



Universidad Nacional Autónoma de México

Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales

Instituto de Investigaciones en Materiales

Obtención de nanoalambres de ZnO: Estudio de sus propiedades en la degradación de contaminantes en el agua

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M. en C. JOSÉ AMAURI SERRANO LÁZARO

TUTOR PRINCIPAL

DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM

Ciudad Universitaria, Ciudad de México; mayo 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

**There's only one thing to do:
learn all we can.**

-Hidden Figures (2016)-

DEDICATORIAS

A mi familia: mis padres José Amauri Serrano Corzo y Orayda Lázaro Champo por todo su amor, enseñanzas, cuidados, consejos y apoyo incondicional. A mis hermanos Fabian Alejandro, Ivon e Ivet por todo el cariño y los buenos momentos juntos. Los amo y siempre los tengo conmigo.

A mis abuelos: Arnulfo y Esther (ambos en paz descansen) y Nicolás y América. Gracias por todos sus consejos, cuidados, protección y por proveerme de un segundo hogar también lleno de amor. Además, gracias por cada cuento, cada anécdota y cada leyenda que me contaron, creando en mí esa fascinación por lo que actualmente hago.

Al integrante más pequeño de la familia, Oliver Jaziel, la alegría y entusiasmo que has dejado en la familia a pocos meses de tu nacimiento es inmensa.

A la familia Portillo Cortez, por acogerme como un miembro más de su familia. De todo corazón siempre les estaré agradecido por todo el apoyo y confianza que me han otorgado.

A todas aquellas personas y seres queridos, algunos que ya no están con nosotros, y que me han guiado a través de este camino llamado Vida.

A ti, con quien esas largas charlas con café y sobre ZnO ha sido tan reconfortantes. Contigo, los proyectos profesionales y de vida coexisten en armonía y donde los mejores resultados los hemos obtenido en compañía. Aún falta camino por recorrer, pero siempre estaremos en búsqueda de nuevos horizontes, caminando uno al lado del otro. Gracias Karina Portillo.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca para estudios de posgrado a nivel de maestría (No. de becario 666934).

Gracias también a los proyectos DGAPA PAPIIT IN108618 e IN102521 por los apoyos recibidos para la realización del proyecto de investigación y la beca otorgada.

Se agradece al Programa de Apoyo a los Estudios de Posgrado (PAEP) por el apoyo otorgado para la participación en los congresos The 6th Latin-American congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology LACP3 (Bogotá, Colombia, 2019) y XI International Conference on Surface, Materials and Vacuum (Playa del Carmen, 2018).

Un reconocimiento muy especial a mi asesora académica, la Dra. Monserrat Bizarro Sordo. Quien muy amablemente me aceptó en su grupo de trabajo. Le agradezco mucho por las múltiples ocasiones que me escuchó al acudir a ella por apoyo o por un consejo. Por todas las asesorías que siempre fueron enriquecedoras. Pero, sobre todo, la confianza depositada en mi persona para la realización de este proyecto. Por permitirme apoyarla como ayudante en su clase de licenciatura y por darme la oportunidad de formarme como profesor al impartir clases frente a grupo. Siempre le voy a estar muy agradecido Dra.

A los miembros de mi comité tutor. A la Dra. Citlali Sánchez Aké y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez, por todo el apoyo, consejos y seguimiento de los avances académicos durante el desarrollo del proyecto de investigación realizado.

Al comité evaluador, Dr. Ateet Dutt, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva y al Dr. Adolfo Sierra. Por todos los comentarios y sugerencias que enriquecieron y complementaron el presente escrito. Muchas gracias a cada uno.

A los Dres. Ateet Dutt y Agileo Hernández Gordillo, por los múltiples consejos y asesorías para la publicación de los artículos de investigación. Su experiencia y asesoría fueron importante para aquellos trabajos publicados y aquellos en vías de publicación.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme formar parte de esta gran institución y por los apoyos brindados. Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades en sus instalaciones que permitieron el adecuado desarrollo del proyecto.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados para Energías Renovables (MAVER). Mi segundo espacio de trabajo para llevar a cabo la obtención de los nanoalambres de ZnO y de algunas técnicas de caracterización. Sobre todo, a los compañeros colegas y amigos que trabajan ahí.

A los técnicos académicos. A la Mtra. Adriana Tejeda por su valiosa ayuda y asesoría en las mediciones de rayos X. Al Fis. Josué Esaú Romero Ibarra por todo el apoyo brindado durante la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y al Dr. Carlos Ramos Vilchis, por toda la ayuda recibida en el mantenimiento de los equipos de depósito empleados.

Al Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental (LUNA) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, por sus facilidades para mediciones por HPLC.

Al Laboratorio de Toxicidad y Disrupción Endócrina, dirigido por el Dr. Adolfo Sierra Santoyo, Toxicología, CINVESTAV. Y al Dr. Francisco A. Verdín Betancourt por toda la ayuda en las mediciones de HPLC.

A las secretarias de asuntos del posgrado en el IIM. A la Sra. Isabel y Ma. Luisa. Por todo el apoyo recibido para asuntos relacionados tramites y solicitud de apoyos.

A las secretarias de la unidad de posgrado. A Diana, por todo el apoyo proporcionado en cada trámite a lo largo de estos 8 semestres. A Esther por su valiosa atención con aquellos trámites de inicio y para la obtención del grado. Mis más sinceros agradecimientos.

Y, por último, agradezco a todas aquellas amistades, dentro y fuera del área académica, por todo su apoyo, consejos, vivencias compartidas y risas. Al equipo de futbol Marelitos, por todos esos logros jugando como equipo. A mi hermano, Alejandro Arana Trenado y a mi estimada Carina Pareja, por toda su ayuda y pláticas. Amigos en el instituto Alberto Bernal, Manuel Luna, Julieta Reyes, Octavio Nájera, Martha Rivera, Angélica Verduzco, Andrés Galdámez, Javitt Linares, Jenifer Salazar, Denisse Reyes. A amigos de toda la vida: Lupita, Rox, Mateus, Belly, Yurasi. A todos muchas gracias.

RESUMEN

El *óxido de zinc (ZnO)*, como material fotocatalítico, ha presentado un adecuado desempeño en la degradación fotocatalítica de diversos *contaminantes emergentes (EPs)*. En nuestro grupo de trabajo se han realizado y reportado diversos estudios para la degradación de algunos EPs (colorantes, fármacos y compuestos aromáticos) utilizando ZnO en forma de película delgada, heterouniones y estructuras depositadas y/o ancladas a un sustrato sólido.

En este trabajo de investigación se presentan evidencias de la obtención de películas nanoestructuradas de ZnO con morfologías de nanoflores (NF) y de nanoalambres (NWs) obtenidas por medio de las técnicas de Rocío Pirolítico Neumático (RPN) y Vapor-Líquido-Sólido (VLS), respectivamente. Además, se presentan los resultados de la amplia caracterización realizada por medio de las técnicas de *difracción de rayos X (XRD)*, *microscopía electrónica de barrido (SEM)* y de transmisión (TEM), *espectrofotometría UV-Vis* y espectroscopía de fotoluminiscencia (PL).

En lo que concierne al proceso de fotocátalisis, se obtuvieron estructuras con área superficial grande, esto es, una superficie con un amplio número de sitios activos para donde tienen lugar reacciones óxido-reducción. Dichas reacciones se deben al contacto entre la muestra (fotocatalizador) y una especie química (EP) bajo exposición a una fuente de excitación (o luz). En la **etapa 1**, se analizó el efecto de la *relación de aspecto (RA)* de los NWs en la fotodegradación del colorante *Índigo Carmín (IC)* y del fármaco *Ciprofloxacino (CIP)* bajo exposición a luz ultravioleta (UV).

En las etapas siguientes, se llevó a cabo la degradación de un pesticida organofosforado conocido como *Temefos (Tem)*. Cabe destacar que, la estrategia

propuesta, las técnicas de monitoreo de la molécula padre y subproductos y los resultados obtenidos conforman la parte original de este trabajo de investigación. Como *etapa 2*, se realizó la degradación fotocatalítica de Tem en condiciones de luz solar simulada. En esta etapa, se emplearon películas de ZnO obtenidas por RPN y la evolución de la molécula de Tem y los subproductos se monitoreó por medio de *cromatografía de líquidos de alta eficacia* (HPLC).

Finalmente, en la *etapa 3*, se comparó la eficiencia de diferentes nanoestructuras (NF y NWs) en la degradación de Tem y de tres de sus principales subproductos: Temefos sulfóxido (Tem-SO), Temefos dioxon sulfóxido (Tem-dox-SO) y Temefos dioxon sulfona (Tem-dox-SO₂). Las películas de NWs con mayor relación de aspecto (RA) presentaron la mejor eficiencia de degradación no solo del compuesto padre de Tem sino también de sus subproductos. Adicionalmente, se comprobó la alta estabilidad de las muestras después de varios ciclos de degradación.

ABSTRACT

As a photocatalytic material, zinc oxide (ZnO) has exhibited an adequate performance to degrade several emerging pollutants (EPs). Our workgroup has conducted and reported several studies using ZnO in the form of films, heterojunctions, and structures deposited or anchored to a substrate to degrade EPs. This research work exhibits the obtention of ZnO films with flower-like and nanowire morphologies obtained by pneumatic spray pyrolysis (RPN) and vapor-liquid-solid (VLS) techniques, respectively. The results of film X-ray diffraction (XRD), scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy, UV-Vis spectrophotometry, and photoluminescence spectroscopy (PL) techniques are also presented. Concerning the photocatalysis process, the obtention of structures with a large surface area (i.e., a surface with many active sites) was essential for oxidation-reduction reactions to take place. In stage 1, we analyzed the effect of the aspect ratio (RA) of wire-like structures (obtained by VLS) on the photodegradation of Indigo Carmine (IC) dye and Ciprofloxacin (CIP) antibiotic exposed to an ultraviolet (UV) excitation source.

The main contribution of this work is related to the degradation of Temephos (Tem) pesticide when exposed to simulated sunlight and in the presence of RPN-deposited samples. The evolution of Tem-byproducts was monitored by the high-performance liquid chromatography (HPLC) technique. In stage 2, films with flower-like morphology were used to degrade the Tem molecule, and Tem-byproducts were monitored. Finally, in stage 3, two different morphologies (flower and wire-like) were used to degrade Tem and three Tem-byproducts (Tem-SO, Tem-dox-SO, and Tem-dox-SO₂). Wire-like films with high RA presented the most elevated Tem degradation efficiency, including that of its metabolites. The high stability of films was also proven after several degradation cycles.

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS

| Significado | | | Significado | | |
|-------------|-------------|---------------------------------------------|-------------|--------------|-------------------------------------------------------|
| 1 | $\%C_{deg}$ | Porcentaje de degradación | 18 | DLE | Emisión de niveles profundos |
| 2 | $\%C_{fot}$ | Grado de fotólisis | 19 | D_{prom} | Diámetro promedio |
| 3 | AM | Anaranjado de metilo | 20 | DSSC | Celdas solares sensibilizadas por colorante |
| 4 | A_{max} | Intensidad del pico de absorción principal | 21 | Eg | Energía de la brecha prohibida |
| 5 | AOP | Procesos de oxidación avanzada | 22 | EPR | Resonancia paramagnética de electrones |
| 6 | AZO | Óxido de zinc dopado con aluminio | 23 | EPs | Contaminantes emergentes |
| 7 | C/C_0 | Concentración relativa | 24 | FFT | Transformada rápida de Fourier |
| 8 | C_0 | Concentración inicial | 25 | HPLC | Cromatografía de líquidos de alta eficacia |
| 9 | CB | Banda de conducción | 26 | HTA | Ácido 2-hydroxytereftálico |
| 10 | C_{fot} | Concentración vial control bajo iluminación | 27 | $I_{(hkl)}$ | Intensidad relativa plano (hkl) |
| 11 | CIP | Ciprofloxacino | 28 | $I_{0(hkl)}$ | Intensidad relativa plano (hkl) carta cristalográfica |
| 12 | C_i^{TOC} | Contenido TOC inicial | 29 | IC | Índigo carmín |
| 13 | CNTs | Nanotubos de carbono | 30 | k' | Constante de reacción |
| 14 | C_{osc} | Concentración en oscuridad | 31 | L | Longitud |
| 15 | C^{TOC} | Contenido TOC a tiempo determinado | 32 | L_{prom} | Longitud promedio |
| 16 | CVD | Depósito químico en fase vapor | 33 | MS | Magnetron Sputtering |
| 17 | D | Diámetro | | | |

| | | | | | |
|----|---------------------------|-------------------------------------|----|-------------------------------|----------------------------------------|
| 34 | NBE | Emisión de borde de banda cercana | 55 | TCO | Óxido transparente conductor |
| 35 | NF | Nanoflores | 56 | TDP | 4,4'-tiodifenol |
| 36 | NMs | Nanomateriales | 57 | Tem | Temefos |
| 37 | NPs | Nanopartículas | 58 | TEM | Microscopía electrónica de transmisión |
| 38 | NT | Nanotecnología | 59 | Tem-dox-SO | Temefos dioxon sulfóxido |
| 39 | NWs | Nanoalambres | 60 | Tem-dox-SO₂ | Temefos dioxon sulfona |
| 40 | O_i | Intersticios de oxígeno | 61 | Tem-SO | Temefos sulfóxido |
| 41 | PCP | Productos de cuidado personal | 62 | TOC | Carbono orgánico total |
| 42 | PDE | Disruptores endócrinos | 63 | t_{ret} | Tiempo de retención |
| 43 | PL | Espectroscopía de fotoluminiscencia | 64 | UV | Ultravioleta |
| 44 | RA | Relación de aspecto | 65 | VB | Banda de valencia |
| 45 | RPN | Rocío pirolítico neumático | 66 | VLS | Vapor-Líquido-Sólido |
| 46 | RPU | Rocío pirolítico ultrasónico | 67 | VO | Vacancias de oxígeno |
| 47 | SEM | Microscopía electrónica de barrido | 68 | VSS | Vapor-Sólido-Sólido |
| 48 | SIDP | 4,4'-sulfinildifenol | 69 | XRD | Difracción de rayos X |
| 49 | SMO | Óxidos metálicos semiconductores | 71 | ZnO | Óxido de zinc |
| 50 | SODP | 4,4'-sulfonildifenol | 72 | θ_{osc} | Fracción de moléculas adsorbidas |
| 51 | SSA | Secretaría de Salud | | | |
| 52 | t_{1/2} | tiempo de vida media | | | |
| 53 | TA | Ácido teraftálico | | | |
| 54 | TC_(hkl) | Coefficiente de textura | | | |

CONTENIDO

| | |
|------------------------------------------------------------|----|
| DEDICATORIAS | 3 |
| AGRADECIMIENTOS..... | 4 |
| RESUMEN..... | 7 |
| ABSTRACT | 9 |
| GLOSARIO DE TÉRMINOS Y SIGLAS..... | 10 |
| CONTENIDO | 12 |
| INDICE DE FIGURAS | 15 |
| INDICE DE TABLAS | 20 |
| INTRODUCCIÓN..... | 22 |
| PRESENTACIÓN DEL PROYECTO..... | 26 |
| Objetivos | 26 |
| General..... | 26 |
| Particulares..... | 26 |
| Hipótesis..... | 27 |
| Justificación..... | 28 |
| ANTECEDENTES | 29 |
| CAPÍTULO 1. El ZnO: propiedades y nanoestructuración..... | 31 |
| 1.1. Propiedades generales del ZnO | 31 |
| 1.1.1. Propiedades estructurales..... | 33 |
| 1.1.2. Propiedades eléctricas..... | 34 |
| 1.1.3. Propiedades ópticas..... | 34 |
| 1.2. Crecimiento de ZnO nanoestructurado: NWs de ZnO. | 35 |
| 1.2.1. NWs de ZnO | 36 |
| 1.2.2. Principales mecanismos de crecimiento | 37 |
| 1.2.3. Métodos mediados por un metal catalizador | 39 |
| 1.3. Mecanismo VLS | 40 |
| 1.3.1. Fundamentos..... | 40 |
| 1.3.2. Reducción carbotérmica | 42 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| CAPÍTULO 2. Principales aplicaciones: fotocátalisis..... | 43 |
| 2.1. Área de oportunidad | 43 |
| 2.2. Fotocatálisis | 45 |
| 2.2.1. Fotocatálisis heterogénea: fundamentos | 45 |
| 2.3. Factores que afectan la fotocátalisis | 47 |
| CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental..... | 50 |
| 3.1. Preparación de sustratos | 50 |
| 3.2. Muestras obtenidas por RPN | 51 |
| 3.3. Muestras obtenidas por VLS | 53 |
| 3.3.1. Capa semilla..... | 53 |
| 3.3.2. Depósito del catalizador | 54 |
| 3.4. Crecimiento VLS..... | 55 |
| 3.5. Caracterización de las muestras | 56 |
| 3.5.1. Caracterización por XRD | 56 |
| 3.5.2. Caracterización por SEM y TEM | 57 |
| 3.5.3. Caracterización por PL | 59 |
| 3.6. Evaluación fotocatalítica | 59 |
| Etapa 1. Fotodegradación de contaminantes emergentes..... | 60 |
| Etapa 2. Fotodegradación del pesticida Tem..... | 64 |
| Etapa 3. Evolución de los subproductos de Tem. | 70 |
| CAPÍTULO 4. Resultados y discusión de resultados..... | 73 |
| 4.1. Resultados de la caracterización | 73 |
| 4.1.1. Caracterización por XRD | 73 |
| 4.1.2. Caracterización por SEM | 76 |
| 4.1.3. Caracterización por TEM..... | 82 |
| 4.1.4. Caracterización por PL | 84 |
| 4.1.5. Caracterización por espectroscopía UV-Vis..... | 87 |
| 4.2. Resultados Etapa 1: fotodegradación IC y CIP..... | 87 |
| 4.2.1. Fotodegradación IC | 87 |
| 4.2.2. Fotodegradación CIP..... | 93 |
| 4.3. Resultados Etapa 2: fotodegradación Tem..... | 99 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.1. Fotodegradación del estándar de Tem..... | 99 |
| 4.4. Resultados Etapa 3: fotodegradación Tem y subproductos | 106 |
| 4.4.1. Caracterización y seguimiento de los ensayos vía UV-Vis..... | 106 |
| 4.4.2. Análisis de la evolución de los ensayos vía HPLC..... | 107 |
| 4.4.3. Seguimiento de los ensayos vía TOC..... | 113 |
| 4.4.4. Propuesta de la evolución fotocatalítica de Tem | 116 |
| CONCLUSIONES..... | 118 |
| TRABAJO A FUTURO | 120 |
| ANEXOS | 121 |
| A. Recuperación y precisión de Tem y sus subproductos en agua. | 121 |
| B. Ajustes de curvas de degradación | 122 |
| C. Caracterización elemental por EDS | 128 |
| D. Seguimiento por medio de UV-Vis. | 129 |
| REFERENCIAS..... | 131 |
| PBLICACIONES | 139 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. EPs con orígenes diferentes que pueden ser monitoreados a través enfoques objetivo y de detección. PBT= persistente, bioacumulativo y tóxico, LOQ = límite de cuantificación, PNEC= concentración prevista sin efecto, EQS= estándar de calidad ambiental, PHCPC= productos del hogar y de cuidado personal 4..... | 23 |
| Figura 2. Morfologías de nanoestructuras de ZnO (de izquierda a derecha y de arriba abajo): puntos cuánticos, nanotubos, nanoalambres, nanocintas, nanoanillos, nanopeines, tetrápodos, nanoflores, esferas huecas, películas con formas de esponjas, nanoesferas, nanoplacas 30,31. | 32 |
| Figura 3. Estructuras cristalinas del ZnO: a) cúbica (sal de roca), b) cúbica zinc blenda y c) hexagonal wurzita. Átomos de Zn esferas en negro y de O en gris 34. | 33 |
| Figura 4. Espectros de PL obtenidos de un solo cristal de ZnO en bulto (rojo) y de alambres de ZnO (gris) crecidos en un sustrato Si (111). Adaptada de figura 1 de 39..... | 35 |
| Figura 5. Principales nanoestructuras 1D: a) nanoalambre, b) heteroestructura, c) nanotubo, d) estructura núcleo-coraza, e) nanocintas y f) estructuras jerárquicas 46. | 36 |
| Figura 6. a) catalizador completamente líquido (VLS), b) catalizador líquido con núcleo sólido y c) catalizador completamente sólido e interfaz líquida con el material (VSS) 57. | 39 |
| Figura 7. Esquema del crecimiento de NWs basado en la diferencia de coeficiente de adhesión 61..... | 41 |
| Figura 8. Método convencional VLS: a) depósito del catalizador, b) evaporación de los precursores, c) supersaturación y precipitación de los precursores y d) crecimiento de los NWs 58. | 41 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 9. El ZnO como fotocatalizador en aplicaciones ambientales y energéticas. Adaptada de figura 2 a de 66. | 43 |
| Figura 10. Principales metodologías de oxidación avanzada 71,74. | 44 |
| Figura 11. Mecanismo de fotocátalisis 70. | 46 |
| Figura 12. Sistema de depósito por RPN del Laboratorio C-203 del IIM-UNAM. | 52 |
| Figura 13. Sistema de crecimiento de NWs de ZnO por VLS en un horno de alta temperatura. | 56 |
| Figura 14. Esquema de la evaluación fotocatalítica de EPs: IC y CIP. | 63 |
| Figura 15. Montaje de los ensayos de fotodegradación para IC y CIP bajo irradiación UV. | 64 |
| Figura 16. Ensayos de fotodegradación del pesticida Tem bajo irradiación con luz solar simulada. | 67 |
| Figura 17. Preparación de las alícuotas para su análisis por HPLC. | 69 |
| Figura 18. a) patrones de XRD de las muestras RPN15 y VLS60 y b) estructura hexagonal wurzita del ZnO. | 74 |
| Figura 19. Micrografías de SEM de la muestra RPN15: inserto i) ampliación a un aglomerado en la muestra e inserto ii) micrografía en sección transversal de la película. | 76 |
| Figura 20. Mecanismo VLS asistido por capa semilla para la obtención de NWs de ZnO. | 77 |
| Figura 21. a) micrografía con la distribución de nanopartículas de Au en una simulación de crecimiento por VLS y b) histograma con la distribución del diámetro de las nanopartículas de Au. | 78 |
| Figura 22. a) micrografías de SEM de las muestras VLS30: inserto (i) ampliación de los NWs obtenidos en modo frontal e inserto (ii) micrografía en sección transversal de la muestra VLS30. b) histograma de distribución de longitud y diámetro de muestras VLS30. | 79 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23. a) micrografías de SEM de las muestras VLS60: inserto i) ampliación de los NWs obtenidos en modo frontal e inserto ii) micrografía en sección transversal de la muestra VLS60 y b) histograma de distribución de longitud y diámetro de las VLS60. | 80 |
| Figura 24. Micrografías TEM de las películas RPN15: a) micrografía a una resolución de 200 nm y b) micrografía en alta resolución de la muestra RPN15. Inserto i) FFT de la micrografía de HR-TEM e inserto ii) distancia entre planos de la muestra RPN15. | 82 |
| Figura 25. a) micrografía de TEM de NWs de ZnO con ampliación a un solo nanoalambre, b) interfaz nanopartícula-NW y c) distribución del diámetro de NWs de ZnO obtenida de micrografías TEM. | 84 |
| Figura 26. Espectro convencional de las muestras RPN15 y deconvolución de la emisión en la región del visible. Inserto: porcentaje de contribución de emisiones localizadas por deconvolución. | 85 |
| Figura 27. Espectro convencional de las muestras VLS60 y deconvolución de la emisión en la región del visible. Inserto: porcentaje de contribución de emisiones localizadas por deconvolución. | 86 |
| Figura 28. Espectros de emisión de las lámparas usadas en los ensayos de degradación fotocatalítica. | 87 |
| Figura 29. a) espectros de absorbancia del colorante IC a distintas concentraciones y b) curva de calibración del IC empleando Amax de la señal en 611 nm de cada espectro. | 88 |
| Figura 30. Curva de degradación del colorante IC empleando NWs de ZnO con distintas relaciones de aspecto, ajustes a las curvas y estimación del tiempo de vida medio del IC. | 91 |
| Figura 31. Ajuste a los datos de la reacción. | 92 |
| Figura 32. Reusabilidad de muestras VLS30 y VLS60. | 93 |
| Figura 33. Curvas de absorbancia del antibiótico CIP bajo condiciones de oscuridad y en agitación a 1200 rpm. | 94 |
| Figura 34. Curva de degradación del antibiótico CIP bajo irradiación con una lámpara UV (9 W). | 95 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 35. Obtención del orden de reacción del antibiótico CIP con muestra VLS30, pseudo primer orden (grafico inferior) y pseudo segundo orden (gráfico superior)..... | 96 |
| Figura 36. Obtención del orden de reacción del antibiótico CIP, con muestra VLS60 pseudo primer orden (grafico inferior) y pseudo segundo orden (gráfico superior)..... | 96 |
| Figura 37. Reusabilidad de muestras VLS30 y VLS60. | 97 |
| Figura 38. Espectros de absorción de nanoestructuras de ZnO y espectro de emisión de la lámpara de luz solar simulada. | 100 |
| Figura 39. Curvas de absorción de la disolución de Tem expuesta a luz solar simulada: a) vial de control y b) fotocatalizador con morfología de NFs (RPN15). | 101 |
| Figura 40. a) cromatogramas del vial control y b) del vial con la muestra RPN15. | 102 |
| Figura 41. a) perfil de concentración de Tem obtenido por HPLC y b) evolución del cociente C_{Tem}/C_{Tem-SO} bajo irradiación con luz solar simulada. | 104 |
| Figura 42. a) prueba de radicales empleando TA y b) reusabilidad del fotocatalizador en ensayos de fotodegradación de Tem bajo irradiación con luz solar simulada. | 105 |
| Figura 43. Mineralización de la solución de Tem con y sin fotocatalizador de ZnO (RPN15). | 106 |
| Figura 44. Espectros de absorbancia de cada estándar de los subproductos de Tem (líneas sólidas), convolución de los espectros (línea negra punteada) y espectro de la disolución inicial (línea roja punteada).... | 107 |
| Figura 45. Evolución de los cromatogramas de HPLC para Tem y sus subproductos bajo exposición a luz solar simulada: a) control, b) RPN15 y c) VLS60..... | 109 |
| Figura 46. Perfiles de concentración de los estándares bajo irradiación con luz solar simulada: a) Tem, b) Tem-SO, c) Tem-dox-SO y d) Tem-dox-SO ₂ | 111 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 47. Evolución de los subproductos en solución control: a) Cociente C _{Tem-SO} /C _{Tem} y B) Cocientes C _{Tem-dox-SO} /C _{Tem-SO} y C _{Tem-dox-SO₂} /C _{Tem-SO} | 112 |
| Figura 48. Mineralización de la solución de Tem y subproductos sin catalizador y con presencia de muestras RPN15 y VLS60. | 113 |
| Figura 49. Estimación del área efectiva de las estructuras de ZnO, con distintas morfologías, empleadas en los ensayos de degradación de contaminantes emergentes. | 115 |
| Figura 50. Esquema propuesto de la evolución fotocatalítica de Tem basado en la ruta de biotransformación reportada por Verdín-Betancourt y colaboradores 105. | 117 |
| Figura 51. Análisis elemental por EDS a través de las micrografías de TEM. .. | 128 |
| Figura 52. Espectros de absorbancia de la degradación de CIP bajo irradiación UV: a) control, b) VLS30 y c) VLS60. | 129 |
| Figura 53. Espectros de absorbancia obtenidos en los ensayos de fotodegradación del pesticida Tem: a) vial control, b) NFs (RPN15) y c) NWs (VLS60) de ZnO. | 130 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Tipos de nanomateriales aplicados en tecnologías para el agua. | 24 |
| Tabla 2. Clasificación, dimensiones y ejemplos de nanoestructuras de ZnO 28,29,32. | 32 |
| Tabla 3. Mecanismos para la obtención de nanoestructuras 1D y características de las estructuras obtenidas. *Se proveen nanoestructuras de alta calidad cristalina. | 38 |
| Tabla 4. Proceso de limpieza de los sustratos de vidrio y cuarzo. | 51 |
| Tabla 5. Parámetros utilizados en la obtención de películas de ZnO por RPN. | 52 |
| Tabla 6. Parámetros optimizados para el crecimiento de películas AZO por MS. | 54 |
| Tabla 7. Parámetros optimizados para el crecimiento de NWs de ZnO por VLS. | 56 |
| Tabla 8. Resumen de las etapas en la evaluación fotocatalítica de nanoestructuras de ZnO. | 60 |
| Tabla 9. Principales características del colorante IC 82. | 61 |
| Tabla 10. Principales características del antibiótico CIP 85. | 62 |
| Tabla 11. Principales características del pesticida Tem 90. | 64 |
| Tabla 12. Volúmenes requeridos para la preparación de la disolución inicial de Tem a 10 ppm. | 66 |
| Tabla 13. Tiempos de mediciones y extracción de alícuotas en la etapa 3. | 68 |
| Tabla 14. Características de los estándares sintéticos de subproductos de Tem. | 71 |
| Tabla 15. Volúmenes requeridos de cada estándar en la disolución de Tem y subproductos a 1 ppm. | 72 |
| Tabla 16. Etiquetado de las muestras de ZnO obtenidas a través de distintas técnicas. | 73 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 17. Resultados del coeficiente de textura para las muestras RPN15 y VLS60..... | 75 |
| Tabla 18. Estadística obtenida de la caracterización micrografías de SEM y de la RA para las muestras VLS30 y VLS60. | 81 |
| Tabla 19. Resumen ensayos de degradación del colorante IC. | 98 |
| Tabla 20. Resumen ensayos de degradación del fármaco CIP..... | 98 |
| Tabla 21. Recuperación y precisión de Tem y sus subproductos en agua. | 121 |
| Tabla 22. Datos de ajuste de la ecuación 23 para las curvas de degradación en Figura 30. Software Origin 8.6. | 122 |
| Tabla 23. Datos de ajuste de las curvas de degradación de CIP con las muestras VLS30 y VLS60 (Software Origin 8.6)..... | 123 |
| Tabla 24. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem: control y muestra RPN15 (Software Origin 8.6). | 124 |
| Tabla 25. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem: control y muestras RPN15 y VLS60 (Software Origin 8.6)..... | 125 |
| Tabla 26. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem-dox-SO: control y muestras RPN15 y VLS60 (Software Origin 8.6)..... | 126 |
| Tabla 27. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem-dox-SO2: control y muestras RPN15 y VLS60 (Software Origin 8.6)..... | 127 |
| Tabla 28. Composición elemental de la muestra RPN15 en las cuatro zonas analizadas. | 128 |

INTRODUCCIÓN

El acceso a agua potable es un asunto de vital importancia para actividades de la vida diaria como consumo, actividades domésticas, agricultura, así como para la estabilidad ambiental. Sin embargo, debido al uso excesivo de productos químicos, la calidad del agua se ha deteriorado a tal grado que la disposición esta es cada vez más limitada ¹. Además, el inadecuado manejo de estos productos ha generado un alto impacto ambiental por todos los procesos y químicos involucrados; desde su obtención hasta su disposición final ^{2,3}.

En la actualidad, se han identificado más de 700 sustancias, así como sus subproductos (o metabolitos) en aguas superficiales y subterráneas. Particularmente, los EPs destacan entre dichas sustancias debido a que no se encuentran regulados y, hasta hace un par de décadas, eran desconocidos o no identificados. Entre los EPs más conocidos (Figura 1) se incluyen compuestos químicos naturales o sintéticos tales como: fármacos, productos de cuidado personal (PCP), disruptores endócrinos (PDE), hormonas, tensoactivos, pesticidas, aditivos industriales, entre otros ⁴.

Desde finales del siglo pasado, los estándares de calidad del agua se enfocaban solamente al concepto de riesgo microbiano. Sin embargo, ahora la detección también se dirige hacia los productos químicos nocivos (ej. los EPs). La preocupación es mayor debido a los efectos adversos tanto para la salud humana como para la vida silvestre, la vida acuática y de los ecosistemas que ocasiona la presencia y persistencia de estos productos en agua.

La actual atención se dirige a aquellos productos que resultan de la acción de factores ambientales (luz solar, temperatura o humedad) sobre los EPs; subproductos. Comúnmente, estos nuevos agentes suelen ser más tóxicos que el

Por consiguiente, la investigación sobre NMs para su implementación en tecnología avanzada para procesos de tratamiento (membranas, materiales adsorbentes, nanocatalizadores, superficies funcionalizadas, etc.) ha incrementado considerablemente (Tabla 1) ⁶⁻⁸.

Tabla 1. Tipos de nanomateriales aplicados en tecnologías para el agua.

| Nanomaterial | Propiedades | Aplicaciones |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nanoadsorbentes | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Alta área específica, mayor tasa de adsorción ✗ Alto costo de producción | En el punto de uso: remoción de metales pesados y bacterias. |
| Nanometales y óxidos metálicos | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Resistentes a la abrasión, magnéticos, fotocatalíticos ✗ Menos reusable | Eliminación de metales pesados (arsénico) y radionúclidos, reactores de lodos, polvos y gránulos |
| Membranas y procesos de membrana | <ul style="list-style-type: none"> ✓ Confiables, procesos largos automatizados ✗ Relativa alta demanda de energía | Todos los campos de tratamiento de agua y aguas residuales. |

Entre los principales NMs estudiados se encuentran nanopartículas (NPs) metálicas y de óxidos metálicos (Ag, Fe₃O₄, ZnO, TiO₂), nanotubos de carbono (CNTs), grafeno, zeolitas y dendrímeros ^{9,10}. De entre ellos, los óxidos metálicos semiconductores (SMOs) como el TiO₂, α-Fe₂O₃, CuO, Bi₂O₃ y ZnO, son un grupo de semiconductores versátil, con amplia variedad de nanoestructuras y, probablemente, más rico en sus propiedades físicas y químicas ^{9,11}. Las características mencionadas pueden ser modificadas y/o ajustadas para su adecuado uso en aplicaciones específicas como sensores, celdas solares, biosensores, láseres, optoelectrónica y fotocatalisis ^{9,12}.

En este trabajo de investigación, nos enfocaremos en el ZnO como material fotocatalítico para su uso en la degradación de contaminantes emergentes. Este

material ha demostrado ser adecuado para una amplia gama de aplicaciones, se considera abundante en la corteza terrestre, barato, de muy baja toxicidad y biocompatible, razones por las cuales es empleado en las aplicaciones mencionadas con anterioridad ¹³⁻¹⁵.

En particular, se estudiarán dos morfologías distintas de nanoestructuras de ZnO: nanoflores (NFs) y nanoalambres (NWs). Los NWs se emplearán en las etapas 1 y 3, mientras que las NFs se emplearan en las etapas 2 y 3. De las morfologías mencionadas, se hará mayor énfasis en los NWs de ZnO. Esta morfología es de amplio interés en la investigación académica y aplicaciones industriales debido a la dependencia de sus propiedades (eléctricas, térmicas y mecánicas) con la reducción del tamaño.

Una de las áreas de mayor interés en estas estructuras es la fotocatalisis. Lo anterior se debe a que procesos de transferencia electrónica tienen lugar en la superficie de los NWs de ZnO por acción de las especies que se adsorben o generan en ella ¹⁴. Además, la posibilidad de anclar las nanoestructuras a un sustrato sólido (como en los NWs) representa una ventaja debido a que se evitan ciertos procesos de recuperación, reciclaje, pérdida del fotocatalizador y limpieza extra.

PRESENTACIÓN DEL PROYECTO

Objetivos

General

Determinar la morfología adecuada de ZnO para la degradación eficiente de contaminantes emergentes y de sus principales subproductos, haciendo énfasis en el pesticida Temefos, bajo irradiación con luz solar simulada.

Particulares

- Obtener y caracterizar fotocatalizadores de ZnO en película y en forma de nanoalambres por medio de las técnicas de rocío pirolítico neumático y vapor-líquido-sólido, respectivamente.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de muestras de nanoalambres de ZnO en la degradación del colorante índigo carmín y del antibiótico ciprofloxacino a través de espectrofotometría UV-Vis y bajo irradiación con luz ultravioleta.
- Comparar la actividad fotocatalítica de películas y nanoalambres de ZnO en la degradación del pesticida Temefos y de algunos de sus subproductos por cromatografía de líquidos de alta eficacia y en condiciones de irradiación con luz solar simulada.

Hipótesis

El uso de diferentes técnicas de depósito y el adecuado control de los parámetros de depósito permitirá obtener muestras con propiedades y morfologías distintas, sobre todo, con un área superficial específica. Con ello será posible obtener una relación entre la morfología con el área superficial de las estructuras obtenidas y, por consiguiente, el desempeño de las muestras en la fotodegradación de contaminantes emergentes y de sus principales subproductos.

Justificación

El ZnO nanoestructurado es de gran interés como material fotocatalizador para la degradación y mineralización de distintos EPs. Sus principales ventajas son: eficiencia de absorción de fotones alta (mejor actividad fotocatalítica) y alto poder de oxidación. Sin embargo, entre sus limitaciones se encuentran una rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y que solamente es activo con luz UV ($E_g = 3.2$ eV). Para superar estas limitaciones, se recurre a estrategias como: acoplamiento con otros materiales (heterouniones), aumento del área superficial, dopaje, inducción de defectos y decoración con partículas metálicas.

En fotocatalisis, el área y los defectos superficiales son factores que influyen en la actividad fotocatalítica del catalizador. Debido a que las moléculas de cualquier EP tienden a absorberse con mayor facilidad en la superficie del fotocatalizador (donde tienen lugar reacciones óxido-reducción), es importante analizar el efecto del área superficial de distintas morfologías del ZnO. Para lo anterior, se evaluaron películas con NFs y NWs (con distintas relaciones de aspecto (RA)) para degradación de las moléculas de índigo carmín, ciprofloxacino y Temefos. Se colocó particular interés en la degradación fotocatalítica Tem y de sus subproductos (Tem-SO, Tem-dox-SO y Tem-dox-SO₂). Si bien, la Organización Mundial de la Salud (OMS) ¹⁶ recomienda el uso de Tem para combatir la propagación de los mosquitos transmisores del dengue, Chikunguña y el zika, el sobreuso e inadecuado manejo de este compuesto ha generado preocupación por la constante exposición a este compuesto. Además, los principales subproductos de Tem son más tóxicos que la molécula padre y, por consiguiente, los daños a la salud humana y al ambiente son más graves. Para el adecuado monitoreo de los subproductos se recurre a la técnica de cromatografía de líquidos de alta eficacia (HPLC) dado que la región de absorción de los subproductos se encuentra cercana a la de Tem, por lo que no es posible realizar el seguimiento de cada compuesto por técnicas convencionales espectrofotométricas.

ANTECEDENTES

En comparación con su similar en bulto, el uso del ZnO nanoestructurado ofrece amplias ventajas para su implementación áreas como sensores biológicos y químicos, celdas solares, optoelectrónica, etc. Las distintas morfologías obtenidas y las técnicas de depósito existentes (físicas y químicas) incrementan el interés hacia este material en las áreas mencionadas. El gran interés de las tecnologías del agua en el ZnO nanoestructurado se debe a su excelente desempeño en la descontaminación y purificación de aguas residuales. Además, los diversos estudios han reportado varias propiedades de las nanoestructuras de acuerdo con su morfología: remoción selectiva, alta eficiencia y reusabilidad.

En el grupo de trabajo se han realizado estudios sobre el efecto de las técnicas de depósito utilizadas (rocío pirolítico neumático (RPN) y vapor-líquido-sólido (VLS)) y los parámetros establecidos en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas de las películas obtenidas. Por ejemplo, la Dra. Soyuki Portillo analizó la influencia de distintos parámetros de depósito (sal precursora, disolvente y concentración de la disolución inicial y sustrato empleado) en la obtención de películas de ZnO con distintas morfologías (granos, placas, estructuras irregulares, nano-prismas y nano-barras hexagonales, nano-hojuelas, etc.). Posterior a ello, evaluó el efecto cada morfología obtenida en la fotodegradación del anaranjado de metilo siendo las estructuras de nano-hojuelas las de mejor desempeño ^{17,18}.

Algunos resultados similares son reportados por el Dr. Vinoth Kumar, en cuyos trabajos también se estudia el efecto del precursor y del dopante y concentración de este en la obtención de películas de ZnO depositadas por RPU, para su uso en aplicaciones de sensado de gases y fotodegradación de colorantes como el IC ¹⁹⁻²¹.

Para muestras obtenidas por VLS, existen varios reportes sobre el efecto que pueden tener ciertos parámetros (capa semilla, sustrato, espesor del catalizador, reductor térmico y tiempo de crecimiento) en la obtención NWs con determinadas características. El uso de capas semillas de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) con ciertas características cristalinas puede ocasionar que los NWs crezcan con una alineación vertical o con cierta inclinación con respecto a dicha capa ²². En el caso del reductor carbotérmico, se ha empleado grafito y carbón activado. Para el catalizador de Au, el espesor de capa depositada se ha variado desde 2 hasta 8 nm.

Las variaciones a los parámetros mencionados han permitido obtener NWs con diámetro promedio de 60-80 nm y longitudes de al menos 2 μm e incluso superiores a la decena de micras. Estas características han dado la pauta para su implementación en aplicaciones donde el área superficial es un parámetro importante como: biosensores, celdas solares sensibilizadas por colorante y, para este proyecto, fotocatalisis.

CAPÍTULO 1. El ZnO: propiedades y nanoestructuración

En la ciencia de materiales, el ZnO es considerado un material con muy baja toxicidad, abundante, biocompatible y, sobre todo, versátil para su uso en diversas áreas. Este material se clasifica como un semiconductor del grupo II-VI con propiedades físicas y químicas de gran interés: brecha prohibida directa de 3.3 eV, energía de enlace excitónico alta (60 meV) y estabilidad alta a la luz, a la temperatura y esfuerzos mecánicos ²³⁻²⁶.

En su forma nanoestructurada, el ZnO ha sido incluido en aplicaciones de biosensado, biomedicina y sistemas pro-ecológicos. Además, por su alta estabilidad química y fotoquímica se utiliza en el sensado químico de gases ²⁷⁻²⁹. En las últimas décadas, los materiales transparentes conductores, las celdas solares y la fotocatalisis han dirigido su interés hacia este material ²⁹. Aunque, sin duda alguna, el área de mayor interés hacia el uso nanoestructuras de ZnO es la de dispositivos, entre ellos encontramos: optoelectrónicos, emisores de campo, dispositivos piezoeléctricos, etc. Lo anterior se debe a propiedades como alta transparencia óptica, alta área superficial y amplia brecha prohibida.

1.1. Propiedades generales del ZnO

La amplia variedad de técnicas físicas y químicas existentes permiten la obtención del ZnO con distintas morfologías y propiedades modificadas o mejoradas. En la literatura se reporta al ZnO como un material con una de las familias con mayor variedad de morfologías entre todos los materiales conocidos (Figura 2).

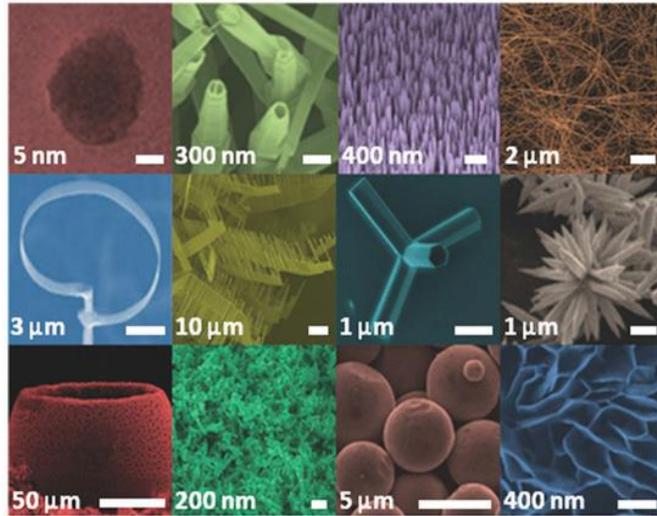


Figura 2. Morfologías de nanoestructuras de ZnO (de izquierda a derecha y de arriba abajo): puntos cuánticos, nanotubos, nanoalambres, nanocintas, nanoanillos, nanopeines, tetrápodos, nanoflores, esferas huecas, películas con formas de esponjas, nanoesferas, nanoplacas ^{30,31}.

Existen diferentes clasificaciones de las morfologías presentadas, sin embargo, la principal de ellas se basa el número de dimensiones (X, Y y Z) menores a 100 nm. La Tabla 2 muestra un resumen de la clasificación de nanoestructuras de ZnO considerando el criterio anterior:

Tabla 2. Clasificación, dimensiones y ejemplos de nanoestructuras de ZnO ^{28,29,32}.

| Clasificación | Dimensiones X, Y, Z | Nanoestructuras |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0D | <ul style="list-style-type: none"> X, Y y Z < 100 nm | Puntos cuánticos, nanopartículas |
| 1D | <ul style="list-style-type: none"> X y Y < 100 nm Z > 100 nm | Varillas, agujas, hélices, resorte, anillos, cintas, tubos, cinturones, alambres y peines. |
| 2D | <ul style="list-style-type: none"> X, Y > 100 nm Z < 100 nm | Placas, hojas, pellets. |
| 3D | X, Y y Z > 100 nm | Flores, dientes de león, copos de nieve, conos. |

1.1.1. Propiedades estructurales

El ZnO cristaliza principalmente en las estructuras hexagonal wurzita (Figura 3 c) y cúbica zinc blenda (Figura 3 b). De entre ellas, la hexagonal wurzita es más estable bajo condiciones ambientales; razón por la cual los cristales de ZnO con forma hexagonal son los más observados. De forma general, la estructura del ZnO se describe como un número de planos alternados compuesto de iones de Zn^{2+} y O^{2-} coordinados tetraédricamente ³³. El enlace en el ZnO es a través de una atracción electrostática (enlace iónico) entre los iones Zn^{2+} y O^{2-} , cuyos radios son 74 y 140 pm, respectivamente ³⁴. La disposición tetraédrica de los átomos de Zn y O propicia una simetría no central que resulta en propiedades únicas del ZnO; su piezoelectricidad para la wurzita y piroelectricidad para la zinc blenda ^{23,25}.

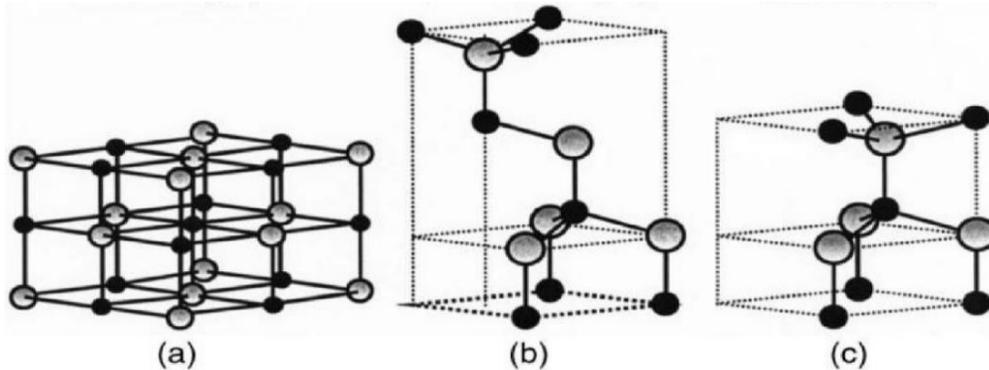


Figura 3. Estructuras cristalinas del ZnO: a) cúbica (sal de roca), b) cúbica zinc blenda y c) hexagonal wurzita. Átomos de Zn esferas en negro y de O en gris ³⁴.

Durante el crecimiento de cristales de ZnO, las moléculas precursoras tienden a absorberse en superficies polares. Dicha polaridad se alterna después de la absorción de una nueva capa de moléculas precursoras, es decir, cuando una superficie con terminación Zn^{2+} es transformada en una superficie con terminación O^{2-} o viceversa. Este proceso se repite muchas veces hasta dar lugar a un crecimiento a lo largo de la dirección $[0001]$, lo que explica la formación de nanoestructuras 1D de ZnO ¹⁵.

1.1.2. Propiedades eléctricas

La característica de una brecha prohibida amplia hace al ZnO un material con características como: bajo ruido electrónico, alto voltaje de ruptura y estabilidad a altas temperaturas ^{34,35}. Su movilidad electrónica varía con la temperatura y alcanza un máximo de $\sim 2000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ a $-193.15 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que su energía de enlace excitónica es $\sim 60 \text{ meV}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, características apropiadas para aplicaciones optoelectrónicas ^{15,23,27}. En su forma natural, el ZnO es un semiconductor tipo n. Se piensa que esta conductividad se debe a la existencia de defectos no estequiométricos en la red cristalina, aunque otras teorías apuntan a la incorporación accidental de impurezas de hidrógeno ¹⁵.

1.1.3. Propiedades ópticas

El estudio de las propiedades ópticas de distintas nanoestructuras del ZnO es un área de gran crecimiento en los últimos años. Para lo anterior, se ha hecho uso de técnicas como resonancia paramagnética electrónica (EPR), espectrofotometría UV-Vis y fotoluminiscencia (PL) ^{27,36}. De entre ellas, la PL es la técnica más empleada debido la adquisición de espectros puede llevarse a temperatura ambiente e incluso a temperaturas bajas (4-10 K).

Los espectros de PL del ZnO exhiben con frecuencia una banda de emisión en la región UV y, posiblemente, una o más bandas en la región del visible. La banda en el UV se conoce como *emisión de borde de banda cercana* (NBE) causado por la colisión de excitones fotogenerados. La banda en el visible se conoce como *emisión de niveles profundos* (DLE). Esta clase de emisión se debe a la recombinación de electrones y huecos en niveles profundos dentro de la brecha prohibida por la presencia de defectos o impurezas ³⁷.

La Figura 4 muestra espectros de PL típicos del ZnO en bulto y nanoestructurado (ej. alambres). Para el ZnO en bulto, el espectro exhibe solamente una banda en el UV correspondiente a la emisión NBE. Para el ZnO nanoestructurado, se observa la emisión NBE cuyo máximo puede variar desde 373 a 390 nm en dependencia de la morfología. Además, la banda continua de emisión de 450 a 600 nm (región verde-amarillo) se relaciona a defectos tipo vacancias de oxígeno en la estructura cristalina ³⁸.

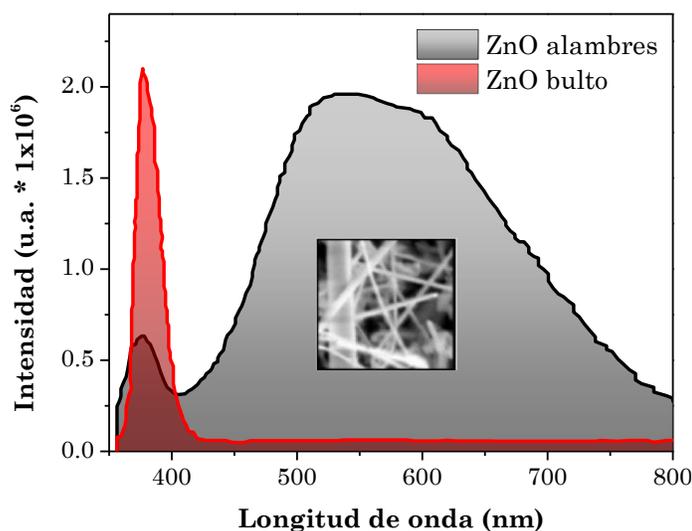


Figura 4. Espectros de PL obtenidos de un solo cristal de ZnO en bulto (rojo) y de alambres de ZnO (gris) crecidos en un sustrato Si (111). Adaptada de figura 1 de ³⁹.

1.2. Crecimiento de ZnO nanoestructurado: NWs de ZnO.

El estudio y manipulación de átomos, moléculas y macromoléculas ha permitido la obtención de materiales con distintas estructuras y morfologías en la nanoescala. Este hecho ha permitido ampliar el horizonte de investigación y aplicación de los distintos materiales dando lugar a propiedades mejoradas ^{31,40-42}. Además, el desarrollo de nuevos métodos o técnicas de síntesis (y la mejora de los existentes) ha generado que la morfología, dimensiones y direcciones de crecimiento de las nanoestructuras de ZnO sean controladas con mucha mayor facilidad.

Existe dos rutas principales para alcanzar la estructuración del ZnO hasta alcanzar la nanoescala (10^{-9} m) ^{41,43}:

- 1) **Ruta descendente (top-down)**: consiste en la reducción de materiales en bulto hasta escalas de mucho menor tamaño. Ejemplo: litografía.
- 2) **Ruta ascendente (bottom-up)**: consiste en el diseño de materiales a partir de pequeñas unidades esenciales (átomos o moléculas) a través de procesos de “autoensamblado”. Ejemplo: síntesis química.

1.2.1. NWs de ZnO

Las nanoestructuras 1D, como los NWs, son de gran utilidad para investigar las propiedades de un material debido a la reducción de su tamaño. Un NW de ZnO puede considerarse como un canal 1D bajo absorción, emisión y transporte de electrones, huecos y fotones altamente relevantes en diversas aplicaciones (Figura 5) ^{38,44–46}. Además, la posibilidad de obtener NWs con alta calidad cristalina, diámetro y longitud controlados, composición y fases, ha permitido conocer y mejorar estas nanoestructuras para su incorporación en distintos dispositivos ^{47,48}.

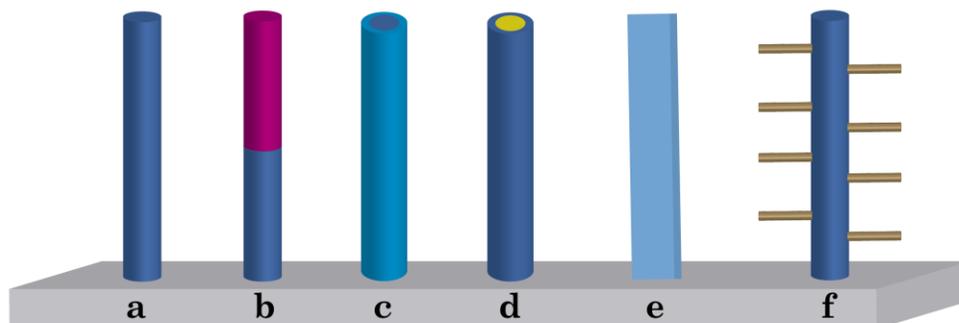


Figura 5. Principales nanoestructuras 1D: a) nanoalambre, b) heteroestructura, c) nanotubo, d) estructura núcleo-coraza, e) nanocintas y f) estructuras jerárquicas ⁴⁶.

1.2.2. Principales mecanismos de crecimiento

Además de la técnica empleada, es importante conocer y entender el mecanismo que da lugar al crecimiento de los NWs. Esto se debe a que gran parte de las propiedades finales del material dependerán de estos dos rubros. En su mayoría, las técnicas más empleadas para la obtención de NWs siguen una ruta ascendente ⁴⁸ y se clasifican de la siguiente forma:

- **Métodos de crecimiento en fase vapor:** el crecimiento tiene lugar cuando el precursor (o precursores) es vaporizado a alta temperatura. Después, la fase vapor se condensa dando lugar al producto deseado ³⁸.
- **Métodos de crecimiento en fase líquida:** se emplean especies químicas que permiten la deposición de partículas semillas, como en sol-gel. Después, con el uso de precursores y surfactantes en un medio líquido, ocurre crecimiento de las nanoestructuras tiene lugar.

El objetivo de elegir una metodología adecuada consiste en poder controlar, con mayor precisión, las dimensiones, estructura cristalina y dirección de crecimiento de los NWs. Además, el anclaje de los NWs a un sustrato rígido o flexible y con el uso de aditivos, partículas catalizadoras o plantillas, se busca modificar y adaptar estas nanoestructuras para su uso en las distintas áreas de aplicación ^{14,47,48}.

En la Tabla 3 se presentan las principales técnicas de crecimiento de nanoestructuras 1D, las condiciones de obtención y características de las estructuras obtenidas.

Tabla 3. Mecanismos para la obtención de nanoestructuras 1D y características de las estructuras obtenidas. *Se proveen nanoestructuras de alta calidad cristalina.

| Técnica | Condiciones | Características |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Grabado iónico reactivo | | Obtención de NW verticales y laterales* |
| Electrodeposición | Electrodo de calomelanos y contraelectrodo de Pt. Electrolito de ZnCl ₂ , ZnSO ₄ . T=80 °C, voltaje de -1 V y densidad de carga de 20 C/cm ² | d= 65-110 nm l= 1-3.4 μm ⁴⁹ |
| Ablación láser | Blanco de ZnO, láser de KrF (4 J/cm ²) | d= 50-150 nm l= ~5 nm* ⁵⁰ |
| Electroquímicos: electrodeposición catódica | Electrodo de ITO y contraelectrodo de Pt. Densidad de corriente 0.15 mA*cm ⁻² a 85 ° C. * | d= 80 nm l= >1 μm* ⁵¹ |
| Depósito electroquímico en membranas porosas. | Plantillas de óxido de aluminio anodizado (18-26V) | d= 20-40 nm l= 100-200 μm ⁵¹ |
| Depósito químico en fase vapor. | Catalizador de Au, precursor ZnO: grafito [1:1], T=900-925 °C | d= 20-150 nm l= ~10 μm ⁵² |
| Depósito en fase vapor de químicos metal-orgánicos. | Dietilzinc y O ₂ como gases portadores. T=400-500°C*. | d= ~25 nm l= ~1 μm* ⁵³ |
| Síntesis hidrotermal | ZnSO ₄ *H ₂ O, pH=3-13, T=60°C de 1-10 días | d= 20-100 nm l= ND ⁵⁴ |
| Métodos libres de catalizadores. | Polvos de Zn a 900°C, gases de O ₂ y Ar | d= 30-60 nm l= 2-5 μm* ⁵⁵ |
| Plasma térmico por radio frecuencia. | Generador RF (30 kW, 4 MHz) | d= 50 nm l= ~2 μm ⁵⁶ |

1.3. Mecanismo VLS

El mecanismo VLS, propuesto en 1964 por Wagner y Ellis, permite la obtención de NWs con diámetros de 10-100 nm y una longitud que alcanza las decenas de μm ⁵⁸. Como catalizador metálico se puede usar oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), cobre (Cu) o estaño (Sn); en nanopartículas o películas delgadas ³⁵. Este mecanismo ha sido ampliamente usado para la fabricación estructuras 1D de diversos materiales en los que se incluyen semiconductores elementales (Si, Ge, B), semiconductores II-VI (ZnS, ZnSe, CdS), semiconductores III-V (GaN, GaAs, InAs), óxidos metálicos (ZnO, MgO, SiO_2), nitruros y carburos ⁵⁹.

1.3.1. Fundamentos

El crecimiento, en la metodología convencional, tiene lugar en la superficie de un sustrato limpio y libre de defectos como: obleas semiconductoras, zafiro, cuarzo o sustratos con patrones ⁶⁰. La temperatura juega uno de los papeles más importantes en numerosos procesos del crecimiento, por lo que el uso de diagramas de fase binario entre el catalizador y el material del NW resulta de gran ayuda.

La base del mecanismo VLS se fundamenta en el concepto de “coeficiente de adhesión”. Esto es, existe una mayor preferencia de los átomos precursores para adherirse o depositarse en la superficie de la gota líquida que en cualquier otro lugar y así formar una aleación (Figura 7). Ante la continua incorporación de los átomos precursores, la gota alcanza la supersaturación y, gracias a ello, inicia el crecimiento de los NWs por la precipitación del precursor en la interface sólido-líquido ⁶¹.

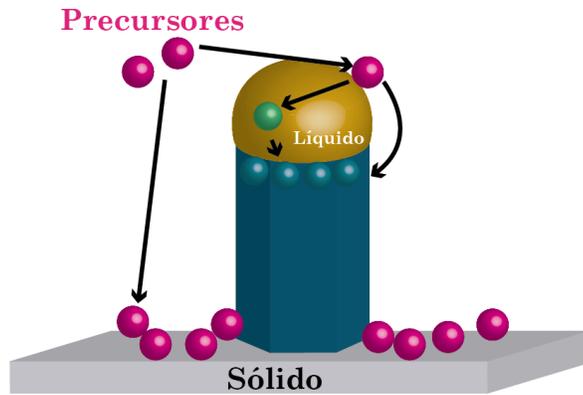


Figura 7. Esquema del crecimiento de NWs basado en la diferencia de coeficiente de adhesión ⁶¹.

El método VLS (Figura 8) debe su nombre al mecanismo con el mismo nombre. Los procesos involucrados en la obtención de los NWs van desde la evaporación de los precursores (Figura 8 a) hasta nucleación y crecimiento de las estructuras (Figura 8 d) ⁵⁸. Con el adecuado control del diámetro de la gota del catalizador y el tiempo de crecimiento, es posible controlar el diámetro y longitud del NW, respectivamente. En consecuencia, es posible controlar el área superficial disponible en el NW por medio de las dimensiones mencionadas ⁵⁹.

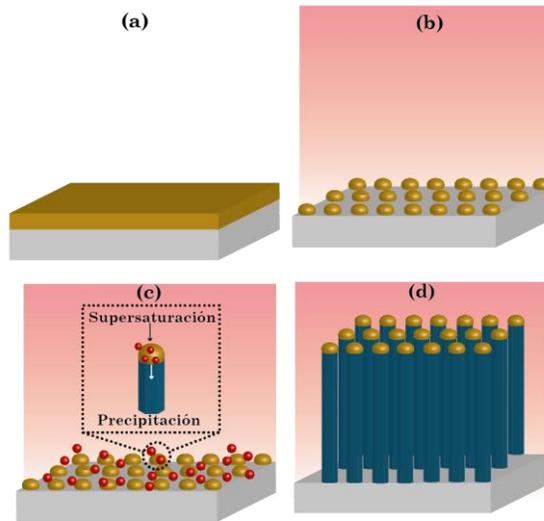


Figura 8. Método convencional VLS: a) depósito del catalizador, b) evaporación de los precursores, c) supersaturación y precipitación de los precursores y d) crecimiento de los NWs ⁵⁸.

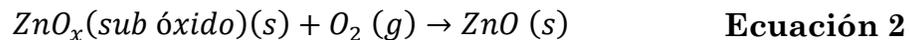
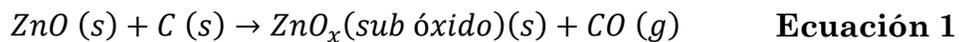
1.3.2. Reducción carbotérmica

Esta etapa del proceso emplea una fuente de carbono para que óxidos metálicos se reduzcan, de forma directa, a metales. Entre las principales fuentes de carbono utilizadas son carbón activado, grafito, polímeros, biopolímeros e hidrocarburos ligeros (CH_4 , C_2H_2 , C_3H_6) ⁶². En el caso óxidos metálicos (como el ZnO) mezclado con grafito producen especies sub-oxídicas que reaccionan en ambientes inertes (Ar) o reactivos (O_2 , N_2 o NH_3) para obtener NWs del material requerido. La reducción carbotérmica involucra los siguientes pasos ^{62,63} :

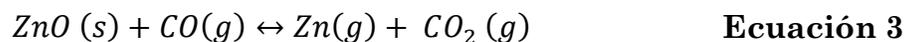
Paso 1: $\text{Óxido metálico} + \text{C} \rightarrow \text{sub óxido metálico} + \text{CO}$

Paso 2: $\text{Sub óxido metálico} + \text{O}_2 \rightarrow \text{nanoalambre de óxido metálico}$

Para NWs de ZnO, se emplea polvo de ZnO como precursor cuya temperatura de sublimación es de ~ 1300 °C. A través de la reducción carbotérmica, dicha temperatura se reduce a ~ 900 °C. El Zn puede ser completa o parcialmente oxidado en la atmósfera de crecimiento para dar lugar a la formación de ZnO estequiométrico o subóxidos (ZnO_x , $x < 1$). Tanto el ZnO como el ZnO_x son volátiles y después de ser transportados por un gas inerte alcanzan el sustrato donde los vapores se fusionan en la gota catalizadora y reaccionan para formar ZnO y, subsecuentemente, los NWs. La reacción global para el crecimiento de los NWs de ZnO por VLS empleando la reducción carbotérmica se presenta a continuación ^{64,65}:



Las principales reacciones intermediarias que pueden tomar lugar son:



CAPÍTULO 2. Principales aplicaciones: fotocatálisis.

Gran parte de la investigación que se realiza sobre NWs de ZnO se centra en las áreas ambientales y de energía (Figura 9). Aplicaciones como las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC), sensores de gases, fotodetectores y fotocatalisis han puesto gran atención en los NWs de ZnO. Dichas nanoestructuras se han convertido en protagonistas de aplicaciones ambientales como material fotocatalítico para la inactivación de bacterias y virus, y, por su puesto, en la degradación de EPs ¹⁴.

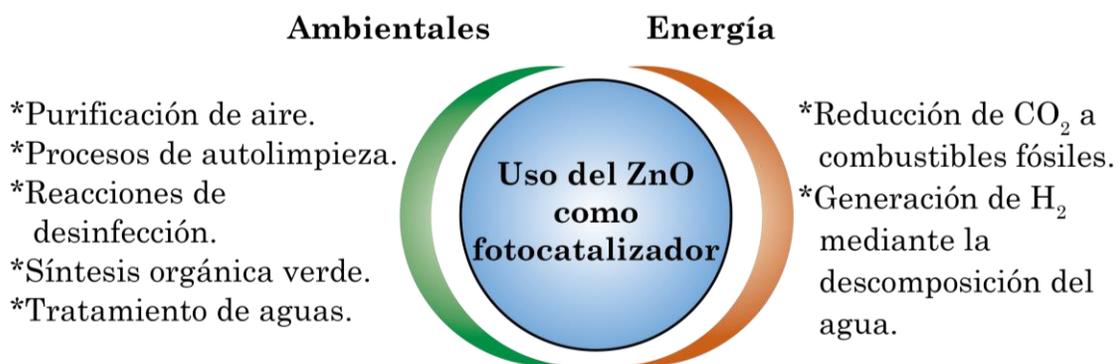


Figura 9. El ZnO como fotocatalizador en aplicaciones ambientales y energéticas. Adaptada de figura 2 a de ⁶⁶.

2.1. Área de oportunidad

El inadecuado manejo de los EPs y su disposición final en cuerpos de agua ha incrementado los riesgos que afectan a la salud humana y al ambiente. En un estudio realizado por Noguera-Oviedo ⁶⁷ se presentan lecciones que nos han dejado el monitorear diversos EPs y sus subproductos. Una de las más importantes indica que los métodos convencionales para el tratamiento de aguas son cada vez menos eficientes en la remoción de EPs.

2.2. Fotocatálisis

La fotocatálisis se define, por analogía a la catálisis convencional, como la aceleración de las reacciones químicas bajo la acción de ciertas sustancias (fotocatalizadores) que absorben fotones para participar en interacciones químicas con los reactivos (ej. moléculas orgánicas) sin que dicha sustancia se involucre en las interacciones ^{5,14,73,75}.

2.2.1. Fotocatálisis heterogénea: fundamentos

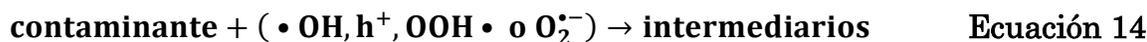
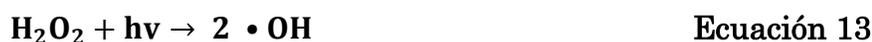
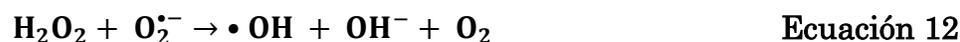
Los procesos fotocatalíticos se clasifican en: homogéneos y heterogéneos. De entre ellos, la fotocatálisis heterogénea ha destacado en la degradación, eliminación y mineralización de especies orgánicas dañinas sin emisión de contaminantes secundarios y, generalmente, en condiciones de temperatura ambiente.

Las nanoestructuras de semiconductores como el TiO_2 , el ZnO y el Bi_2O_3 , son fotocatalizadores ampliamente conocidos por su alta fotosensibilidad (activados por fotones de luz) ⁷⁰. Para que un fotocatalizador pueda influir en la tasa de reacción química, éste necesita recibir energía ($h\nu$) igual o mayor que la energía de su brecha prohibida ⁷⁴. Una vez que se cumple este criterio, se generan pares electro-hueco libres que desencadenan más reacciones, especialmente de tipo redox, para la degradación de las moléculas contaminantes ⁷⁶. La fotocatálisis heterogénea, empleando un semiconductor, consiste en los tres pasos siguientes:

- I. Absorción de luz y generación de pares electrón-hueco.
- II. Separación de los portadores de carga.
- III. Reacciones oxido-reducción en la superficie del semiconductor.

En general, la fotocatálisis (Figura 11) tiene lugar cuando el fotocatalizador semiconductor se irradia con una energía igual o mayor que la energía de su brecha

radicales $\bullet OH$. Estos agentes 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. A continuación, se presenta una serie de reacciones que tienen lugar en el proceso de degradación fotocatalítica de contaminantes hasta alcanzar la mineralización.



2.3. Factores que afectan la fotocatalisis

Para que un material pueda implementarse como fotocatalizador, es necesario realizar una serie de estudios donde se evalúa el desempeño del material bajo distintas condiciones de operación^{69,77,78}. Lo anterior permite conocer aquellos parámetros con mayor influencia en el desempeño del fotocatalizador. Algunos de los parámetros más relevantes se mencionan a continuación:

2.3.1. Tamaño y área superficial

El tamaño de partícula es de primera importancia debido a que se encuentra relacionada con la eficiencia de un catalizador a través de su área superficial específica. Un referente comercial empleado para la degradación de diversos contaminantes es el compuesto TiO₂ P25 Degussa (75 % anatasa y 25 % rutilo) con área superficial BET específica de 50 m²/g y tamaño de partícula de 20 nm ⁷⁸.

2.3.2. Intensidad y longitud de onda de la fuente de luz

La intensidad de la luz determina el grado de absorción de luz por el catalizador semiconductor a una longitud de onda dada. La tasa de iniciación de la fotocatalisis y la formación de electrones-huecos en la reacción fotoquímica están fuertemente relacionada con la intensidad de la luz ⁷⁸.

2.3.3. Cantidad del fotocatalizador

A bajas cantidades del fotocatalizador, la luz incidente es mayormente transmitida al reactor y una pequeña porción se emplea en la reacción fotocatalítica (menor degradación). Por el contrario, a cantidades superiores a lo “optimo”, la tasa de degradación disminuye debido a la opacidad de la suspensión que dispersa la luz y evita la correcta activación del fotocatalizador ^{79,80}.

2.3.4. Concentración del contaminante

El incremento de la concentración del contaminante indica que más moléculas son adsorbidas en la superficie del fotocatalizador. El resultado de este proceso es la menor disponibilidad de área superficial del fotocatalizador para la generación de •OH. El resultado anterior se traduce en la disminución de la actividad fotocatalítica del material empleado ⁷⁹.

2.3.5. pH

El pH es un parámetro importante en la adsorción y disociación de moléculas orgánicas. Un incremento del pH aumenta la generación de $\bullet\text{OH}$ pero la degradación se suprime cuando el pH alcanza valores altos ($\text{pH} > 12$). Lo anterior se debe a que los iones hidroxilo compiten con las moléculas orgánicas por la adsorción en la superficie del fotocatalizador. En el caso contrario, un bajo valor del pH genera que la adsorción de moléculas orgánicas catiónicas en la superficie del fotocatalizador se reduzca debido a la carga positiva de la superficie, reduciendo drásticamente la eficiencia de degradación ^{79,80}.

2.3.6. Temperatura

En fotocatálisis, no se requiere del uso de temperatura para activar el fotocatalizador, sino fotones. Por lo que, aumentar la temperatura de la solución, reduciría la eficiencia de degradación debido al aumento en la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco ⁶⁹.

CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se detalla la metodología de cada una de las actividades que realizadas en el presente trabajo de investigación. Se proporcionan datos de los reactivos empleados, pasos en la limpieza de los sustratos y técnicas de obtención de las muestras de ZnO. Asimismo, se describe la metodología seguida en la caracterización de las muestras y evaluación fotocatalítica de ellas en la degradación de algunos contaminantes.

3.1. Preparación de sustratos

La adecuada preparación de los sustratos es una de las etapas más importantes en la obtención de un material en la escala nanométrica. En esta etapa se buscó remover cualquier impureza o imperfección que pudiese afectar las propiedades finales de las nanoestructuras de ZnO obtenidas. Se emplearon sustratos de vidrio y cuarzo (25 mm x 15 mm) en la obtención de películas delgadas de ZnO por RPN y la obtención de estructuras tipo alambre de ZnO por VLS, respectivamente.

La Tabla 4 resume las etapas y los agentes químicos empleados en la limpieza de los sustratos mencionados. En cada etapa, los sustratos se introdujeron en un contenedor con el agente químico en cuestión y se colocaron en un sonicador 5 minutos. Posteriormente, los sustratos se secaron con nitrógeno presurizado para remover remanentes del agente de limpieza.

Tabla 4. Proceso de limpieza de los sustratos de vidrio y cuarzo.

| Etapa | Agente químico |
|-------|----------------------------------|
| 1 | Ácido nítrico (al 10%) |
| 2 | Acetona |
| 3 | Alcohol isopropílico |
| 4 | Agua desionizada |
| 5 | Alcohol isopropílico (conservar) |

3.2. Muestras obtenidas por RPN

Las películas delgadas AZO se obtuvieron en un sistema de RPN (Figura 12) propio del Laboratorio de Materiales Fotocatalíticos (LC-203) del IIM-UNAM. Los materiales utilizados y el protocolo seguido se presentan a continuación:

Materiales: acetato de zinc dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, >98 %) como precursor de ZnO, acetyl acetato de aluminio ($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$, Alfa Aesar, 99%), ácido acético glacial (CH_3COOH , Sigma-Aldrich), agua desionizada y barra de estaño.

Protocolo experimental: con el uso de un atomizador neumático se roció la disolución precursora hacia uno o más sustratos. Durante el rociado, dichos sustratos reposan en una tina con estaño líquido a una temperatura establecida. Cuando las gotas de la disolución alcanzan la vecindad del sustrato, por acción de la temperatura, el disolvente se evapora y los precursores reaccionan dando lugar al depósito de una capa del material requerido. El grosor de la película será mayor mientras el rociado de la disolución se mantenga constante.

3.3. Muestras obtenidas por VLS

La metodología empleada para la obtención de las nanoestructuras de ZnO por medio de la técnica VLS se presenta a continuación.

3.3.1. Capa semilla

Las capas semillas, o *seed layer*, son regularmente requeridas como capa base en la técnica de crecimiento VLS. En este proyecto se depositaron películas de AZO a través de Magnetron Sputtering.

Materiales: blanco sólido de ZnO con alúmina (Al_2O_3) al 2 wt% como fuente de átomos de ZnO y de Al. Argón de alta pureza para la generación del plasma en el depósito por MS.

Procedimiento experimental: las capas semillas se en sistema de depósito propio del *Laboratorio de Materiales Avanzados para Energías Renovables* (MAVER) del IIM-UNAM, a cargo de los Dres. Guillermo Santa Rodríguez y Ateet Dutt. Cabe señalar que, los valores de los parámetros de depósito empleados (Tabla 6) han sido modificados sobre aquellos trabajos reportados previamente ²².

Para evitar que alguna impureza se deposite en el sustrato y genere afecciones en las propiedades finales de la película, se realizó una limpieza del blanco con el mismo plasma previo a la apertura del obturador (o shutter). Durante todo el depósito, se mantiene la temperatura del magnetron a un valor constante por medio de un recirculador (*Chiller*).

Tabla 6. Parámetros optimizados para el crecimiento de películas AZO por MS.

| Parámetro de depósito | Valor | Parámetro de depósito | Valor |
|----------------------------------|-------|-----------------------------------------|----------------------|
| Distancia capucha-sustratos [cm] | 4 | Potencia [W] | 45 |
| Gas de trabajo | Ar | Tiempo de crecimiento [min] | 30 60 |
| Flujo [sccm] | 20 | Presión base [Torr] ^{2*} | 7x10 ⁻⁵ |
| Temperatura | - | Presión de trabajo [Torr] ^{3*} | 1.9x10 ⁻² |
| Limpieza del blanco [min] | 10 | | |

3.3.2. Depósito del catalizador

El proceso VLS también involucra un agente catalítico que funcionará como centro de nucleación de las especies precursoras. Con frecuencia se utiliza una nanopartícula o un nanoagregado de átomos metálicos. En este proyecto se empleó el depósito de una capa fina de oro (Au) para tal efecto. El espesor optimizado de la capa de Au fue establecido en un valor de 4 nm de acuerdo con trabajos previos ²².

Material: blanco de Au de la marca Ted Pella® de 57 mm diámetro y 0.1 mm de espesor. Asimismo, se emplea gas Ar como gas de trabajo para realizar el plasma y un cristal de cuarzo para monitorear el espesor depositado.

Procedimiento experimental: a través de un equipo de recubrimiento Sputtering DC (Cressington 6002-8) y con ayuda de un medidor de espesor

² *Presión base: Presión de vacío alcanzada por el equipo empleando una bomba mecánica y una bomba turbomolecular.

³ *Presión de trabajo: Presión a la cual se lleva a cabo el depósito después de haber ingresado Ar a la cámara de depósito.

(Cressington modelo 93004-20), se llevó a cabo el depósito de 4 nm de Au sobre las películas de AZO. Dicho proceso fue llevado a cabo a una presión de trabajo de 7.5×10^{-2} Torr y una corriente de 20 mA. El tiempo promedio de depósito de los 4 nm fue de 25 ± 2 s.

3.4. Crecimiento VLS

Finalmente, el mecanismo de crecimiento VLS tiene lugar en este paso. El proceso general se describe a continuación:

Materiales: polvo de ZnO (Sigma-Aldrich, 99.999%, trace metals basis), polvo de grafito (Sigma-Aldrich, 99.99% trace metals basis), argón (Infra, alta pureza) y tubo y naves de cuarzo (Evelsa).

Procedimiento experimental: se utilizó un horno de alta temperatura con un tubo de cuarzo dentro (Figura 13). Al interior del tubo se colocaron dos contenedores de cuarzo en cada proceso VLS. Uno de los contenedores tenía la mezcla del polvo de ZnO y grafito. Mientras que la otra nave contenía los sustratos con la capa semilla y el catalizador de Au depositados sobre ellos. Los extremos del tubo se sellaron y se realizó una limpieza al interior empleando Ar. Después, el horno se programó a la temperatura de 900°C dando inicio al proceso VLS.

La Tabla 7 muestra los parámetros de crecimiento empleados en esta etapa. Los valores de dichos parámetros son variaciones de aquellos optimizados y reportados en un trabajo anterior ²². Para efectos de este proyecto, se propuso variar el tiempo de crecimiento para obtener NWs de ZnO con distintas RA.

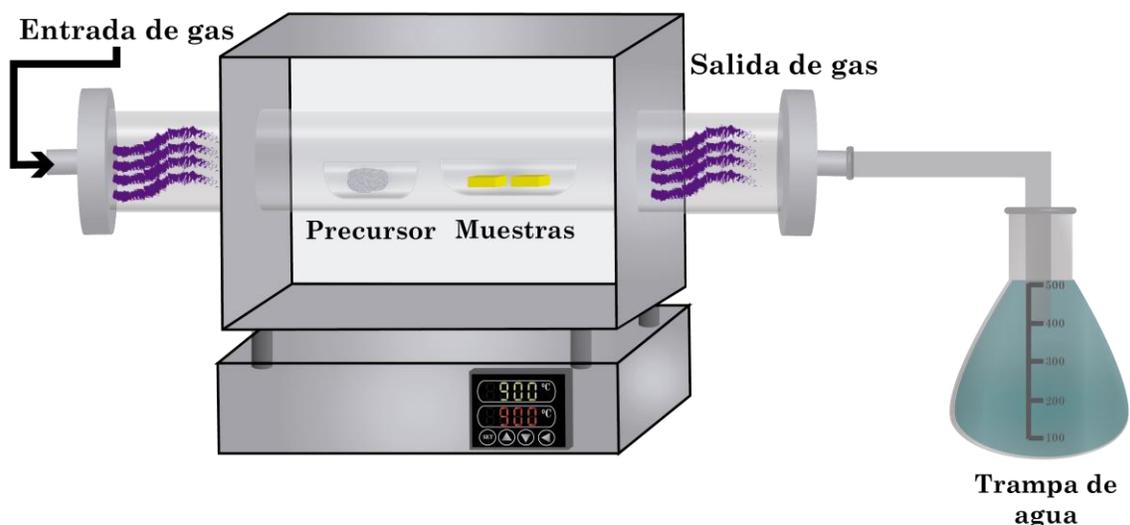


Figura 13. Sistema de crecimiento de NWs de ZnO por VLS en un horno de alta temperatura.

Tabla 7. Parámetros optimizados para el crecimiento de NWs de ZnO por VLS.

| Parámetro fijo | | Parámetro variable | |
|-----------------------------|-------|-----------------------------|----|
| Atmósfera | Argón | Tiempo de crecimiento [min] | |
| Flujo de argón [mL/min] | 90 | | 30 |
| Tiempo estabilización [min] | 40-45 | | 60 |
| Relación ZnO/grafito | 1/1 | | |
| Temperatura [°C] | 925 | | |

3.5. Caracterización de las muestras

3.5.1. Caracterización por XRD

La técnica de XRD es, actualmente, una de las técnicas más empleadas para la caracterización de nanomateriales. Esta técnica provee de información importante (identificación de fases, pureza de la muestra, tamaño de cristal, etc.) que puede ser correlacionada con lo obtenido por medio de otras técnicas (microscopías y espectroscopía) ⁸¹. Para el caso de sólidos cristalinos (ej.

semiconductores), XRD es una técnica adecuada para la obtención de información útil de estos materiales.

Procedimiento experimental: se empleó el equipo RIGAKU Ultima IV, del IIM-UNAM, con un ánodo de cobre con línea $K\alpha$ de 1.5418 \AA . Las muestras se analizaron en un intervalo de medición 2θ de 25 a 65° a un paso de 1 grado/min. Los patrones obtenidos se analizaron con el software Match 3[®] y se compararon con las cartas cristalográficas correspondientes; ICDD No. 01-070-2551 para el ZnO y ICDD No.03-065-8601 para el Au.

3.5.2. Caracterización por SEM y TEM

La caracterización por microscopía electrónica, SEM y TEM, es ampliamente utilizada para obtener información de morfología y estructura de nanomateriales. El poder de resolución de estas técnicas permite observar nanoestructuras de unos cuantos nanómetros a hasta varias micras. Debido a ello, SEM y TEM han generado un gran impacto en campos de la física, nanotecnología, medicina y química.

En SEM, la interacción del haz de electrones incidente con la muestra genera señales que, con el uso de equipos de detección, son transformadas en información útil y son reflejadas en micrografías de la muestra analizada. El análisis de la información proporcionada por SEM permite estudiar topografía (morfología), tamaño, distribución de tamaño y composición elemental de la muestra en cuestión.

En el caso de TEM, esta técnica proporciona información con una resolución espacial que alcanza dimensiones atómicas ($< 1 \text{ nm}$). A diferencia de SEM, las muestras analizadas deben cumplir con un espesor adecuado ($< 100 \text{ nm}$) para mayor resolución de estas. Las micrografías obtenidas proporcionan información de la estructura de la muestra (sea cristalina o amorfa) y dan mayor detalle sobre arreglo y orden atómico, fases cristalinas presentes y defectos cristalinos. También,

es posible llevar a cabo un análisis elemental local e incluso obtener un perfil de concentración en una zona o trayectoria en la muestra.

Procedimiento experimental: la caracterización por SEM y TEM se llevaron a cabo en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) del IIM-UNAM. Para SEM, se empleó un microscopio electrónico JEOL JSM-7600F de emisión de campo (FESEM). Se obtuvieron micrografías en los modos frontal y sección transversal con magnificaciones de 10,000x, 25,000x 50,000x, y 100,000x. Los detectores de electrones secundarios (SEI y LEI) y retrodispersados (LBE) se emplearon para analizar la morfología e identificar fases presentes en las muestras.

En el caso de TEM, la caracterización se realizó en el modo convencional y de alta resolución (HR-TEM) en un equipo JEOL ARM 200f. La preparación de las muestras consistió en la remoción de una mínima parte de la muestra utilizando un bisturí y haciendo una rayadura sobre la superficie de esta. El material para analizar se colectó en rejillas de cobre recubiertas con carbón.

El análisis de las micrografías de SEM y TEM fue llevado a cabo por medio de distintos softwares. En el caso de SEM, las micrografías de los NWs en sección transversal se llevaron a cabo con el software Acrobat Reader y su herramienta “Medir”. La información obtenida permitió hacer un análisis estadístico del diámetro (D) y longitud (L), y con ello se obtuvo la RA de los NWs.

Por otra parte, el procesamiento y análisis de las micrografías de TEM se realizó a través del software Gatan Digital Micrograph 3[®]. En el análisis de las micrografías de HRTEM, se usó de la técnica de transformada rápida de Fourier (FFT), lo que permitió obtener información cristalográfica del material como: fase cristalina, distancia interplanar y orientaciones cristalográficas.

3.5.3. Caracterización por PL

Los fenómenos que implican la absorción y la posterior emisión de luz se clasifican bajo el nombre de *luminiscencia*. En particular, aquella emisión de radiación electromagnética producida por absorción de luz (fotones) en un material expuesto a una fuente de luz (ej. un láser) se denomina *fotoluminiscencia*.

En la caracterización por PL, se utiliza un láser cuya energía de excitación debe ser con energía superior a la de la brecha prohibida del material a analizar. El haz del láser es dirigido hacia la muestra por medio de un arreglo de espejos dando lugar a una emisión de luz de menor energía y en todas las direcciones. Una porción de la luz emitida es enfocada por otro sistema de lentes hacia la entrada de un espectrofotómetro con salida a un detector (fotomultiplicador). La información recolectada se da a conocer a través de un espectro de emisión que presenta la intensidad de luz en función de su longitud de onda.

Procedimiento experimental: la caracterización por PL se llevó a cabo en el laboratorio MAVER del IIM. Se utilizó un láser de He-Cd con longitud de onda de excitación de 325 nm y una potencia de 20 mW. Se analizaron tres zonas distintas por cada muestra. El intervalo de medición se estableció de 350 a 700 nm con paso de 1 nm. Los datos se colectaron con el software SPECTRA MANAGER y un dispositivo HUB que comunica al fotomultiplicador y a la computadora. Para confirmar los resultados de PL, las muestras también se excitaron con una lámpara Scorpion Scientific con una longitud de onda de emisión de 366 nm.

3.6. Evaluación fotocatalítica

En esta sección se describe la metodología seguida en la evaluación fotocatalítica de las muestras obtenidas. La Tabla 8 concentra todas aquellas actividades realizadas en esta sección del proyecto y que se encuentran organizadas en tres etapas principales.

Tabla 8. Resumen de las etapas en la evaluación fotocatalítica de nanoestructuras de ZnO.

| Etapa | Descripción de la etapa <i>[Muestra empleada]</i> | Técnica de seguimiento |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Fotodegradación IC y CIP <i>[NWs de ZnO]</i> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ IC→UV-Vis ▪ CIP→UV-Vis, HPLC |
| 2 | Fotodegradación Tem <i>[NWs de ZnO]</i> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ UV-Vis, HPLC, TOC |
| 3 | Fotodegradación Tem y subproductos (Tem, Tem-SO, Tem-dox-SO y Tem-dox-SO ₂) <i>[Películas delgadas y NWs de ZnO]</i> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ UV-Vis, HPLC y TOC |

Etapa 1. Fotodegradación de contaminantes emergentes

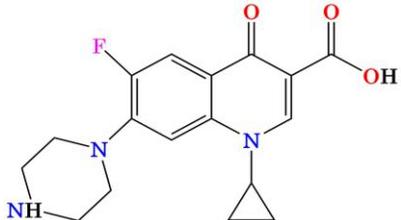
En esta sección se evaluaron muestras de NWs de ZnO, con distintas RA, en la degradación de las moléculas de IC y CIP.

a. Colorante IC

El colorante IC, también conocido como azul ácido 74, es uno de los colorantes más utilizados a nivel industrial. Es un colorante orgánico recalcitrante principalmente usado en la industria textil para dar color o teñir mezclillas. Además, se usa en alimentos, cosméticos, impresión y papelería. Algunos datos principales de este compuesto se presentan en la Tabla 9.

genotóxicas o cancerígenas ^{72,83,84}. Algunos datos relevantes sobre este compuesto se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Principales características del antibiótico CIP ⁸⁵.

| Características | | Molécula |
|---------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Fórmula molecular | C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ |  |
| Peso molecular | 331.346 g/mol | |
| Solubilidad en agua | 30,000 mg/L | |
| No. CAS | 85721-33-1 | |

En la actualidad existen muy pocos trabajos que provean una solución, a corto plazo, para la eliminación de los compuestos mencionados. Algunas propuestas se basan en el uso de luz UV empleando diodos emisores de luz (LEDs)⁸⁶, irradiación por rayos gamma⁸³ y catalizadores Fenton⁸⁷. Sin embargo, los AOPs, empleando nanoestructuras de semiconductores, han cobrado gran interés en la actualidad. La cantidad estudios en la actualidad empleando fotocatalisis y nanoestructuras de semiconductores de TiO₂ ^{88,89} y ZnO aún es limitada.

c. Montaje experimental: IC y CIP

Preparación de las disoluciones: Las disoluciones iniciales de IC y CIP se prepararon disolviendo los reactivos en agua desionizada hasta alcanzar una concentración final de 5 ppm y un pH de $\sim 8 \pm 0.2$. Previo al inicio de los ensayos de degradación, se obtuvieron los espectros de absorción de la disolución recién preparada. La intensidad del pico de absorción principal (A_{max}) obtenido en el espectro inicial se comparó con lo obtenido en una curva de calibración para asegurar que se tiene la concentración establecida de 5 ppm.

En viales de borosilicato, utilizados para los ensayos de degradación, se vertieron 10 mL de la disolución inicial. Tanto para el IC como para CIP, uno de los viales contenía solamente la disolución inicial del compuesto (vial control) y el segundo vial además contenía una muestra del fotocatalizador (Figura 14).

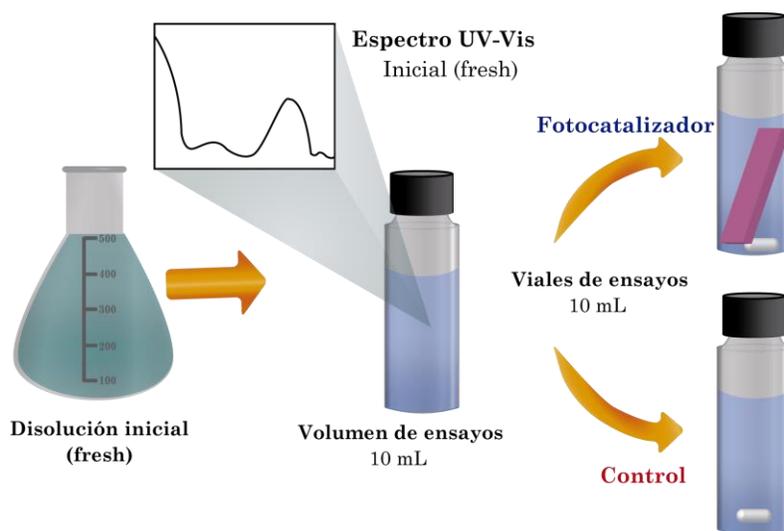


Figura 14. Esquema de la evaluación fotocatalítica de EPs: IC y CIP.

Posterior a la preparación de los viales, se lleva a cabo el montaje del sistema para los ensayos. Los viales se colocaron bajo agitación (1,200 rpm) en condiciones de oscuridad (Figura 15 a) para determinar si existe adsorción del colorante en la muestra. Bajo estas condiciones, se obtuvieron espectros de absorbancia cada 15 minutos hasta observar un equilibrio en los procesos de adsorción/desorción en la película. Al alcanzar dicho equilibrio, se inició la irradiación con una lámpara UV (9W, 26 W/m²) con un máximo de emisión en ~380 nm (Figura 15 b).

El seguimiento de la degradación se realizó midiendo el cambio de A_{max} en los espectros de absorbancia obtenidos intervalos establecidos. Se realizaron mediciones a cada 15 minutos para la primera hora de irradiación y cada 30 minutos para las horas subsecuentes hasta alcanzar las 3 h de irradiación.

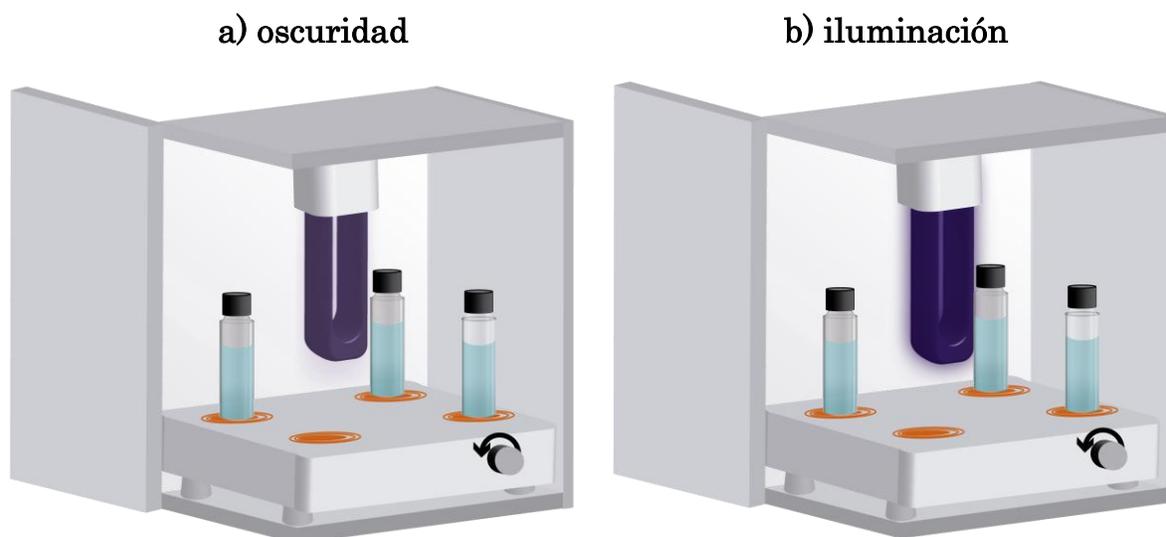


Figura 15. Montaje de los ensayos de fotodegradación para IC y CIP bajo irradiación UV.

Etapa 2. Fotodegradación del pesticida Tem

a. Pesticida Tem

El Tem (O, O, O', O'-tetrametil O, O'-tiodi-p-fenilen bis(fosforotioato), IUPAC) es un pesticida organofosforado avalado por la OMS para su uso en programas de salud pública. Este pesticida ayuda en el control del mosquito *Aedes aegypty*, vector transmisor enfermedades como el dengue, zika, chikungunya y malaria. Algunas de sus principales características se exhiben en la Tabla 11.

Tabla 11. Principales características del pesticida Tem ⁹⁰.

| Características Tem | | <p>Molécula</p> |
|---------------------|---------------------------------|-----------------|
| Fórmula molecular | $C_{16}H_{20}O_6P_2S_3$ | |
| Peso molecular | 466.5 g/mol | |
| Solubilidad en agua | 7×10^{-4} g/L (a 30°C) | |
| No. CAS | 3383-96-8 | |

En México, específicamente en los estados costeros, el Tem se usa para controlar brotes de dengue y de chikungynia ^{89,91}. Cada año, la Secretaría de Salud (SSA) distribuye de forma domiciliaria dosis de Tem granulado que son colocadas en depósitos de agua potable. A pesar de los resultados positivos en el control del vector objetivo, existen reportes de efectos negativos hacia organismos no objetivos (no existe una acción selectiva). Además, el Tem tiene una vida media de entre 10 y 30 días, lo que incrementa la probabilidad de exposición a este compuesto y sus subproductos y con ello aumenta el riesgo a afecciones a la salud ^{91,92}.

En la literatura, la información sobre los efectos de Tem (a corto y largo plazo) en la salud humana aún no es del todo clara. Algunos reportes han mostrado posibles efectos citotóxicos, citostáticos e incluso genotóxicos. Sin embargo, ante la limitada disponibilidad de estándares de Tem y de alguno de sus subproductos, los estudios de riesgo también se encuentran limitados. Por lo anterior, en colaboración con el Dr. Francisco Alberto Verdín Betancourt y el grupo a cargo del Dr. Adolfo Sierra Santoyo en el Departamento de Toxicología del CINVESTAV, se propuso evaluar la actividad fotocatalítica de nanoestructuras de ZnO en la degradación del pesticida Tem y de sus principales subproductos.

La metodología empleada es similar la utilizada para los compuestos de IC y de CIP. Las diferencias se encuentran en el volumen ingresado a los viales, extracción de alícuotas para su análisis por HPLC. Los resultados obtenidos por HPLC complementaron aquellos obtenidos por TOC y espectroscopía UV-Vis.

b. Preparación solución inicial

Para esta etapa se empleó solamente el estándar de la molécula de Tem en los ensayos de fotodegradación. A diferencia de la etapa 1, el volumen ingresado de la disolución de Tem fue de 12 mL (12,000 µL) debido a la extracción de alícuotas para su análisis por medio de HPLC.

Preparación de la disolución: A partir de Tem puro se buscó obtener una relación entre la densidad de este compuesto y una concentración inicial establecida en 10 mg/mL. Para lo anterior, se llevó a cabo el siguiente cálculo:

$$10 \text{ mg} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{1.32 \text{ g}} \right) \left(\frac{1000 \text{ }\mu\text{L}}{1 \text{ mL}} \right) = 7.57 \text{ }\mu\text{L}$$

El volumen obtenido de en el cálculo anterior se disolvió en 1 mL de metanol para obtener un estándar de la molécula Tem a una concentración de 10 mg/mL. Para los ensayos de degradación se estableció una concentración inicial de 10 ppm de la disolución de Tem. Para obtener la concentración establecida se realizó lo siguiente:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde C_1 es la concentración requerida, V_1 es el volumen de la disolución de Tem en cada vial (12 000 μL), C_2 es la concentración del estándar de Tem (10 mg/mL o 10,000 ppm) y V_2 es el volumen requerido del estándar de Tem. Por tanto:

$$V_2 = \frac{(10 \text{ ppm})(12,000 \text{ }\mu\text{L})}{10,000 \text{ ppm}} = 12 \text{ }\mu\text{L}$$

Se requieren 12 μL del estándar de Tem disueltos en agua hasta alcanzar un volumen de 12,000 μL para obtener la concentración de 10 ppm (Tabla 12).

Tabla 12. Volúmenes requeridos para la preparación de la disolución inicial de Tem a 10 ppm.

| Compuesto | Volumen [μL] |
|------------------|------------------------------------------------|
| Estándar Tem | 12 |
| Agua desionizada | 11,988 |
| Total | 12,000 μL o 12 mL |

- **Secuencia de medición y extracción de alícuotas**

En primera instancia, el seguimiento de los ensayos se llevó a cabo con la obtención de espectros de absorbancia por medio de un espectrofotómetro (SHIMADZU UV 1800) en los tiempos establecidos en la Tabla 13. A dichos tiempos, también se extrajeron dos alícuotas (de 0.5 mL cada una) para su análisis por HPLC.

Tabla 13. Tiempos de mediciones y extracción de alícuotas en la etapa 3.

| Medición | Tiempo | Alícuota [mL] |
|----------------------------------------|--------|---------------|
| Solución inicial | 0 h | 0.5 |
| Oscuridad | 0.5 h | N/A |
| | 1 h | |
| Iluminación luz solar simulada (150 W) | 1 h | 0.5 |
| | 2 h | |
| | 3 h | |
| | 4 h | |
| | 8h | |
| | 12h | |
| | 24h | |

- **Preparación de muestras para HPLC**

Las alícuotas extraídas en los tiempos mencionados fueron preparadas para su posterior análisis por medio de HPLC (Figura 17). Los detalles metodología empleada se presentan a continuación:

- I. El volumen de la alícuota extraída se depositó en viales de fondo cónico; dos alícuotas por vial del ensayo por tiempo de medición.
- II. A cada vial se le adicionó 0.5 ml de una solución diluyente de NH_4OH al 0.1 %.

- III. Después de agregar el diluyente, se incorporaron 5 mL de una mezcla de conserva que contiene NH_4OH (0.1%), metanol y acetonitrilo en una proporción 1:8:91.
- IV. Finalmente, cada vial se colocó en un vortex y se agitó por 5 minutos. Los viales se almacenaron a baja temperatura.

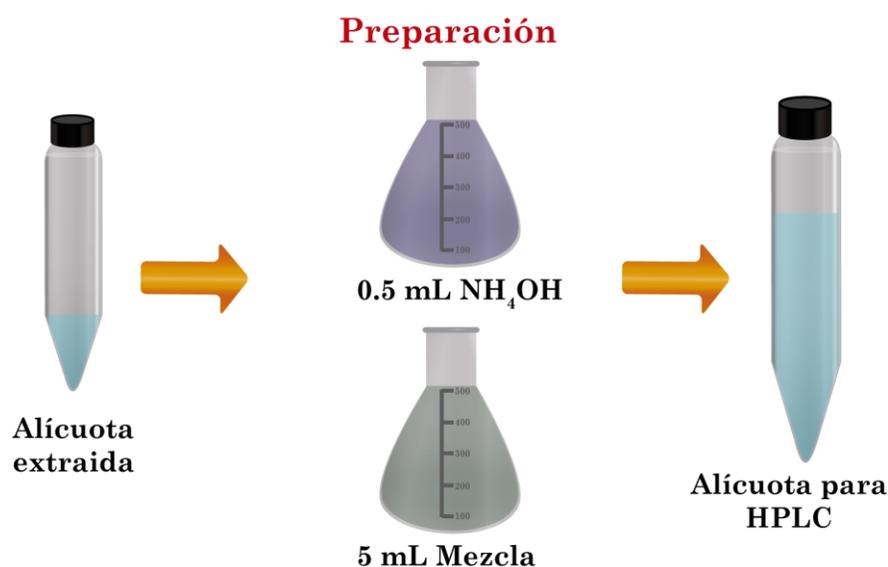


Figura 17. Preparación de las alícuotas para su análisis por HPLC.

d. Seguimiento de los ensayos por HPLC

Las alícuotas preparadas se centrifugaron 1690 xg por un tiempo de 10 minutos y a una temperatura de 4 °C. Después, se removió el sobrenadante, el solvente se evaporó bajo una corriente suave de N_2 y, justo antes del análisis por HPLC, los residuos fueron disueltos en con 200 μL de metanol ⁹³. El Tem y algunos de sus principales subproductos se analizaron por HPLC equipado con un detector de arreglo de diodos (HPLC/DAD) (HP 1200, Agilent Technologies, Palo Alto, CA), de acuerdo como se describió por Verdín-Betancourt y colaboradores ⁹³.

Las gráficas de calibración y los valores de recuperación y recuperación de Tem y sus subproductos se muestran en el anexo A. La cuantificación de los picos se realizó por el método estándar externo que incluye la medición del área del pico

con una gráfica de calibración de cinco puntos. Se observaron relaciones lineales ($R^2 > 0.9876$) en el rango de 10-500 ng para todos los analitos. Se determinó la identidad de Tem y de sus subproductos (Tem-SO, TDP, Tem-dox-SO₂, Tem-dox-SO, SODP, SIDP) por medio del tiempo de retención (t_{ret}) y, por medio de los espectros UV-Vis, la absorbancia de los estándares ⁹³.

e. Seguimiento de los ensayos por TOC.

Además del análisis por HPLC, se midió contenido de TOC al inicio y a las 12 y 24 h del tiempo de reacción bajo luz solar simulada. Para obtener el % de mineralización se empleó la siguiente relación:

$$\% \text{ de mineralización} = \frac{C_i^{TOC} - C^{TOC}}{C_i^{TOC}} \times 100 \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde C_i^{TOC} es el contenido inicial y C^{TOC} es el contenido a los tiempos de reacción seleccionados.

Etapa 3. Evolución de los subproductos de Tem.

En esta etapa se buscó emular condiciones más cercanas a agua contaminada con Tem. Por ello, la disolución inicial contenía, además del estándar de Tem, los estándares de algunos subproductos de Tem. Los detalles de la preparación de la solución inicial y montaje de los ensayos se presentan en las secciones siguientes.

Materiales: estándares de Tem, Tem-SO, Tem-dox-SO y Tem-dox-SO₂ a una concentración inicial de 1 mg/L. Algunos estándares fueron sintetizados en el *Laboratorio de Toxicología de Plaguicidas y Disrupción Endócrina* a cargo del Dr. Adolfo Sierra Santoyo.

a. Preparación de la disolución inicial

La mezcla de los estándares se llevó a cabo de tal forma que la concentración de la disolución inicial fuese 1 ppm (acorde a las recomendaciones de la WHO para el uso de Tem¹⁶). La Tabla 14 presenta algunos de los datos más relevantes de los estándares de los subproductos de Tem empleados en esta etapa.

La metodología de preparación de la disolución se asemeja a aquella utilizada en la etapa 2, a diferencia de que, además del estándar de Tem, se agregaron los estándares de los subproductos mencionados. El volumen requerido de cada estándar y de agua ionizada se calculó empleando nuevamente la ecuación 16 y los resultados se presentan en la Tabla 15.

Tabla 14. Características de los estándares sintéticos de subproductos de Tem.

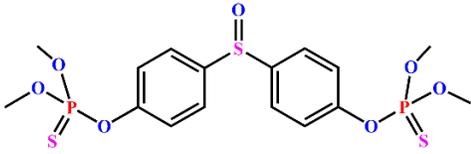
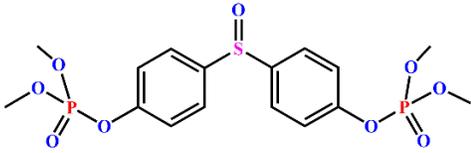
| Compuesto | Composición elemental | Valor teórico (m/Z) | Molécula |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Tem-SO | C ₁₆ H ₁₉ O ₇ S ₃ P ₂ | 482.9925 |  |
| Tem-dox-SO | C ₁₆ H ₂₀ O ₉ SP ₂ | 451.0382 |  |
| Tem-dox-SO ₂ | C ₁₆ H ₂₀ O ₁₀ SP ₂ | 467.0331 |  |

Tabla 15. Volúmenes requeridos de cada estándar en la disolución de Tem y subproductos a 1 ppm.

| Compuesto | Cantidad [μL] |
|-------------------------|------------------------------------------------|
| Tem | 1.2 |
| Tem-SO | 12 |
| Tem-dox-SO | 12 |
| Tem-dox-SO ₂ | 12 |
| Agua desionizada | 11,962.8 |
| Total | 12,000 μL o 12 mL |

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión de resultados.

En la presente sección se describen y discuten los resultados de mayor relevancia en cuanto a la caracterización de las nanoestructuras de ZnO obtenidas y los ensayos de degradación de los contaminantes mencionados.

4.1. Resultados de la caracterización

La Tabla 16 muestra el etiquetado de las muestras que se empleará a partir de esta sección. El nombre asignado está basado en las siglas de la técnica empleada y el tiempo de depósito o de crecimiento (si es necesario).

Tabla 16. Etiquetado de las muestras de ZnO obtenidas a través de distintas técnicas.

| Técnica | Abreviación | Tiempo de depósito [min] | Etiqueta asignada |
|----------------------------|-------------|--------------------------|-------------------|
| Rocío pirolítico neumático | RPN | 15 | RPN15 |
| | | 30 | VLS30 |
| Vapor-líquido-Sólido | VLS | 60 | VLS60 |

4.1.1. Caracterización por XRD

La Figura 18 a presenta, a modo de comparación, los patrones de XRD de las muestras RPN15 y VLS60. De acuerdo con la carta cristalográfica ICDD No. 01-070-2551, las difracciones presentes corresponden a los planos (100), (002), (101), (102), (110) y (103). Este resultado indica que la única fase presente en las muestras es el ZnO y la estructura cristalina presente es la hexagonal tipo wurzita.

En ambos patrones se observa una orientación preferencial de crecimiento a lo largo del plano (002). Este resultado sugiere un crecimiento del ZnO a lo largo de su eje c (Figura 18 b) o perpendicular a la superficie del sustrato. Adicionalmente, para la muestra RPN15 existe un corrimiento del plano (002) a mayores valores de 2θ con respecto a la posición del mismo plano en la muestra VLS60. Lo anterior se relaciona con una reducción en los parámetros de red del ZnO debido a la incorporación sustitucional de iones de átomos dopantes, Al en nuestro caso, en las posiciones de iones de Zn dentro de la red en muestras depositadas por RPN ⁹⁴.

Para el caso de la muestra VLS60, es posible observar una difracción a un valor de $2\theta \approx 38$. De acuerdo con la carta ICDD No. 03-065-8601, dicha difracción corresponde al plano (111) del Au. Cabe recordar que, la presencia del Au en el patrón de difracción es debido a su uso como catalizador durante la obtención de muestras por VLS. Además, el Au no formó fases secundarias con los otros materiales precursores.

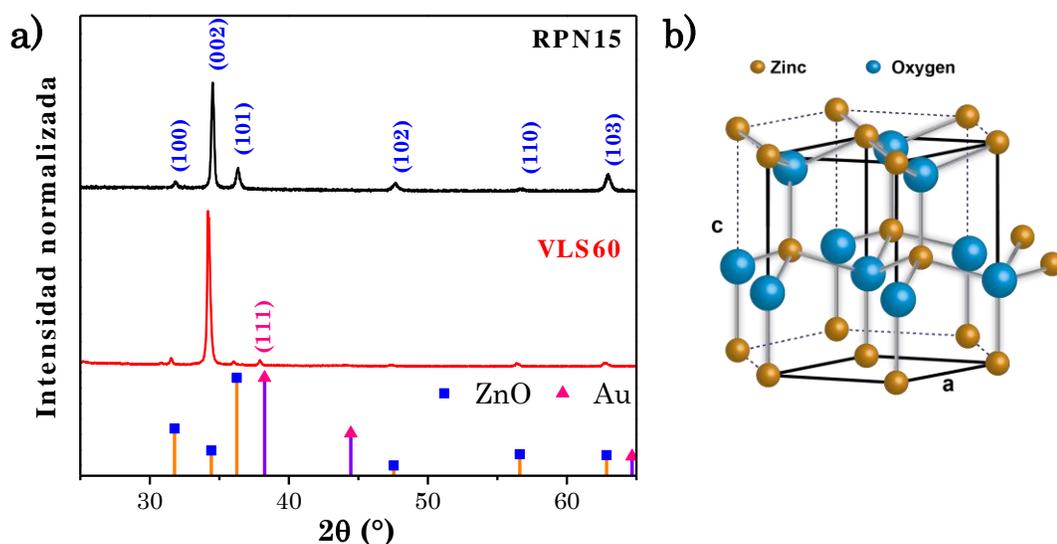


Figura 18. a) patrones de XRD de las muestras RPN15 y VLS60 y b) estructura hexagonal wurzita del ZnO.

El cálculo del coeficiente de textura ($TC_{(hkl)}$) proporciona mayor detalle de la orientación preferencial de los granos en el material dentro de un rango más estrecho que los granos vecinos. La expresión para obtener $TC_{(hkl)}$ se muestra a continuación:

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}}{\frac{1}{N} \sum_N \frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde $I_{(hkl)}$ representa la intensidad relativa obtenida en la medición, $I_0(hkl)$ corresponde a la intensidad estándar del plano (hkl) obtenida de una carta cristalográfica (JCPDS o ICDD) y N es el número de picos de difracción considerados en el cálculo.

En la Tabla 17 se muestran los valores $TC_{(hkl)}$ calculados para las muestras RPN15 y VLS60. Para ambas muestras, los datos muestran que $TC_{(002)}$ tiene un valor superior a los demás coeficientes. Se ha reportado que, para un coeficiente de textura cuyo valor se desvía de la unidad (aumento), existe un crecimiento preferencia del material en dicho plano ⁹⁵. En nuestro caso, se corrobora que ambas muestras tienen un crecimiento preferencial en el plano (002).

Tabla 17. Resultados del coeficiente de textura para las muestras RPN15 y VLS60.

| Muestra | Coeficiente de textura | | | | | |
|---------|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | $TC_{(100)}$ | $TC_{(002)}$ | $TC_{(101)}$ | $TC_{(102)}$ | $TC_{(110)}$ | $TC_{(103)}$ |
| RPN15 | 0.26 | 3.62 | 0.26 | 0.79 | 0.26 | 0.81 |
| VLS60 | 0.54 | 13.36 | 0.17 | 0.54 | 0.57 | 0.58 |

En este proyecto, para la obtención de NWs de ZnO, se utilizó la versión modificada de VLS conocida como VLS asistido por capa semilla (Figura 20). A diferencia del mecanismo original, antes del depósito del metal catalizador, se deposita una película del mismo material del material del NW. El crecimiento a través del mecanismo mencionado se corroboró con las micrografías obtenidas de SEM y TEM. Dichas micrografías se presentan en las secciones siguientes.

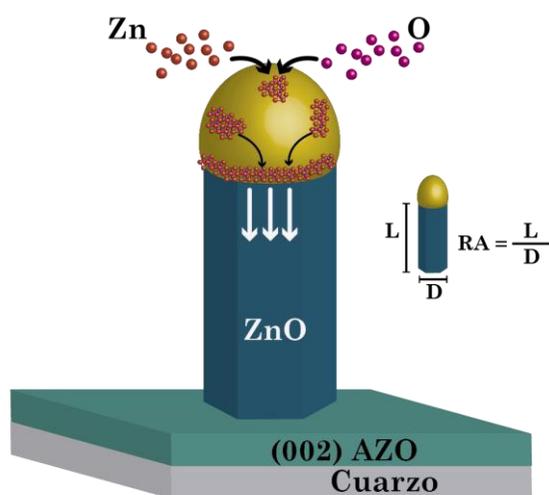


Figura 20. Mecanismo VLS asistido por capa semilla para la obtención de NWs de ZnO.

Antes de llevar a cabo el crecimiento VLS de muestras de ZnO, se realizó una simulación de un proceso de crecimiento, es decir, no se colocó material precursor al interior del horno. La finalidad de la simulación era conocer la distribución de las nanopartículas del catalizador de Au durante un proceso convencional.

En la Figura 21 se presenta una micrografía proceso simulado de VLS. Es posible observar la distribución de las nanopartículas de Au funcionarían como centros de nucleación. Al realizar una magnificación a un área arbitraria en la muestra (inserto i, Figura 21 a), es posible apreciar una distribución de nanopartículas de Au con distintos diámetros. La estadística obtenida (Figura 21 b) del análisis de varias zonas y varias muestras muestra que el diámetro promedio (D_{prom}) de las nanopartículas es de 73.4 ± 15.3 nm.

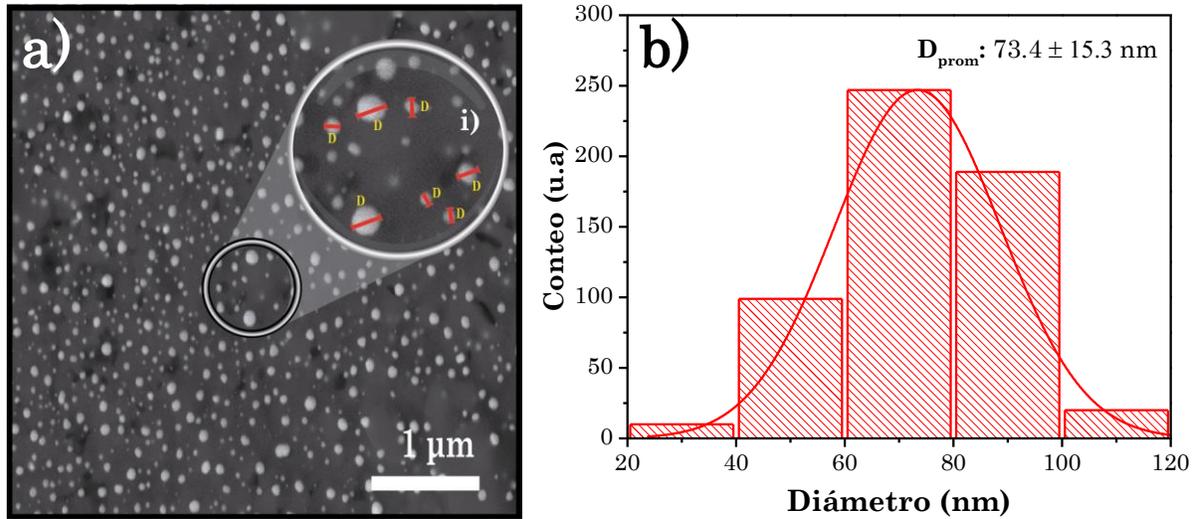


Figura 21. a) micrografía con la distribución de nanopartículas de Au en una simulación de crecimiento por VLS y b) histograma con la distribución del diámetro de las nanopartículas de Au.

La Figura 22 a exhibe micrografías de SEM de muestras VLS30. En la micrografía central de dicha figura se aprecia una alta densidad de estructuras que tienen un crecimiento perpendicular al sustrato. Al hacer una ampliación en una zona de ésta (inserto i), se aprecian de mejor forma tales estructuras. En sección transversal (inserto ii), se aprecia claramente que las estructuras tienen una morfología alargada y con un crecimiento vertical y perpendicular a la capa AZO.

Una medición arbitraria durante la adquisición de las micrografías en sección transversal indica que las estructuras tipo alambre presentan una longitud aproximada de $2.3 \mu\text{m}$ (inserto ii). Sin embargo, para fines más prácticos, se realizó un análisis estadístico a distintas micrografías de varias muestras. La Figura 22 b presenta los histogramas de las distribuciones de longitud (L) y diámetro (D) de las muestras analizadas. Las nanoestructuras presentaron una longitud promedio (L_{prom}) de $2.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$, mientras que D_{prom} fue de $79.8 \pm 11.7 \text{ nm}$; similar al diámetro de las partículas de Au.

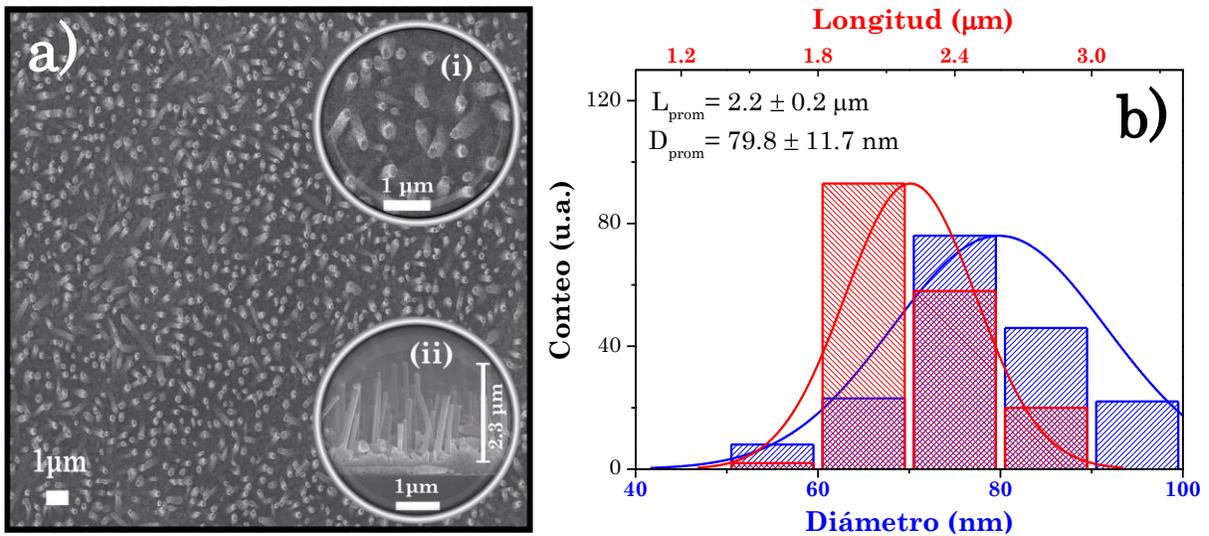


Figura 22. a) micrografías de SEM de las muestras VLS30: inserto (i) ampliación de los NWs obtenidos en modo frontal e inserto (ii) micrografía en sección transversal de la muestra VLS30. b) histograma de distribución de longitud y diámetro de muestras VLS30.

Al igual que para las muestras VLS30, se llevó a cabo un análisis de las micrografías de muestras VLS60. La micrografía central en la Figura 23 muestra una alta densidad de alambres presentes en la muestra debido a un mayor tiempo de crecimiento. A simple vista, los alambres presentes en las muestras VLS60 aparenta ser mucho más largos (inserto i) que aquellos obtenidos en las muestras VLS30.

El análisis de una micrografía de una muestra VLS60 en sección transversal (inserto ii) muestra que los alambres tienen una L aproximada de $\sim 4.8 \mu\text{m}$. Sin embargo, la estadística realizada a distintas micrografías arrojó que los alambres tienen una L_{prom} de $4.9 \pm 0.9 \mu\text{m}$ y un D_{prom} de $75.7 \pm 16.7 \text{ nm}$.

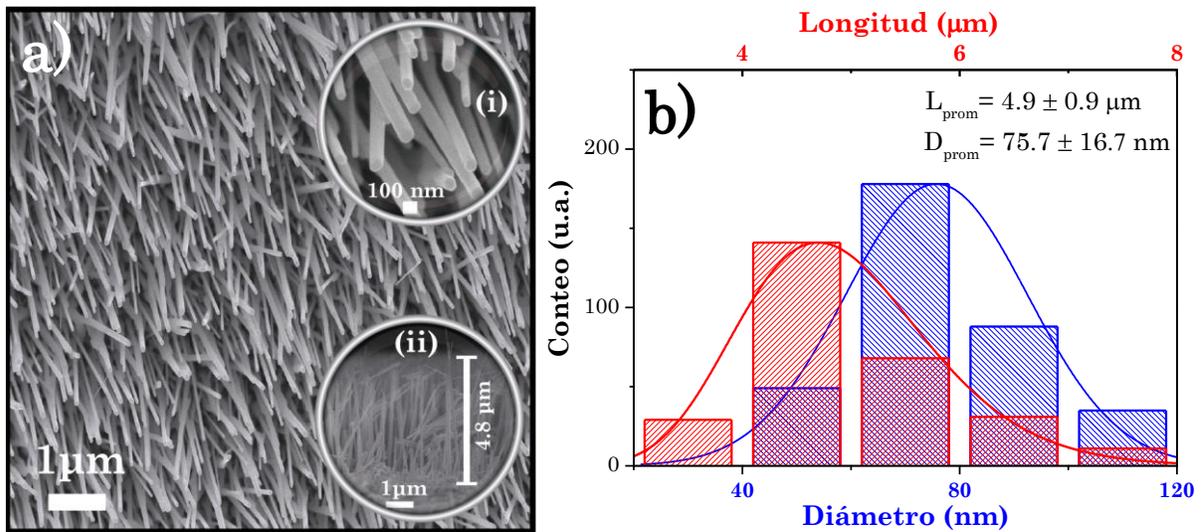


Figura 23. a) micrografías de SEM de las muestras VLS60: inserto i) ampliación de los NWs obtenidos en modo frontal e inserto ii) micrografía en sección transversal de la muestra VLS60 y b) histograma de distribución de longitud y diámetro de las VLS60.

En la literatura, un material se encuentra en la nanoescala si alguna de sus dimensiones es menor a 100 nm ^{28,29,32}. En el caso de estructuras tipo alambre, la dimensión que regularmente cumple con dicha condición es el eje axial (diámetro) de la estructura. La estadística en los histogramas de las muestras VLS30 y VLS60 tienen un $D < 100$ nm, por tanto, pueden considerarse como NWs de ZnO.

Un segundo criterio para determinar la morfología de estructuras 1D se basa en el valor de RA. En los NWs, mayor RA supone una mayor área superficial disponible. Desde el punto de vista de aplicación, mayor área superficial se relaciona con una gran cantidad de sitios disponibles donde tienen lugar una mayor cantidad de procesos o reacciones. Las principales aplicaciones donde nanoestructuras con alta RA representan una gran ventaja son sensores químicos, biosensores, celdas solares y fotocatalisis ^{14,38,96}. Es por ello por lo que uno de los objetivos de este proyecto se relaciona con la obtención de NWs de ZnO con distintas RA.

La Ecuación 19 es comúnmente empleada en el cálculo de la RA de NWs en general. En la Tabla 18 se presentan los resultados obtenidos del cálculo de RA para las muestras VLS30 y VLS60. La RA de las muestras VLS30 muestra un valor promedio de 27.6, mientras que para muestras VLS60 el valor calculado es de 68.6. Esta diferencia de valores, solamente variando el tiempo de crecimiento, pueden tener un efecto significativo cuando las muestras se evalúan en ensayos de degradación de EPs.

$$RA = \frac{\text{Longitud}(L)}{\text{Diámetro}(D)} \quad \text{Ecuación 19}$$

Tabla 18. Estadística obtenida de la caracterización micrografías de SEM y de la RA para las muestras VLS30 y VLS60.

| Muestra | Datos del análisis estadístico | | | | | |
|---------|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|-----------------------|
| | L_{prom} [μm] | Desviación [μm] | D_{prom} [nm] | Desviación [nm] | RA | Desviación general |
| VLS30 | 2.2 | 0.2 | 79.8 | 11.7 | 27.6 | 6.6 |
| VLS60 | 4.9 | 0.9 | 75.7 | 16.7 | 68.6 | 21.7 |

En la literatura, los reportes sobre la clasificación de nanoestructuras 1D basándose en la RA aún no es del todo clara. Algunos de ellos sugieren que nanoestructuras 1D con $RA < 10$ sean consideradas como nanovarillas (nanorods) y aquellas cuya $RA > 10$ deben ser consideradas como nanoalambres. Otros reportes sugieren utilizar el cociente D/L , en lugar de L/D , para la RA donde estructuras cuyo cociente D/L se encuentre en el rango 0.1-0.3 deben considerarse como nanovarillas (nanoestructuras con baja RA) y para $D/L < 0.1$ se consideran como NWs (o estructuras de alta RA) ⁹⁷. Basado en los criterios anteriores, ambas muestras VLS30 como VLS60 cumplen con la categoría de NWs.

4.1.3. Caracterización por TEM

El análisis de la caracterización por TEM y HR-TEM, de películas y NWs de ZnO, permitió obtener más información sobre la estructura cristalina de las muestras analizadas. La Figura 24 muestra las micrografías de muestras RPN15, donde una porción del material extraído (Figura 24 a) exhibe una forma irregular posiblemente debido al proceso de preparación de la muestra. El análisis de la micrografía de HRTEM por medio FFT (Figura 24 b) permitió identificar dos planos cristalinos; (002) y (100). Además, se encontró que la distancia entre planos de los planos identificados fue de 0.263 nm para el plano (002) y 0.278 nm para el plano (100); ambos planos son asociados al ZnO (ICDD 01-070-2551).

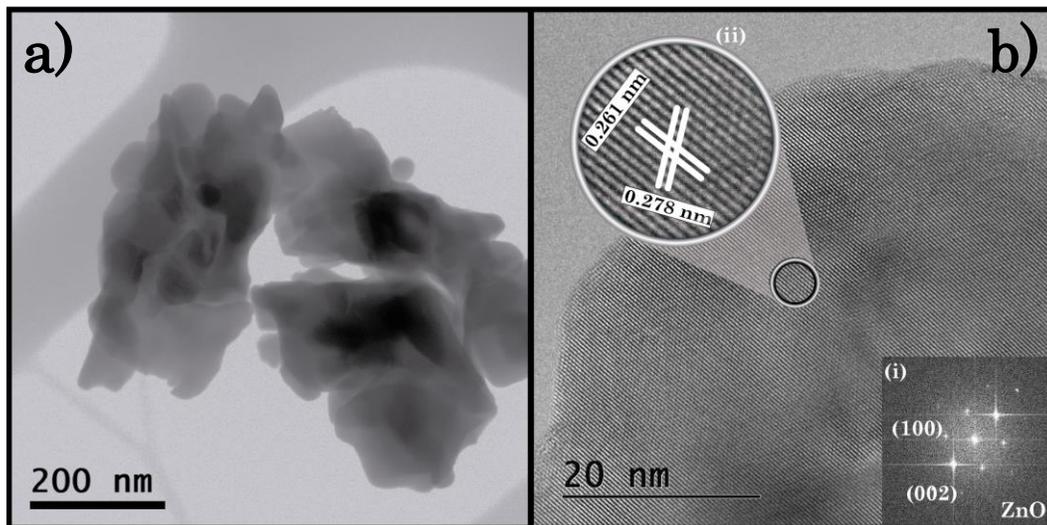


Figura 24. Micrografías TEM de las películas RPN15: a) micrografía a una resolución de 200 nm y b) micrografía en alta resolución de la muestra RPN15. Inserto i) FFT de la micrografía de HR-TEM e inserto ii) distancia entre planos de la muestra RPN15.

De forma similar, se obtuvieron micrografías de TEM y HR-TEM para muestras obtenidas a través de VLS (Figura 25). En la porción analizada (Figura 25 a) es posible observar la presencia de NWs similares a los observados en las micrografías de SEM. Una ampliación arbitraria a un único NW (inserto Figura 25 a) permite observar con mayor detalle la morfología dicho ejemplar.

Por el contraste del NW amplificado, se observó una estructura esférica en su parte superior que corresponde a la nanopartícula de Au. Como se mencionó anteriormente, la técnica VLS permite controlar el diámetro de los NWs por medio del catalizador metálico. Debido a ello, se realizaron varias mediciones de diámetro a lo largo de un NW y en la nanopartícula de Au donde se corroboró que los valores obtenidos son muy parecidos (93 ± 1 y 93.8 nm, respectivamente).

La micrografía de HR-TEM de un único NW de ZnO se muestra en la Figura 25 b. Dicho NW tiene un diámetro aproximado de 89 ± 2 nm a lo largo de la estructura y 84 nm en la gota de Au, confirmando la característica de diámetros similares en el mecanismo VLS. Al realizar un acercamiento a un NW (Figura 25 b) se aprecia la interfaz entre el NW y la nanopartícula de Au. Con el análisis por FFT se identificaron planos cristalinos (002) y (100) para el ZnO y (111) para la nanopartícula de Au (insertos i e ii). La distancia entre planos calculada (inserto iii) fue de 0.265 nm para el plano (002) del ZnO (ICDD 01-070-2551) y 0.238 nm que corresponde al plano (111) del Au (ICDD 03-065-8601).

A forma de comparación con lo obtenido en SEM, se realizó un análisis estadístico de diámetro de los NWs a partir de las micrografías obtenidas. El histograma en la Figura 25 c muestra la distribución de los diámetros obtenidos a partir de micrografías de TEM. Se obtuvo que el D_{prom} de los NWs fue de 82.7 ± 11.0 nm, similar a lo obtenido por SEM. Sin embargo, no fue posible estimar la longitud de los NWs, ya que por la forma de preparación no se sabe si la longitud corresponde a la del NW completo o a una fracción de éste.



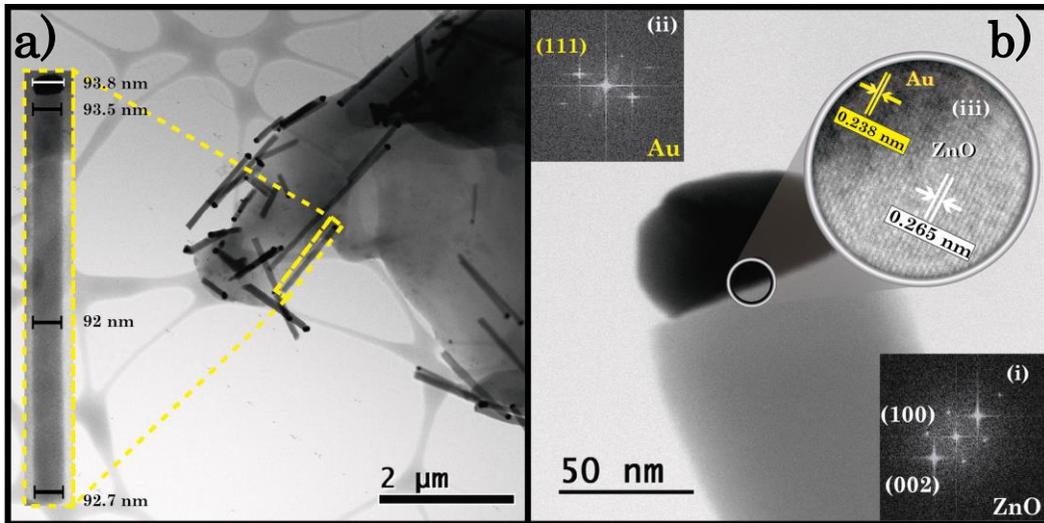


Figura 25. a) micrografía de TEM de NWs de ZnO con ampliación a un solo nanoalambre, b) interfaz nanopartícula-NW y c) distribución del diámetro de NWs de ZnO obtenida de micrografías TEM.

4.1.4. Caracterización por PL

La caracterización por espectroscopía PL, a temperatura ambiente, de las muestras RPN15 y VLS60 se muestra a continuación. El espectro de emisión que corresponde a las muestras de RPN15 (Figura 26) presenta dos emisiones principales. La primera de ellas se encuentra en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético y con un máximo centrado en 388 nm. La segunda banda de emisión se localiza en la región del visible y está centrada en 501 nm.

b. Evaluación fotocatalítica de muestras VLS30 y VLS60

La Figura 30 se muestra una curva de degradación típica de ensayos de degradación del IC empleando muestras VLS30 y VLS60 e iluminación UV. Después de 30 minutos en condiciones de oscuridad (región gris), se observa que la variación de C/C_0 en el vial control fue casi nula. En el caso de las VLS30 y VLS60 se obtuvo un resultado similar. Sin embargo, debido a la presencia del focalizador, es necesario determinar la fracción de las moléculas del IC que se adsorben (θ_{ads}) en la superficie de este. Para lo anterior, se hizo uso de la Ecuación 20 ¹⁰⁰.

$$\theta_{ads} = (C_0 - C_{osc})x 100 \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde θ_{ads} representa la fracción de las moléculas adsorbidas, C_0 es la concentración inicial y C_{osc} representa la concentración en oscuridad a determinado tiempo de medición.

El cálculo realizado muestra θ_{ads} de las muestras VLS30 y VLS60 fue $0.5 \pm 0.02 \%$ y $1.1 \pm 0.05 \%$, respectivamente. Los valores obtenidos de θ_{ads} indica la baja adsorción de las moléculas del IC en el fotocatalizador. Además, se determinó que el equilibrio en los procesos de adsorción-desorción del IC alcanzó a los 30 minutos de agitación en oscuridad. Esto permite iniciar la etapa de irradiación.

En los tiempos de medición establecidos, se monitoreó el cambio en A_{max} del pico en 611 nm a partir de los espectros de absorbancia obtenidos durante la irradiación (región amarilla). Para el vial control, se calculó el cambio en C/C_0 de la disolución de IC por acción de la irradiación o fotólisis ($\%C_{fot}$) empleando la Ecuación 21 ¹⁰⁰.

$$\%C_{fot} = (1 - C_{fot})x 100 \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde $\%C_{fot}$ representa el grado de fotólisis del IC y C_{fot} representa la concentración en el vial control, bajo iluminación, a lo largo del experimento.

El valor de $\%C_{fot}$ para el vial control después de 180 min de irradiación UV fue de 1.7 ± 0.6 %. Cabe destacar que el valor obtenido de $\%C_{fot}$ es muy bajo y se restará del porcentaje final de degradación por acción del fotocatalizador. Hasta este punto, los valores obtenidos de θ_{ads} y $\%C_{fot}$ en posteriores ensayos de degradación del IC resultaron similares. Este hecho es favorable dado muestra el buen funcionamiento de la molécula de IC como molécula modelo o de prueba.

En relación con los viales que contienen al fotocatalizador, muestras VLS30 y VLS60, la variación C/C_0 bajo condiciones de iluminación es más notoria. En la misma Figura 30, se observa que las mediciones dentro primera hora de irradiación, C/C_0 para la muestra VLS30 alcanza un valor cercano a 0 en un tiempo aproximado de 120 minutos. Es decir, que el porcentaje de degradación $\% C_{deg}^{100}$, calculado a partir de la Ecuación 22¹⁰⁰, alcanza un valor cercano al 100%. En el caso de la muestra VLS60, se tuvo un comportamiento similar a lo obtenido con VLS30, sin embargo, el tiempo que le tomó a C/C_0 alcanzar un valor de 0 ($\% C_{deg} = 100$ %) fue de tan solo 60 minutos.

$$\% C_{deg} = (1 - C_{deg}) \times 100 \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde $\% C_{deg}$ representa el porcentaje de degradación fotocatalizador y C_{deg} es la concentración relativa C/C_0 a un tiempo determinado. Ambos parámetros se consideran para aquellos viales con la presencia del fotocatalizador y en condiciones de iluminación.

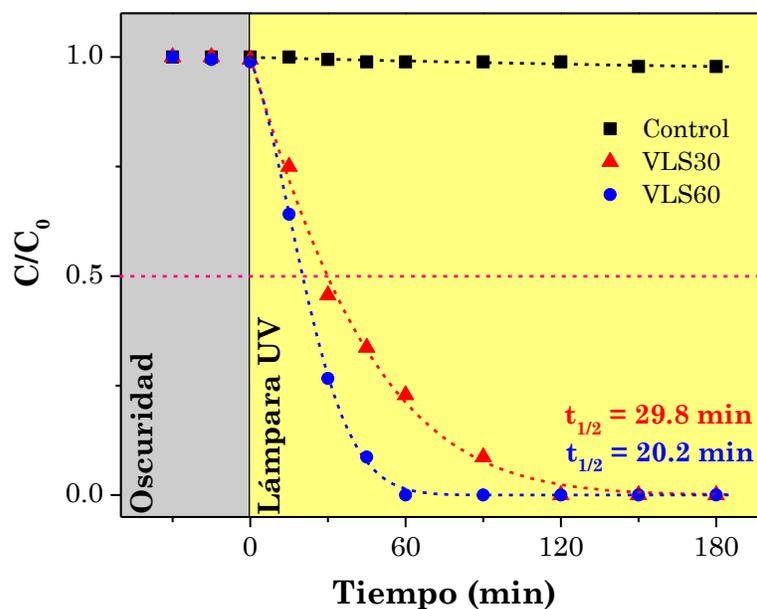


Figura 30. Curva de degradación del colorante IC empleando NWs de ZnO con distintas relaciones de aspecto, ajustes a las curvas y estimación del tiempo de vida medio del IC.

El cambio de C/C_0 de IC, con muestras VLS30 y VLS60, son adecuadamente ajustadas a una expresión exponencial representada en la Ecuación 23 y cuyos parámetros de ajuste se reportan en el anexo B (Tabla 22). A través de los datos obtenidos del ajuste mencionado, fue posible calcular el $t_{1/2}$ de la disolución de IC cuando se emplean los fotocatalizadores de NWs de ZnO con distintas RA. El $t_{1/2}$ calculado fue de 29.8 min para la muestra VLS30 y 20.2 min para la muestra VLS60.

$$Y = e^{a + bX + cX^2} \quad \text{Ecuación 23}$$

La cinética de degradación del IC, por acción de los fotocatalizadores, se exhibe en la Figura 31. El análisis de los datos permitió determinar que la reacción del ensayo se adecua a una cinética de pseudo primer orden. Los valores de k' calculadas son $2.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para la muestra VLS30 y $5.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ de la muestra VLS60.

Este resultado muestra que el efecto de la mayor relación de aspecto en las muestras VLS60 juega un papel significativo en la actividad fotocatalítica de las muestras evaluadas.

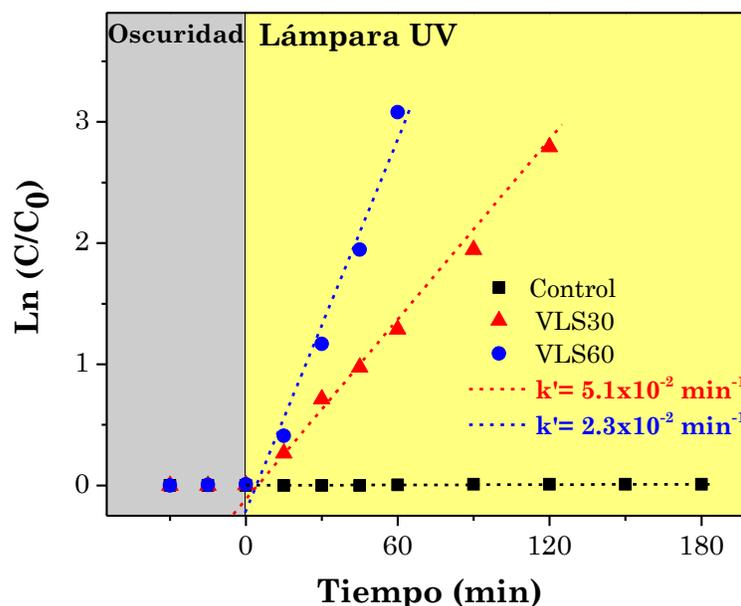


Figura 31. Ajuste a los datos de la reacción.

Como parte final de la etapa 1, se realizaron ensayos de reusabilidad de muestras VLS30 y VLS60, las cuales se evaluaron hasta completar tres ciclos de degradación (Figura 32). El $\% C_{deg}$ de las muestras VLS30 tuvo un ligero decremento del ciclo 1 al ciclo 3; de 100 a 94.6% después de 120 minutos de irradiación UV. Una tendencia se observó para muestras VLS60 donde $\% C_{deg}$ disminuyó de 100% (en el ciclo 1) a 95.4% (para el ciclo 3). Además, se observó un ligero incremento en $\% C_{fot}$, de 1.1 a 2.2 %.

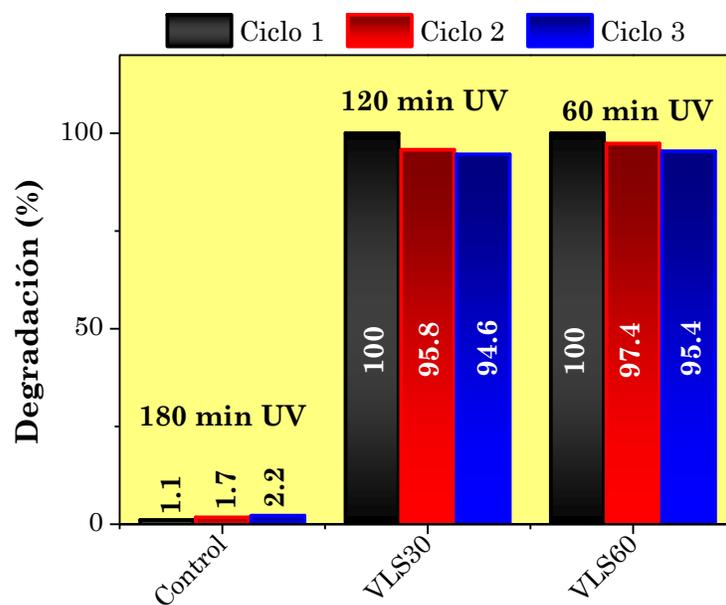


Figura 32. Reusabilidad de muestras VLS30 y VLS60.

4.2.2. Fotodegradación CIP

La molécula del antibiótico CIP también fue utilizada como molécula modelo en la evaluación de las muestras VLS30 y VLS60. Los resultados más relevantes de los ensayos de degradación de CIP se presentan a continuación.

En primera instancia, se llevó a cabo un monitoreo de la estabilidad del CIP en condiciones de oscuridad y bajo agitación (1,200 rpm). Los espectros de absorbancia obtenidos a distintos intervalos (Figura 33) muestran que el CIP exhibe dos máximos principales de absorbancia centrados en 276 y 330 nm, siendo el primero la referencia en ensayos de degradación. Conforme transcurre el tiempo de agitación en oscuridad, se observa una disminución de A_{max} en un 19.7 % después de 6 h. Es importante mencionar que dicha disminución debe de considerarse cuando se realicen los ensayos bajo irradiación UV.

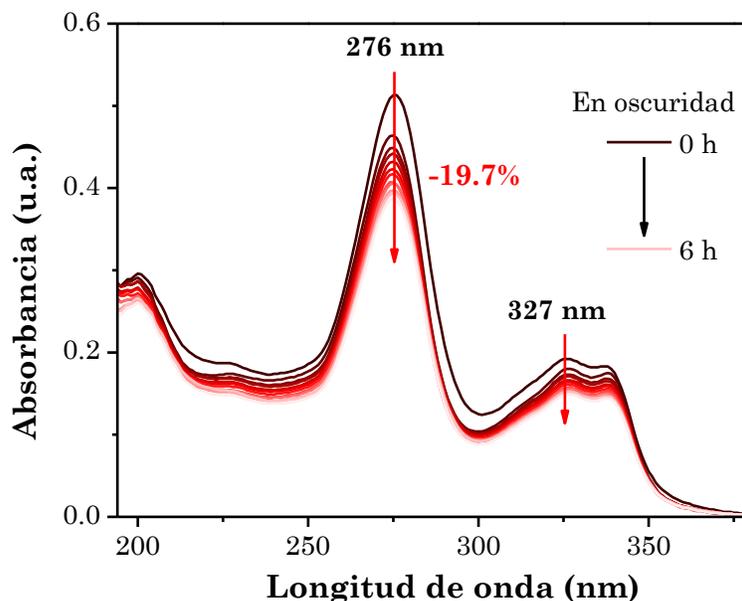


Figura 33. Curvas de absorbancia del antibiótico CIP bajo condiciones de oscuridad y en agitación a 1200 rpm.

La Figura 34, muestra la curva de degradación del antibiótico CIP usando muestras VLS30 y VLS60. Es posible observar que, durante la agitación en oscuridad, el cambio en C/C_0 fue mayor comparado con lo obtenido para IC. El tiempo empleado en el monitoreo de los procesos de adsorción-desorción de la molécula del CIP sobre las muestras fue de 60 min. En los primeros 30 min de agitación en oscuridad, el θ_{ads} de la molécula de CIP fue de 6.2 y 7.5 % para las muestras VLS30 y VLS60. A los 60 min, θ_{ads} alcanzó un valor de 8.7 y 9.5%. Para los siguientes ensayos, se optó por realizar la agitación en oscuridad al menos 60 min previo a iniciar la irradiación con luz UV.

A medida que el tiempo de reacción progresa, es posible observar una disminución gradual de C/C_0 . Después de 180 min de irradiación, $\%C_{fot}$ alcanza un valor de 24.5 %. Sin embargo, es necesario mencionar que, de dicho porcentaje, un 9.9 % del cambio de C/C_0 se dio durante la agitación en oscuridad. Por otra parte, el cambio de C/C_0 , en presencia de las muestras VLS30 y VLS60, fue más notorio

después de los 180 min de irradiación. Los %*Deg* fueron 79 y 89.3% para las muestras VLS30 y VLS60, respectivamente.

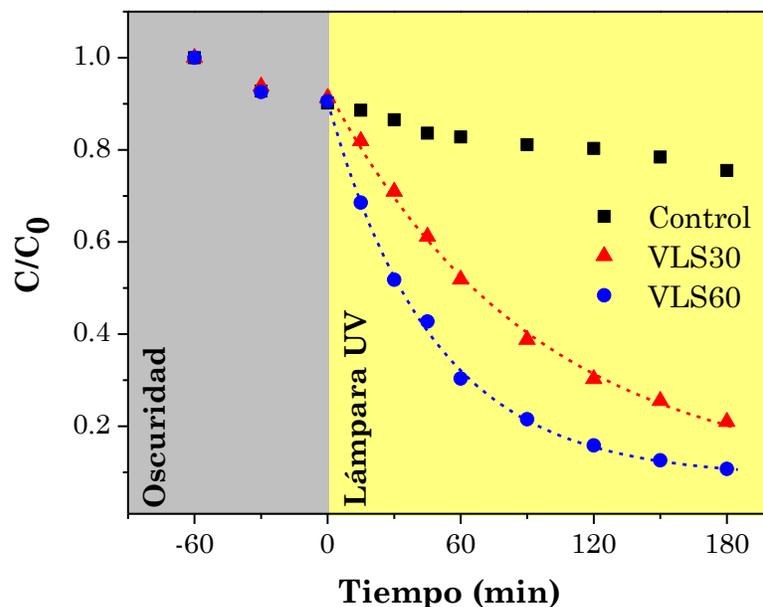


Figura 34. Curva de degradación del antibiótico CIP bajo irradiación con una lámpara UV (9 W).

Las curvas de degradación de las muestras VLS30 y VLS60 se adecuan a la expresión de la Ecuación 24. Los datos de ajuste correspondientes se presentan en la Tabla 23 en el anexo B.

$$Y = Y_0 + Ae^{-R_0X} \quad \text{Ecuación 24}$$

Para determinar con mayor precisión el orden de reacción que siguen los ensayos de degradación de CIP se realizaron gráficas $\ln(C/C_0)$ y $1/(C/C_0)$, asociados a una cinética de pseudo primer y pseudo segundo orden, respectivamente. Para la muestra VLS30 (Figura 35), se aprecia que los ajustes realizados son similares para ambos gráficos, incluso los valores del coeficiente R^2 son muy similares. En el caso de la muestra VLS60 (Figura 36) el ajuste realizado sobre los puntos se adecua más a una reacción de pseudo primer orden. Con el ajuste realizado, los valores de k' obtenidos fueron $9.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para la muestra VLS30 y $1.8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ de la muestra VLS60.

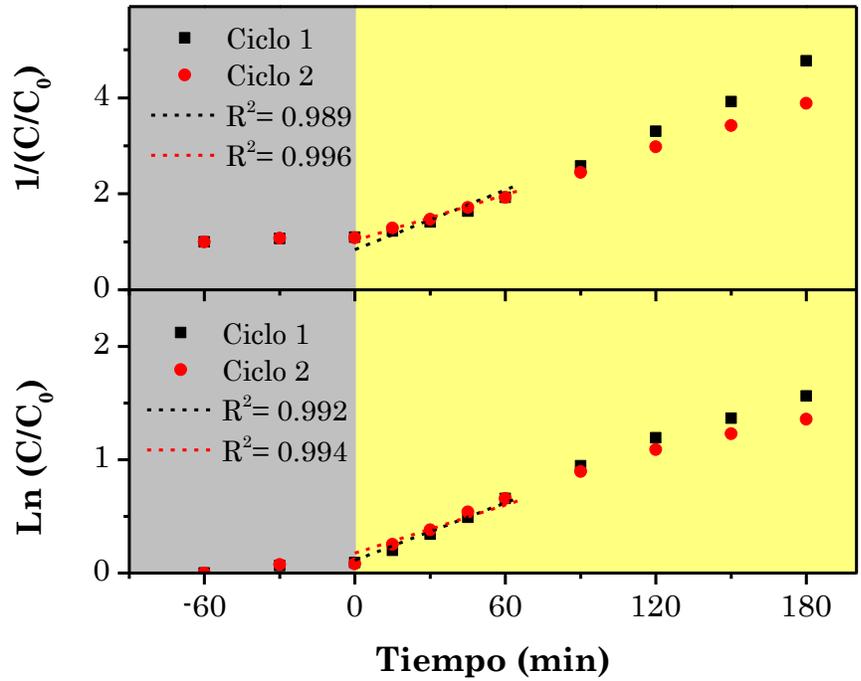


Figura 35. Obtención del orden de reacción del antibiótico CIP con muestra VLS30, pseudo primer orden (grafico inferior) y pseudo segundo orden (gráfico superior).

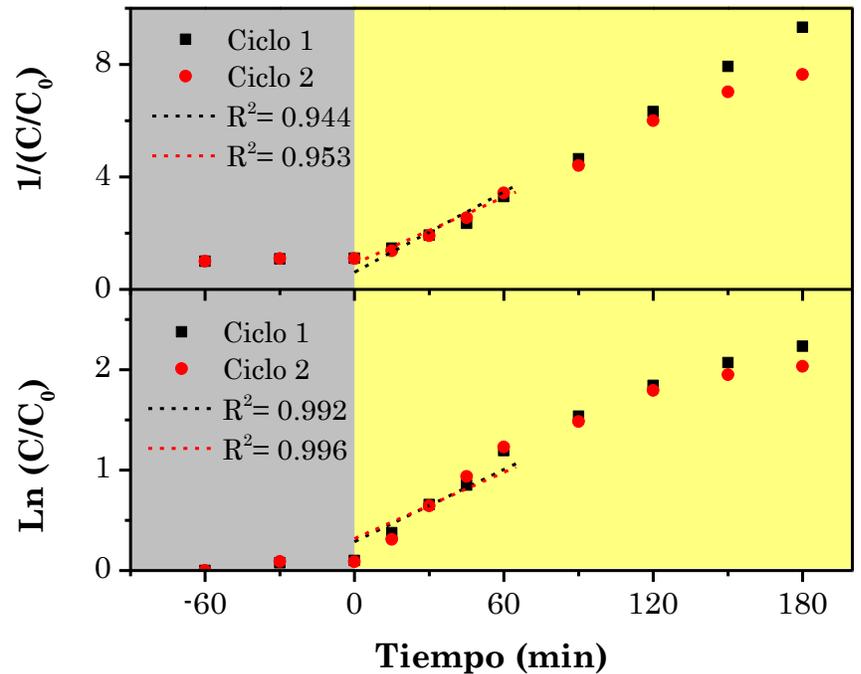


Figura 36. Obtención del orden de reacción del antibiótico CIP, con muestra VLS60 pseudo primer orden (grafico inferior) y pseudo segundo orden (gráfico superior).

La reusabilidad de las muestras VLS30 y VLS60 se evaluó al menos tres ciclos (Figura 37). Para el caso de la muestra VLS30, se aprecia una disminución del % C_{deg} en el segundo ciclo después de 180 minutos de iluminación; de 79 a 74.3% (-4.7%) y, al cabo del tercer ciclo, dicho porcentaje disminuyó a 70.1%. (-8.9%). En el caso de la muestra VLS60, % C_{deg} pasó de 89.3 a 86.9% (-2.4%) y al término del tercer ciclo, % C_{deg} alcanzó un valor de 79.2% (-10.1%).

Tal y como se observó durante la agitación en oscuridad, la molécula de CIP no es tan estable como la de IC. Entonces, la reducción de la eficiencia de degradación de la muestra no se relaciona a la muestra en sí, sino a la inestabilidad de la molécula de CIP. A pesar de ello, es importante recalcar que los resultados siguen la misma tendencia que lo obtenido con IC; mayor % C_{deg} se relaciona con mayor RA de los NWs.

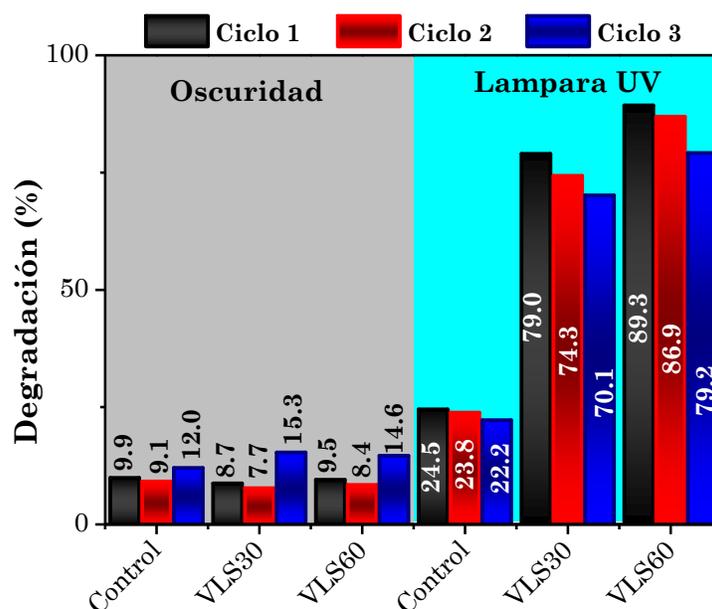


Figura 37. Reusabilidad de muestras VLS30 y VLS60.

Para finalizar esta etapa se presenta las tablas con los datos obtenidos en los ensayos de degradación del IC y el CIP. Se agrega el cálculo realizado del porcentaje de degradación real, % C_{deg} real la cual se obtiene de la siguiente ecuación:

Capítulo 4



$$\%C_{deg\ real} = \%C_{deg} - (\%C_{fot} + \theta_{ads})$$

Ecuación 25

Tabla 19. Resumen ensayos de degradación del colorante IC.

| Muestras | Ciclo | Datos de seguimiento | | | |
|--------------------|-------|----------------------|-------------|-------------|-------------------|
| | | θ_{ads} | $\%C_{fot}$ | $\%C_{deg}$ | $\%C_{deg\ real}$ |
| Control | | NA | 1.7 | NA | NA |
| VLS30 (120 min) | 1 | | | 100 | 97.8 |
| | 2 | 0.5 | 1.7 | 95.8 | 93.6 |
| | 3 | | | 94.6 | 92.4 |
| VLS60 (60 min) | 1 | | | 100 | 97.2 |
| | 2 | 1.1 | 1.7 | 97.4 | 94.6 |
| | 3 | | | 94.4 | 91.6 |

Tabla 20. Resumen ensayos de degradación del fármaco CIP.

| Muestras | Ciclo | Datos de seguimiento | | | |
|----------|-------|----------------------|-------------|-------------|-------------------|
| | | θ_{ads} | $\%C_{fot}$ | $\%C_{deg}$ | $\%C_{deg\ real}$ |
| Control | | NA | 14.6 | NA | NA |
| VLS30 | 1 | 8.7 | 14.6 | 79 | 55.7 |
| | 2 | 7.7 | 14.7 | 74.3 | 51.9 |
| | 3 | 15.3 | 10.2 | 70.1 | 44.6 |
| VLS60 | 1 | 9.5 | 14.6 | 89.3 | 65.2 |
| | 2 | 8.4 | 14.7 | 86.9 | 63.8 |
| | 3 | 14.6 | 10.2 | 79.2 | 54.4 |

4.3. Resultados Etapa 2: fotodegradación Tem

4.3.1. Fotodegradación del estándar de Tem

a. Espectros UV-Vis de las muestras empleadas

La Figura 38 presenta los espectros de absorción de las muestras de ZnO (RPN15 y VLS60) superpuestas al espectro de emisión de la lámpara de luz solar simulada. A modo de comparación, se agregó el espectro de la película de AZO (línea negra) depositada por Sputtering y usada como capa semilla en procesos VLS. Se puede apreciar que la película de AZO muestra una absorción pronunciada a una longitud de onda inferior a 400 nm, exhibiendo que las películas de AZO son transparente a la luz visible; característico de un óxido transparente conductor (TCO) como el AZO.

En el caso de las muestras con NFs (RPN15) y NWs (VLS60), el borde de absorción se extiende a la región del visible. En principio, para el caso del ZnO, no debería haber absorción a longitudes mayores a 400 nm, sino que dicho borde debería aumentar abruptamente cuando la energía del fotón se aproxima a $E_g = 3.3$ eV¹⁰¹. Sin embargo, en la práctica cualquier defecto o irregularidad presente en la muestra puede introducir niveles energéticos localizados o estados electrónicos dentro de la brecha prohibida y por debajo de la CB en el ZnO, dando lugar a la absorción de fotones en el rango visible¹⁰².

En el caso de las muestras VLS15, la absorción en el visible puede relacionarse con la presencia de defectos superficiales. Anteriormente, se encontró, a través de su espectro de PL, una banda de emisión en el visible relacionada a defectos. La deconvolución de dicho espectro reveló una contribución significativa relacionada a defectos tipo V_O . Para el caso de las muestrs VLS60, la ampliación en la absorción de fotones en la región del visible es mayor. Esta absorción mejorada

puede deberse al fenómeno de resonancia plasmónica superficial (SPR) y se encuentra relacionada con las NPs de Au en la punta de los NWs ¹⁰².

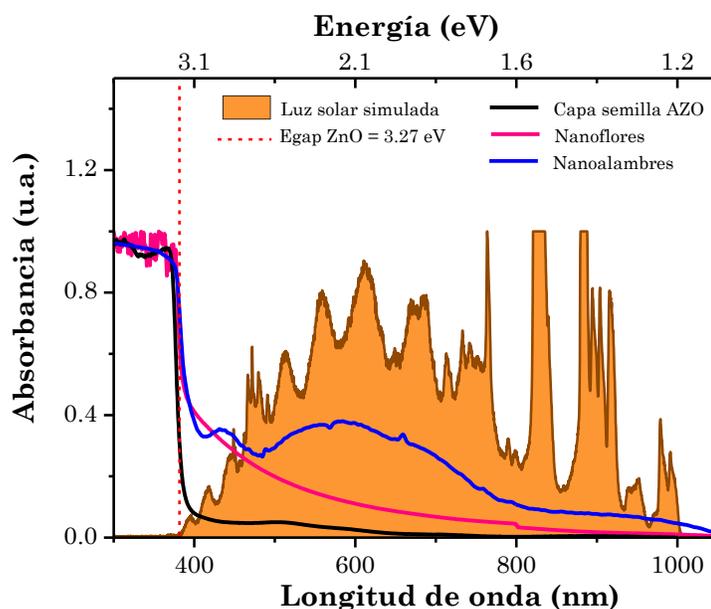


Figura 38. Espectros de absorción de nanoestructuras de ZnO y espectro de emisión de la lámpara de luz solar simulada.

b. Análisis de la evolución de Tem por espectroscopía UV-Vis

La Figura 39 presenta un ejemplo de la evolución del espectro de absorción la disolución de Tem a 10 ppm en ausencia (control) y presencia del material fotocatalizador (RPN15). El espectro inicial muestra dos picos característicos centrados en 258 y 285 nm. En esta etapa, se dio seguimiento únicamente a A_{max} del pico centrado en 258 nm.

Para el vial control (Figura 39 a), a medida que avanza el tiempo de reacción, se aprecia un ensanchamiento en las bandas del espectro y una ligera disminución de A_{max} , sugiriendo que la molécula de Tem se ha transformado y ha dado lugar a la formación de subproductos como Tem-SO, Tem-dox-SO, Tem-dox-SO₂, SIDP, SODP. Cabe destacar que, algunos de los subproductos mencionados ya identificados y reportados por Verdín-Betancourt y colaboradores¹⁰³.

Sin embargo, no es posible cuantificar los subproductos generados por medio de una técnica espectrofotométrica como UV-Vis. Lo anterior se debe a que los subproductos presentan absorción en el mismo rango que la molécula original. Además, la superposición de los espectros de absorbancia de Tem y los subproductos contribuyen al espectro final.

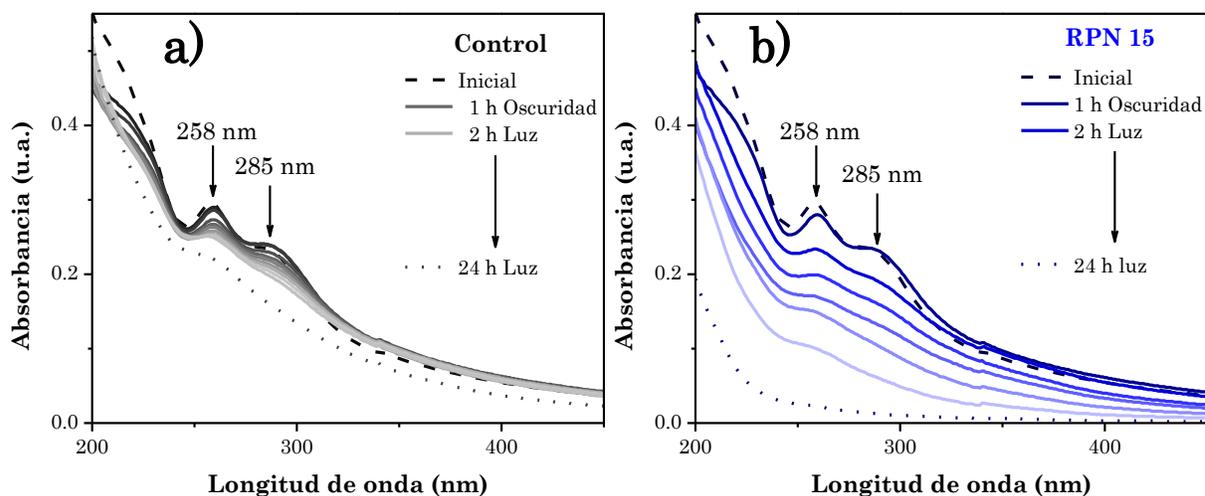


Figura 39. Curvas de absorción de la disolución de Tem expuesta a luz solar simulada: a) vial de control y b) fotocatalizador con morfología de NFs (RPN15).

c. Análisis de la evolución de Tem por HPLC

Para dar solución a la problemática de la sección anterior, se empleó la técnica de HPLC para identificar y cuantificar los subproductos generados y monitorear la evolución de éstos. En la Figura 40 se exponen los cromatogramas obtenidos para el vial control y con la muestra RPN15. Es importante mencionar que, bajo las condiciones de medición empleadas en HPLC, es posible la identificación de seis subproductos además de la molécula Tem (cromatograma de estándares). Para efectos del escrito, se resaltaron aquellos picos (incluido Tem) de los subproductos más comunes que resultan de la transformación de Tem.

La Figura 40 a presenta la evolución de los cromatogramas del vial control expuesta a luz solar simulada. Se observa que el pico de Tem, localizado a un tiempo

La metodología de cuantificación de las especies en la disolución, a partir de HPLC, se basó en la determinación del área bajo la curva de los picos detectados y resueltos en los cromatogramas. A partir de las concentraciones calculadas de Tem (C_{Tem}) y Tem-SO (C_{Tem-SO}) se hizo un análisis de razón de concentraciones (C_{Tem-SO}/C_{Tem}) vs tiempo de reacción (Figura 41 a) para el vial control. Se observa que, conforme transcurre el tiempo de reacción, existe un aumento de la razón C_{Tem-SO}/C_{Tem} .

$$Y = a + bX + cX^2 \quad \text{Ecuación 26}$$

A un tiempo de reacción de 6 h, la razón C_{Tem-SO}/C_{Tem} adquiere valores menores a la unidad, indicando que la C_{Tem-SO} aún es baja en comparación con la C_{Tem} . Sin embargo, después de las 6 h, la C_{Tem-SO} es significativa e incluso mayor a la de Tem. Este resultado indica que, por acción de la irradiación, la fotólisis de Tem da origen al Tem-SO por medio de la fotooxidación de la disolución de Tem. Asimismo, se muestra evidencia sobre Tem-SO como una de las primeras especies formadas a partir de la transformación química de Tem ^{103,104}.

Por el contrario, las muestras RPN15 probaron degradar la molécula de Tem, e incluso el subproducto Tem-SO, bajo irradiación con luz solar simulada. La Figura 41 b presenta el perfil de concentración de Tem obtenido del análisis por HPLC. Los datos de control y de la muestra RPN15 se ajustaron a una tendencia de decaimiento exponencial como se presenta en la Ecuación 27 y cuyos datos de ajuste se presentan la Tabla 24 en el anexo B.

$$Y = A_1 e^{(-\frac{x}{t1})} + A_2 e^{(-\frac{x}{t2})} \quad \text{Ecuación 27}$$

A partir del ajuste realizado, fue posible calcular el $t_{1/2}$ de Tem. Para el vial control, el $t_{1/2}$ fue 8.5 h, mientras que para el vial con la muestra RPN15 el $t_{1/2}$ se

La Figura 42 a muestra los espectros obtenidos de la molécula de TA y del HTA cuando la muestra de RPN15 es inmersa en la disolución bajo condiciones de irradiación. Para TA, se observa una intensidad de PL baja centrada en 380 nm, mientras que el espectro obtenido con la disolución en presencia fotocatalizador, existe un incremento en la intensidad de PL a 425 nm asociada la formación del HTA. Lo anterior confirma la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ en presencia de la muestra RPN15 y en condiciones de irradiación.

La reusabilidad de muestras RPN15 se evaluó por medio de la repetición de los ensayos de fotodegradación en al menos tres ciclos. De la Figura 42 b se obtiene que, al término de los tres ciclos, existe una ligera disminución en el %*Deg* de Tem. Sin embargo, aún se mantiene la alta eficiencia de las muestras RPN indicando su buena estabilidad tras varios ciclos.

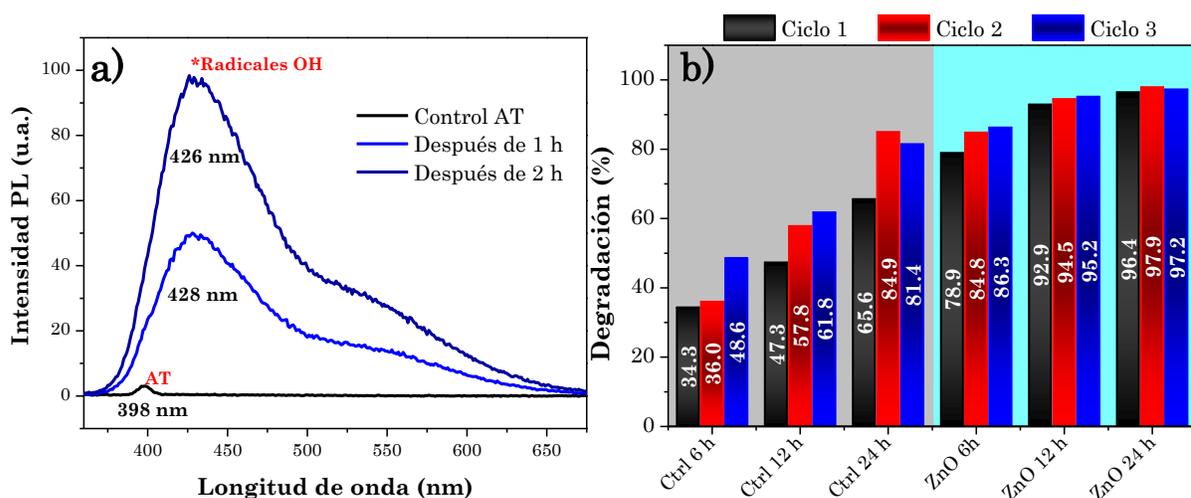


Figura 42. a) prueba de radicales empleando TA y b) reusabilidad del fotocatalizador en ensayos de fotodegradación de Tem bajo irradiación con luz solar simulada.

d. Análisis de la evolución de Tem por TOC

En la Figura 43 se visualiza el % de mineralización obtenido a partir del contenido TOC (C^{TOC}). Se presentan los valores obtenidos en la etapa inicial (0 h) y a las 12 y 24 h bajo irradiación con luz solar simulada. Los resultados muestran

que, a un tiempo de reacción de 12 h, la mineralización alcanzada solamente por fotólisis es mínima (< 1 %) mientras que para la solución con el fotocatalizador RPN15 es del 13.6 %. Después de 24 h, el % de mineralización alcanzado fue de 38.2 y 52.7 % para la solución control y la muestra RPN15, respectivamente.

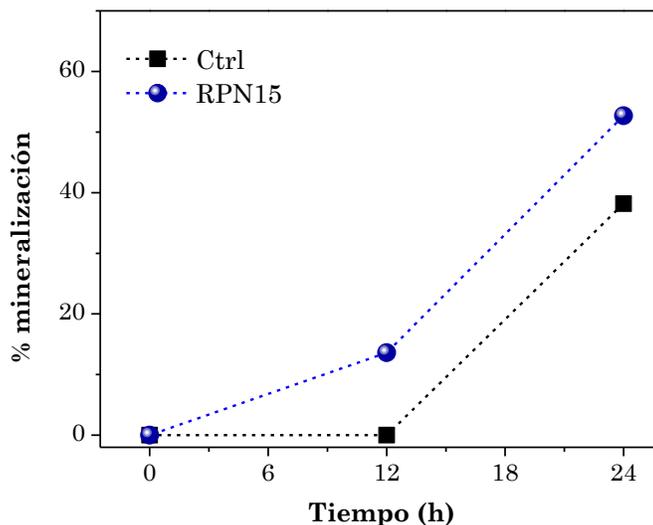


Figura 43. Mineralización de la solución de Tem con y sin fotocatalizador de ZnO (RPN15).

4.4. Resultados Etapa 3: fotodegradación Tem y subproductos

4.4.1. Caracterización y seguimiento de los ensayos vía UV-Vis

La Figura 44 muestra los espectros de absorbancia correspondientes a los estándares de Tem y de los subproductos utilizados. Además, a forma de comparación, se incluye el espectro de la disolución recién preparada de la mezcla de estándares y uno generado de la convolución de los espectros de los estándares. Los máximos de los espectros de cada estándar, de la convolución y de la disolución inicial se encuentran en una región acotada entre 238-252 nm. En esta etapa, también se utilizó HPLC como técnica de seguimiento de Tem y subproductos.

referencia con la mezcla de estándares (línea verde) para el seguimiento de las especies presentes.

En la disolución control (Figura 45 a), se observa una disminución en la intensidad de los picos de los estándares empleados conforme avanza el tiempo de reacción. Además, se aprecia la formación de algunos intermediarios (*) en un t_{ret} entre 8 y 12 min; algunos de ellos aún permanecen después de 24 h de irradiación. La concentración de Tem-SO muestra una disminución conforme el tiempo de reacción avanza, sin embargo, a las 24 la tendencia se revierte y se observa un ligero incremento. Este comportamiento es similar a lo obtenido en Figura 41 donde se observó un incremento en la concentración de Tem-SO a medida que disminuyó la concentración de Tem.

En el caso de la muestra RPN15 (Figura 45 b), se observó el mismo comportamiento que en el control, pero a tiempos menores de irradiación (~12 h). Después de 24 h, el pico de Tem ya no es claramente visible, lo que sugiere su completa transformación. Los picos correspondientes a los subproductos Tem-SO, Tem-dox-SO y Tem-dox-SO₂ presentan una intensidad muy baja sugiriendo una degradación casi total de estos subproductos. El número de especies intermediarias observadas después de 24 h disminuye en comparación con lo observado en el vial control.

Finalmente, los resultados obtenidos para la muestra VLS60 se presentan en la Figura 45 c. El decrecimiento de los picos correspondientes a las especies iniciales fue observado a tiempos menores (entre 4 y 8 h) comparándolo con lo obtenido en la muestra RPN15 (entre 8 y 12 h). El pico de Tem ya no es claramente visible a las 4h sugiriendo su completa transformación. Adicionalmente, existe un notorio decrecimiento en la concentración de las demás especies a tiempos posteriores. Después de 24 h, los picos de los subproductos son ligeramente

embargo, cuando los fotocatalizadores se encuentran presentes en el ensayo, se tiene una remoción total ($C/C_0=0$) de Tem a tiempos menores; 12 h para RPN15 y 4 h para VLS60. El cambio de C/C_0 , de acuerdo con el ajuste realizado, sigue un comportamiento exponencial como se expresa en la Ecuación 28. A partir de dicho ajuste, se calculó el $t_{1/2}$ cuyos valores obtenidos fueron 4.2 h para el vial control y para RPN15 y VLS60, los valores obtenidos fueron de 1.5 y 1.2 h, respectivamente.

$$Y = Y_0 + e^{R_0 \cdot x} \quad \text{Ecuación 28}$$

Para el Tem-SO (Figura 46 b), C/C_0 disminuyó considerablemente de las primeras 2 h. Sin embargo, para tiempos mayores, existe un ligero incremento en el vial control y con la muestra RPN15. Este comportamiento proporciona mayor evidencia sobre la formación de Tem-SO a medida que disminuye la concentración de Tem. En el caso de la muestra VLS60, no se observó incremento aparente de C/C_0 conforme progresaba el tiempo de reacción, es decir, la degradación de Tem-SO fue directa. Este resultado puede relacionarse con la alta densidad de NWs en la muestra y, por ende, al área superficial disponible en los NWs que benefició en la degradación de las especies presentes.

La Figura 46 c muestra el perfil de concentración del estándar de Tem-dox-SO. Se observa que ambos fotocatalizadores muestran una eficiencia superior comparada con lo obtenido en el vial control. Los $t_{1/2}$ calculados fueron 6.4 y 4.2 h para RPN15 y VLS60, respectivamente. Es importante mencionar que, después de 24 h de irradiación, C/C_0 alcanza valores de 0.23 para la muestra RPN15 y 0.08 para la muestra VLS60, lo que indica un 73 y 92 % de remoción de dicho subproducto. Por último, para el subproducto Tem-dox-SO₂, los $t_{1/2}$ calculados fueron 14.3 h y 7.6 h para las muestras RPN 15 y VLS60, respectivamente. Después de 24 h, C/C_0 alcanzó valores de 0.38 y 0.09, indicando una degradación de este subproducto de 62 y 91 %, en el mismo orden.

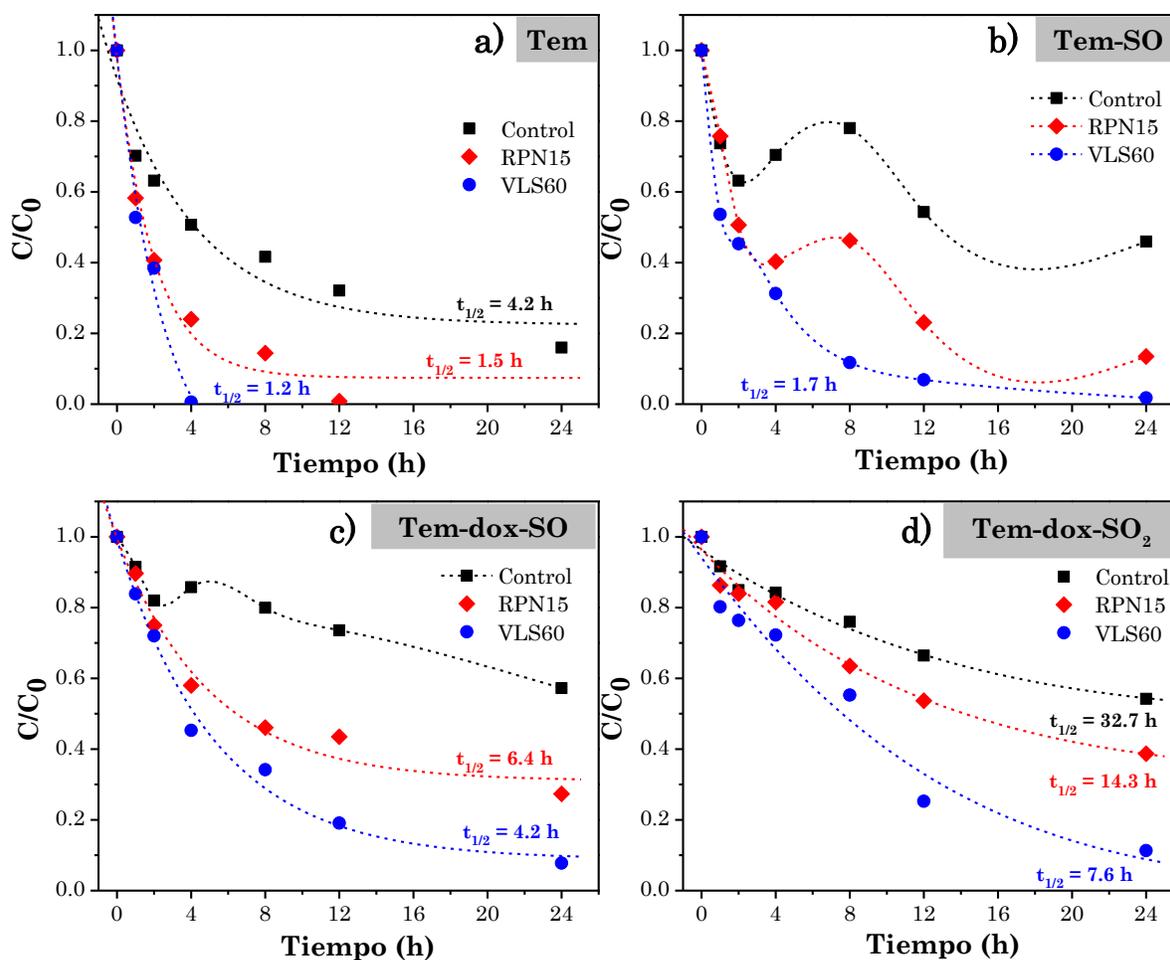


Figura 46. Perfiles de concentración de los estándares bajo irradiación con luz solar simulada: a) Tem, b) Tem-SO, c) Tem-dox-SO y d) Tem-dox-SO₂.

Los resultados obtenidos en los perfiles de concentración demostraron el excelente rendimiento de los fotocatalizadores de ZnO, NFs y NWs, en la degradación de Tem (molécula padre) y de algunos de sus principales subproductos después de 24 h de irradiación. La completa remoción de Tem junto con la subsecuente remoción de los subproductos dan a conocer el potencial de aplicación de estas nanoestructuras para el tratamiento de agua contaminada con los compuestos mencionados. Se hace hincapié que, para las muestras VLS60 con morfología de NWs y después de 24 h de reacción, la concentración final de las especies es menor al 10% de la concentración inicial. Además, el número de especies intermediarias se reduce cuando se emplean estas muestras.

4.4.3. Seguimiento de los ensayos vía TOC.

En la Figura 48 se presenta el % de mineralización obtenido a partir del C^{TOC} a las 0, 12 y 24 h de reacción bajo irradiación con luz solar simulada. Los resultados muestran que, a un tiempo de reacción de 12 h, la mineralización alcanzada por fotólisis es de 10.5%, mientras que para las soluciones con las muestras RPN15 y VLS60, los valores alcanzados fueron 24 y 30%, respectivamente. Después de 24 h, el % de mineralización alcanzado fue de 29, 46 y 66 % para el vial control, la muestra RPN15 y la muestra VLS60, respectivamente.

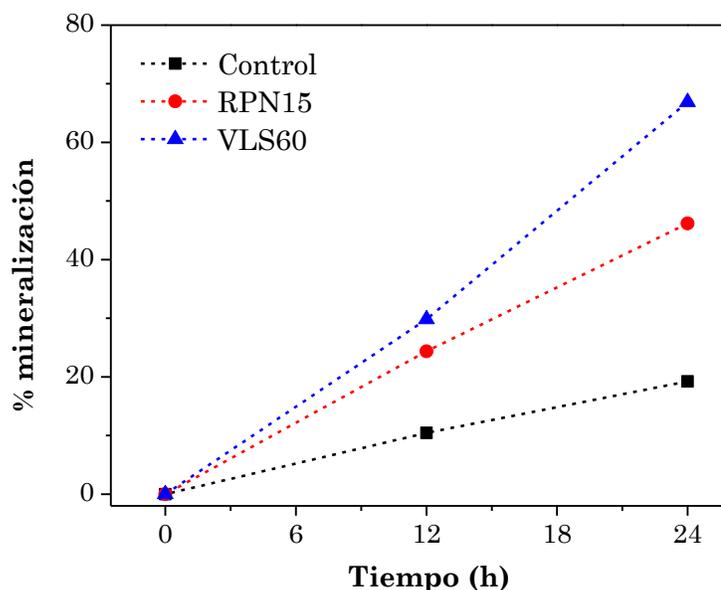


Figura 48. Mineralización de la solución de Tem y subproductos sin catalizador y con presencia de muestras RPN15 y VLS60.

Como se mencionó con anterioridad, la fotocatalisis es un proceso superficial. Debido a esto, es de gran importancia conocer o estimar los valores del área superficial del fotocatalizador (NPs, aglomerados, NWs, flores, hojuelas, etc.). Para tal efecto, el método de análisis para BET (Brunauer, Emmett, and Teller) es comúnmente utilizado ya que permite medir y cuantificar, de forma adecuada, el área superficial o específica de nanomateriales a través de la adsorción física de un

gas (Ej. Nitrógeno). Sin embargo, este método no es adecuado para cuantificar el área superficial en películas o nanoestructuras ancladas a un sustrato sólido (a menos que estos sean porosos). Una alternativa para estimar un valor aproximado del área superficial se basa en calcular la superficie de un sólido con base en sus dimensiones mesurables.

En la Figura 49 se muestran los resultados de la estimación del área superficial de las muestras empleadas en este proyecto. Para todas las muestras se tomó un área efectiva de $1\mu\text{m}^2$, por lo que para fines prácticos se representó al área superficial estimada en unidades de $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$. Como ejemplo base, se tiene una película delgada de AZO con una superficie “homogénea” depositada por MS por lo que el área superficial de esta muestra es la unidad ($1\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$). En el caso de las muestras RPN15, se encontró que en un área de $1\mu\text{m}^2$ se en promedio una NF cuya área superficial se estimó calculando el área promedio de un pétalo y, a su vez, este valor se multiplica por el promedio de pétalos presentes en una flor. Finalmente, el área superficial de los NWs (muestras VLS30 y VLS60) se obtuvo al estimar la densidad de NWs (No. de NWs/ μm^2) y considerar estas nanoestructuras como cilindros.

Los pétalos de las NFs presentaron un área superficial promedio (considerando la parte superior e inferior de los mismos) de $7.1 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$. En promedio se estimaron 48 pétalos por cada NF y se tiene una flor por cada μm^2 . Por tanto, en un μm^2 de las muestras RPN se tendría un área específica de $3.4 \mu\text{m}^2$. En la muestra VLS30 se estimó una densidad de $9 \text{ NWs}/\mu\text{m}^2$, mientras que la muestra VLS60 presentó una densidad de $21 \text{ NWs}/\mu\text{m}^2$. Además, por medio de los datos L_{prom} y D_{prom} (sección 4.1.2) y la densidad de los NWs, se estimaron que los valores del área superficial fueron ~ 24 y $49 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$ para las muestras VLS30 y VLS60, respectivamente. Este resultado confirma la hipótesis inicial sobre el efecto del área superficial en la eficiencia de degradación de los EPs evaluados en este proyecto: IC, CIP, Tem y subproductos de Tem.

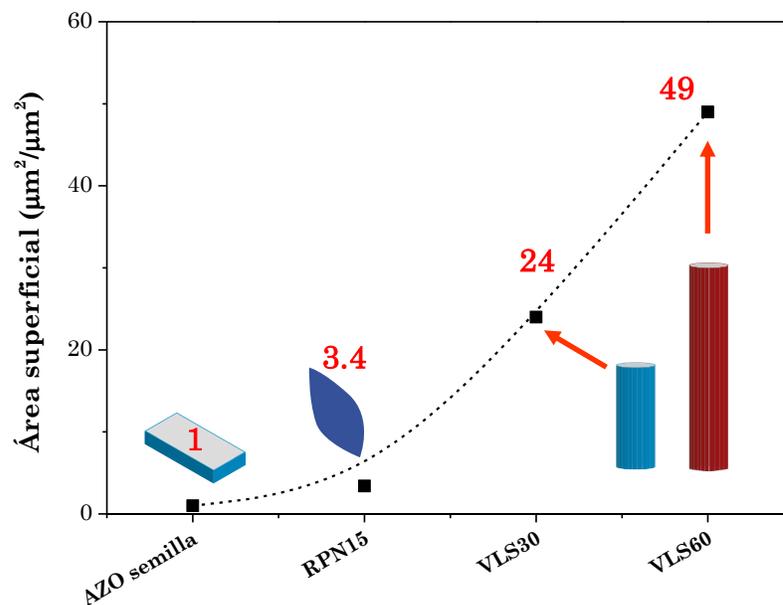


Figura 49. Estimación del área efectiva de las estructuras de ZnO, con distintas morfologías, empleadas en los ensayos de degradación de contaminantes emergentes.

La fotocatalisis demostró ser una metodología eficiente para el adecuado tratamiento de aguas con compuestos persistentes (ej. colorantes, fármacos, y pesticidas) y de sus principales subproductos. El gran desempeño de las estructuras de ZnO empleadas pueden relacionarse a tres factores importantes: i) los defectos de la red del ZnO que ayudaron a aprovechar fotones en la región del visible, ii) el efecto del área superficial y iii) para los nanoalambres de ZnO, la posible contribución de las nanopartículas de Au en la punta de los alambres. Sin duda alguna, uno de los resultados de mayor relevancia fue la eficiente degradación de la molécula de Tem y de sus principales subproductos a través del uso de NWs de ZnO con RA.

4.4.4. Propuesta de la evolución fotocatalítica de Tem

En esta sección y como parte final del análisis de resultados, se presenta un esquema propuesto de la evolución fotocatalítica de Tem y de algunos de sus subproductos (Figura 50).

El proceso ocurre en tres etapas principal. Al iluminar el ZnO se generan los portadores de carga (e^- y h^+). Aquí la especie más relevante es el hueco (h^+) que al estar en presencia de agua forma el $\bullet\text{OH}$. Este radical ataca el azufre central de la molécula de Tem, generando Tem-SO como primer subproducto. Otro $\bullet\text{OH}$ puede atacar nuevamente al azufre central, formando el Tem-SO₂. Estas dos especies constituyen los subproductos iniciales o de la primera etapa.

Dado que el ZnO sigue en presencia de luz, la generación del $\bullet\text{OH}$ continúa ya sea interactuando con el Tem-SO o con el Tem-SO₂. Esto da lugar a las especies de la segunda etapa: Tem-dox-SO y Tem-dox-SO₂, respectivamente. Finalmente, en la tercera etapa de reacción, comienzan a formarse las especies TDP, SIDP y SODP. Está reportado que estas últimas especies, son menos nocivas que las anteriores, por lo que empiezan a ser subproductos inocuos e indicativos de que los compuestos tóxicos se han eliminado ^{93,105}.

Un elemento clave en el proceso fue la absorción de fotones visibles de las muestras de ZnO debido a la presencia de defectos (V_{Zn} y V_O) y NPs Au (en NWs). Estos elementos actuaron como trampa de electrones permitiendo la adecuada separación de los pares electrón-hueco y reduciendo la recombinación de estos. Este hecho favoreció la producción de $\bullet\text{OH}$ quienes degradaron de forma eficiente a Tem y sus subproductos.

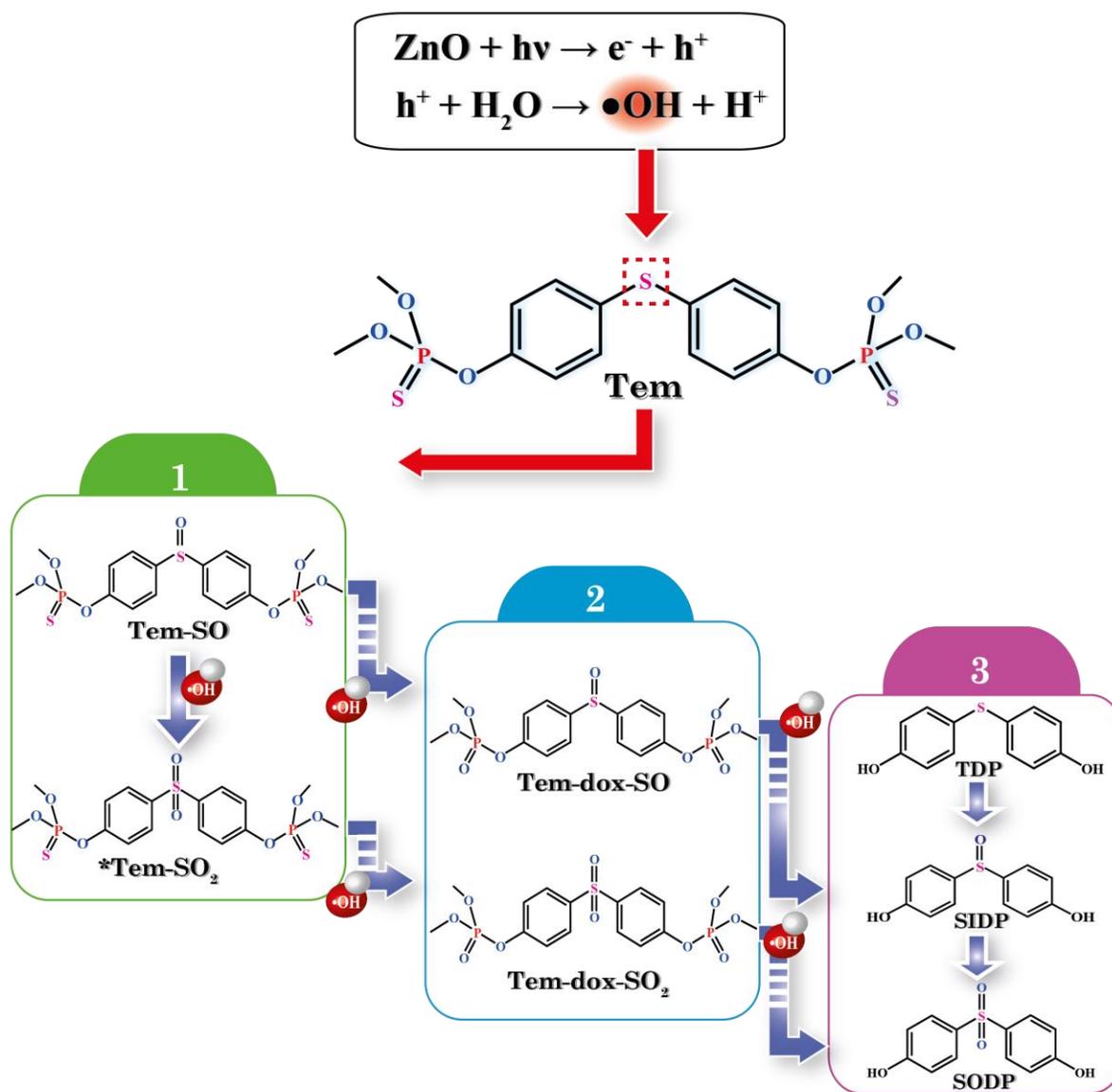


Figura 50. Esquema propuesto de la evolución fotocatalítica de Tem basado en la ruta de biotransformación reportada por Verdín-Betancourt y colaboradores ¹⁰⁵.

CONCLUSIONES

Los fotocatalizadores de ZnO, con morfología de NFs y NWs, exhibieron una eficiencia alta de degradación de los EPs evaluados tanto en iluminación UV (IC y CIP) como en luz solar (Tem y subproductos).

El excelente desempeño de las muestras de ZnO en condiciones de luz solar simulada se relaciona a dos factores importantes: 1) la alta generación de $\bullet\text{OH}$ debido a la alta absorción de fotones en el visible (NFs y NWs) y 2) un posible efecto de SPR debido a la presencia de las NPs de Au en el caso de los NWs,

Se determinó que el área superficial tiene una influencia significativa en la eficiencia de degradación de EPs. Dicho efecto se observó al comparar: 1) NWs con distintas RA (~ 30 y 70) y 2) estructuras con distintas morfologías y, por ende, distintos valores de área superficial ($\sim 3.4 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$ para RPN15 y $59 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$ para VLS60), siendo las muestras VLS60 quienes exhibieron las mejores eficiencias.

El ZnO, como material fotocatalítico, exhibió un excelente desempeño al degradar completamente al compuesto padre de Tem y, de forma subsecuente, un 90% de cada subproducto en un día de tratamiento y con altos valores de mineralización.

Desde el punto de vista de aplicación, el aprovechamiento de las propiedades de los fotocatalizadores de ZnO empleados permitió resolver una problemática real como es la exposición a compuestos con alto grado de toxicidad como los pesticidas. En particular, se destacan los siguientes puntos:

- 1) La presente investigación proporciona resultados importantes en la degradación de Tem con ZnO que no habían sido reportados previamente.

- 2) Con gran certeza, se expone el primer trabajo empleando fotocatalizadores de ZnO con distintas morfologías y donde se proporciona información detallada de la evolución de los subproductos de Tem por medio de una técnica analítica como HPLC.

- 3) Es posible diseñar una estrategia que permita remover a Tem y a sus subproductos a través de fotocatalizadores de ZnO a tiempos de tratamiento relativamente cortos.



TRABAJO A FUTURO

- Analizar la contribución de la NP de Au en la degradación de los compuestos empleados. Se recomienda buscar una metodología que permita remover dichas NPs de los NWs de ZnO.
- Proporcionar mayor detalle sobre la evolución de los subproductos de Tem. Para ello se sugiere realizar los ensayos de degradación con soluciones iniciales conteniendo un solo subproducto (Tem-SO, Tem-dox-SO o Tem-dox-SO₂).
- Proponer una ruta de transformación completa de la degradación fotocatalítica del compuesto de Tem y sus derivados, en presencia de fotocatalizadores de ZnO y bajo irradiación con luz solar simulada.
- Evaluar la eficiencia en la degradación de Tem y subproductos en presencia de agua clorada. Esto con el objetivo de emular condiciones similares a la realidad.

ANEXOS

A. Recuperación y precisión de Tem y sus subproductos en agua.

Tabla 21. Recuperación y precisión de Tem y sus subproductos en agua.

| Analito | t_{ret} (min) | Recuperación (%) | Precisión (%) |
|-------------------------|-----------------|------------------|---------------|
| SIDP | 3.6 | 106.3 ± 4.5 | 4.26 |
| SODP | 4.1 | 106.3 ± 8.6 | 8.07 |
| Tem-dox-SO | 5.3 | 101.8 ± 4.8 | 4.69 |
| Tem-dox-SO ₂ | 6.2 | 107.3 ± 1.2 | 1.07 |
| TDP | 7.7 | 100.8 ± 1.2 | 1.19 |
| Tem-SO | 10.1 | 98.2 ± 2.7 | 2.72 |
| Tem | 12.6 | 104.1 ± 1.2 | 1.11 |

B. Ajustes de curvas de degradación

Tabla 22. Datos de ajuste de la ecuación 23 para las curvas de degradación en Figura 30. Software Origin 8.6.

| Control | | | |
|-----------------|------------|---------------|-----------------------|
| Model | Exp3P2 | Equation | $y = \exp(a+bX+cX^2)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 1.06274E-5 | Adj. R-Square | 0.82957 |
| | | Value | Standard Error |
| | a | -4.87829E-4 | 0.00241 |
| | b | -1.4941E-4 | 7.0216E-5 |
| | c | 1.71033E-7 | 3.82313E-7 |
| VLS30 | | | |
| Model | Exp3P2 | Equation | $y = \exp(a+bX+cX^2)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 6.13182E-4 | Adj. R-Square | 0.99523 |
| | | Value | Standard Error |
| | a | -0.00522 | 0.00769 |
| | b | -0.01505 | 0.00168 |
| | c | -9.35198E-4 | 6.2401E-5 |
| VLS60 | | | |
| Model | Exp3P2 | Equation | $y = \exp(a+bX+cX^2)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 5.88143E-5 | Adj. R-Square | 0.99955 |
| | | Value | Standard Error |
| | a | 0.00121 | 0.0239 |
| | b | -0.02068 | 0.00246 |
| | c | -8.7076E-5 | 4.51751E-5 |

Tabla 23. Datos de ajuste de las curvas de degradación de CIP con las muestras VLS30 y VLS60 (Software Origin 8.6).

| VLS30 | | | |
|-----------------|-------------|---------------|---------------------------------------|
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 2.14733E-4 | Adj. R-Square | 0.99669 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.07896 | 0.03301 |
| | A | 0.85172 | 0.0294 |
| | R0 | -0.01074 | 9.21033E-4 |
| VLS60 | | | |
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 4.75132E-4 | Adj. R-Square | 0.99394 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.11504 | 0.01674 |
| | A | 0.81987 | 0.02273 |
| | R0 | -0.0232 | 0.00164 |

Tabla 24. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem: control y muestra RPN15 (Software Origin 8.6).

| Control | | | |
|------------------------|-----------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| Model | ExpDec2 | Equation | $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + A2 \cdot \exp(-x/t2) + y0$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.23789 | Adj. R-Square | 0.97793 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | -5.07167 | 23.64571 |
| | A1 | 4.14821 | 1.99608 |
| | t1 | 1.5335 | 1.02281 |
| | A2 | 15.08728 | 21.76918 |
| RPN15 | | | |
| Model | ExpDec2 | Equation | $y = A1 \cdot \exp(-x/t1) + A2 \cdot \exp(-x/t2) + y0$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.05719 | Adj. R-Square | 0.99689 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.27512 | 0.24132 |
| | A1 | 8.0917 | 0.81521 |
| | t1 | 4.51881 | 0.72712 |
| | A2 | 5.72207 | 0.93794 |

Tabla 25. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem: control y muestras RPN15 y VLS60 (Software Origin 8.6).

| Tem-control | | | |
|------------------------|-------------|----------------------|---------------------------------------|
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00666 | Adj. R-Square | 0.91215 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.2239 | 0.07325 |
| | A | 0.69624 | 0.08823 |
| | R0 | -0.21865 | 0.07687 |
| Tem-RPN15 | | | |
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00381 | Adj. R-Square | 0.97014 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.0744 | 0.04678 |
| | A | 0.90473 | 0.07058 |
| | R0 | -0.49569 | 0.09421 |
| Tem-VLS60 | | | |
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00807 | Adj. R-Square | 0.95222 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | -0.23148 | 0.3482 |
| | A | 1.21425 | 0.3309 |
| | R0 | -0.39155 | 0.21992 |

Tabla 26. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem-dox-SO: control y muestras RPN15 y VLS60 (Software Origin 8.6).

| Tem-dox-SO-RPN15 | | | |
|-------------------------|-------------|----------------------|---------------------------------------|
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00209 | Adj. R-Square | 0.97006 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.30975 | 0.04373 |
| | A | 0.68636 | 0.05044 |
| | R0 | -0.19911 | 0.04074 |
| Tem-dox-SO-VLS60 | | | |
| Model | Exponential | Equation | $y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00181 | Adj. R-Square | 0.98473 |
| | | Value | Standard Error |
| | y0 | 0.08805 | 0.04245 |
| | A | 0.9043 | 0.04775 |
| | R0 | -0.18804 | 0.02764 |

Tabla 27. Datos de ajuste de las curvas de degradación de Tem-dox-SO₂: control y muestras RPN15 y VLS60 (Software Origin 8.6).

| Tem-dox-SO₂-Control | | | |
|---------------------------------------|----------|----------------------|-------------------------|
| Model | Exp3P2 | Equation | $y = \exp(a+b*x+c*x^2)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00102 | Adj. R-Square | 0.95757 |
| | | Value | Standard Error |
| | a | -0.0374 | 0.02284 |
| | b | -0.03759 | 0.00713 |
| | c | 5.7462E-4 | 3.13788E-4 |
| Tem-dox-SO₂-RPN15 | | | |
| Model | Exp3P2 | Equation | $y = \exp(a+b*x+c*x^2)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00144 | Adj. R-Square | 0.96857 |
| | | Value | Standard Error |
| | a | -0.03689 | 0.02791 |
| | b | -0.05794 | 0.00966 |
| | c | 8.25986E-4 | 4.52287E-4 |
| Tem-dox-SO₂-VLS60 | | | |
| Model | Exp3P2 | Equation | $y = \exp(a+b*x+c*x^2)$ |
| Reduced Chi-Sqr | 0.00576 | Adj. R-Square | 0.94263 |
| | | Value | Standard Error |
| | a | -0.06086 | 0.06166 |
| | b | -0.07629 | 0.03004 |
| | c | -9.23477E-4 | 0.00222 |

C. Caracterización elemental por EDS

Además de la obtención de las micrografías, se llevó a cabo un análisis composicional como se muestra en la Figura 51 A y Figura 51 B. De la micrografía en Figura 51 A, se realizó un mapeo sobre la muestra en cuestión. El análisis se llevó a cabo en 4 zonas de la región analizada (como se ve en la Figura 51 B), una de ella se trató de la imagen completa y las otras tres corresponden a zonas de menor tamaño. La distribución de los elementos presentes en cada zona se muestra en la Tabla 28. En la Zona 1, es posible apreciar que la relación Zn/O es $\sim 1:1$, mientras que las zonas 3 y 4, la cantidad de oxígeno se eleva en comparación con la de ZnO.

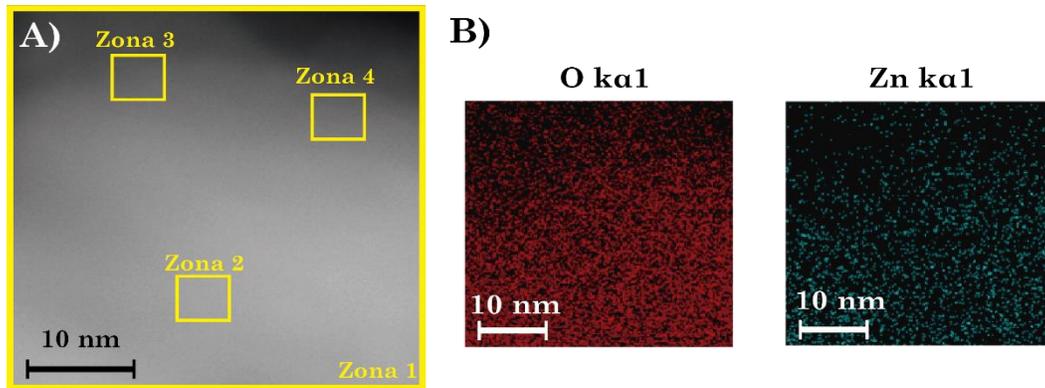


Figura 51. Análisis elemental por EDS a través de las micrografías de TEM.

Tabla 28. Composición elemental de la muestra RPN15 en las cuatro zonas analizadas.

| Elemento | Composición (%) | | | |
|----------|-----------------|--------|--------|--------|
| | Zona 1 | Zona 2 | Zona 3 | Zona 4 |
| Zn | 49.7 | 40.7 | 38.4 | 39.7 |
| O | 50.3 | 59.3 | 61.6 | 60.3 |

D. Seguimiento por medio de UV-Vis.

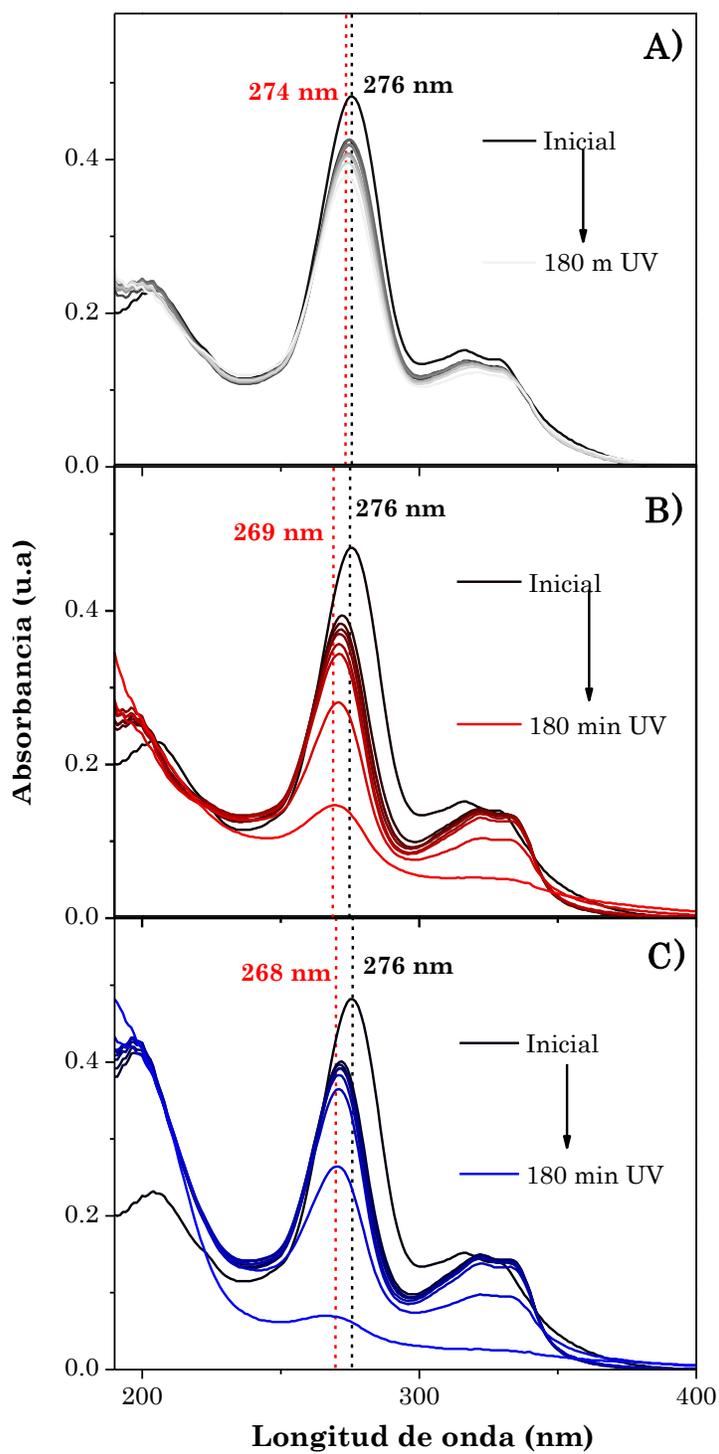


Figura 52. Espectros de absorción de la degradación de CIP bajo irradiación UV: a) control, b) VLS30 y c) VLS60.

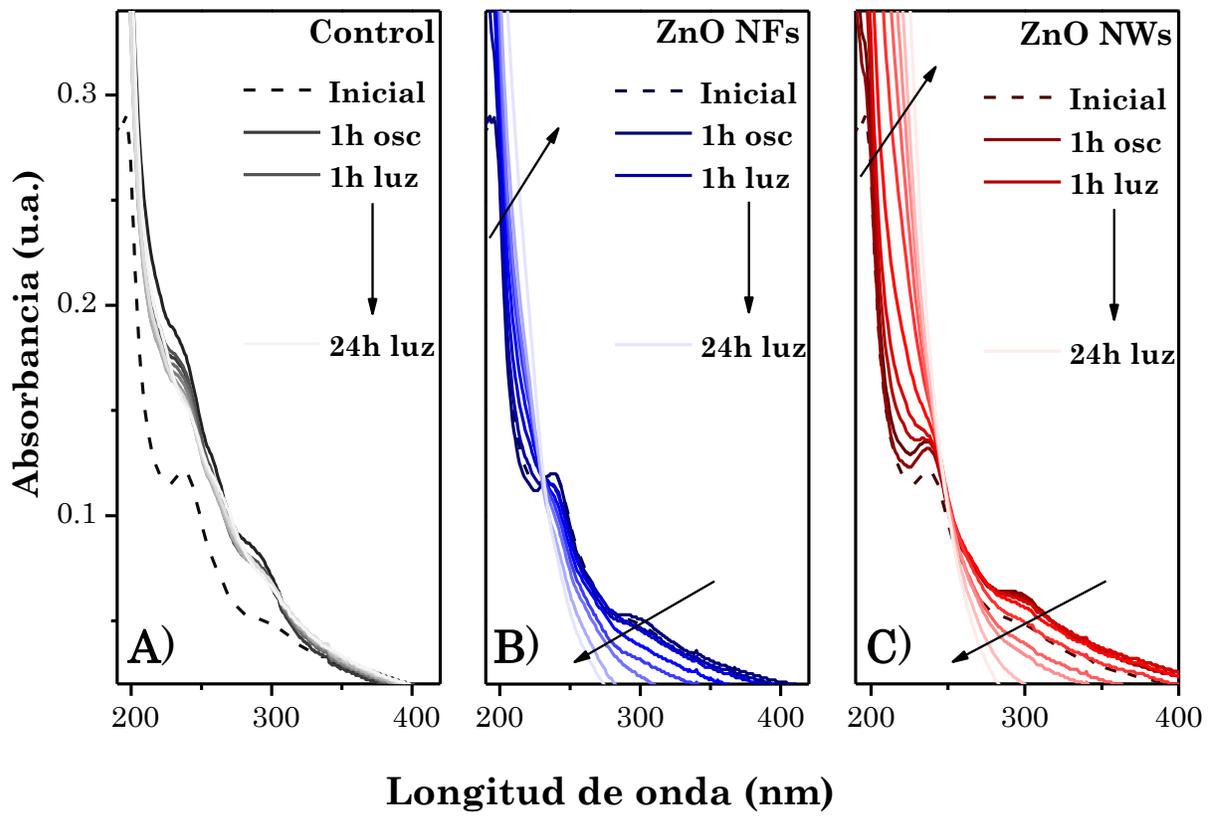


Figura 53. Espectros de absorbancia obtenidos en los ensayos de fotodegradación del pesticida Tem: a) vial control, b) NFs (RPN15) y c) NWs (VLS60) de ZnO.

REFERENCIAS

1. Khatri, N. & Tyagi, S. Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Front. Life Sci.* **8**, 23–39 (2015).
2. Geissen, V. *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* **3**, 57–65 (2015).
3. Galindo-Miranda, J. M. *et al.* Occurrence of emerging contaminants in environmental surface waters and their analytical methodology - A review. *Water Sci. Technol. Water Supply* **19**, 1871–1884 (2019).
4. Stefanakis, A. I. A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources, and Potential Risks. in *Impact of Water Pollution on Human Health and Environmental Sustainability* 55–80 (IGI Global, 2017). doi:10.4018/978-1-4666-9559-7.ch003.
5. Prihod'ko, R. V. & Soboleva, N. M. Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. *J. Chem.* **2013**, (2013).
6. Gehrke, I., Geiser, A. & Somborn-Schulz, A. Innovations in nanotechnology for water treatment. *Nanotechnol. Sci. Appl.* **8**, 1–17 (2015).
7. Delgado-Ramos, G. C. Technology in Society Nanotechnology in Mexico : Global trends and national implications for policy and regulatory issues. *Technol. Soc.* **37**, 4–15 (2014).
8. Castañeda, R., León, S., Robles-Belmont, E. & Záyago, E. Review of nanotechnology value chain for water treatment applications in Mexico. *Resour. Technol.* **3**, 1–11 (2017).
9. Kanchi, S. Nanotechnology for Water Treatment. *Journal of Environmental Analytical Chemistry* vol. 01 (2014).
10. Grumezescu, A. *Nanotechnology in the agri-food industry: Water purification.* (2017). doi:10.1016/B978-0-12-804307-3/00021-1.
11. Yu, X., Marks, T. J. & Facchetti, A. Metal oxides for optoelectronic applications. *Nat. Publ. Gr.* **15**, 383–396 (2016).
12. Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **229**, 206–217 (2018).
13. Wang, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **64**, 33–71 (2009).
14. Zhang, Y., Ram, M. K., Stefanakos, E. K. & Goswami, D. Y. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. in *Journal of*



Nanomaterials vol. 2012 (2012).

15. Arbiol, J. & Xiong, Q. *Semiconductor nanowires. Semiconductor Nanowires: Materials, Synthesis, Characterization and Applications* (Elsevier Ltd, 2015). doi:10.1016/B978-1-78242-253-2.00006-2.
16. Organization, W. H. *WHO SPECIFICATIONS AND EVALUATIONS FOR PUBLIC HEALTH PESTICIDES TEMEPHOS*. (2011).
17. Portillo-Vélez, N. S., Hernández-Gordillo, A. & Bizarro, M. Morphological effect of ZnO nanoflakes and nanobars on the photocatalytic dye degradation. *Catal. Today* **287**, 106–112 (2017).
18. Portillo-Vélez, N. S. & Bizarro, M. Sprayed Pyrolyzed ZnO Films with Nanoflake and Nanorod Morphologies and Their Photocatalytic Activity. *J. Nanomater.* **2016**, (2016).
19. Jayaraman, V. K., Hernández-Gordillo, A. & Bizarro, M. Importance of precursor type in fabricating ZnO thin films for photocatalytic applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **75**, 36–42 (2018).
20. Jayaraman, V. K., Álvarez, A. M., Kuwabara, Y. M., Koudriavstev, Y. & Olvera Amador, M. D. L. L. Effect of co-doping concentration on structural, morphological, optical and electrical properties of aluminium and indium co-doped ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **47**, 32–36 (2016).
21. Jayaraman, V. K., Álvarez, A. M., Bizarro, M., Koudriavstev, Y. & Amador, M. de la L. O. Effect of precursor type and doping concentration on the physical properties of ultrasonically sprayed aluminium and indium co-doped zinc oxide thin films. *Thin Solid Films* **642**, 14–19 (2017).
22. Serrano, A. *et al.* Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties. *Vacuum* **146**, 509–516 (2017).
23. Coleman, V. A. & Jagadish, C. Basic Properties and Applications of ZnO. in *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures* 1–20 (2006). doi:10.1016/B978-008044722-3/50001-4.
24. Singh, S. *et al.* Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: Bulk, thin film and nano. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **40**, 6312–6327 (2007).
25. Kumar, E. S., Singh, S. & Ramachandra Rao, M. S. Zinc Oxide: The Versatile Material with an Assortment of Physical Properties. in *ZnO Nanocrystals and Allied Materials* vol. 180 1–38 (Springer India 2014, 2014).
26. Ozgür, M., Hofstetter, D. & Morkoç, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. *Proc. IEEE* **98**, 1255–1268 (2010).



27. Janotti, A. & Van De Walle, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.* **72**, (2009).
28. Kolodziejczak-Radzimska, A. & Jesionowski, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. *Materials (Basel)*. **7**, 2833–2881 (2014).
29. Ahmad, M. & Zhu, J. ZnO based advanced functional nanostructures : synthesis , properties and applications. *J. Mater. Chem.* **21**, 599–614 (2011).
30. Laurenti, M. & Cauda, V. ZnO Nanostructures for Tissue Engineering Applications. *Nanomater. Rev.* **7**, 1–34 (2017).
31. Wang, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. *Mater. Today* **7**, 26–33 (2004).
32. Kashif, M., Akhtar, M. N., Nasir, N. & Yahya, N. Versatility of ZnO Nanostructures. in *Carbon and Oxide Nanostructures* vol. 5 219–244 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2010).
33. Wang, Z. L. Novel Nanostructures and Nanodevices of ZnO. *Zinc Oxide Bulk, Thin Film. Nanostructures* 339–370 (2006) doi:10.1016/B978-008044722-3/50010-5.
34. Özgür, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 1–103 (2005).
35. Gomez, J. L. & Tigli, O. Zinc oxide nanostructures: From growth to application. *J. Mater. Sci.* **48**, 612–624 (2013).
36. Willander, M. *et al.* Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials (Basel)*. **3**, 2643–2667 (2010).
37. Gao, W. & Li, Z. Nanostructured transition metal oxides and their applications in composites. *Phys. Prop. Appl. Polym. Nanocomposites* 723–742 (2010) doi:10.1533/9780857090249.4.723.
38. Cui, J. Zinc oxide nanowires. *Mater. Charact.* **64**, 43–52 (2012).
39. Shalish, I., Temkin, H. & Narayanamurti, V. Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, (2004).
40. Djurišić, A. B., Chen, X., Leung, Y. H. & Man Ching Ng, A. ZnO nanostructures: growth, properties and applications. *J. Mater. Chem.* **22**, 6526 (2012).
41. Vajtai, R. Science and engineering of nanomaterials. in *Springer Handbook of Nanomaterials* 1–36 (2013). doi:10.1007/978-3-642-20595-8.
42. Ramesh, K. T. Nanomaterials. in *Nanomaterials* 1–316 (Springer, Boston, MA, 2009). doi:10.1007/978-0-387-09783-1.
43. Fundación Española para la Ciencia y la Tecnología. *Nanociencia y nanotecnología: Entre la ciencia ficción del presente y la tecnología del futuro.* (2009). doi:978-84-691-7266-7.



44. McIntyre, P. C. & Fontcuberta, A. Semiconductor nanowires : to grow or not to grow ? *Mater. Today Nano* **9**, 100058 (2020).
45. Hsu, C. L. & Chang, S. J. Doped ZnO 1D nanostructures: Synthesis, properties, and photodetector application. *Small* **10**, 4562–4585 (2014).
46. Soldano, C. *et al.* Metal oxides mono-dimensional nanostructures for gas sensing and light emission. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 831–850 (2012).
47. Dresselhaus, M. S. ., Black, M. R. ., Meunier, V. ; & Rabin, O. ; Nanowires. in *Springer Handbook of Nanotechnology* 249–301 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2017). doi:10.1007/978-3-319-49347-3.
48. Dasgupta, N. P. *et al.* 25th anniversary article: Semiconductor nanowires - Synthesis, characterization, and applications. *Adv. Mater.* **26**, 2137–2183 (2014).
49. Xu, S. & Wang, Z. L. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Res.* **4**, 1013–1098 (2011).
50. Okada, T. & Suehiro, J. Synthesis of nano-structured materials by laser-ablation and their application to sensors. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7840–7847 (2007).
51. Iza, D. C., Muñoz-Rojas, D., Jia, Q., Swartzentruber, B. & Macmanus-Driscoll, J. L. Tuning of defects in ZnO nanorod arrays used in bulk heterojunction solar cells. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1 (2012).
52. Huang, M. H. *et al.* Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *Science (80-)*. **292**, (2001).
53. Park, W. I. ., Kin, D. H. ., Jung, S.-W. & Yi, G.-C. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. *Appl. Phys. Lett.* **4232**, 78–81 (2005).
54. Yamabi, S. & Imai, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. *J. Mater. Chem.* **12**, 3773–3778 (2002).
55. Singh, J., Tiwari, R. S. & Srivastava, O. N. Synthesis of Zinc Oxide Nanotetrapods and Nanorods by Thermal Evaporation without Catalysis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1783–1786 (2007).
56. Peng, H., Fangli, Y., Liuyang, B., Jinlin, L. & Yunfa, C. Plasma Synthesis of Large Quantities of Zinc Oxide Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 194–200 (2007) doi:10.1021/jp065390b.
57. Wang, N., Cai, Y. & Zhang, R. Q. Growth of nanowires. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **60**, 1–51 (2008).
58. Choi, H. Vapor-Liquid-Solid Growth of semiconductor nanowires. in *Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Devices* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, 2012). doi:10.1007/978-3-642-22480-5.



59. Sun, X. & Saha, M. S. Nanotubes, nanofibers and nanowires as supports for catalysts. *PEM Fuel Cell Electrocatal. Catal. Layers Fundam. Appl.* 655–714 (2008) doi:10.1007/978-1-84800-936-3_14.
60. Fan, H. J., Werner, P. & Zacharias, M. Semiconductor nanowires: From self-organization to patterned growth. *Small* **2**, 700–717 (2006).
61. Kolasinski, K. W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10**, 182–191 (2006).
62. Shen, Y. Carbothermal synthesis of metal-functionalized nanostructures for energy and environmental applications. *J. Mater. Chem. A* **3**, 13114–13188 (2015).
63. Rao, C. N. R., Deepak, F. L., Gundiah, G. & Govindaraj, A. Inorganic nanowires. *Prog. Solid State Chem.* **31**, 5–147 (2003).
64. Arya, S. K. *et al.* Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. *Anal. Chim. Acta* **737**, 1–21 (2012).
65. Govatsi, K., Chrissanthopoulos, A. & Yannopoulos, S. N. ZnO Nanowires: Growth, Properties and Advantages. in *Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security* 1–533 (Springer Science+Business Media Dordrecht, 2015). doi:10.1007/978-94-017-9697-2.
66. Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Khorashadizade, E. & Moshfegh, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* **605**, 2–19 (2015).
67. Noguera-Oviedo, K. & Aga, D. S. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *J. Hazard. Mater.* **316**, 242–251 (2016).
68. Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M. & Iqbal, H. M. N. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environ. Int.* **122**, 52–66 (2019).
69. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.* **34**, 49–65 (2005).
70. Pawar, R. C. & Lee, C. S. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification. Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification* (Elsevier, 2015). doi:10.1016/C2014-0-02650-0.
71. Miklos, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Res.* **139**, 118–131 (2018).
72. Kanakaraju, D., Glass, B. D. & Oelgem, M. Heterogeneous Photocatalysis for Pharmaceutical Wastewater Treatment. in *Green Materials for Energy, Products and Depollution, Environmental Chemistry for a Sustainable World*



- 3 69–133 (Springer Science+Business Media Dordrecht 2013, 2013). doi:10.1007/978-94-007-6836-9.
73. Ameta, R. & Ameta, S. C. Introducción. in *Photocatalysis: Principles and applications* 1–8 (CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, 2017).
 74. Gaya, U. I. Principles of Heterogeneous Photocatalysis. in *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids* 1–41 (Springer Science+Business Media Dordrecht 2014, 2014). doi:10.1007/978-94-007-7775-0.
 75. Kozlova, E. A., Besov, A. S. & Kozlov, D. V. Photocatalysis : Light Energy Conversion for the Oxidation , Disinfection , and Decomposition of Water. *Kinet. Catal.* **51**, 801–808 (2010).
 76. Chen, L. *et al.* Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. *Appl. Catal. B Environ.* **242**, 379–388 (2019).
 77. Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. & Hashib, M. A. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination* **261**, 3–18 (2010).
 78. Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R. & Hashib, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.* **92**, 311–330 (2011).
 79. Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M. & Thirumarimurugan, M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. *Indian J. Mater. Sci.* **2015**, 1–16 (2015).
 80. Reza, K. M., Kurny, A. & Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl. Water Sci.* **7**, 1569–1578 (2017).
 81. Holder, C. F. & Schaak, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. *ACS Nano* **13**, 7359–7365 (2019).
 82. Information, N. C. for B. Compound Summary for CID 2723854, Indigo carmine. *PubChem* May 10, 2021 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigo-carmin> (2021).
 83. Sayed, M., Ismail, M., Khan, S., Tabassum, S. & Khan, H. M. Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: Kinetics study, influencing parameters and degradation pathways. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **37**, 590–602 (2016).
 84. Frade, V. M. F., Dias, M., Teixeira, A. C. S. C. & Palma, M. S. A. Environmental contamination by fluoroquinolones. *Brazilian J. Pharm. Sci.* **50**, 41–54 (2014).



85. Information, N. C. for B. Compound Summary for CID 2764, Ciprofloxacin. *PubChem* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ciprofloxacin>. (2021).
86. Ou, H. se *et al.* Degradation of ciprofloxacin by UV and UV/H₂O₂ via multiple-wavelength ultraviolet light-emitting diodes: Effectiveness, intermediates and antibacterial activity. *Chem. Eng. J.* **289**, 391–401 (2016).
87. Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X. & Chovelon, J. M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci. Total Environ.* **472**, 800–808 (2014).
88. Hassani, A., Khataee, A. & Karaca, S. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. *J. Mol. Catal. A Chem.* **409**, 149–161 (2015).
89. Durán-Álvarez, J. C., Avella, E., Ramírez-Zamora, R. M. & Zanella, R. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono- (Au, Ag and Cu) and bi- (Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catal. Today* **266**, 175–187 (2016).
90. Information, N. C. for B. Compound Summary for CID 5392, Temephos. *PubChem* <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Temephos> (2021).
91. Toledo-Ibarra, G. A., Rodríguez-Sánchez, E. J., Ventura-Ramón, H. G., Díaz-Resendiz, K. J. G. & Girón-Pérez, M. I. Cholinergic alterations by exposure to pesticides used in control vector: Guppies fish (*Poecilia reticulata*) as biological model. *Int. J. Environ. Health Res.* **28**, 79–89 (2018).
92. Garza-Robledo, A. A., Martínez-Perales, J. F., Rodríguez-Castro, V. A. & Quiroz-Martínez, H. Effectiveness of Spinosad and Temephos for the Control of Mosquito Larvae At A Tire Dump In Allende, Nuevo Leon, Mexico. *J. Am. Mosq. Control Assoc.* **27**, 404–407 (2011).
93. Verdín-Betancourt, F. A. *et al.* In vitro inhibition of human red blood cell acetylcholinesterase (AChE) by temephos-oxidized products. *Sci. Rep.* **14758**, 1–11 (2019).
94. Aryanto, D., Marwoto, P., Sudiro, T., Wismogroho, A. S. & ugianto. Growth of a-axis-oriented Al-doped ZnO thin film on glass substrate using unbalanced DC magnetron sputtering Growth of a -axis-oriented Al-doped ZnO thin film on glass substrate using unbalanced DC magnetron sputtering. *J. Phys. Conf. Ser.* **1191**, (2019).
95. Wang, Y., Tang, W. & Zhang, L. Crystalline Size Effects on Texture Coef fi cient , Electrical and Optical Properties of Sputter-deposited Ga-doped ZnO Thin Films. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 175–181 (2015).
96. Wang, J., Chen, R., Xiang, L. & Komarneni, S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceram.*



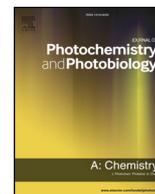
Int. **44**, 7357–7377 (2018).

97. Hassanien, A. S. RE: On what basis do we differentiate nanowires from nanorods? *ResearchGate*
https://www.researchgate.net/post/On_what_basis_do_we_differentiate_nanowires_from_nanorods/58fa8e2df7b67e2e41722af1/citation/download (2017).
98. Raji, R. & Gopchandran, K. G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2**, 51–58 (2017).
99. Galdámez, A., Santana, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P. R. & Dutt, A. Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomater. Rev.* **10**, (2020).
100. Hernández-Gordillo, A. *et al.* Good practices for reporting the photocatalytic evaluation of a visible-light active semiconductor: Bi₂O₃, a case study. *Catal. Sci. Technol.* 1476–1496 (2019) doi:10.1039/c9cy00038k.
101. Dutta, S. *et al.* Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO. *Prog. Mater. Sci. J.* **54**, 89–136 (2009).
102. Wang, T. *et al.* Photo-directed growth of Au nanowires on ZnO arrays for enhancing photoelectrochemical performances. *J. Mater. Chem. A* **2**, 15553–15559 (2014).
103. Reyes-Chaparro, A., Verdín-Betancourt, F. A. & Sierra-Santoyo, A. Human Biotransformation Pathway of Temephos Using an In Silico Approach. *Chem. Res. Toxicol.* (2020) doi:10.1021/acs.chemrestox.0c00105.
104. Verdín-Betancourt, F. A. *et al.* Toxicokinetics of temephos after oral administration to adult male rats. *Arch. Toxicol.* **95**, 935–947 (2021).
105. Serrano-Lázaro, A. *et al.* Efficient photocatalytic elimination of Temephos pesticide using ZnO nanoflowers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **393**, (2020).



PUBLICACIONES

- **Amauri Serrano-Lázaro**, Francisco A. Verdín-Betancourt, Vinoth Kumar Jayaraman, Ma. de Lourdes López-González, Agileo Hernández-Gordillo, Adolfo Sierra-Santoyo, Monserrat Bizarro. *Efficient photocatalytic elimination of Temephos pesticide using ZnO nanoflowers*. Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry 393, 2020, 112414. DOI: <https://10.1016/j.jphotochem.2020.112414>.
- A. Galdamez, **A. Serrano**, G. Santana, N. Arjona, L.G. Arriaga, Jose Tapia Ramirez, Goldie Oza, A. Dutt. *DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing applications*. Materials Letters Volume 235, 2019, 250-253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.026>.
- **A. Serrano**, A. Arana, A. Galdámez, A. Dutt, B.M. Monroy, F. Güell, G. Santana. Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties. Vacuum 2017, 156, 509-516. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.03.010>.
- **Amauri Serrano-Lázaro**, Francisco A. Verdín-Betancourt, Vinoth Kumar Jayaraman, Ma. de Lourdes López-González, Agileo Hernández-Gordillo, Adolfo Sierra-Santoyo, G. Santana Rodríguez, Monserrat Bizarro. *Monitoring Temephos photocatalytic transformation using ZnO films with different morphologies*. **Estatus: Manuscrito por enviar.**



Efficient photocatalytic elimination of Temephos pesticide using ZnO nanoflowers



Amauri Serrano-Lázaro^a, Francisco A. Verdín-Betancourt^b, Vinoth Kumar Jayaraman^a,
Ma. de Lourdes López-González^b, Agileo Hernández-Gordillo^a, Adolfo Sierra-Santoyo^b,
Monserrat Bizarro^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México

^b Departamento de Toxicología, Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN No. 2508, San Pedro Zacatenco, G.A. Madero, Ciudad de México, CP 07360, México

ARTICLE INFO

Keywords:

Pesticides
Temephos
Water treatment
Photocatalysis
ZnO
Nanostructures

ABSTRACT

Temephos (Tem) is a widely used pesticide to control mosquito's proliferation in tropical countries. This pesticide is put in stagnant water bodies where mosquitoes reproduce, killing larvae effectively. Recently, Tem has been identified as a DNA damaging agent; despite, people use it unmoderated in water reservoirs for personal consumption. Thus, Tem has become a hazard for human health and needs urgent attention. In order to reduce the risk of toxicity in those water sources we propose the use of nanostructured zinc oxide (ZnO) photocatalyst films to degrade this toxic compound. ZnO films with nanoflower morphology were prepared using a simple spray pyrolysis method. The band gap was 3.2 eV but a large number of natural defects present in the films allowed the absorption of visible light. The photocatalytic degradation ability of ZnO nanoflowers removed the toxic Tem under the illumination of a solar simulator. The UV-vis spectroscopy and High-Performance Liquid Chromatography analysis of Tem at regular intervals during photocatalysis confirmed the degradation of Tem, along with its transformation products or metabolites from water, reducing seven times the Tem half-life time in water. Total organic carbon measurements also indicated the mineralization of the compound.

1. Introduction

Around the world, insecticides like Scourge, Anvil, permethrin, malathion, parathion, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and temephos (Tem) are used to avoid the mosquitoes emergence [1,2], as they are vectors of harmful diseases in tropical countries [3]. There is still no successful vaccination to prevent mosquito-borne diseases such as dengue, malaria chikungunya, zika fever and West Nile virus fever [4,5]; hence controlling mosquitos' birth is an alternative to reduce these infections. Among the different pesticides, Tem was recommended by the World Health Organization as a larvicide at a concentration not exceeding 1 mg/ml [6,7]. Tem also known by its commercial name Abate [8] [4,4'-bis-(O,O-dimethyl-thionophosphoryloxy) diphenyl sulfide], is an organophosphorus insecticide used to control different flies birth such as mosquito, midge, and black fly larva over lakes, ponds, flooded areas, ditches as well as wetlands. It acts in a selective form on mosquito larvae with the inhibition of acetylcholinesterase by disrupting normal neurotransmission [9].

Tem is an unstable organophosphorus compound; its photooxidation by sunlight forms Temephos-sulfoxide (Tem-SO) and Temephos-oxon (Tem-oxon) as first metabolite products. The S-methyl isomers of Tem-SO and Tem-oxon can also take place with sunlight exposure [10,11]. Among these subproducts, Tem-SO is the most persistent one in water [12]. Recently, Benitez et al. investigated the genotoxic effect and reported that Tem caused damage in DNA of human lymphocytes even for concentrations of 1 μM [13]. It has also been reported that Tem-SO metabolite could have even stronger toxicological effects than Tem [10,14,15].

The toxicological information about Tem and its metabolites is still limited and controversial [16], but clearly an adequate treatment for Tem-containing water is necessary, as the exhaustive use of Tem worldwide for several decades has resulted in the contamination of natural surface and groundwater [10]. Therefore, we propose the use of nanostructured ZnO films to treat the Tem-contaminated water by photocatalysis using sunlight, as it is a sustainable and environmentally friendly method. This method needs a semiconductor photocatalyst

* Corresponding author.

E-mail address: monserrat@iim.unam.mx (M. Bizarro).

<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112414>

Received 13 November 2019; Received in revised form 9 December 2019; Accepted 27 January 2020

Available online 30 January 2020

1010-6030/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



DNA probe functionalization on different morphologies of ZnO/Au nanowire for bio-sensing applications



A. Galdamez^a, A. Serrano^a, G. Santana^a, N. Arjona^c, L.G. Arriaga^c, Jose Tapia Ramirez^b, Goldie Oza^{c,*}, A. Dutt^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Mexico D.F., Mexico

^b Departamento de Genética y Biología Molecular, CINVESTAV, Mexico D.F., Mexico

^c LABMyN, CIDETEQ, Queretaro 76703, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 May 2018

Received in revised form 24 August 2018

Accepted 6 October 2018

Available online 8 October 2018

Keywords:

ZnO/Au nanowires

SERS

Photoluminescence

DNA

Biosensor

ABSTRACT

This article demonstrates the fabrication of ZnO nanowires using the VLS technique for the development of an optical biosensor to detect thiolated oligonucleotide probe labeled by cy5. In the present work, the development of the two different morphologies of nanowires (i.e., random and straight orientation) was studied by scanning electron microscopy (SEM). After that, surface functionalization of both kinds of orientations of nanowires were carried out using thiolated oligonucleotide, and interaction mechanism between the DNA and ZnO nanowires were studied. Later on, surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) and photoluminescence (PL) characterization techniques were carried out to study the transformation induced on the optical properties as a result of the modified surface properties of the nanowires, and a brief comparison was carried out. Present work could provide a good basis for the development of new type of optical biosensor for the detection of wide series of biological molecules.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Semiconductor and noble metal nanocomposite materials have created a niche in the biosensing applications [1,2]. There is a need for developing semiconductor/noble metal nanocomposites that possess enhanced optical, electrical and sensing properties. ZnO/Au metal hetero-nanostructures are investigated for such enhanced properties that can be exploited in biosensors. ZnO has high optical band gap (3.37 eV), large exciton energy value (60 meV) as well as excellent light emission, thus rendering this semiconductor material as a favorable candidate for the electronic applications such as solar cells or light-emitting devices [3–6]. Furthermore, it has special applications in biosensing, since it exists in its oxide form [7]. Also, noble metals such as Au exhibits surface plasmon resonance (SPR) that has a strong optical absorption at approximately 520 nm due to its plasmon polariton resonance. Gold nanoparticles in association with ZnO affect UV and green emissions of ZnO through their surface plasmons [8,9].

ZnO as the semiconducting material and Au as the plasmonic metal together have gained attraction since the nanocomposite can exhibit surface-enhanced Raman scattering (SERS). This conju-

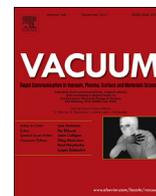
gation can help in the increment of the biological as well as chemical sensing capacity which is purely due to increase in the Raman signals, as in contrast, Raman cross-section is inherently negligible. There are a plethora of detection methodologies for DNA and proteins that are used for critical applications such as environmental monitoring, clinical diagnostics as well as food safety monitoring. The different detection techniques employed are electrochemistry [10] SPR [11], and mass spectroscopy [12]. The major analytical advantages of SERS-based detection are the inherent molecular specificity over others, as well as relatively large sensitivity and sharp spectral signals [13,14]. SERS provides complete structural information about the surface orchestrated molecules, and Raman signals, in this case, can also be amplified to 10^{10} – 10^{14} folds, thus permitting the detection of one single target molecule.

Optical biosensor offers additional benefits such as high throughput, real-time monitoring, and no sample pretreatment. In the case of optical biosensor, when a molecular probe is attached to an optical transducer, different techniques such as photoluminescence (PL), SERS, absorbance or conductivity measurements could be carried out to study the transformations induced on the surface of the thin films and hence aid in diagnosis.

In this article, we have studied the consequence of the orientations of the Au orchestrated ZnO nanowires on the detection sensitivity of DNA using optical and morphological studies. Thiolated

* Corresponding authors.

E-mail addresses: goza@cideteq.mx (G. Oza), adutt@iim.unam.mx (A. Dutt).



Effect of the seed layer on the growth and orientation of the ZnO nanowires: Consequence on structural and optical properties



A. Serrano ^a, A. Arana ^a, A. Galdámez ^a, A. Dutt ^a, B.M. Monroy ^a, F. Güell ^b, G. Santana ^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán, México City, 04510, Mexico

^b Departament d'Enginyeries: Electrònica, Universitat de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, E-08028 Barcelona, Catalunya, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 November 2016

Received in revised form

1 March 2017

Accepted 5 March 2017

Available online 7 March 2017

Keywords:

ZnO

Seed layer

Ultrasonic spray pyrolysis

Sputtering

Luminescence

ABSTRACT

High quality vertically aligned zinc oxide (ZnO) nanowires (NWs) were grown on Au-coated aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films via vapor-liquid-solid (VLS) technique. AZO seed layers were deposited using two different techniques named as ultrasonic spray pyrolysis (USP) and magnetron sputtering. Structural, morphological and compositional properties of the NWs grown on the two distinct seed layers were analyzed in detail by using X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) techniques, respectively. In the first case, (seed layer grown by USP technology), NWs showed the (101) orientation, whereas in the second case, (seed layer grown by sputtering) NWs showed (002) orientation. It was confirmed by the SEM images, that NWs with (002) orientation shown better vertical alignment than NWs with (101) orientation. In addition, optical properties were also studied using photoluminescence (PL) spectroscopy and irrespective of the preferred orientation, NWs showed a strong green emission at room temperature. The study made in the present work on the seed layer preparation by two techniques and hence, deposition conditions to achieve fully controllable ZnO nanowires with precise distance, shape, position and orientation could provide opportunities for the fabrication of future optoelectronic devices.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Among different form of nanostructure materials, one-dimensional (1-D) nanomaterials, especially, nanowires (NWs) are of particular attention because of their potential applications in developing novel electronic, optoelectronic devices due to effective confinement of carriers and photons on a high surface to volume ratio [1,2]. Regarding dimensions, starting from less than 100 nm, they could reveal a non-confined axis that may reach up to microns scale [3–5]. This particular property is critical for an efficient charge transport mechanism in applications like solar cells [6,7]. Between various investigated materials for NW growth, ZnO is one of the vastly explored sources due to better structural, optical and electrical properties.

ZnO is an II–VI semiconductor with a wide direct band gap in the near ultraviolet (UV) ($E_g = \sim 3.3\text{--}3.37$ eV at 300 K) and exhibit a large exciton binding energy (60 meV) ideal for excitonic emission at room temperature [8–10]. ZnO crystallizes in two main

crystalline structures: hexagonal wurtzite and zinc blend. Under general conditions, it exhibits a hexagonal wurtzite with lattice parameters $a = 0.32469$ and $c = 0.52069$ [1,8]. However, at high-pressure conditions (~ 10 GPa) a third crystalline structure (rock salt) can also be found [9,11–13]. ZnO is considered as a versatile material which can exist in a diverse group of morphologies, such as nanobelts [12,14–16], nanocages [14], nanowires [17–19], nanorings [12,14], core-shell structures, nanorods [12,14–16], nanosheets [15], nanoflowers [15], nanoneedles [20]. It exhibits near-UV emission, good conductivity, transparency, high-temperature electronic degradation, high radiation resistance and biocompatibility [1,21]. Above mentioned features together make ZnO an ideal material for diverse applications.

Additionally, ZnO nanowires are one of the most important nanomaterials in today's research. In specific, vertical-aligned ZnO nanowires are regarded as promising candidates for various applications like UV laser [6,8], LED's [21], solar cells [22], gas and piezoelectric sensors and photocatalysis reactions [23–25]. A large number of physical and chemical methods have been applied and investigated for the growth of these nanostructures. Most of the approaches make use of bottom-up routes that offers the possibility

* Corresponding author.

E-mail address: gsantana@iim.unam.mx (G. Santana).