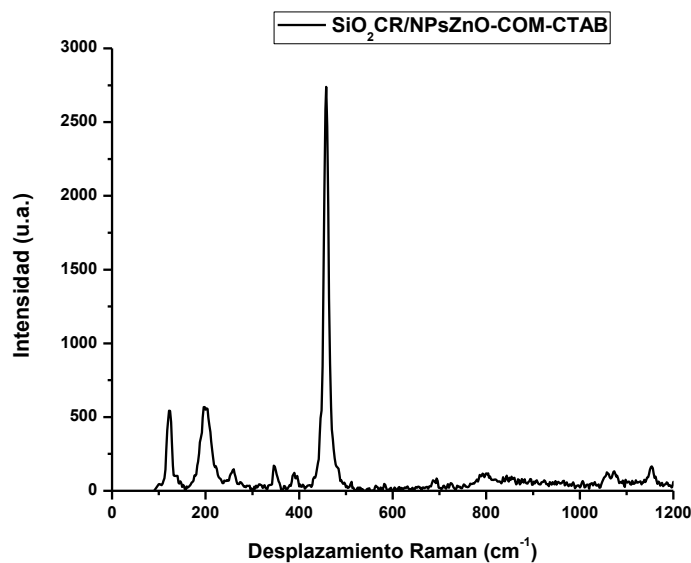


Figura 73. Espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM-CTAB) presenta señales en 99, 325, 280, 432 y 575 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos vibracionales de la wurtzita hexagonal, Las asignaciones de las señales se obtuvieron de [55].

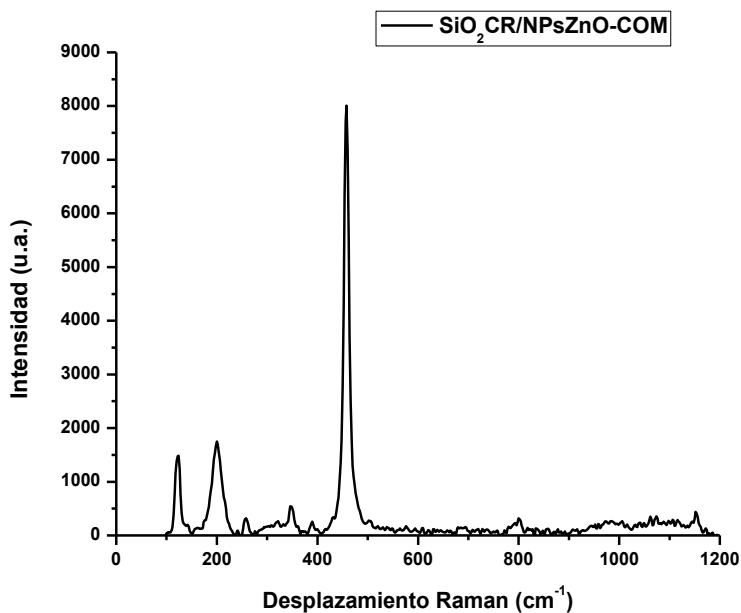


Figura 74. Espectro Raman de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-COM) presenta señales en 99, 325, 280, 432 y 575 cm⁻¹, las cuales corresponden a los modos vibracionales de la wurtzita hexagonal, Las asignaciones de las señales se obtuvieron de [55].

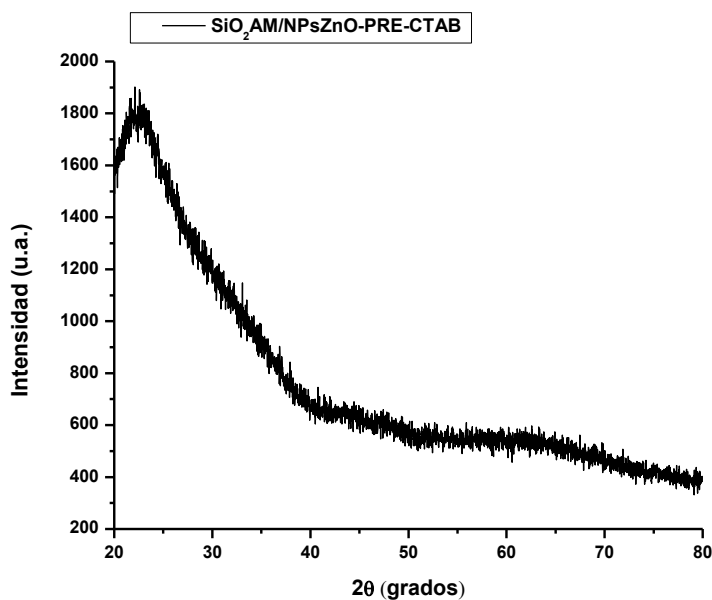


Figura 75. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo, (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB), se muestra el comportamiento típico de una muestra amorfa cuando es sometida a DRX.

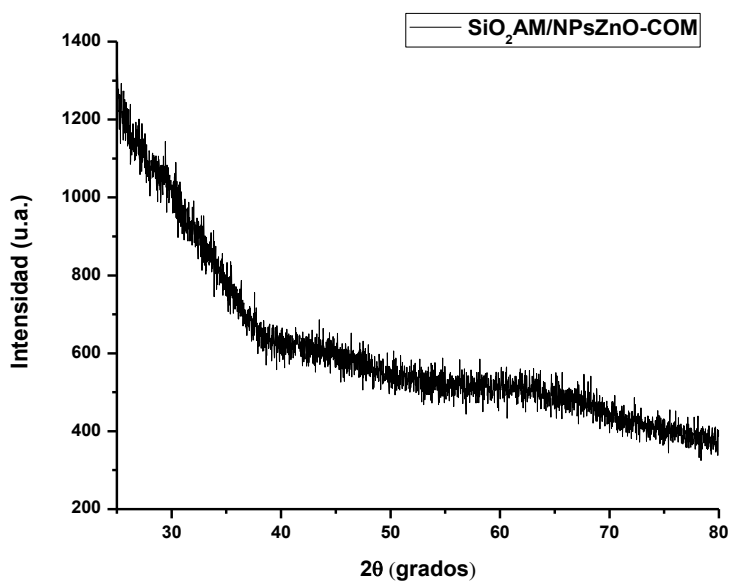


Figura 76. Diffractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM), se muestra el comportamiento típico de una muestra amorfa cuando es sometida a DRX.

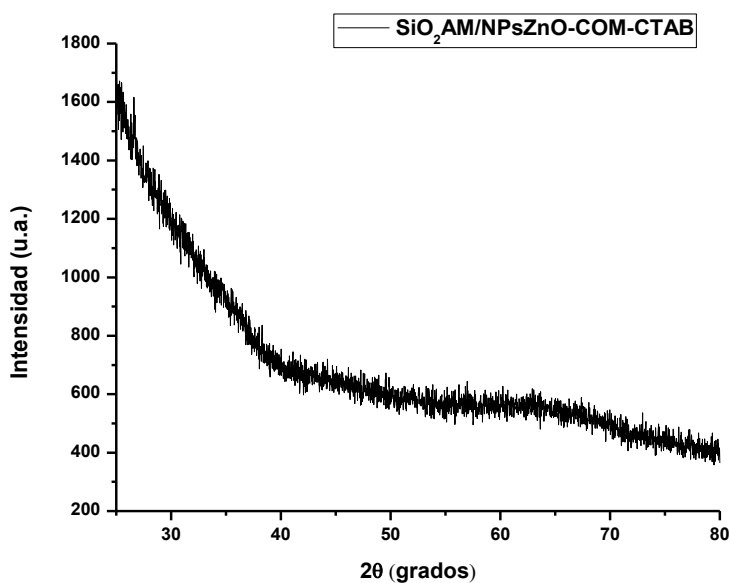


Figura 77. Diffractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB) se muestra el comportamiento típico de una muestra amorfa cuando es sometida a DRX.

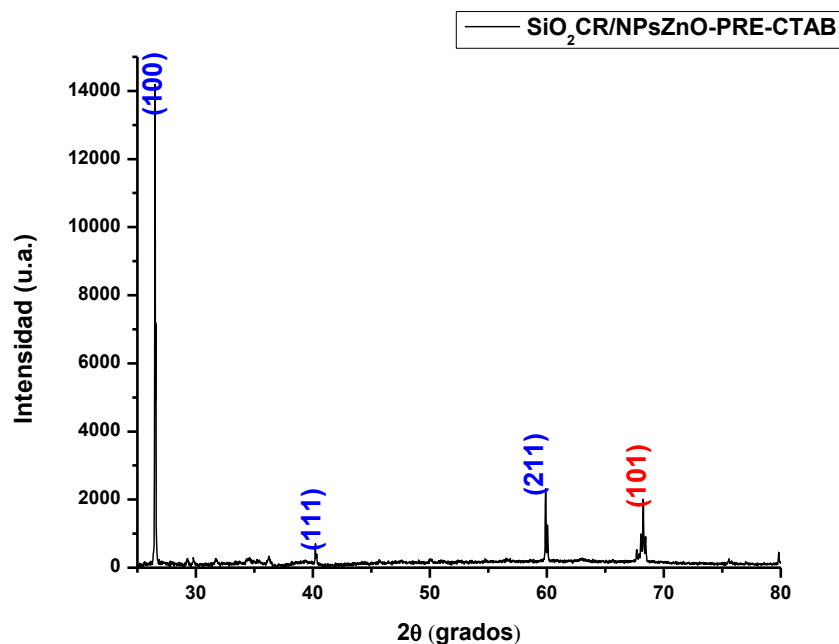


Figura 78. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-PRE-CTAB}$) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

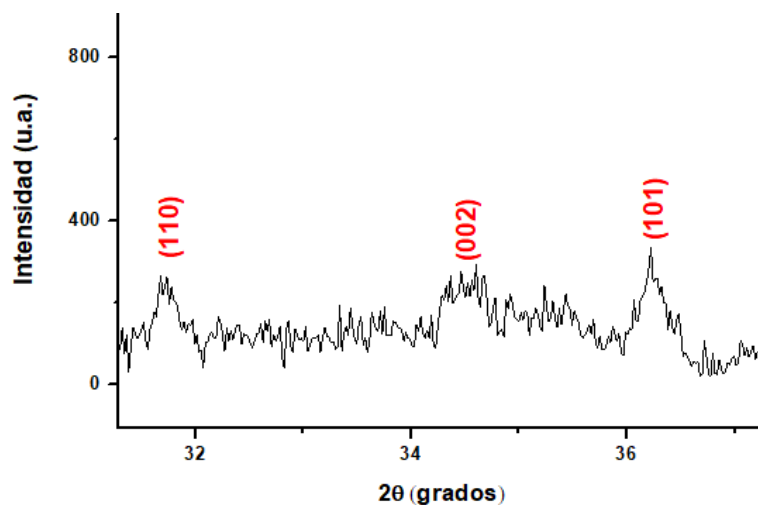


Figura 79. Ampliación de una zona del difractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

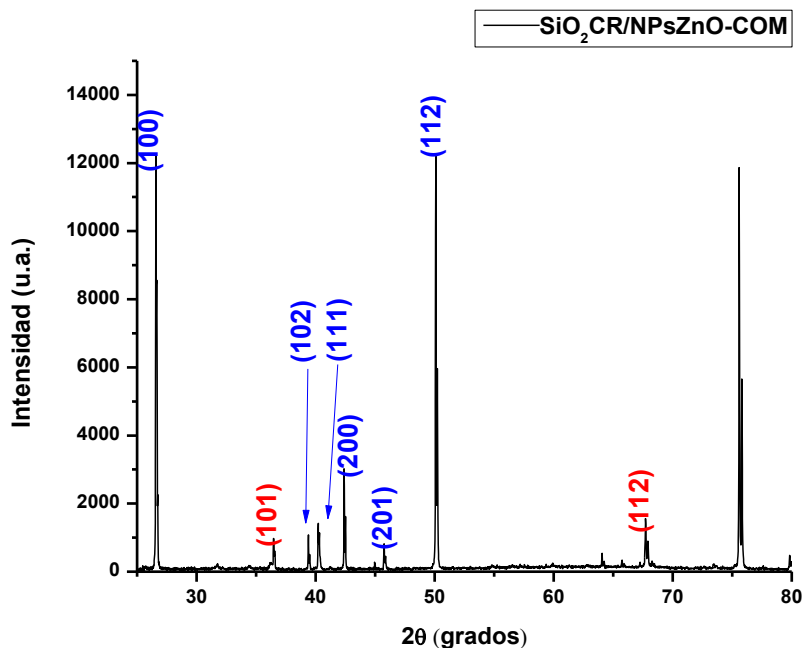


Figura 80. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

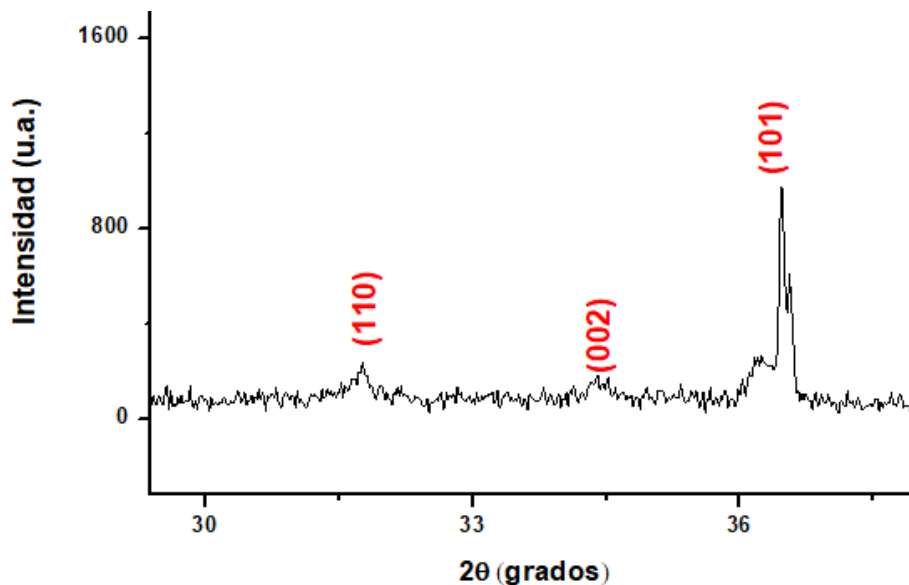


Figura 81. Ampliación de una zona del difractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión sin CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM}$) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.

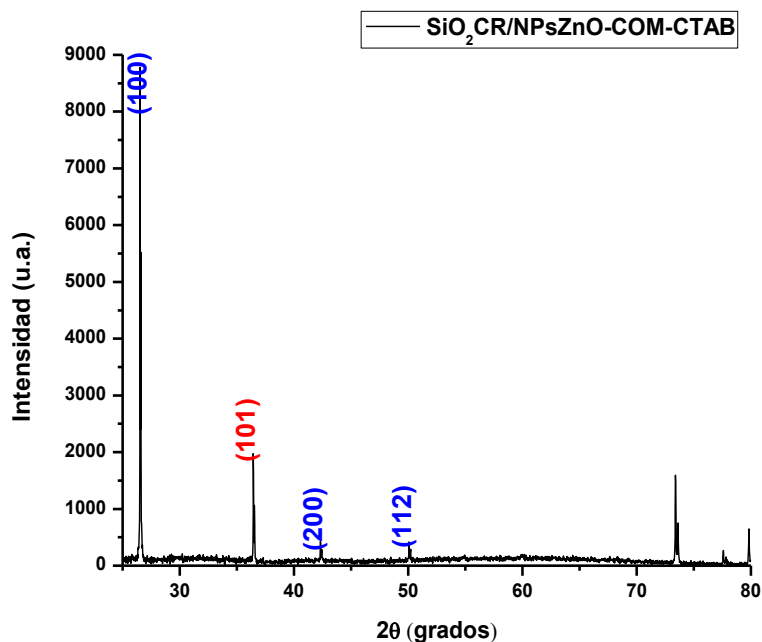
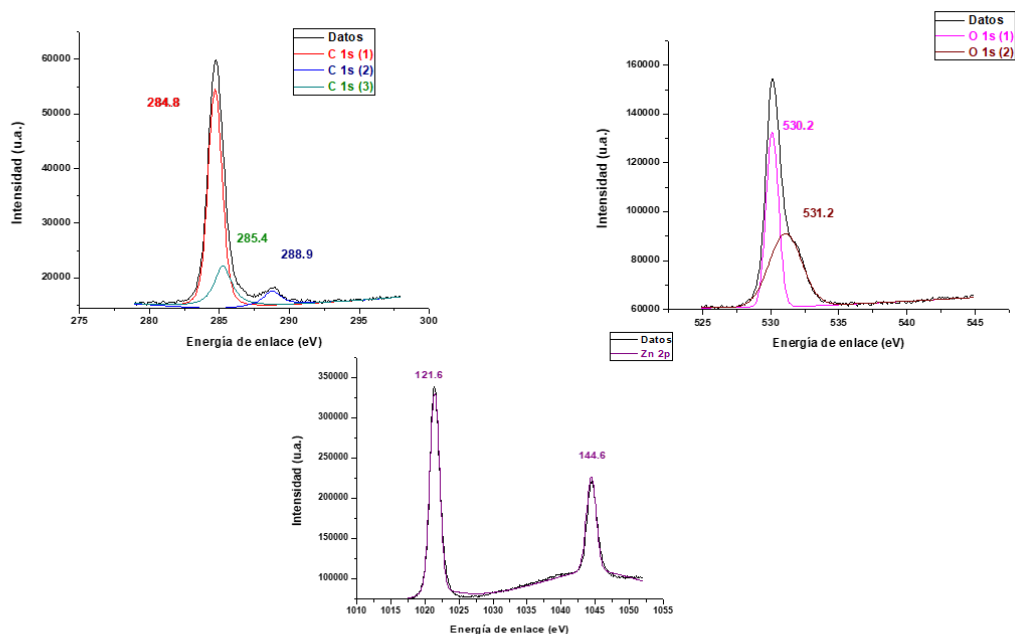
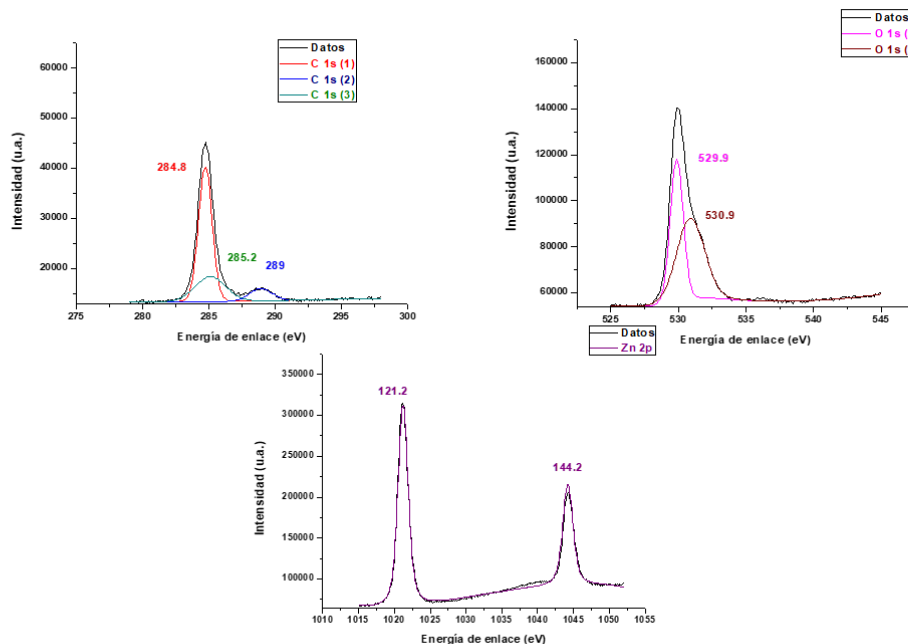


Figura 82. Difractograma de la muestra NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO_2 cristalino ($\text{SiO}_2\text{CR/NPsZnO-COM-CTAB}$) Las asignaciones de las señales se obtuvieron de PDF#96-901-1663.



NPs sintetizadas por combustión con CTAB

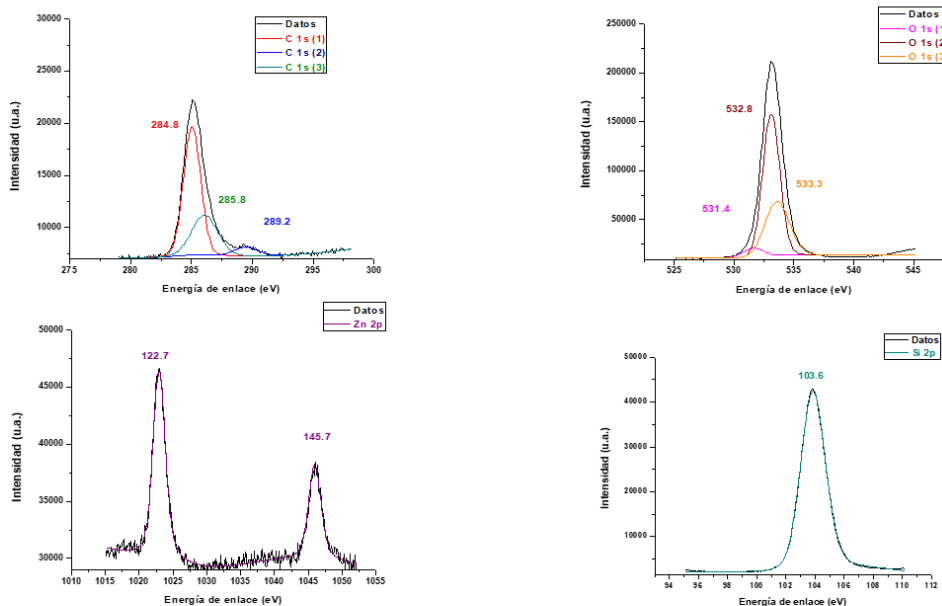
Figura 83. Espectros de XPS de las NPs sintetizadas por combustión con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) para C1s, O1s, Zn2p.



NPs sintetizadas por precipitación con CTAB

29

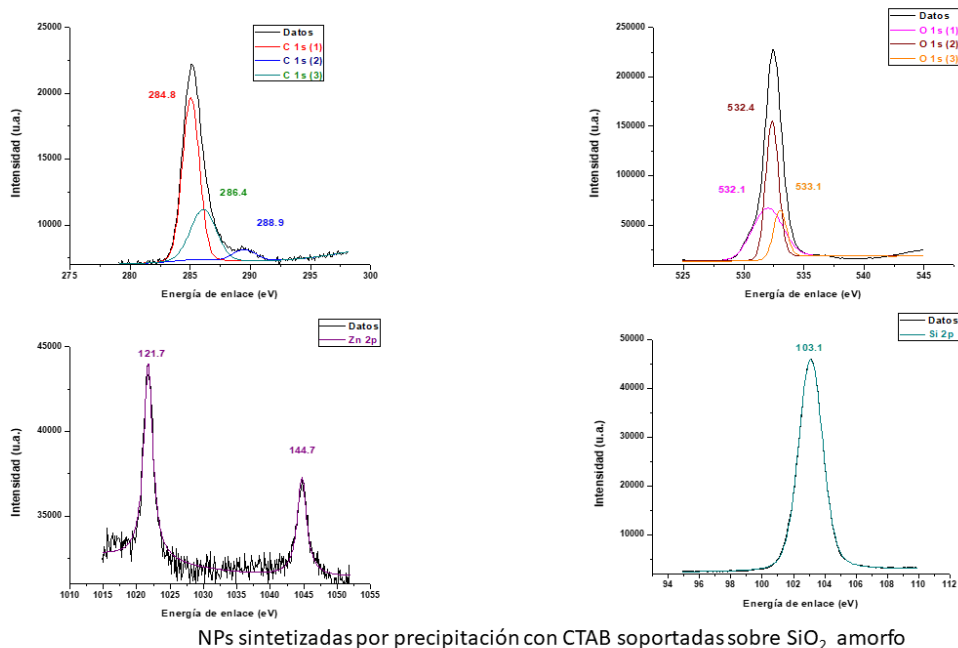
Figura 84. Espectros de XPS de las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB (NPsZnO-COM-CTAB) para C1s, O1s, Zn2p.



NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo

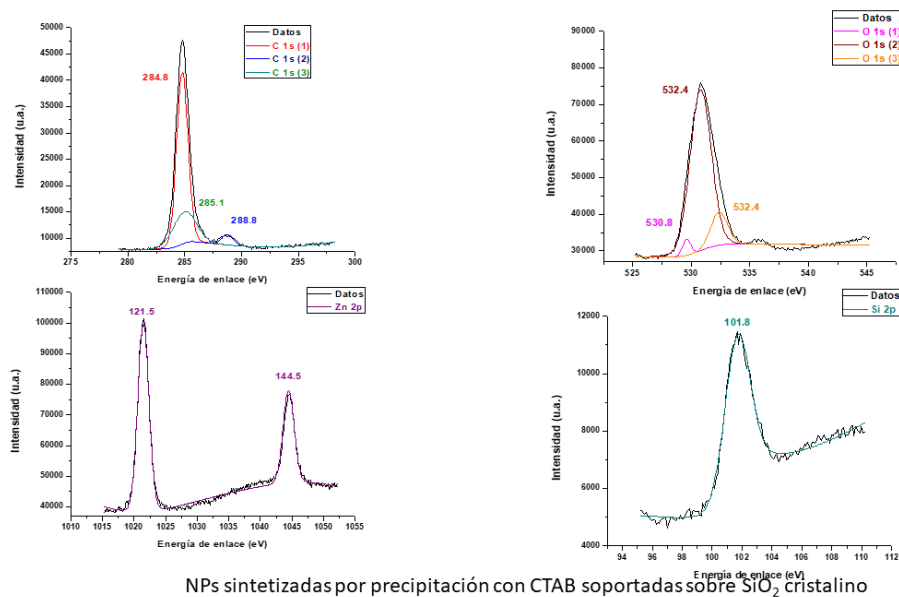
30

Figura 85. Espectros de XPS de las NPs sintetizadas por combustión con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-COM-CTAB) para C1s, O1s, Zn2p y Si2p.



31

Figura 86. Espectros de XPS de las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ amorfo (SiO₂AM/NPsZnO-PRE-CTAB) para C1s, O1s, Zn2p y Si2p.



32

Figura 87. Espectros de XPS de las NPs sintetizadas por precipitación con CTAB soportadas sobre SiO₂ cristalino (SiO₂CR/NPsZnO-PRE-CTAB) para C1s, O1s, Zn2p y Si2p.