

## Portada Externa de Tesis

Autor: Ramón Rodríguez López

Síntesis Del Material Tipo Core-Shell De  
Magnetita@Zno Mediante Sonoquímica Para Su  
Aplicación Como Fotocatalizador

2016



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería

Nombre de la tesis:

SÍNTESIS DEL MATERIAL TIPO CORE-SHELL DE  
MAGNETITA@ZNO MEDIANTE SONOQUÍMICA PARA  
SU APLICACIÓN COMO FOTOCATALIZADOR

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

Ingeniero en Nanotecnología

Presenta:

Ramón Rodríguez López



## Portada Interna de Tesis

Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ingeniería



“SÍNTESIS DEL MATERIAL TIPO CORE-SHELL DE MAGNETITA@ZNO  
MEDIANTE SONOQUÍMICA PARA SU APLICACIÓN COMO  
FOTOCATALIZADOR”

### TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO EN NANOTECNOLOGÍA

#### Presenta:

Ramón Rodríguez López

#### Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Dra. Karen Esquivel Escalante  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade  
Secretario

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Carlos Guzmán Martínez  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Eduardo Arturo Elizalde Peña  
Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Abril 2016  
México

## RESUMEN

La contaminación en el planeta es un problema que crece, pero en respuesta a ello, se investigan nuevas tecnologías verdes para su tratamiento. En este trabajo se implementó la técnica de síntesis por medio de sonoquímica para poder generar nuevas estructuras en este caso core-shell, la cual cuenta con un núcleo magnético de magnetita sintetizada por coprecipitación y una coraza de fotocatalizador de óxido de zinc obtenido por medio de precipitación química. Dicha estructura posee muchas virtudes que la hacen candidata a ser utilizada como fotocatalizador en suspensión de aguas residuales.

Se hizo uso de las técnicas de caracterización físicas y químicas, para determinar las propiedades del material sintetizado, demostrando que es posible obtener esta nanoestructura, sin la necesidad de utilizar mucha energía, como la que se requiere en la síntesis hidrotermal.

Se probó la cinética de fotodegradación del material corroborando que se llevaba a cabo la degradación del azul de metileno y además se remarcó la influencia de los parámetros establecidos para la síntesis del material.

**(Palabras clave:** Core-shell, fotodegradación, magnetita, óxido de zinc)

A mis padres y hermana  
**Universidad Autónoma de Querétaro**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres por el tiempo dedicado a lo largo de mi formación como persona, su aliento en todo momento de mi vida y su apoyo en todos los ámbitos. A mi hermana por su ayuda incondicional en todo momento. A mis maestros por su guía a lo largo de mi carrera, a mi asesora de tesis, que además de ayudarme a crecer en conocimiento me ayudó a crecer como persona. A Graciela Colunga, por su apoyo, comprensión y paciencia en todo momento, llenándome de motivación para seguir adelante. Con cariño para todos.

# INDICE

## Página

<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>II. REVISION DE LITERATURA</b> .....	2
2.1. Introducción a las Nanoestructuras Tipo Core-Shell .....	2
2.2. Nanopartículas de magnéticas.....	4
2.3. Nanopartículas de Óxido de Zinc .....	6
2.3.1 Fotocatálisis del ZnO.....	9
2.3.2 Efecto de la carga del catalizador ZnO en la suspensión. ....	10
2.3.3 Efecto del pH en la fotodegradación con ZnO. ....	11
2.4 Azul de metileno .....	11
2.5 Sonoquímica .....	12
2.5.1 Efecto de la frecuencia .....	14
2.5.2 Efecto de la potencia .....	15
2.5.3 Efecto del tiempo de sonicación .....	15
2.5. Justificación.....	16
<b>III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	18
3.1. Hipótesis .....	18
3.2. Objetivo general.....	18
3.3. Objetivos Particulares.....	18
<b>IV. METODOLOGÍA</b> .....	19
4.1. Síntesis de las nanopartículas de magnetita.....	19
4.2. Síntesis de estructuras core-shell ZnO@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	19
4.2.2. Actividad Fotocatalítica.....	21
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....	22
5.1. Nanopartículas de magnetita.....	22
5.1.3 Caracterización SEM y EDS de las nanopartículas magnéticas .....	22
5.1.1 Caracterización por XRD .....	23
5.1.2 Caracterización de espectroscopia Raman .....	25
5.2 Estructura core-shell Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnO .....	26
5.2.1 Caracterización por SEM y EDS .....	28
5.2.2 Caracterización por Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM) .....	40

5.2.3 Caracterización por XRD .....	44
5.2.4 Caracterización Raman .....	49
5.2.5 Caracterización por S-BET .....	54
5.2.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica.....	55
<b>VI. CONCLUSIONES</b> .....	<b>58</b>
<b>VII. ANEXOS</b> .....	<b>67</b>
<b>VIII. REFERENCIAS</b> .....	<b>60</b>

## INDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1. Parámetros para la síntesis de las nanopartículas tipo core-shell.....	20
Tabla 2. Tamaño de cristalito promedio obtenido por XRD. ....	47
Tabla 3. Valores de la cinética de degradación del azul de metileno por estructura core-shell Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ZnO.....	56
Tabla 4. Valores obtenidos del ajuste lineal de la cinética de degradación.....	56



## INDICE DE FIGURAS

### Página

Figura 1 Modelo estructural de la wurtzita hexagonal del ZnO. Se muestra la coordinación tetraedral de los átomos ZnO-O. Los átomos blancos son oxígenos y los negros son átomos de zinc [26].	8
Figura 2. Mecanismo general de fotocatalisis ZnO en agua [29].	10
Figura 3. Estructura química del azul de metileno[35].	12
Figura 4 Esquema del crecimiento y colapso de la burbuja [38].	13
Figura 5. Representación de los dominios dentro de una burbuja acústica [37].	14
Figura 6. Cambio en la forma de las nanopartículas de ZnO con respecto al tiempo de sonicación, transformación hexagonal a paralelogramo y stacks de paralelogramos[50, 51].	16
Figura 7. Aparato experimental para la degradación fotocatalítica.	21
Figura 8. ) EDS nanopartículas magnéticas sintetizadas [54]	22
Figura 9. a) Micrografía SEM, b EDS de las nanopartículas magnéticas, c) oxígeno e d).hierro	23
Figura 10. Espectro de rayos-X de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.	24
Figura 11. Espectroscopia Raman de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.	25
Figura 12. Precipitado de la síntesis mediante sonoquímica.	26
Figura 13. Síntesis de las estructuras tipo core-shell; a) suspensión de nanopartículas magnéticas con acetato de zinc y carbonato de amonio asistido con sonotrodo, b) filtración y lavado del precipitado, c) secado del producto, d) calcinación a 350°C por tres horas.	27
Figura 14. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P1, c ) O , d ) Zn, e ) Fe ..	28
Figura 15. EDS Prueba P1.	29
Figura 16. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P2, c )Fe , d ) Zn, e ) O ..	30
Figura 17. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P3, c )Fe , d ) Zn, e ) O...	32
Figura 18. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P4, c )Fe , d ) Zn, e ) O...	33
Figura 19. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P5, c )Fe , d ) Zn, e ) O...	35

Figura 20. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P6, c )Fe , d ) Zn, e ) O...	36
Figura 21. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P7, c )Fe , d ) Zn, e ) O...	38
Figura 22. Micrografías SEM de nanopartículas de magnetita (A) y nanoestructuras tipo core-shell P2 (B).	39
Figura 23. Micrografías TEM Prueba 1 zona a, b, c, d y e.	41
Figura 24. Micrografías TEM Prueba 2 zona a, b, c, d y e.	42
Figura 25. Micrografías TEM Prueba P3 zona a, b, c, d, e y f.	43
Figura 26. Patrón de difracción de rayos-x le muestra P1.	45
Figura 27. Patrones de XRD de las muestras P1-P7.	46
Figura 28. XRD de magnetita y core-shell muestra P2.	48
Figura 29. Espectroscopia Raman de la síntesis P1.	49
Figura 30. Espectros Raman pruebas P1-P7.	50
Figura 31. Comparación de espectros Raman entre la prueba P2 y magnetita. ...	53
Figura 32. Isotherma de adsorción y desorción del experimento P2.	54
Figura 33. Cinética de degradación del azul de metileno con estructuras core-shell P2.	57
Figura 34. Tonalidad de la fotodegradación en cada tiempo de muestra.	57
Figura 35 Ley de Bragg [62]	67
Figura 36. Dispersion Raman [63].	69

## I. INTRODUCCIÓN

Para conservar nuestro planeta limpio los investigadores trabajan de forma activa en la búsqueda de tecnologías, para la generación de alternativas energéticas y para el tratamiento de los contaminantes producidos por el hombre [1].

En México el cálculo del producto Interno Ajustado Ambientalmente permite conocer que, durante el año 2013, los daños ambientales fueron solventados por el 5.7% del producto interno bruto a precios de mercado. El concepto de contaminación del agua, el costo por agotamiento y por la degradación ambiental es de 70,627 millones de pesos [2].

Los efluentes provenientes de las industrias son los principales causantes de la contaminación ambiental. La industria con el giro de tintes y pigmentos son las que generan aguas residuales que presentan como características un alto color, alto contenido de materia orgánica, baja demanda bioquímica de oxígeno y una alta demanda química de oxígeno. Existen aproximadamente 10,000 tipos de tintes y pigmentos, anualmente se producen más de  $7 \times 10^5$  toneladas a nivel mundial [3].

Entre las fuentes que generan tintes como residuos, son la textil, cosméticos, procesadoras de alimentos, papel y manufacturación de pigmentos. Se ha reportado que una gran cantidad de estos tintes y pigmentos son tóxicos, cancerígenos y causan efectos teratogénicos en la fauna y flora marina, así como en los humanos [4].

Dentro de los métodos convencionales para tratar el contenido de tintes en las aguas residuales son el tratamiento de plantas por lodos, técnicas fisicoquímicas, ozonización, osmosis inversa y filtración, sin embargo no pueden ser utilizados para tratar la amplia taza de aguas residuales con tintes, además de que son métodos costosos [3].

La tecnología fotocatalítica es un método fácil y barato para la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas residuales. Para emplear este método para el tratamiento de aguas residuales, el fotocatalizador puede ser suspendido en el medio o soportado en un sustrato que después es sumergido. Al ser soportado su fotocatalisis se reduce, debido a que disminuye considerablemente el agua superficial y normalmente el fotocatalizador se desprende, lo que dificulta su recuperación del agua residual ya tratada [5].

El implemento de una fotocatalizador de estructura tipo core-shell de óxido de zinc con un núcleo de magnetita permitirá la recuperación del fotocatalizador suspendido en el medio a través de campos magnéticos, debido a las propiedades magnéticas del núcleo.

## **II. REVISION DE LITERATURA**

### **2.1. Introducción a las Nanoestructuras Tipo Core-Shell.**

Los nanomateriales por definición son aquellos que tiene al menos una o más dimensión en escala nanométrica, la cual es igual o menor a 100 nm, donde los materiales muestran nuevas propiedades con respecto a las propiedades en bulto. La característica más importante de los materiales a esta escala es el pequeño tamaño de partículas, lo que incrementa el área superficial con respecto al volumen, donde los efectos cuánticos predominan. Existen una gran cantidad de métodos de síntesis para las nanopartículas por lo que es imposible generalizar todas las técnicas de síntesis [6].

Existen diferentes tipos de clasificación de nanomateriales, como lo son los acordos a su origen, como los naturales o antropogénicos. La última categoría se puede dividir en nanomateriales incidentales y los diseñados, es decir si su formación fue intencional o no. También existe la clasificación de acuerdo a su composición química como los metálicos, aleaciones, óxidos metálicos, silicatos,

nitridos, carbonatos, polímeros. Otra clasificación es de acuerdo a su potencial de toxicidad, como las nanopartículas tipo fibra, las nanopartículas granulares biopersistentes, las CMAR (Carcinogenic, Mutagenic, Asthmagenic, Reproductive toxin por sus siglas en inglés). Existe también la clasificación de acuerdo a la dimensión, los materiales que tienen todas sus dimensiones externas entre 1 y 100 nm son clasificados nanomateriales de dimensión cero (0D), esto incluye puntos cuánticos, esferas completas, fullerenos, cubos de paladio, cristales en forma de estrella, anillos, o flores. Los nanomateriales de una dimensión (1D) tienen dos de sus dimensiones externas en nanoescala y la tercera en microescala normalmente, esto incluye las nanofibras, nanotubos, nanoalambres, nanobarras. Los de dos dimensiones (2D) solo tienen una dimensión en nano escala, eso incluye, películas delgadas, nano recubrimientos y nanoplatos. Los nanomateriales en tres dimensiones (3D) muestran características internas de nanoescala pero no sus dimensiones externas, esto incluye a los nanocompositos y a los materiales nanoestructurados como estructuras nanoporosas.[7]

Las nanopartículas de estructura tipo core-shell se caracterizan por un núcleo (el material del interior) y un caparazón (capa superficial del material); pueden estar compuestas por 2 o más materiales. Se pueden crear una gran variedad de combinaciones en estrecha interacción, como lo son la inorgánica/inorgánica, inorgánica/orgánica, orgánica/inorgánica y orgánica/orgánica [8].

Los nanocompósitos tipo core-shell, pueden ser de diferentes tamaños, variando la forma del núcleo y la morfología del caparazón, así como su grosor. Pueden de forma esférica, céntrica, excéntrica, en forma de estrella o tubular. La forma de su estructura influye en sus propiedades [9].

Además las propiedades que poseen las nanopartículas core-shell son también debido a la combinación de cada una de las propiedades de los materiales que lo integran (núcleo y caparazón). Este tipo de materiales pueden tener una gran variedad de aplicaciones debido a su tamaño y también por sus propiedades

ópticas y electrónicas de acuerdo a sus distintas naturalezas. Estas nanopartículas poseen un gran potencial para ser implementadas en sistemas de celdas fotovoltaicas, dispositivos de sensores ópticos, fotocatalizadores, catalizadores; en biotecnología médica como bioimagen molecular, liberación controlada de fármacos y terapia de cáncer [9, 10].

La síntesis de las estructuras core-shell pueden ser divididas ampliamente en dos categorías: “top-down” y “bottom-up”. El primero usa una forma tradicional de trabajo o métodos de microfabricación con los que se puede cortar, moler y moldear materiales para obtener la forma y el orden deseado, como por ejemplo la técnica litográfica o el proceso de haz de luz. El segundo hace uso de las propiedades químicas de las moléculas para causar un autoensamble, como por ejemplo la deposición química de vapor o la síntesis química; en general estas estructuras se forman usando un proceso de dos pasos, primero la síntesis del núcleo y después la síntesis de la coraza [6, 11].

Un paso importante durante la síntesis de las nanopartículas tipo core-shell es mantener un recubrimiento uniforme y el grosor. Dentro de los diversos métodos implementados por los investigadores es la precipitación, la polimerización, microemulsión, condensación sol-gel, técnicas de absorción capa por capa, entre otras [6].

En este trabajo se formará un núcleo de nanopartículas de magnetita y una coraza de óxido de zinc.

## **2.2. Nanopartículas de magnéticas**

Dentro de la serie de nanopartículas magnéticas, las más utilizadas e investigadas son las que tienen un núcleo magnético formado partir de un tipo de óxido de hierro, debido que los procesos de síntesis son relativamente sencillos. Estas

nanopartículas están formadas por magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) o hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanocristalinas [12, 13].

Las nanopartículas de magnetita son usadas ampliamente en aplicaciones biomédicas, debido a que tienen una alta biocompatibilidad y el organismo las puede degradarlas fácilmente, pasando los iones de hierro a los depósitos de hierro del organismo e incorporándolos a los eritrocitos de la hemoglobina; también como remediación ambiental, puesto que poseen una serie de características y propiedades magnéticas muy versátiles, donde son el componente principal de sensores para la detección de colorantes. Las nanopartículas de óxidos de hierro pueden ser sintetizados en diferentes tamaños, el rango más común es de 5 -40 nm. El tamaño de estas nanopartículas va en función de las condiciones de síntesis, donde sus propiedades magnéticas dependen de la calidad de su estructura cristalina y de su composición química [12, 14, 15].

Se han investigado diferentes métodos de síntesis para las nanopartículas de óxido de hierro, reportando una síntesis eficiente para producir una forma controlada, estable y biocompatible. El método de co-precipitación, descomposición termal, síntesis hidrotermal y sonoquímica son los métodos más usados para obtener nanopartículas de óxido de hierro de buena calidad. Existen otras rutas de síntesis como la electroquímica, técnicas de pirolisis, síntesis por microorganismos o bacterias (bacterias magnetotácticas y bacterias reductoras de hierro) [16].

El método de coprecipitación es la vía de síntesis más simple y eficiente para obtener partículas magnéticas. Consiste en una mezcla estequiométrica de sales ferrosas y férricas en medio acuoso, esta reacción química para la obtención de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  o ferritas está descrita por la Ecuación 1.1.



Donde M puede ser  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , y  $Ni^{2+}$ . La relación estequiométrica influye en el nivel de pH donde se completa la precipitación y este valor puede ser de entre 8 y 14. Las nanopartículas de magnetita tienen baja estabilidad en condiciones ambientales, por lo que puede oxidarse a maghemita. Donde la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es ferrimagnético, por lo que su oxidación no genera mucho problema. El tamaño y su forma dependen del tipo de sales utilizadas (cloruros, sulfatos, nitratos), también de la relación  $M^{2+}/Fe^{3+}$ , la temperatura de reacción, del tipo de base, la tasa de mezclado y la atmósfera inerte [14]. Por este método se pueden sintetizar nanopartículas de entre 5 a 100 nm. Mientras más alta la temperatura (mayor a  $80^\circ\text{C}$ ) favorece la formación de magnetita [17]. Para la formación adecuada de  $Fe_3O_4$  se agrega en exceso la cantidad de la base utilizada [18]. Los precipitados generados empleando  $NH_4OH$  en lugar de  $NaOH$ , tienen una cristalinidad mejor, mayor magnetización de saturación y tienen menor tamaño [19].

### **2.3. Nanopartículas de Óxido de Zinc**

Los óxidos semiconductores nanoestructurados son de gran interés, debido a que tienen aplicación en el campo tecnológico, pues presentan propiedades ópticas y electrónicas de gran interés; muchos de estos como el óxido de zinc ( $ZnO$ ),  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ , y  $ZrO_2$ , son fotocatalizadores atractivos porque son estables a temperatura ambiente, además de poseer una buena eficiencia catalítica en la degradación de contaminantes ambientales como pesticidas, detergentes, tintes y compuestos orgánicos volátiles bajo luz UV [20].

El  $TiO_2$  y el  $ZnO$  son los fotocatalizadores más ampliamente estudiados, el óxido de titanio ha sido estudiado desde el año 1980, donde se ha publicado su uso como fotocatalizador, por su abundante disponibilidad y estabilidad química, sin embargo el uso de  $TiO_2$  no es económico para las operaciones de tratamiento de agua a gran escala. Por lo que trabajos han reportado que el  $ZnO$  puede ser



utilizado como un fotocatalizador eficiente, además de que es de menor costo, también muestra mayores eficiencias fotocatalíticas en varios contaminantes orgánicos y algunos tintes en un rango más amplio de medios básicos o ácidos a diferencia del  $\text{TiO}_2$  [21].

Se ha reportado el uso del óxido de zinc en la preparación de sensores de gas, como absorbente químico, varistor, recubrimientos de disipación electrostática [22], celdas solares, etiquetas biológicas, celdas electroquímicas, biosensores y dispositivos de superficie de onda acústica [23].

El óxido de zinc se caracteriza por tener propiedades físicas y químicas remarcables, como un alto coeficiente electroquímico de acoplamiento, un ancho rango de absorción y alta fotoestabilidad, además de tener una baja toxicidad, buena biocompatibilidad y biodegradabilidad [24]. El óxido de zinc está clasificado como un semiconductor del grupo de II-IV, tipo n, está en el límite entre un semiconductor iónico y covalente. Tiene una banda de energía amplia de 3.37 eV, además de una energía de enlace de 60 meV [25].

El ZnO tiene una estructura cristalina de wurtzita, la cual tiene una celda unitaria hexagonal con dos parámetros de red,  $a$  y  $c$ , pertenecientes al grupo espacial  $C_{6v}^4$  o  $P6_3mc$ . En la Figura 1 se observa que la estructura está compuesta por dos subredes interpenetradas empaquetadas (hcp, hexagonal closed packed por sus siglas en inglés). La coordinación tetraedral del ZnO genera que no se una estructura centrosimétrica. En la wurtzita hexagonal, cada anión está rodeado por 4 cationes en las esquinas del tetraedro, por lo que exhibe un enlace covalente tipo  $sp^3$  [26].

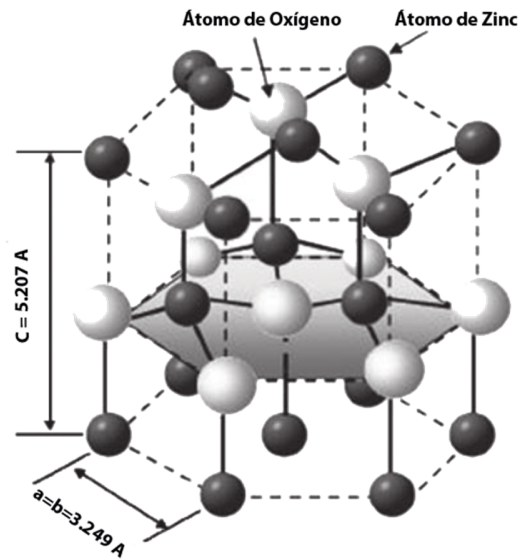


Figura 1 Modelo estructural de la wurtzita hexagonal del ZnO. Se muestra la coordinación tetraedral de los átomos ZnO-O. Los átomos blancos son oxígenos y los negros son átomos de zinc [26].

El óxido de zinc puede presentarse en estructuras (1D), (2D) y (3D). El grupo de una dimensión es el más amplio, donde se incluyen las nanovigas, agujas, helixes, anillos, listones, tubos, cinturones, alambres y combinados. Dentro de las formas de dos dimensiones se pueden encontrar nanoplatos/nanohojas y nanopellets. En las estructuras de 3 dimensiones se han reportan flores, dandelion, copos de nieve, tipo coníferas, entre otros [24].

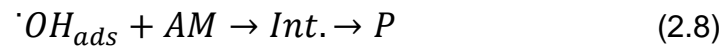
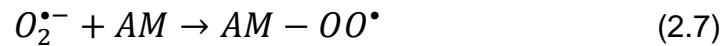
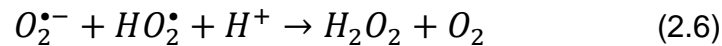
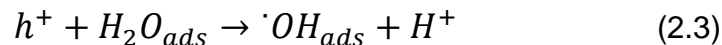
Existen diferentes métodos para la síntesis del ZnO nano estructurado, algunos de ellos son: precipitación, molienda mecánica, microemulsión, radiación ultrasónica, irradiación de microondas, solución de combustión, solvotermal asistido por microondas, pirolisis en spray, procesos de transporte de vapor, autoensamblaje, síntesis asistida por sonoquímica, electroquímica y método sol-gel [20, 22].

El método de precipitación ha sido ampliamente utilizado para sintetizar diferentes estructuras controlando diferentes parámetros durante la síntesis como lo es la concentración de la solución, pH y el medio de lavado [27].

### 2.3.1 Fotocatálisis del ZnO

Cuando el ZnO es irradiado bajo una luz con energía igual o mayor que su band gap (3.37 eV), los electrones de valencia son promovidos a la banda de conducción, dejando un hueco atrás (Ec. 2.1), Estos pares electrón-hueco se pueden recombinar (Ec. 2.2) o interactuar con otras moléculas por separado, los huecos en la banda de valencia pueden oxidar el agua adsorbida o usa iones hidróxido para producir radicales hidroxilo (Ec. 2.3-4).

El electrón de la banda de conducción de la superficie del catalizador puede reducir el oxígeno molecular a un anión superóxido (Ec. 2.5), este radical puede formar compuestos peróxidos tanto orgánicos como de hidrogeno en presencia de basura orgánica (Ec. 2.6-7). El radical hidroxilo es una agente oxidante que ataca a los compuestos orgánicos y forma intermediarios, estos intermediarios reaccionan con los radicales hidroxilo para generar los productos finales (Ec. 2.8) [28, 29].



Donde AM representa el colorante Azul de Metileno.

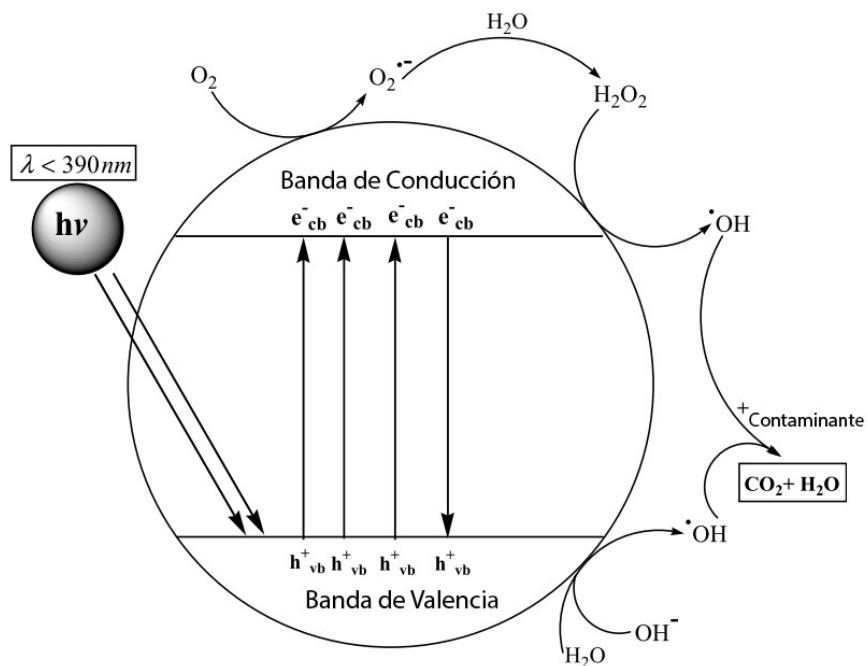


Figura 2. Mecanismo general de fotocatalisis ZnO en agua [29].

La alta actividad fotocatalítica es atribuida al largo número de defectos como vacancias de oxígeno, átomos de zinc intersticiales de los estados donadores, mientras que las vacancias de zinc y los átomos de oxígeno que están por dentro en los estados aceptores [20].

### 2.3.2 Efecto de la carga del catalizador ZnO en la suspensión.

La cantidad de catalizador impacta en la fotodegradación, existe una concentración optima de catalizador donde, si se desplaza a concentraciones mayores o menores, su fotodegradación disminuirá. Este fenómeno es debido a la cantidad de los sitios activos disponibles en la superficie del catalizador y de la penetración de la luz UV en la suspensión [30].

Daneshvar y Behnajady confirmaron que el aumento en la cantidad de catalizador provoca que la eficiencia de degradación decaiga debido al incremento en la turbidez de la suspensión y el decremento de la cantidad de luz UV que penetra por efectos de dispersión [28, 29].

### **2.3.3 Efecto del pH en la fotodegradación con ZnO.**

La degradación en función del pH influye debido al comportamiento anfótero del ZnO influyendo en las propiedades de carga superficial para la fotocatalisis, en soluciones ácidas, la eficiencia de la fotodegradación es mayor que en medios alcalinos, debido a que la fotodescomposición del ZnO toma lugar en soluciones acidas y neutrales. Sin embargo al disminuir el pH por debajo de 5.7, ocurrirá la disolución del óxido de zinc por la presencia del ion  $Zn^{2+}$  [28, 29].

### **2.4 Azul de metileno**

El primer contaminante identificable en el agua residual es el color, el cual debe de ser removido. El agua contaminada con tintes inclusive a una concentración de 1 mg/L no permite que sea apta para consumo humano [31]. Los colorantes son compuestos orgánicos, existen distintas variedades estructurales de colorantes como ácidos, básicos, catiónicos, aniónicos entre otros [30].

El azul de metileno (Cloruro de metiltionina, AM) es un compuesto químico aromático heterocíclico con formula molecular ( $C_{16}H_{18}ClN_3S, 3H_2O$ ) Fig.5, con el nombre químico de [3, 7-bis (dimetilamino)-cloruro de phenazathionium cloruro de Tetramethylthionine] [32], un colorante catiónico y es el más comúnmente utilizado en la industria del algodón, madera y seda [33].

El AM no es considerado como un colorante muy toxico, aunque causa efectos dañinos como vómito, incremento en el ritmo cardiaco, diarrea, shock, cianosis, ictericia, cuadriplejia y necrosis en los tejidos humanos [34].

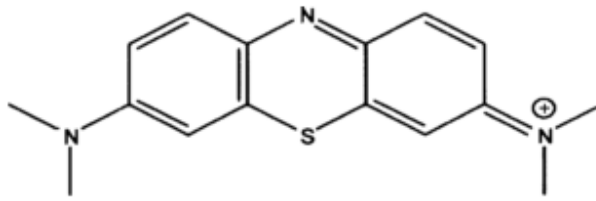


Figura 3. Estructura química del azul de metileno[35].

Los métodos industriales más comunes para la biodegradación, floculación-coagulación, oxidación química y adsorción. La fotodegradación es una alternativa para la degradación de colorantes.

## 2.5 Sonoquímica

La sonoquímica usa un tipo de sonido llamado ultrasonido que yace entre los 20 kHz y 10 MHz, no puede ser escuchado por el oído humano, está reportado que el ultrasonido de alta-intensidad puede exceder la fuerza atractiva de moléculas para producir concentraciones de radicales  $H\cdot$  y  $OH\cdot$  en agua. Subsecuentemente, un buen número de cavitaciones de burbujas pueden ser formadas [36].

La sonoquímica ofrece un control sobre la cristalinidad que permite la síntesis de metales amorfos y aleaciones. En comparación con la mayoría de los métodos convencionales, la sonoquímica es de bajo costo y económica [37].

Estas burbujas formadas por ultrasonido, alcanzan un tamaño crítico después de unos cuantos ciclos acústicos, y seguido de ese crecimiento estas implotan rápidamente (Fig. 6). Es poca la existencia de transferencia de calor entre el interior de las burbujas y el líquido que las rodea durante el rápido colapso inercial de las burbujas. Cuando se contraen las burbujas acústicas con partículas de alta energía dentro, estas emiten luz (200 a 800 nm) por un breve periodo de tiempo (cerca de 100 ps), este fenómeno es conocido como sonoluminiscencia [37]. Bajo la asunción de que el proceso de compresión es adiabático, la temperatura y la presión dentro del núcleo de las burbujas en contracción, alcanzan una

temperatura de miles de grados Kelvin y cientos de atmosferas de presión. Este lugar con esas condiciones recibe el nombre de “hot spot”, donde se genera energía de hasta 13 eV [37, 38]. (Fig.7). Estas extremas condiciones conducen a reacciones de oxidación, reducción, disolución y descomposición, lo que permite la síntesis de una gran variedad de metales, sulfitos y carburos nanoestructurados [39].

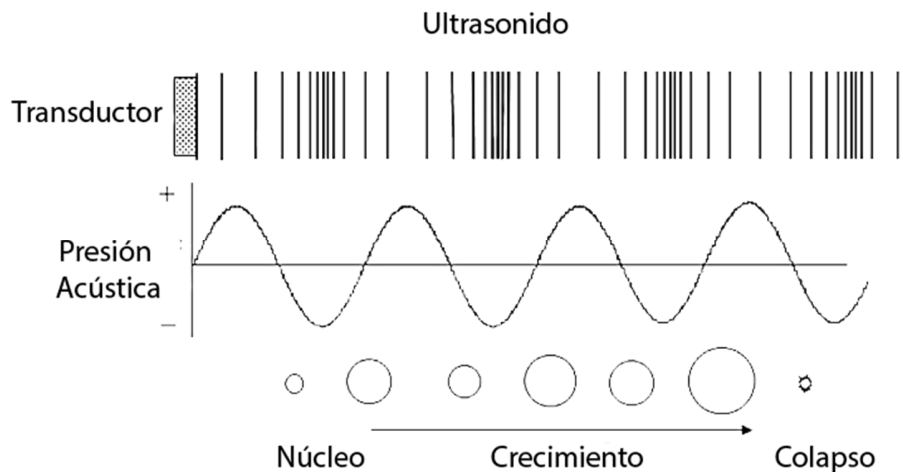


Figura 4 Esquema del crecimiento y colapso de la burbuja [38].

Las propiedades finales del producto son reflejadas en el tamaño de partícula, como en su forma y pureza, como en el caso de ZnO, donde los factores a controlar son el poder del sonicador, temperatura, solvente, especies químicas y sus concentraciones en la mezcla de reacción; obteniendo nanoestructuras de óxido de zinc como varillas vinculadas, esféricas y elipsoidales variando alguna de las condiciones sonoquímicas. El tamaño de las nanopartículas de ZnO se reduce al incrementar la potencia y la temperatura en la síntesis sonoquímica [40].



Figura 5. Representación de los dominios dentro de una burbuja acústica [37].

### 2.5.1 Efecto de la frecuencia

El valor de la frecuencia se ve reflejado en la presión de los ciclos, al incrementar la frecuencia, la presión cambia abruptamente, provocando una alta turbulencia dentro del líquido. Este efecto es conocido como transmisión acústica, la cual denomina las cavitaciones acústicas a altas frecuencias y amplitudes [41].

Esta transmisión hace que las burbujas sean empujadas y acosadas constantemente, haciendo que queden inmaduras, provocando una cavitación y un crecimiento de material pobre. El efecto de transmisión es impedido por el tiempo reducido de difusión durante experimentos de alta frecuencia. Incrementar la frecuencia produce burbujas de pequeño tamaño y un tamaño de distribución uniforme [42, 43].

La energía que crece dentro de la burbuja no es recíproca con el incremento de la frecuencia la cual si lo es linealmente con el cambio de tamaño [44]. El efecto de la frecuencia en la cavitación afecta los procesos de síntesis del material [45]. Se ha reportado de varios experimentos que la frecuencia que genera una cavitación eficiente y un crecimiento nanométrico está en un rango de 100-400 KHz [42-46]



### **2.5.2 Efecto de la potencia**

La potencia aplicada se refleja en la amplitud de presión la cual suplir la necesidad de presión para llegar a la cavitación. Incrementar la potencia drásticamente puede interrumpir las dinámicas de la burbuja, así como provocar un crecimiento anormal de las burbujas durante la expansión, provocando una cavitación pobre [42, 43].

Para los experimentos estándar en agua a una amplitud de 20 KHz, el tamaño de burbuja promedio a una distancia de 30 mm por debajo del transductor, con una potencia de 179 W fue de 10  $\mu\text{m}$  [47]. El tamaño de la burbuja incrementa al aplicar un potencial más alto a frecuencias de 500 KHz o menores a este [43]. Al variar el potencial en rangos de frecuencia bajos (menores a 300 KHz) el crecimiento de las burbujas con respecto a la potencia y la frecuencia es lineal, al incrementar la frecuencia entre 500-1000 KHz la relación es cuasi-lineal y por encima de los 1000 KHz incrementar la potencia provoca una disminución del tamaño de la burbuja [42], este efecto es atribuible a la transmisión acústica causada a altas frecuencias y potencias [37].

El tamaño de las nanopartículas decrece con la potencia. Las nanopartículas de ZnO presentan cambios en su forma y tamaño con los cambios de potencia, a 12 W predominan hojuelas, mientras que los alambres crecen a 21 W y las esferas a 45 W; mantener la temperatura baja beneficia el crecimiento de nanopartículas más pequeñas y disminuye la formación de subproductos [40].

### **2.5.3 Efecto del tiempo de sonicación**

El efecto del tiempo y el número de ciclos produce una variación morfológica en los nanomateriales [48, 49]. Dependiendo en la energía superficial de los materiales, nuevas heteroestructuras pueden crecer en las ya existentes. Se ha reportado la síntesis de ZnO por sonicación acuosa de acetato de zinc dihidrato, nitrato de zinc hexahidratado y hexametilentetramina donde el cambio del tiempo

afecta directamente la morfología del ZnO sintetizado como se muestra en la 8 [50].

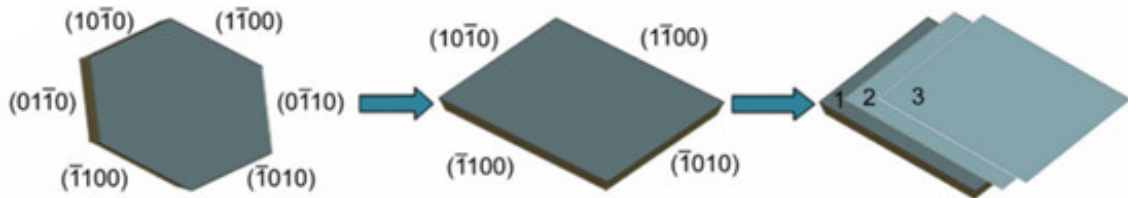


Figura 6. Cambio en la forma de las nanopartículas de ZnO con respecto al tiempo de sonicación, transformación hexagonal a paralelogramo y stacks de paralelogramos[50, 51].

El proceso de sonoquímica es una técnica útil para generar nuevos materiales con propiedades inusuales. Estas extremas condiciones obtenidas durante el colapso de la burbuja han sido aprovechadas para preparar varios nanomateriales [52].

Banerjee reportó la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc por sonoquímica, obteniendo nanopartículas empleadas para la reducción de cromo (VI) mostrando una eficiencia cercanamente al doble a las micropartículas comerciales [53].

La implementación de la sonoquímica con diferentes tiempos, distintas relaciones molares y potencias, permitirá la formación de una estructura core-shell donde las nanopartículas de ZnO serán depositadas en la superficie de las nanopartículas de magnetita.

## 2.5. Justificación

La fotocatalisis es uno de los campos más estudiados puesto que es una herramienta verde que busca tratar algunos de los problemas ambientales que se han generado por el hombre como la contaminación del agua. Este es un problema importante, debido a que la cantidad de agua dulce en el mundo es muy poca, por lo que se busca su tratamiento para su reutilización en distintos campos.

Se ha optado por el uso de fotocatalizadores empleados en la fotodegradación del agua residual, estos pueden ser suspendidos directamente en el medio o ser soportados en un material sustrato para después sumergirlo.

La inmovilización de las nanopartículas del fotocatalizador en los diferentes sustratos como (vidrio, zeolita, sílica y cerámica) facilita su separación del agua tratada, sin embargo al estar anclado a la superficie soporte, la actividad fotocatalítica decae considerablemente, además de que en algunas ocasiones se desprende el material fotocatalítico del sustrato, lo que dificulta su recuperación completa del medio [5].

Una estructura tipo core-shell que cuenta con un núcleo con propiedades magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y un caparazón con características fotocatalíticas (ZnO) facilitara la recuperación del fotocatalizador para su reusó, utilizando un campo magnético para atraer a las partículas suspendidas, no solo se tiene la intención de recuperarlo en una mayor cantidad para reutilizarlo, sino también de ahorrar una operación como lo es la centrifugación o en su defecto el uso de filtros para su separación, ahorrando tiempo, dinero y energía.

La síntesis de esta estructura puede ser generada por distintos métodos como el hidrotérmal, este método requiere de grandes cantidades de energía y tiempo. La sonoquímica es un método que ofrece la formación de diferentes nanoestructuras, reduciendo el tiempo y la energía necesaria para sintetizarlas.

Es importante que la generación del fotocatalizador sea rentable, ya que de otro modo no puede ser implementado para el tratamiento de aguas residuales en una planta de escala industrial. La ventaja de los materiales seleccionados, es que no son tóxicos para el humano ni para el medio, por lo que si algunas trazas se quedaran en el medio no tendrían un impacto directo en la salud de los consumidores.

### **III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

#### **3.1. Hipótesis**

El uso de sonoquímica permitirá el acoplamiento de núcleo de magnetita y el caparazón de ZnO para la formación del material tipo Core-Shell.

#### **3.2. Objetivo general**

Obtener material tipo core-shell de magnetita@ZnO mediante sonoquímica.

#### **3.3. Objetivos Particulares**

3.3.1. Sintetizar la magnetita por el método de coprecipitación química.

3.3.2. Caracterizar la magnetita por XRD (X-ray Diffraction, por sus siglas en inglés), espectroscopia RAMAN, SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, por sus siglas en inglés) y curva de histéresis magnética.

3.3.3. Mediante sonoquímica implementar la obtención del material core-shell por la mezcla de la magnetita en suspensión y ZnO por precipitación a diferentes porcentajes.

3.3.4. Caracterizar por TEM (Transmission electron microscopy, por sus siglas en inglés), XRD, espectroscopia RAMAN, S-BET (Surface Brunauer, Emmett and Teller, por sus siglas en inglés), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, por sus siglas en inglés), SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) y EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, por sus siglas en inglés).

3.3.5. Aplicar el material core-shell para la degradación del azul de metileno como contaminante modelo.

## IV. METODOLOGÍA

### 4.1. Síntesis de las nanopartículas de magnetita

Las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se obtuvieron usando Cloruro Férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 97% Aldrich), sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99% Aldrich) e Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$  28-30%, Aldrich), realizando una mezcla de solución de  $\text{FeCl}_3$  0.5 M y  $\text{FeSO}_4$  0.5 M a una relación molar de 1.75:1 sometida a atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ) a  $90^\circ\text{C}$ .

Se adicionó una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 10% en volumen lentamente a la solución en exceso y se agitó vigorosamente hasta que se formó un precipitado negro en la fase acuosa.

Se separó el precipitado por medio de un campo magnético y por decantación, se lavó con agua destilada el precipitado hasta que descendió su pH a 7. Se secó en un horno el producto separado a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$  por 24 horas.

Una vez pasado el tiempo, se procedió a moler el precipitado en un mortero de ágata para su almacenamiento inmediato en un vial.

Se llevaron a cabo las caracterizaciones por difracción de rayos X (XRD, Bruker D8 Advance), usando la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de cristalito ( $Dv = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ , Ec. 3), SEM, EDS, espectroscopia RAMAN.

### 4.2. Síntesis de estructuras core-shell $\text{ZnO}@\text{Fe}_3\text{O}_4$

Se suspendió 1 gr de nanopartículas de magnetita en 50 mL de Agua, y después se utilizó Acetato de Zinc ( $\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 98% Aldrich) y Carbonato de

Amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>, 99% Aldrich) a diferentes relaciones molares en agua destilada cada uno.

Utilizando el sonda con diferentes potencias a una amplitud de 20 Hz y ciclos de 80 por 1 hora, las dos soluciones se adicionaron gota a gota en el matraz que contenía la suspensión de nanopartículas de magnetita en atmosfera inerte, como se muestra en el Cuadro 1 de parámetros.

El precipitado se recolecto por filtración y fue lavado tres veces con agua destilada y etanol respectivamente [23]. Luego el precipitado se secó por 12 horas, una vez seco se trituro levemente. El precursor obtenido se calcinó a 350 °C por tres horas [22].

**Tabla 1. Parámetros para la síntesis de las nanopartículas tipo core-shell.**

<b>Prueba</b>	<b>Carbonato de Amonio</b>	<b>Acetato de Zinc</b>	<b>NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Potencia</b>	<b>Tiempo (Horas)</b>	<b>Calcinado (3 Horas)</b>
<b>1</b>	1.5 M (100 mL)	1 M (100 mL)	0.5 gr	50 W	1	350 °C
<b>2</b>	1.5 M (100 mL)	1 M (100 mL)	0.5 gr	70 W	1	350 °C
<b>3</b>	1.5 M (100 mL)	1 M (100 mL)	0.5 gr	100 W	1	350 °C
<b>4</b>	0.75 M (150 mL)	0.5 M (150 mL)	0.25 gr	30 W	1	350 °C
<b>5</b>	0.75 M (150 mL)	0.5 M (150 mL)	0.25 gr	50 W	1	350 °C
<b>6</b>	0.75 M (150 ml)	0.5 M (150 mL)	0.25 gr	70W	1	350 °C
<b>7</b>	0.75 M (150 ml)	0.5 M (150 mL)	0.25 gr	100 W	1	350 °C

Se procedió a la caracterización por TEM, XRD (Bruker D8 Advance), RAMAN, S-BET y EDS.

#### 4.2.2. Actividad Fotocatalítica

Se sometieron cada uno de los polvos a una prueba de fotoactividad por una hora para seleccionar el catalizador que lograra mejores resultados cualitativos. Siendo los polvos de la prueba 2 los que mostraron un mejor desempeño.

Se evaluó su actividad fotocatalítica, al poner las estructuras core-shell 0.075 g como suspensión en agua de 35 mL de azul de metileno a una concentración de 20 ppm, se puso por 5 min en fase oscura con movimiento generado por burbujas, para lograr una mejor interacción del colorante con la superficie del fotocatalizador.

La suspensión se llevó bajo radiación UV de una lámpara de 30 W por 4 horas. Se recuperó el fotocatalizador por campos magnéticos y se midió el porcentaje de degradación haciendo uso de una medición de absorbancia por UV-vis. Sacando el porcentaje de degradación fotocatalítica de:  $\%DF = (A_0 - A) / A_0$ ; donde  $A_0$  es la absorción del UV-vis para la solución original y  $A$  es la absorción UV-vis de la solución degradada y se tomara muestra para su lectura después de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 210, 240 minutos [22].

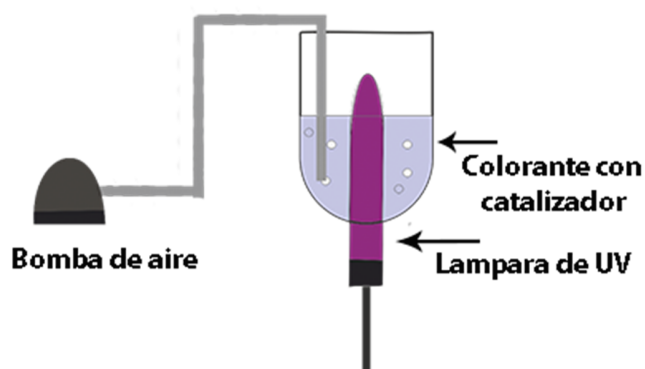


Figura 7. Aparato experimental para la degradación fotocatalítica.

## V. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1. Nanopartículas de magnetita.

Las nanopartículas de magnetita obtenidas mostraron propiedades magnéticas al ser sometidas a un campo magnético, puesto que mostraron una alineación con respecto a las líneas de campo del imán. Dentro de sus características físicas, es un polvo fino de color negro e inodoro.

#### 5.1.3 Caracterización SEM y EDS de las nanopartículas magnéticas

La caracterización por SEM muestra la morfología de las nanopartículas magnéticas las cuales se encuentran aglomeradas, con una distribución de tamaño variada y con una superficie relativamente lisa, el EDS demuestra da distribución de Fe y O presentes en la muestra, señal de que solo se encuentran estos átomos en nuestro producto de síntesis en un porcentaje de 46.02% de Fe y 53.98% de O (Figura 9) muestra de la pureza de la síntesis, corroborado con el EDS sintetizado por Hariani, 2013.

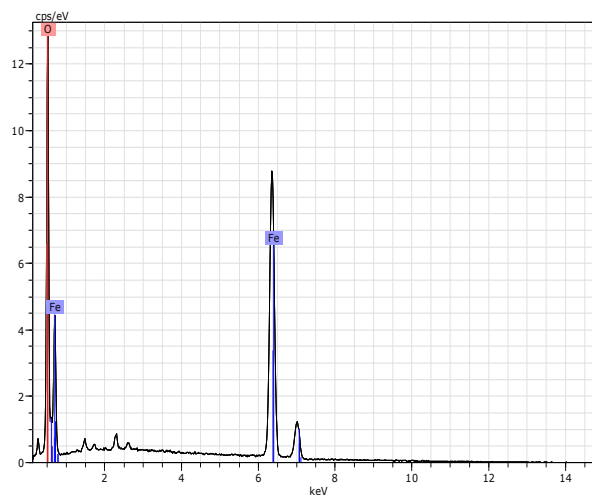


Figura 8. ) EDS nanopartículas magnéticas sintetizadas [54]



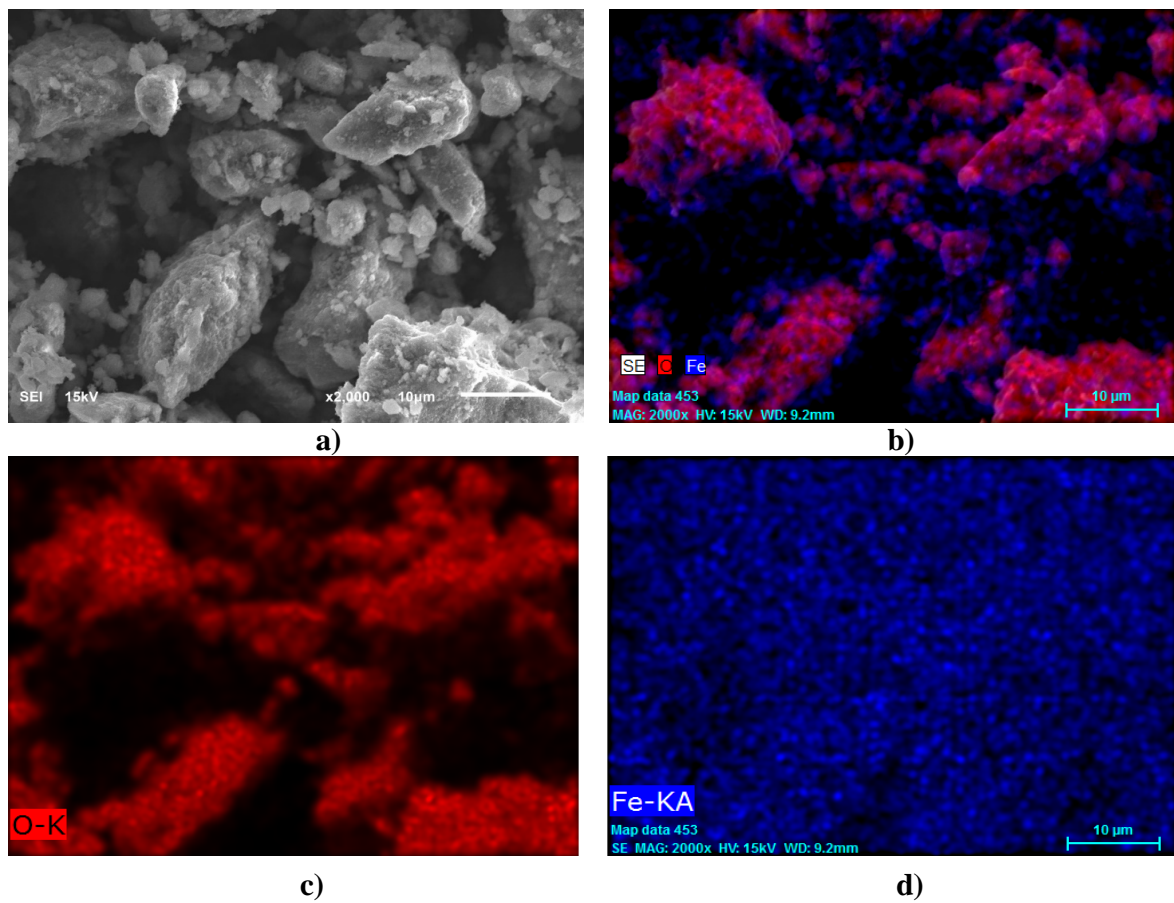
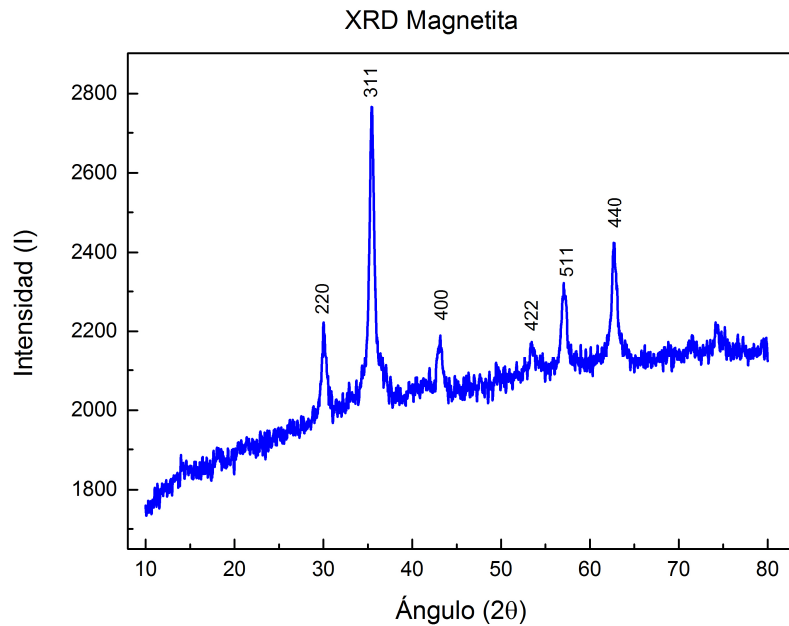


Figura 9. a) Micrografía SEM, b) EDS de las nanopartículas magnéticas, c) oxígeno e d) hierro

### 5.1.1 Caracterización por XRD

Se tomaron 5 gr de las nanopartículas obtenidos, las cuales se depositaron dentro del portamuestra del XRD hasta llenarla y se procedió a homogenizar la superficie. Se hizo la lectura sobre la muestra para obtener el espectro que se muestra en la Figura 10.



*Figura 10. Espectro de rayos-X de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.*

El espectro muestra señales de alta intensidad en los ángulos  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $57^\circ$  y  $62^\circ$ ; siendo el de  $35^\circ$  el más intenso con un plano (311), seguido del plano (440) a  $62^\circ$ ; se puede observar que el ancho de los picos es pequeño, lo que representa un buen arreglo cristalino y uniforme.

Al comparar los patrones sintetizados con los de referencia [54], se puede observar que los picos de más alta intensidad coinciden en los ángulos  $2\theta$  de:  $30^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $53^\circ$ ,  $57^\circ$  y  $62^\circ$ , corroborando así la presencia de la magnetita.

Los análisis de tamaño de cristalito por medio de la ecuación de Debye Scherrer determinó un tamaño promedio de 14.4933 nm.

## 5.1.2 Caracterización de espectroscopia Raman

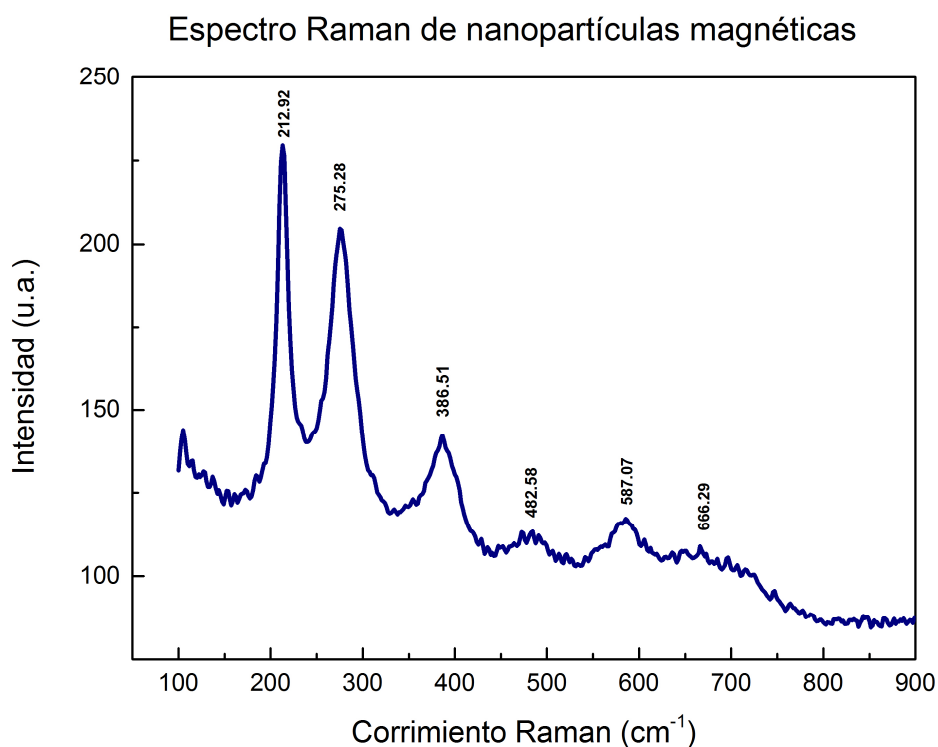


Figura 11. Espectroscopia Raman de las nanopartículas de magnetita sintetizadas.

Se obtuvo el espectro Raman de la muestra de magnetita sintetizada, el cual se muestra en la Figura 11.

En este espectro se puede observar que los picos de alta intensidad se muestran en el corrimiento de longitud de onda de 212.92 y los 275.28, seguidos de las señales a 386.51, 482.58, 587.07 y 666.29  $\text{cm}^{-1}$ . La señal está muy definida pues se muestra poco ruido.

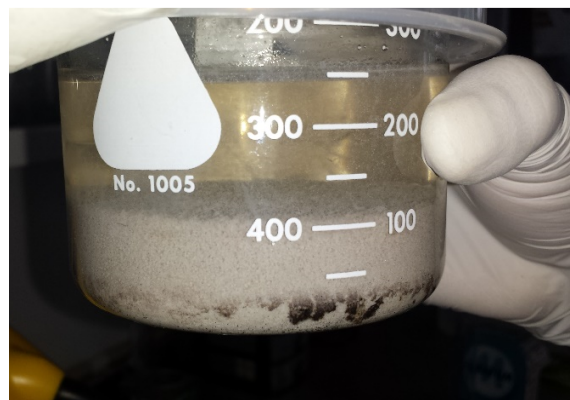
Se analizó un espectro de magnetita comercial [13] y se verificó que la señal obtenida de la muestra sintetizada en comparación con la magnetita comercial la cual tiene señales de alta intensidad a 227 y 294  $\text{cm}^{-1}$ , es muy similar en forma, presentando dos picos de alta intensidad separadas a aproximadamente 65  $\text{cm}^{-1}$ ,

en seguida se muestra un tercer pico de más baja intensidad que coincide en ambos espectros y a continuación otro aún más bajo.

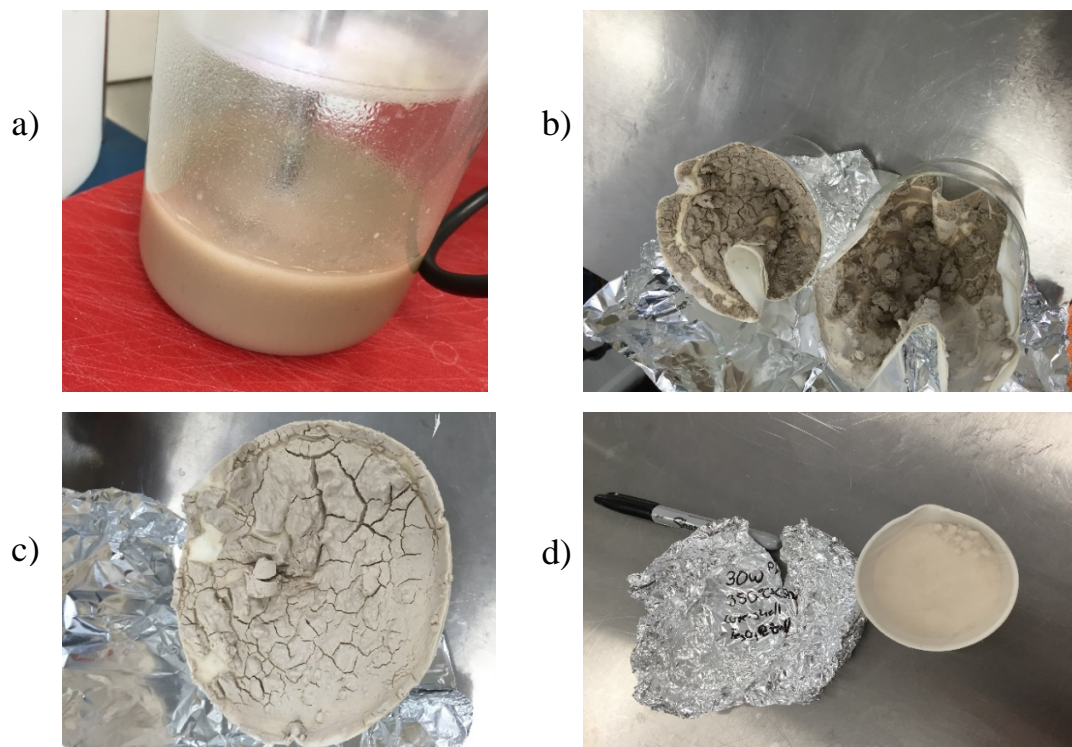
Esto es debido a que existen distintas combinaciones de fases de óxidos de hierro como la maghemita, magnetita y hematita [13], mostrando picos como los 212.92, 275.2, 386.5 y 587.07  $\text{cm}^{-1}$ , se muestra el pico característico de la magnetita a los 667  $\text{cm}^{-1}$ , el cual también está presente en la muestra sintetizada a 666.29  $\text{cm}^{-1}$ . Por lo que probablemente la magnetita se encuentra recubierta por una fase oxidada de maghemita.

## 5.2 Estructura core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$

Las estructuras tipo core-shell presentan un color beige, además de ser un polvo fino, inodoro y que presenta propiedades magnéticas. También se encontraron nanopartículas de magnetita adheridas en el fondo del vaso de precipitado una vez terminada la parte de la síntesis con el sonotrodo, representado las nanopartículas magnéticas que no fueron recubiertas como se muestra en la Figura 12.



*Figura 12. Precipitado de la síntesis mediante sonoquímica.*



*Figura 13. Síntesis de las estructuras tipo core-shell; a) suspensión de nanopartículas magnéticas con acetato de zinc y carbonato de amonio asistido con sonotrodo, b) filtración y lavado del precipitado, c) secado del producto, d) calcinación a 350°C por tres horas.*

### 5.2.1 Caracterización por SEM y EDS

Se caracterizaron las muestras de las síntesis realizadas por SEM y EDS, procediendo con el análisis respectivo de cada muestra.

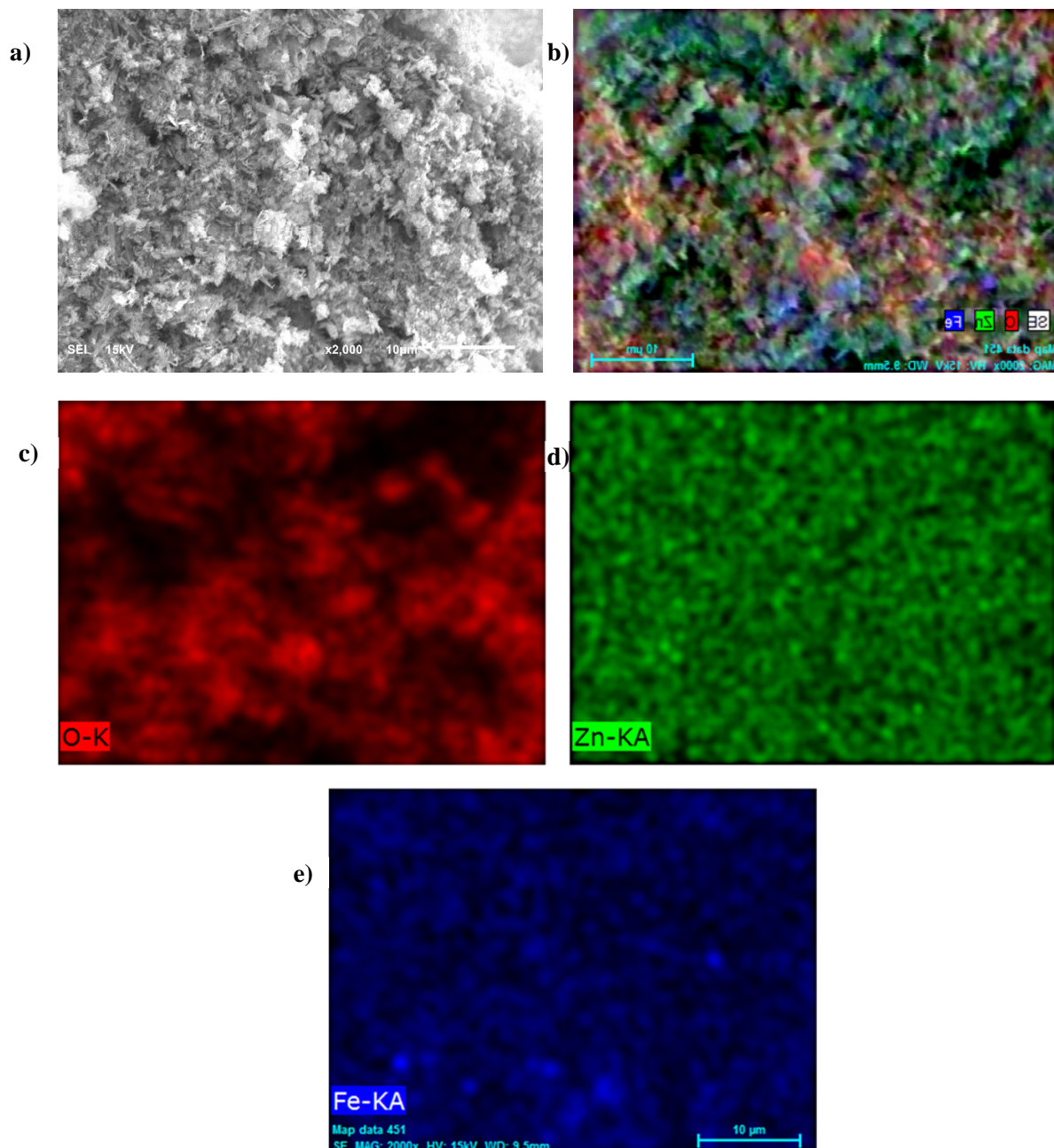
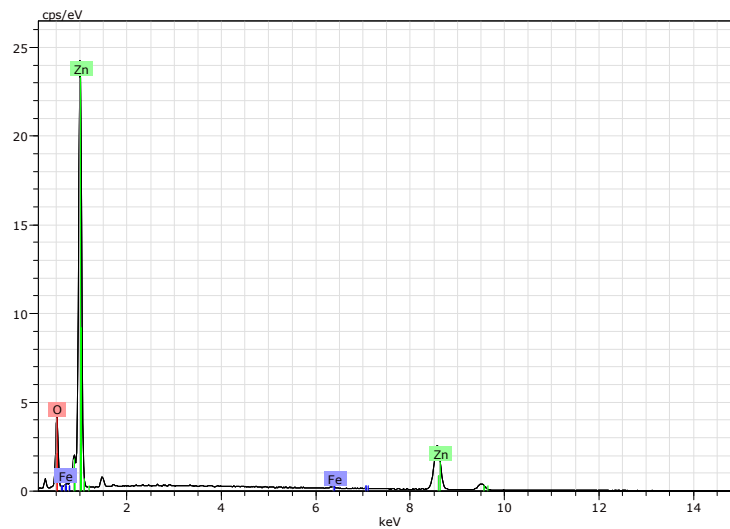


Figura 14. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P1, c ) O , d ) Zn, e ) Fe .

Los resultados de SEM y EDS de la prueba P1 (Figura 14), la parte a muestra una superficie poblada de estructuras en forma de espigas completamente distribuidas de longitud heterogénea menor a  $5\ \mu\text{m}$ , sin una orientación preferencial y teniendo zonas de mayor aglomeración haciendo que el relieve sea irregular.

El EDS refleja los átomos presentes en este caso Zn, O y Fe donde los porcentajes de estos son 59.08%, 40.51% y 0.41% respectivamente. Verificando que no tenemos contaminación en el material (Figura 15) y que el Zn se encuentra en mayor cantidad.



*Figura 15. EDS Prueba P1.*

En la muestra P2 la micrografía SEM (Figura 16, a) existe una superficie parecida a la muestra P1, con espigas distribuidas por todo el material, de tamaño heterogéneo no mayor a  $5\ \mu\text{m}$ , teniendo mayores aglomeraciones en ciertas zonas, pero se alcanzan a distinguir cúmulos de forma semiesférica de una tamaño mayor a  $8\ \mu\text{m}$ .

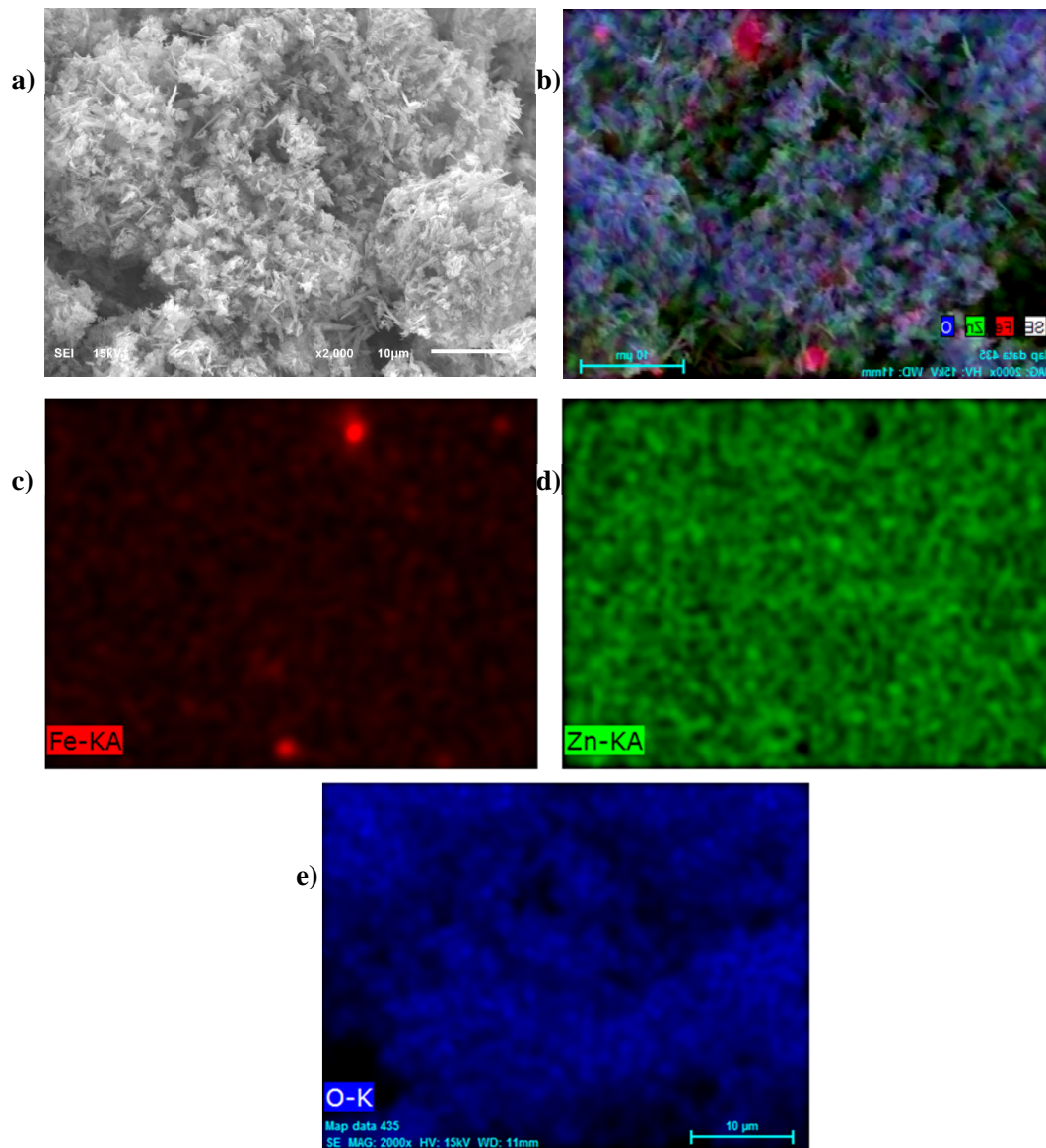


Figura 16. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P2, c )Fe , d ) Zn, e ) O .

Los datos del EDS demuestran que no se obtienen contaminaciones en el material y donde el porcentaje presente es de 45.74%, 53.55% y 0.71% para el Zn, O, y Fe respectivamente. En comparación con P1 la muestra P2 tiene una cantidad menor de Zn, pero una mayor cantidad de Fe.



Los resultados del polvo P3 (Figura 17) muestran una morfología similar a las muestras P2 y P1. Se observa en la parte *a* una superficie cubierta una vez más de espigas de longitud variable no mayor a 7  $\mu\text{m}$  y sin orientación definida, distribuidas por todo el material con aglomeraciones presentes, a excepción de una parte en el centro que muestra un morfología plana sin espigas.

Observando esta zona por EDS se aprecia que es una parte de hierro que no está recubierta por ZnO, en forma de romboide. La micrografía *c* de la Figura 17 hace evidencia a la presencia de hierro mientras que la micrografía *d* de la misma figura revela la ausencia de zinc en esa zona.

Los resultados de EDS revelan la presencia de los átomos esperados Fe, Zn y O, sin impurezas significativas, resaltando que la distribución del Zn no se llevó en toda la superficie.

El EDS de la prueba P3 mostró los porcentajes de cada elemento correspondiendo a 72.77% de Zn, 25.57% de O y 1.66% de Fe.

Los resultados obtenidos de la prueba P4 (Figura 18) en la micrografía *a* una distribución similar a las anteriores con espigas distribuidas en la superficie del material, sin orientación, de tamaño heterogéneo no mayor a 7  $\mu\text{m}$  y con aglomeraciones pronunciadas en ciertas zonas, por lo que posee un relieve irregular.

Las micrografías *b*, *c*, *d* y *e* demuestran que los átomos presentes en el polvo son Fe, O y Zn, que se encuentran en todo el material sin zonas que no tengan presencia de estos tres, haciendo alusión a que no existen impurezas en la superficie del material.

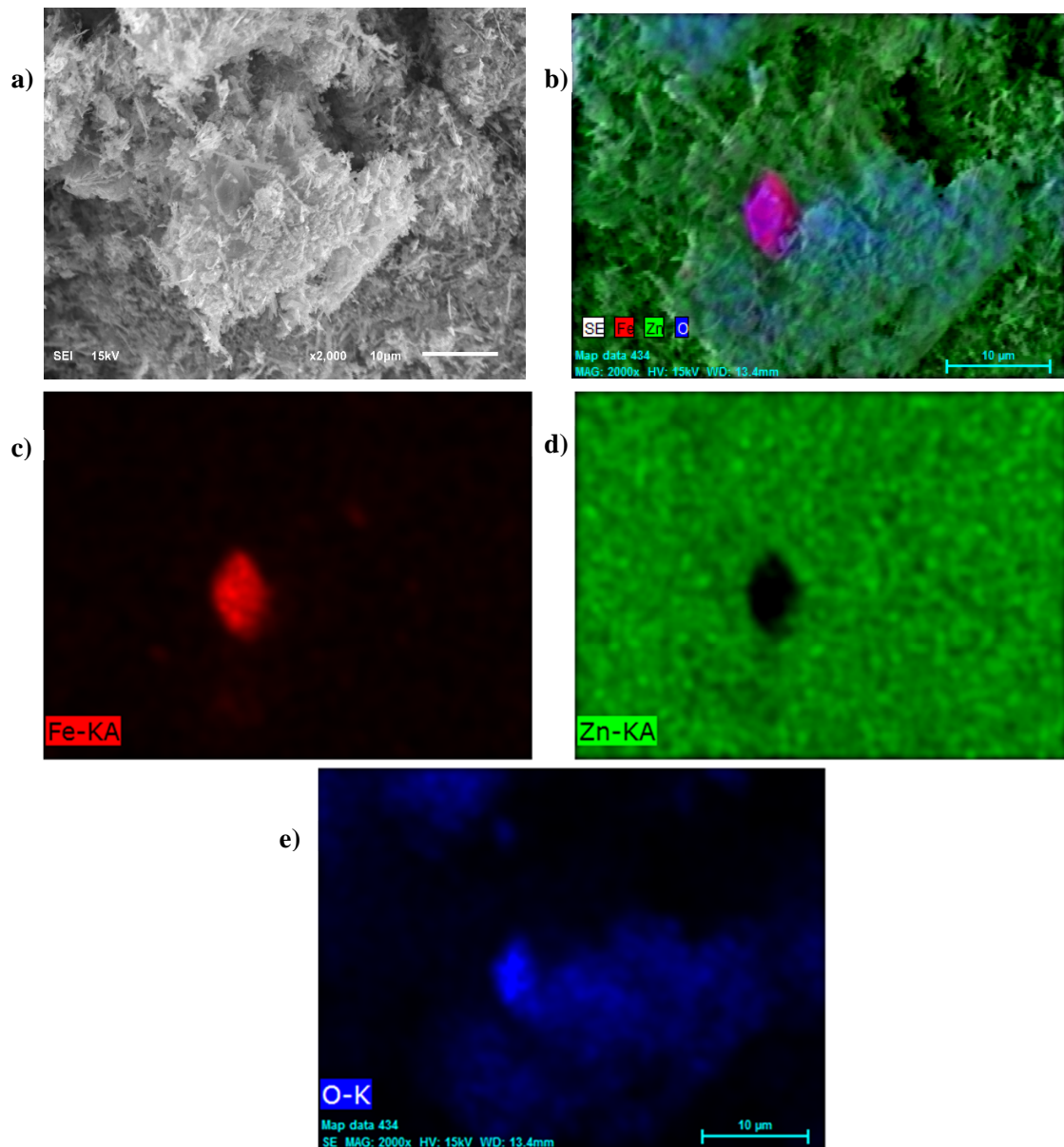


Figura 17. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P3, c )Fe , d ) Zn, e ) O.

El porcentaje de los elementos presentes en el material obtenidos por EDS son 44% de Zinc, 55.59% de O y 0.42% de Fe. No existe la presencia de hierro sin recubrir como en el caso de la prueba P3.

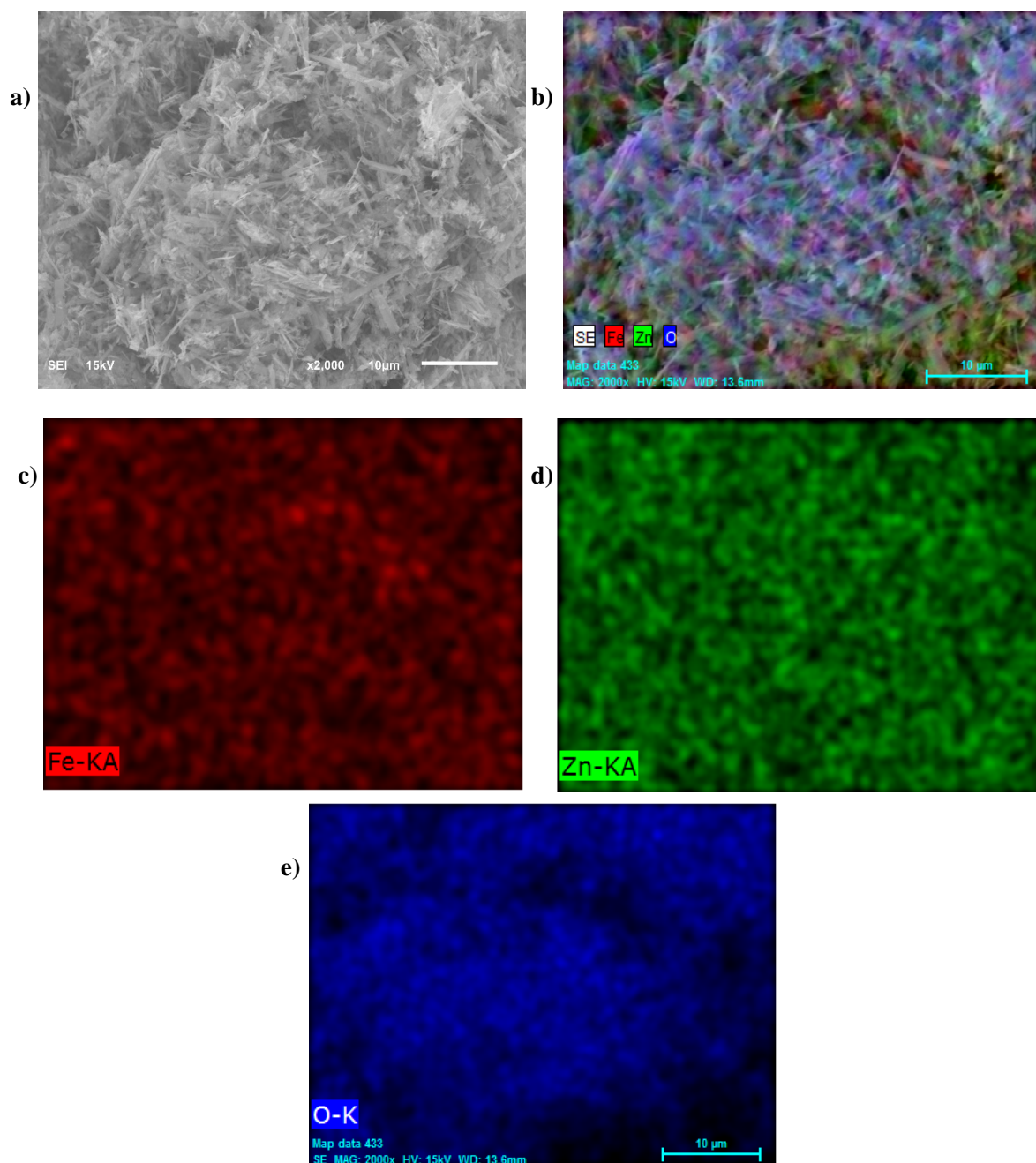


Figura 18. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P4, c )Fe , d ) Zn, e ) O.

La caracterización por SEM y EDS de la prueba P5 (Figura 19) muestra en la micrografía *a* una superficie sin espigas como en los polvos anteriores, y además muestra pequeñas granulaciones en la superficie del material y en algunas partes están lisas, estas aglomeraciones son de varios tamaños desde nanómetros hasta por encima de las 10  $\mu\text{m}$ .

La micrografía *c* resalta la presencia de hierro solo, mientras que en la micrografía *d* esta la ausencia en la misma zona, por lo que el óxido de zinc no recubrió por completo las partículas magnéticas, además de que el zinc se encuentra más aglomerado por si solo observando la distribución del Fe en la micrografía *c*.

Esta caracterización resalta una diferencia en la morfología del material con respecto a las demás pruebas y además revela que no todo se encuentra recubierto, incrementado los porcentajes de Fe.

Los elementos se encuentran en los siguientes porcentajes de acuerdo con la gráfica 18: 65.55% Zn, 31.79%O, 3.67%Fe. Siendo la muestra con más hierro de todas.

Los resultados de la espectroscopia del barrido electrónico de la prueba P6 (Figura 20), en la micrografía *a* una morfología parecida a las muestras anteriores a excepción de la P5, presentando espigas de tamaños variables no mayores de 8  $\mu\text{m}$ , sin orientación y aglomerados a lo largo de la superficie de forma heterogénea, otorgando un relieve no uniforme.

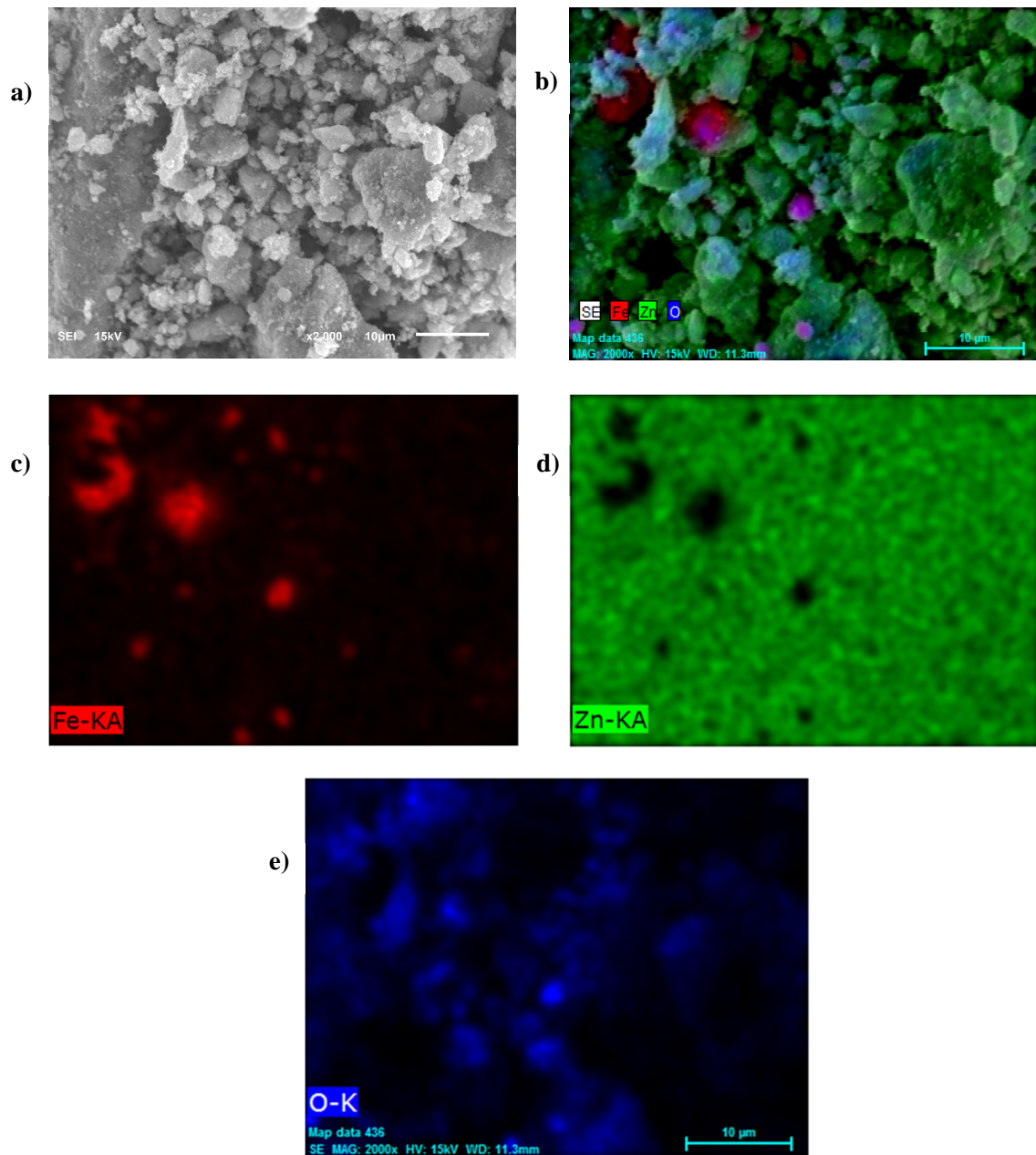


Figura 19. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P5, c )Fe , d ) Zn, e ) O.

La caracterización por EDS en las micrografías *b*, *c*, *d*, y *e* (Figura 20) corroboran la presencia de los elementos de Fe, Zn y O en todo el material, con pequeñas zonas donde el hierro está expuesto sin tener espigas en su superficie.

El EDS nos revela los elementos presentes en la muestra, reportando que no existen contaminaciones en el polvo y los porcentajes elementales son 51.11% de Zn, 48.59% de O y 0.29% de Fe.

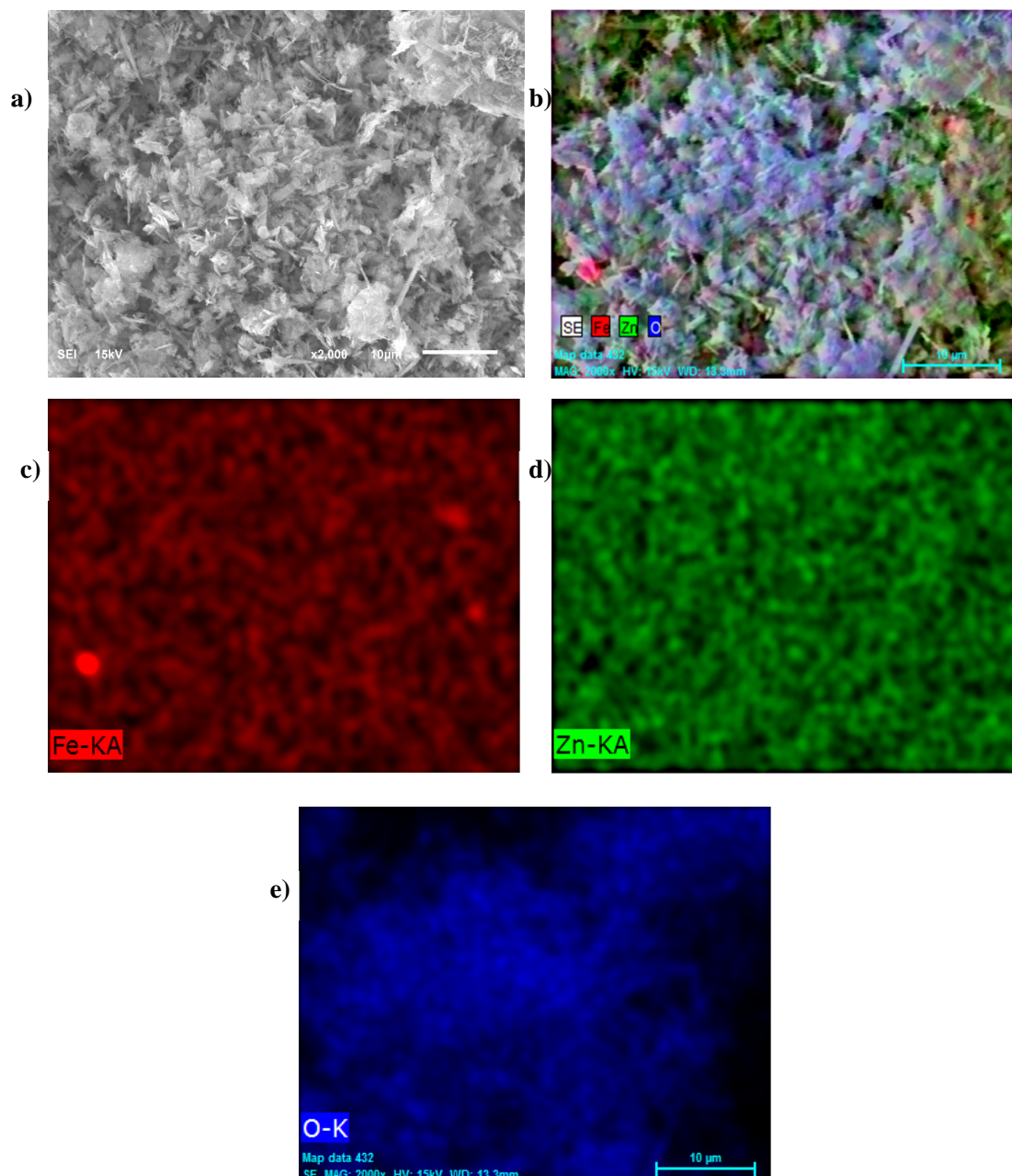


Figura 20. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P6, c )Fe , d ) Zn, e ) O.

La caracterización SEM y EDS de la muestra P7 (Figura 21), en la micrografía *a* presenta una morfología compuesta de pequeños gránulos distribuidos y aglomerados en toda la superficie de un tamaño menor a 5 $\mu$ m.

No existe la presencia de espigas como en algunas de las muestras anteriores, su relieve es irregular pero es menos accidentado en contraste con las pruebas P1-P4 y P6, también presenta cúmulos de forma redonda como el que se observa en la esquina inferior derecha.

Existen pequeñas zonas que no están cubiertas de zinc, donde el EDS resalta la presencia de hierro en la micrografía *c* y la ausencia de Zn en la *d*. Los elementos presentes en el material son los esperados Fe, Zn y O, dejando claro la ausencia de impurezas.

Los elementos se encuentran en las siguientes porciones, 48.15%, 51.32% y 0.54% atómico para el Zn, O y Fe respectivamente.

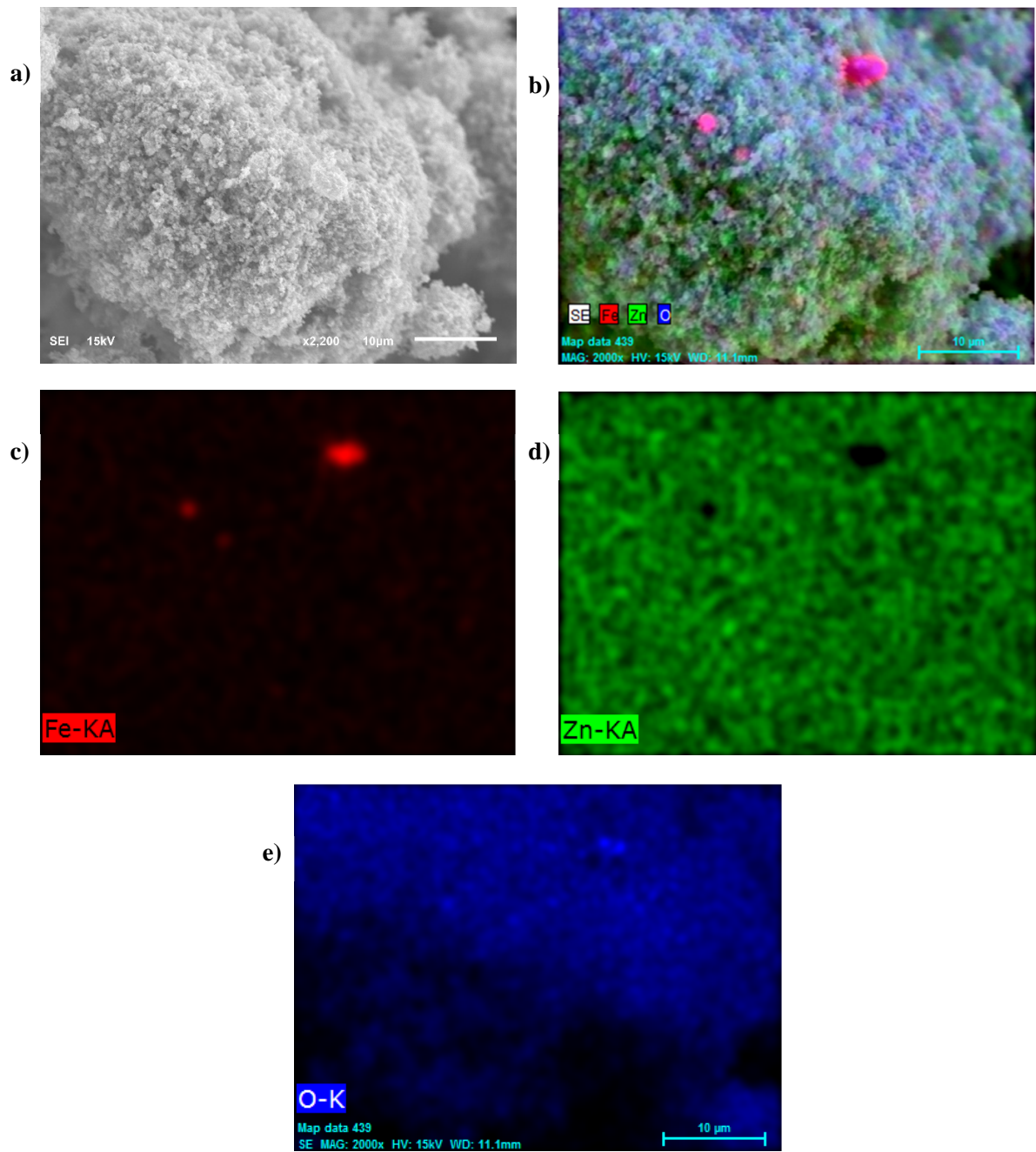
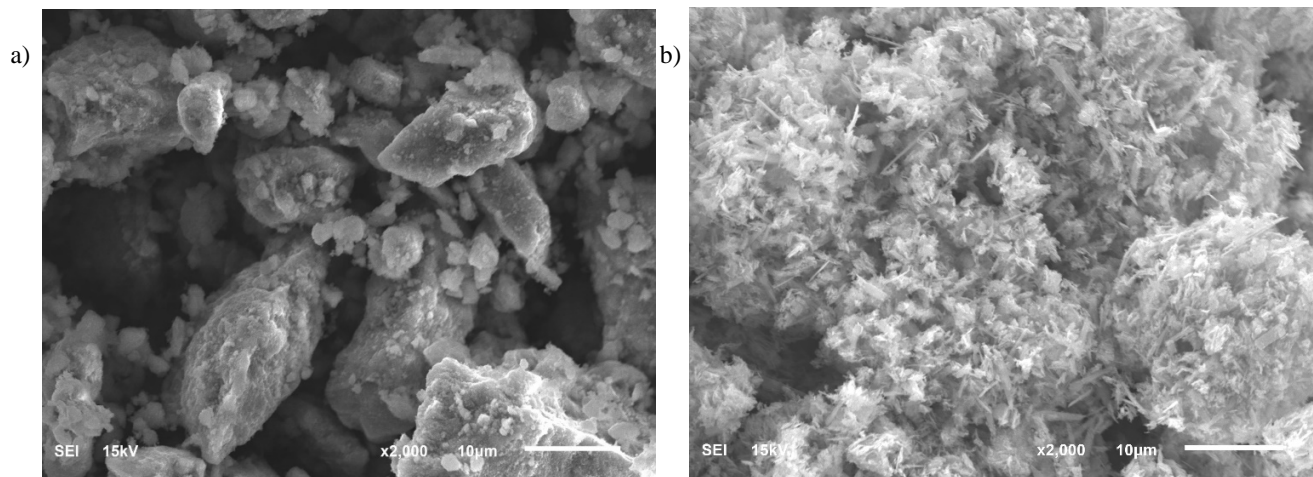


Figura 21. a ) Micrografía SEM, b )EDS de la muestra P7, c )Fe , d ) Zn, e ) O.



Una comparación en las micrografías hechas por SEM demuestra el cambio en la morfología superficial entre las estructuras core-shell y la magnetita (Figura 22), existe un recubrimiento en toda la superficie de la magnetita por espigas de ZnO.



*Figura 22. Micrografías SEM de nanopartículas de magnetita (a) y nanoestructuras tipo core-shell P2 (b).*

### 5.2.2 Caracterización por Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM)

Se mandaron muestras de las pruebas P1, P3 y P9 a analizar por TEM usando escalas de 50, 100 y 200 nm en diferentes zonas. Para ser analizadas y comparadas con la referencia consultada [25].

Las micrografías de transmisión electrónica de la prueba P1 (Figura 23) muestran nanoestructuras tipo core-shell; la zona más oscura es atribuida al núcleo compuesto por nanopartículas de magnetita y recubiertas en la superficie por una capa de óxido de zinc de un color gris; también se observan nanopartículas de óxido de zinc sin núcleos de magnetita de color gris y nanopartículas de magnetita de color negro, todas ellas con distintos tamaños menores a 70 nm y de estructura hexagonal como se puede observar en la zona *a*, *b*, *c*, *d* y *e*.

En la zona *b* se observa la estructura tipo hexagonal de las nanopartículas de magnetita, observando una distribución de diferentes tamaños. En el lado izquierdo de la zona *c*, se corrobora la presencia de las estructuras de nanopartículas de óxido de zinc sin núcleo en comparación con las de core-shell. En la zona *d* y *e* se corrobora que ninguna partícula supera la longitud de 100 nm.

Se hizo un tratamiento de la imagen con el programa "Imagej" para calcular el tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas el cual fue de 21,843 nm.

Los resultados de la microscopia TEM del polvo P2 (Figura 24), se pueden identificar las distintas estructuras como nanopartículas de óxido de zinc que son las partículas de color gris, nanopartículas magnéticas de una tonalidad negra y core-shell de color negro en el centro y en la superficie un tono gris. Todas se encuentran en tamaños menores a los 70 nanómetros.

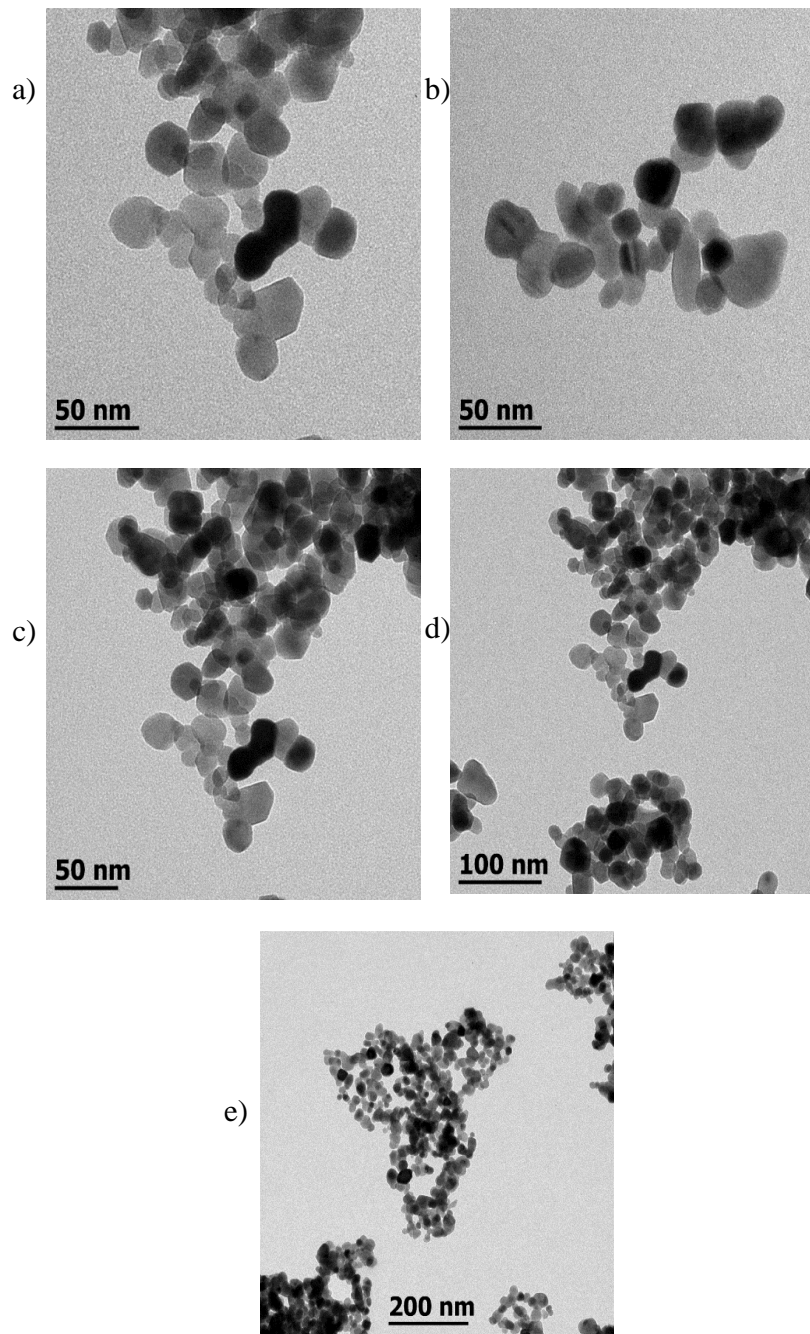


Figura 23. Micrografías TEM Prueba 1 zona a, b, c, d y e.

El tamaño promedio de partícula es de 27.667 nm; en la micrografía b y e se aprecian las tres estructuras más de cerca y se puede apreciar que existe una

gran variedad de partículas tanto de óxido de zinc como de estructuras core-shell siendo las de óxido de zinc las más grandes.

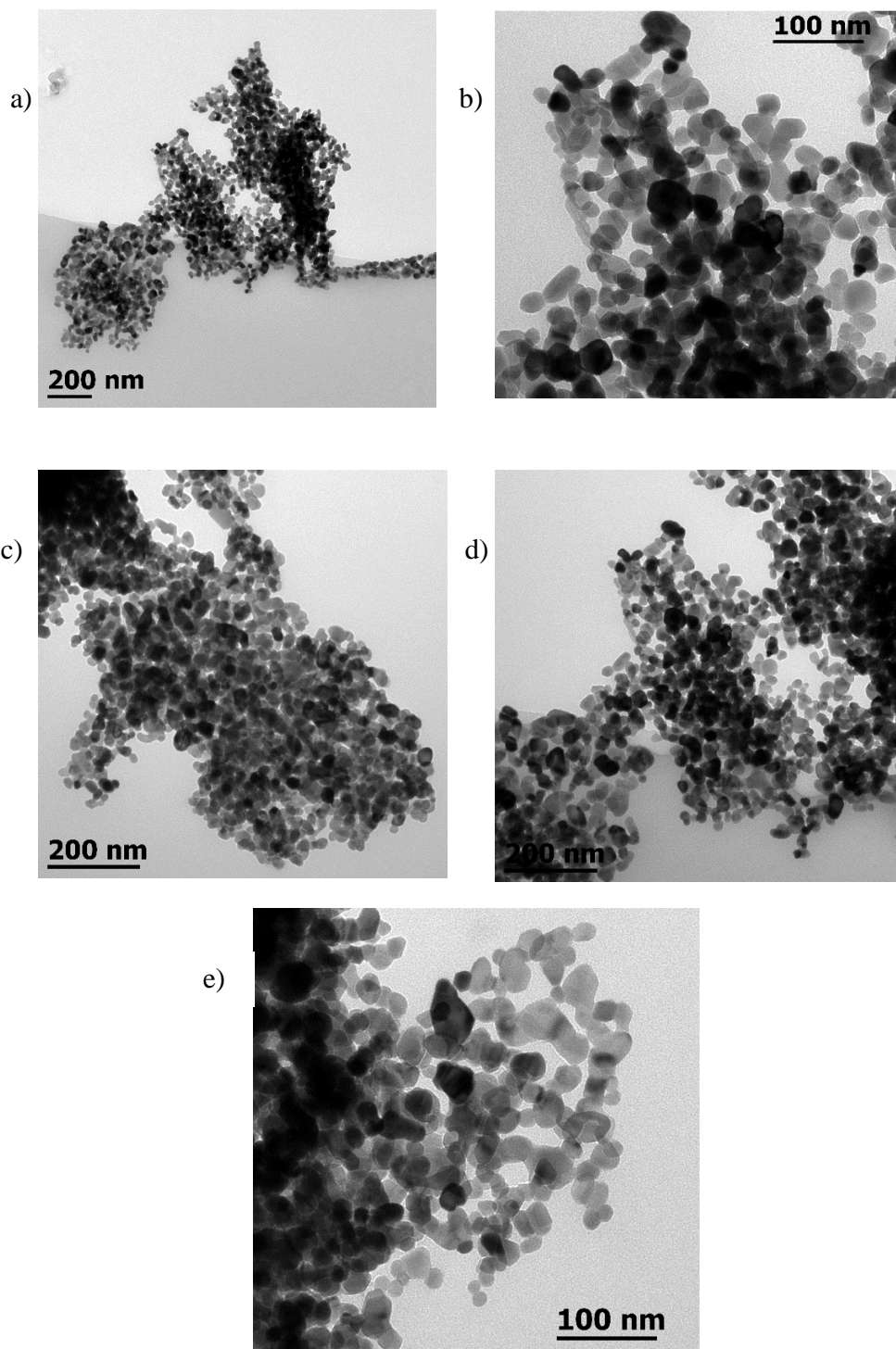


Figura 24. Micrografías TEM Prueba 2 zona a, b, c, d y e.

La prueba P3 también se caracterizó por TEM (Figura 25), donde se aprecian diferentes tipos de estructuras tanto de ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y estructuras tipo core-shell.

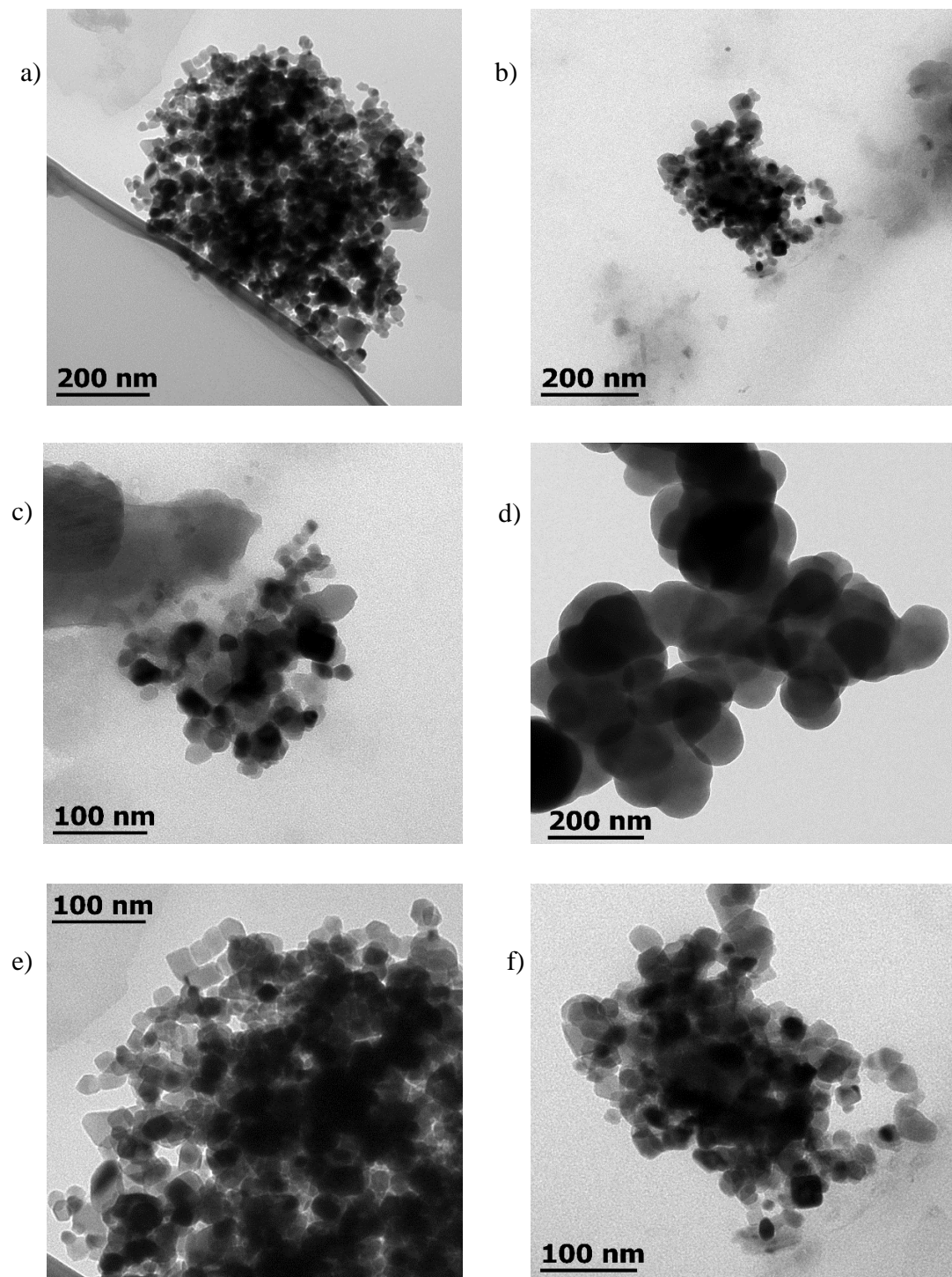


Figura 25. Micrografías TEM Prueba P3 zona a, b, c, d, e y f.

Las partículas de color gris representan al ZnO y las de tonalidad oscura son nanopartículas magnéticas, las estructuras que tienen un centro negro y en la periferia un color gris son las estructuras tipo core-shell. Las partículas no sobrepasan los 70 nm, y se obtiene un tamaño promedio de partícula de 24.10 nm.

Las nanopartículas tipo core-shell coinciden con la descripción hecha por Wang, 2009, aunque se tiene una gran variedad de tipo de estructuras, evidencia de que se pueden obtener estructuras tipo core-shell por este método de síntesis, sin embargo, también se obtienen estructuras de ZnO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por separado, por lo que es necesario realizar una afinación de la síntesis para incrementar la cantidad de estructuras core-shell.

### **5.2.3 Caracterización por XRD**

Se realizó la difracción de rayos-X de polvos de cada una de las pruebas y se analizaron los espectros resultantes teniendo como referencia un patrones de difracción de nanopartículas de ZnO [55-58].

La muestra P1 (Figura 26) obtuvo señales de alta intensidad en los ángulos 31.78°, 34.42°, 36.26°, 47.58°, 56.66°, 62.9°, 66.46°, 68° y 69.18° este patrón coincide con la referencia del ZnO obteniendo los mismos planos, solo muestra señales por encima de los 70°, pero no existe señales en la demás parte del espectro.

El tamaño de cristalito promedio fue de 17.1997 nm calculado por la fórmula de Scherrer.

Patrón de difracción XRD P1

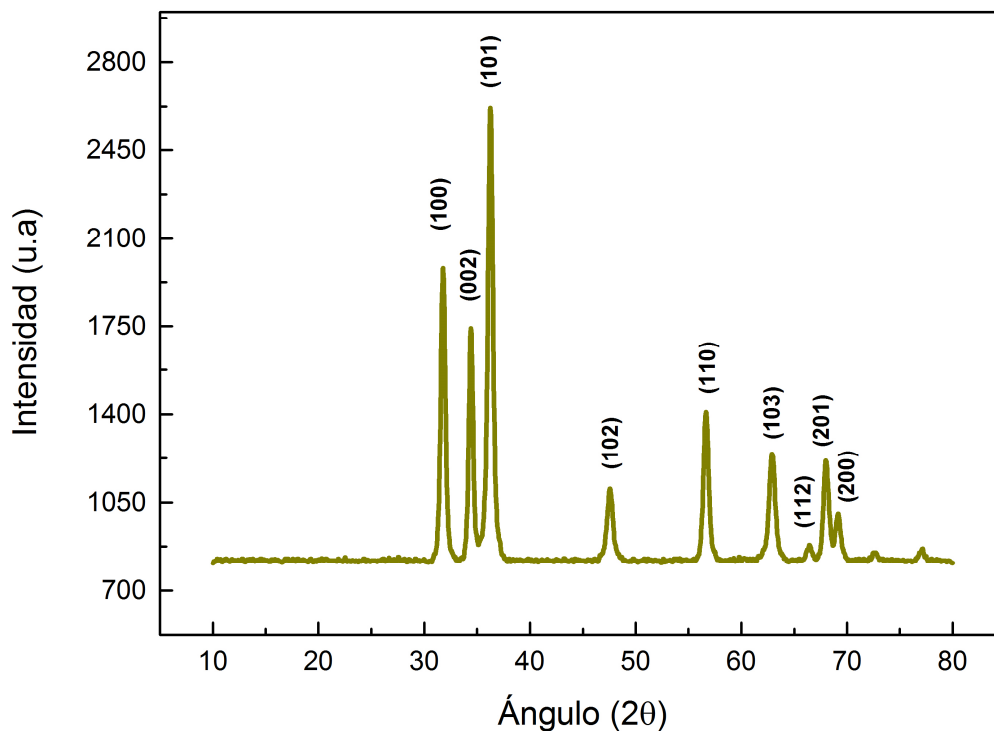
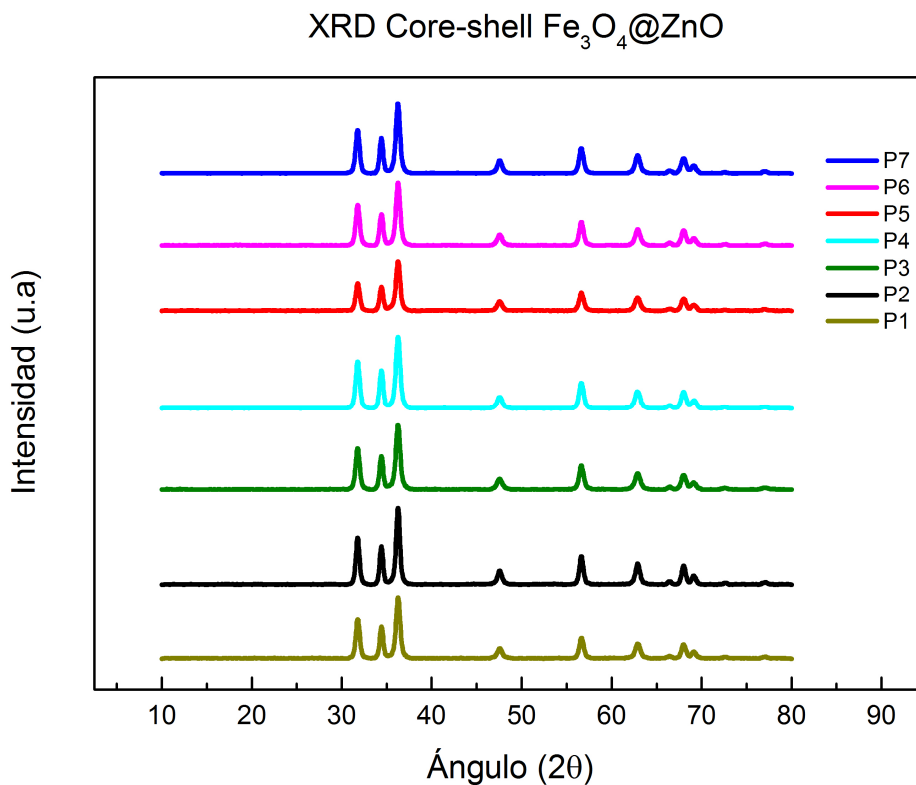


Figura 26. Patrón de difracción de rayos-x de la muestra P1.

Perteneciendo al grupo espacial  $P6_3mc$  de la fase wurtzita hexagonal del ZnO,  $a = 3.252 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.252 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2102$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,  $\chi^2 = 2.0$ ,  $R_{wp} = 0.269$ ,  $R_p = 0.165$ ,  $R_{exp} = 0.1765$  [59].

La muestra P2 (Figura 27) se obtuvieron las señales características del ZnO con sus respectivos planos, con respuestas de intensidad alta en los ángulos,  $31.76^\circ$ ,  $34.4^\circ$ ,  $36.26^\circ$ ,  $47.56^\circ$ ,  $56.64^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.46^\circ$ ,  $68.02^\circ$  y  $69.14^\circ$ , que corresponden a los consultados en el patrón de referencia, además de tener dos señales de baja intensidad después de los  $70^\circ$ .

El tamaño promedio de cristalito obtenido por la ecuación de Scherrer es de  $16.482 \text{ nm}$ .



*Figura 27. Patrones de XRD de las muestras P1-P7.*

La prueba P3 (Figura 27) obtuvo señales de alta intensidad en los ángulos  $31.76^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.26^\circ$ ,  $47.56^\circ$ ,  $56.64^\circ$ ,  $62.92^\circ$ ,  $66.5^\circ$ ,  $68.02^\circ$  y  $69.12^\circ$ , coincidiendo también con el espectro de referencia obteniendo los mismos planos, sin mostrar una señal ajena, solo después de los  $70^\circ$  al igual que las pruebas P1 y P2.

El tamaño de cristalito promedio es de 16.507 nm.

La muestra P4 (Figura 26) tiene señales de alta intensidad en los ángulos  $31.76^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.26^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.54^\circ$ ,  $62.88^\circ$ ,  $66.48^\circ$ ,  $68.02^\circ$  y  $69.22^\circ$ , los cuales coinciden con la referencia de la gráfica 14, mostrando los mismos planos y sin mostrar señales de otra especie. El tamaño promedio de cristalito es de 17.07 nm.

El patrón de difracción del polvo P5 (Figura 27) contiene picos de alta intensidad en los ángulos  $31.76^\circ$ ,  $34.42^\circ$ ,  $36.26^\circ$ ,  $47.54^\circ$ ,  $56.64^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.52^\circ$ ,  $68.04^\circ$  y



69.16°, coincidiendo con el patrón de referencia y mostrando los mismos planos, el tamaño promedio de cristalito fue de 16.249 nm.

El patrón de difracción del polvo P6 (Figura 27) tiene señales de alta intensidad en los ángulos 31.78°, 34.42°, 36.26°, 47.58°, 56.64°, 62.92°, 66.48°, 68.02° y 69.18° que coinciden con el patrón de difracción de la referencia, existen señales débiles después de los 70° que también son atribuidas al zinc.

Se calculó el tamaño de cristalito promedio por medio de la ecuación de Scherrer obteniendo un valor de 17.477 nm.

El espectro de difracción de la muestra P7 (Figura 27) exhibe un patrón que coincide con la referencia con señales en los ángulos de 31.76°, 34.4°, 36.24°, 47.56°, 56.66°, 62.9°, 66.4°, 68° y 69.12° que pertenecen al óxido de zinc comparte las mismas características en los planos cristalinos y el tamaño promedio de cristalito fue de 17.662 nm.

**Tabla 2. Tamaño de cristalito promedio obtenido por XRD.**

<b>Muestra</b>	<b>Potencia</b>	<b>Tamaño promedio de cristalito</b>
<b>P1</b>	50 W	17.1997 nm
<b>P2</b>	70 W	16.482 nm
<b>P3</b>	100 W	16.507 nm
<b>P4</b>	30 W	17.070 nm
<b>P5</b>	50 W	16.249 nm
<b>P6</b>	70 W	17.477 nm
<b>P7</b>	100 W	17.662 nm

El tamaño de cristalito de las diferentes pruebas se comporta de forma diferente, en las pruebas P1-P3 que tienen las mismas relaciones molares, se observa una tendencia a la disminución del tamaño de cristalito con el aumento de la potencia.

En las pruebas P4-P7 que tienen las mismas condiciones de síntesis, variando solo la potencia, se puede observar un incremento en el tamaño del cristalito.

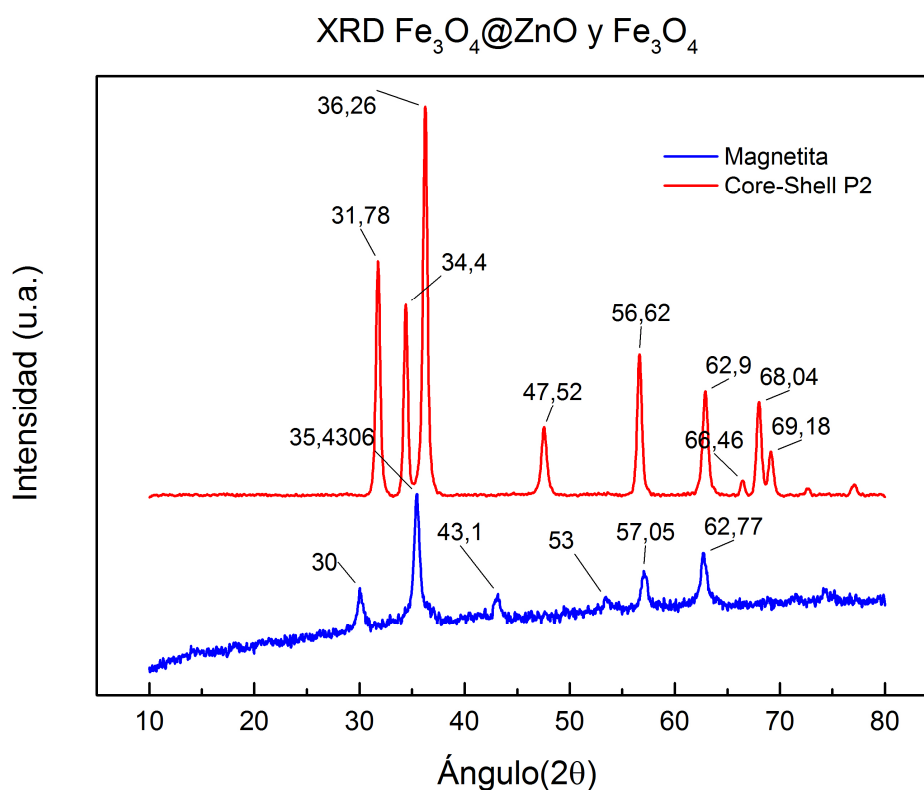


Figura 28. XRD de magnetita y core-shell muestra P2.

Al comparar los espectros de XRD de la magnetita con los de la estructura core-shell (Figura 28) se observa como los picos pertenecientes del ZnO están en mayor intensidad y se superponen por los de la magnetita. Esto es reflejado en las señales de los ángulos 30, 35.43, 43.1, 53, 57.05 y 62.77, los cuales no aparecen en la estructura coreshell o estos mismos se ven cubiertos por los cristalitas del ZnO.

## 5.2.4 Caracterización Raman

Las muestras obtenidas de la síntesis fueron enviadas a ser caracterizadas por espectroscopia Raman para ser verificadas con la referencia [58]. Para ser analizadas cada una de las pruebas.

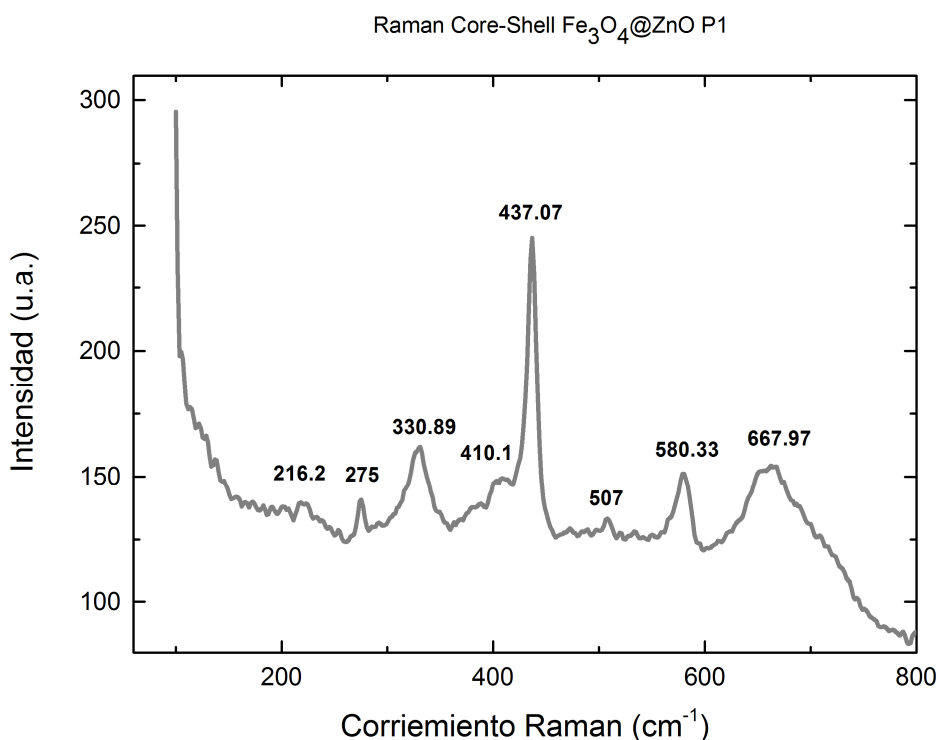
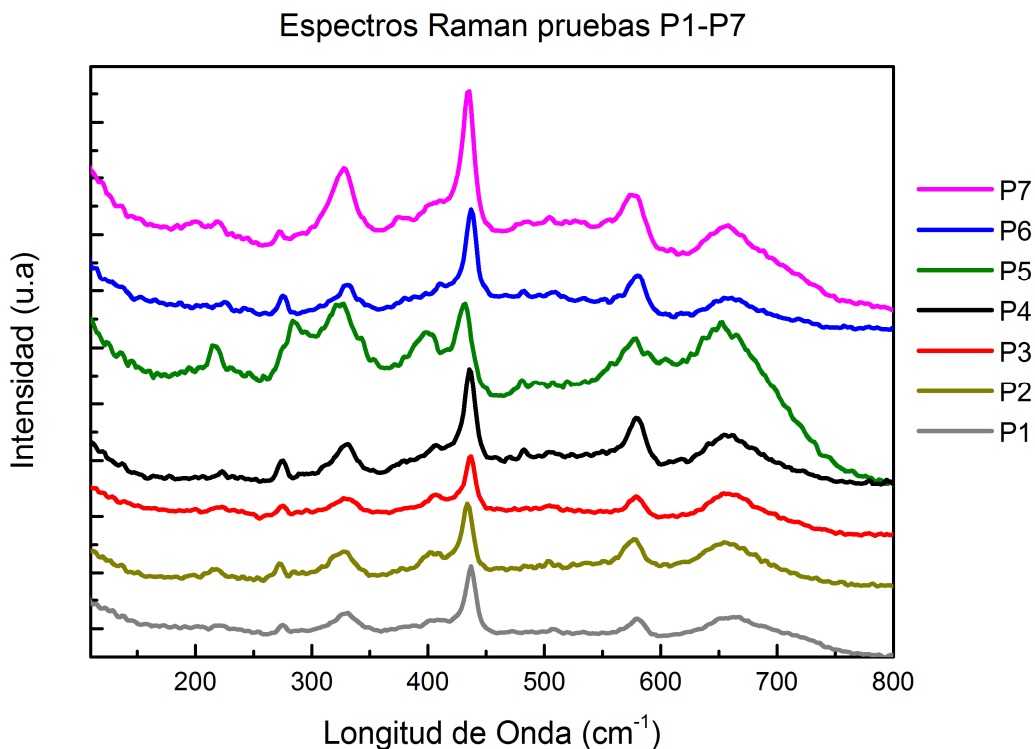


Figura 29. Espectroscopia Raman de la síntesis P1.

El espectro de la prueba P1 (Figura 28) muestra señales de alta intensidad en 216.2, 275, 330.89, 410.1, 437.07, 507, 580.33 y 667.97 cm<sup>-1</sup>, siendo el de 437.07 cm<sup>-1</sup> el de mayor intensidad el cual también está presente en la referencia, también se encuentran señales en el valor de 580, 410 y 330 cm<sup>-1</sup>, las cuales son atribuidas al ZnO. Los valores en 216.2, 275 y 667.97 cm<sup>-1</sup> coinciden con las señales del espectro Raman de las nanopartículas magnéticas pero con una menor intensidad.

El espectro P2 muestra una señal de alta intensidad a los 433.7 cm<sup>-1</sup>, también en los valores de 216.29, 271.91, 329.21, 408.42, 576.96, 565.17 y 656.17 cm<sup>-1</sup>.



*Figura 30. Espectros Raman pruebas P1-P7.*

El espectro Raman del óxido de zinc de referencia, muestra señales de alta intensidad en los rangos de 328, 376, 410, 437 y 536  $\text{cm}^{-1}$  siendo el de 437  $\text{cm}^{-1}$  el de más alta intensidad, junto con el de 376  $\text{cm}^{-1}$  [58].

Se observa que las señales de más alta intensidad en el core-shell en los corrimientos 433.7, 329.21 y 408.42  $\text{cm}^{-1}$  coinciden con los de la referencia del óxido de zinc, pero también existen señales en 216.29, 271.91, 656.17  $\text{cm}^{-1}$  con una respuesta de menor intensidad, los cuales son atribuidos a la magnetita previamente caracterizada.

Los resultados de la espectroscopia de la muestra P2 (Figura 29) muestran que las señales de alta intensidad se encuentran en los picos 223, 275.28, 327.52, 406.7, 437.07, 578.65 y 654.49  $\text{cm}^{-1}$ .

La señal de mayor intensidad de  $437.07\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al ZnO, también están presentes las señales de  $478.65$ ,  $406.7$  y  $327.52\text{ cm}^{-1}$  los cuales coinciden con el espectro de referencia con una intensidad menor. Los valores de  $223$ ,  $275.28$ ,  $504.4$  y  $654.49\text{ cm}^{-1}$ , comparte las señales en  $275.28$ ,  $223$  y  $654.49\text{ cm}^{-1}$  con el espectro Raman de la magnetita.

El espectro de la síntesis P4 muestra señales en  $223$ ,  $275.28$ ,  $330.89$ ,  $408.4$ ,  $435.39$ ,  $482$ ,  $578.65$ ,  $657.86\text{ cm}^{-1}$  (Figura 29), siendo una vez más la de  $435.39\text{ cm}^{-1}$  la de más alta intensidad y siendo muy cercana a la de  $437\text{ cm}^{-1}$  de referencia, este pequeño desplazamiento es influido por las condiciones de síntesis, en este caso la potencia.

Muestra otros valores muy cercanos a los de referencia como los son  $330.89$ ,  $408.4\text{ cm}^{-1}$  los cuales se atribuyen al óxido de zinc, las señales de  $223$ ,  $275.28$ ,  $482$ ,  $578.65$  y  $657.86\text{ cm}^{-1}$  son atribuidos al espectro Raman de las nanopartículas magnéticas previamente visto.

Los resultados de la muestra P5 ilustran señales de intensidad en  $214.6$ ,  $283.7$ ,  $327.52$ ,  $398.3$ ,  $432$ ,  $480.8$ ,  $576.9$  y  $652.8\text{ cm}^{-1}$  (Figura 29) donde la intensidad de  $327.52$  y  $432\text{ cm}^{-1}$  son las más altas en comparación con las muestras anteriores donde la señal alrededor de los  $437$  era la más fuerte, estas dos señales son atribuidas al ZnO, por otra parte las demás señales se muestran más intensas en comparación con las pruebas anteriores siendo las pertenecientes a las nanopartículas magnéticas.

Entonces se infiere que se obtuvo una cantidad mayor de nanopartículas magnéticas sin recubrir o con un recubrimiento no homogéneo y delgado, mostrando respuestas de intensidad alta a los  $214.6$ ,  $283.7$ ,  $576.9$  y  $652.8\text{ cm}^{-1}$ , este fenómeno es atribuido a las condiciones de síntesis de la muestra.

El espectro de la prueba P6 muestra señales en  $224.7$ ,  $275.28$ ,  $330.89$ ,  $410.1$ ,  $437.07$ ,  $482.5$ ,  $509.5$ ,  $580.33$  y  $659.55\text{ cm}^{-1}$  (Figura 29). La longitud de onda de

mayor intensidad está en los  $437.07\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde al ZnO, también muestra sus señales características en  $410$  y  $330.89\text{ cm}^{-1}$ .

Las señales de menor intensidad en  $224.7$ ,  $275.28$ ,  $482.5$ ,  $509.5$ ,  $580.33$ ,  $659.55\text{ cm}^{-1}$  hacen referencia a las de las nanopartículas magnéticas, indicando que se encuentran menos expuestas debido a su baja intensidad. Este patrón difiere con la muestra P5, pero es similar a las pruebas anteriores.

El espectro de la prueba P7 tiene señales en  $219.6$ ,  $271.9$ ,  $327.52$ ,  $374.7$ ,  $410.1$ ,  $435.39$ ,  $504.4$ ,  $573.59$  y  $657.86\text{ cm}^{-1}$  (Figura 29). La intensidad más alta se localiza en los  $435.39\text{ cm}^{-1}$ , seguida de  $327.52\text{ cm}^{-1}$  pertenecientes a las nanopartículas de ZnO, en este caso la señal en los  $347.7$  y  $410\text{ cm}^{-1}$  sustentan la presencia del óxido de zinc, mientras que las señales de  $219.6$ ,  $271.9$ ,  $504.4$ ,  $573.59$  y  $657.86\text{ cm}^{-1}$  son débiles pero hacen referencia al espectro Raman de las nanopartículas magnéticas.

Analizando la Figura 29, se puede apreciar cada uno de los espectros de las síntesis poseen una señal alrededor de  $435\text{-}437\text{ cm}^{-1}$  constante en todos los polvos, aunque con diferente intensidad en algunos.

La muestra P9 tiene una intensidad mayor en las señales de  $437$  y  $327\text{ cm}^{-1}$ , siendo esta la muestra de mayor potencia y concentración. Las muestras P6, P4, P2 y P1 revelan una intensidad similar, donde la intensidad de las señales de las nanopartículas magnéticas son menores.

La muestra P3 y P5 tienen una intensidad baja en los  $437\text{ cm}^{-1}$  en comparación con los otros espectros, sin embargo P3 muestra un espectro similar a las demás, a excepción de P5 que tiene una señal de la misma intensidad a los  $327.52\text{ cm}^{-1}$  también perteneciente al óxido de zinc, además de que las señales por debajo de los  $300\text{ cm}^{-1}$  tienen una mayor intensidad por lo que existe una mayor cantidad de nanopartículas magnéticas sin recubrir.

Se pudo corroborar la existencia del óxido de zinc en la superficie del material y también la presencia de las nanopartículas magnéticas pero con una intensidad menor, excepto en la prueba P5 la cual posee las señales de la magnetita con más intensidad, esto se puede corroborar con el análisis de SEM (Figura 19) pues exhibe una superficie menos accidentada, sin espigas y con un recubrimiento más delgado en comparación con las otras pruebas.

La espectroscopia Raman revela una disminución en la señales de magnetita al comparar ambos espectros la intensidad en las señales de 212 y 275  $\text{cm}^{-1}$  disminuye teniendo mayor intensidad las señales del ZnO, demostrando que el zin se encuentre recubriendo a nuestra magnetita.

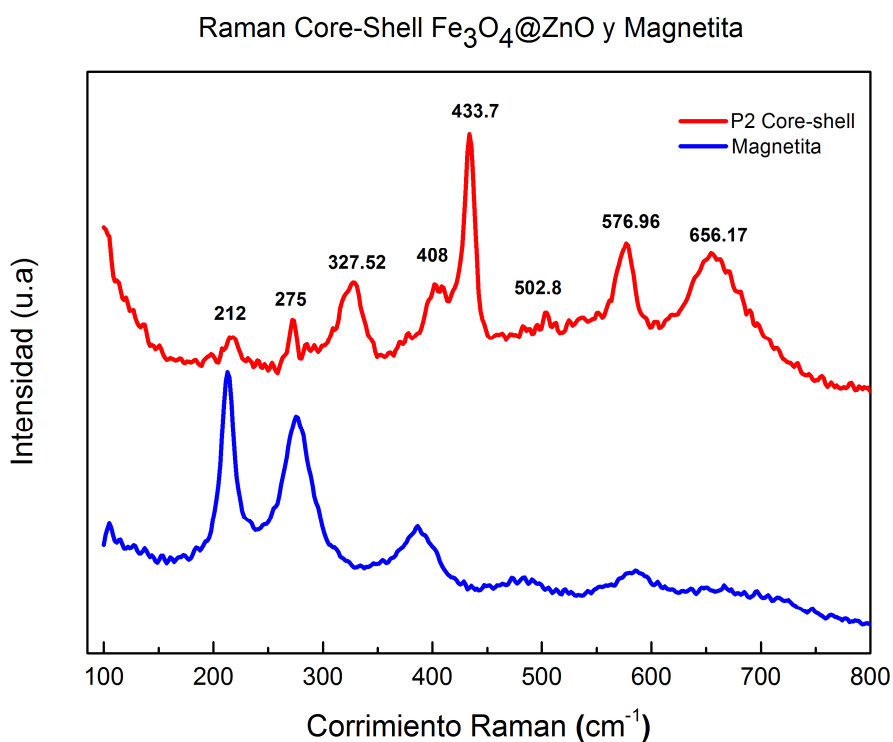


Figura 31. Comparación de espectros Raman entre la prueba P2 y magnetita.

### 5.2.5 Caracterización por S-BET

La caracterización se llevó a cabo en la muestra P2 obteniendo:

- Área superficial= 41.649 m<sup>2</sup>/g
- Volumen de poro= 0.581 cc/g
- Diámetro de poro = 17.277 nm.

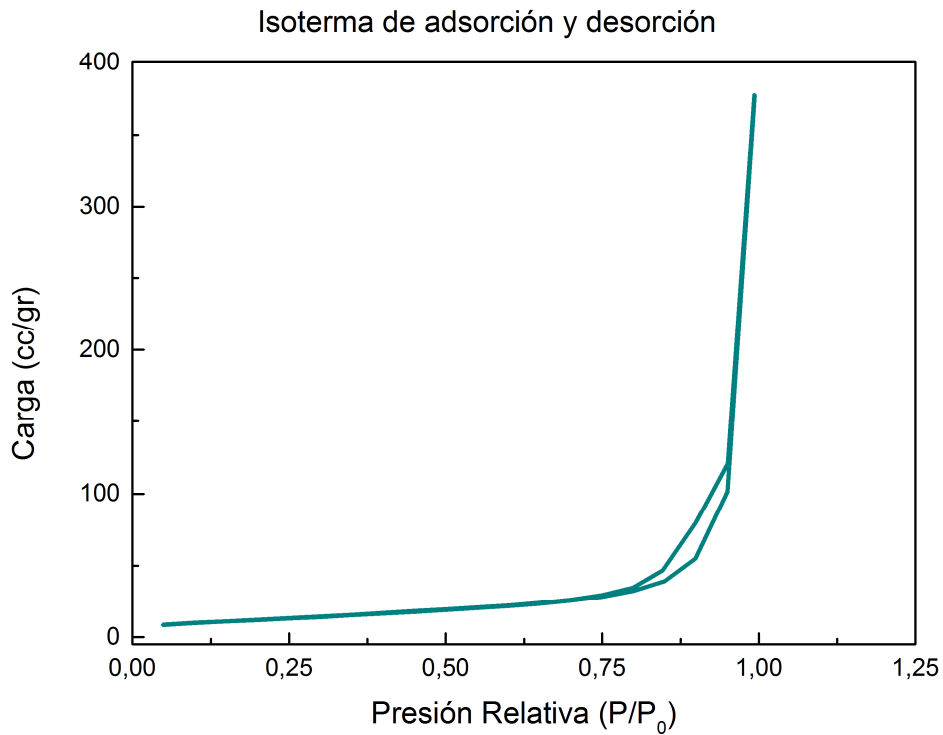


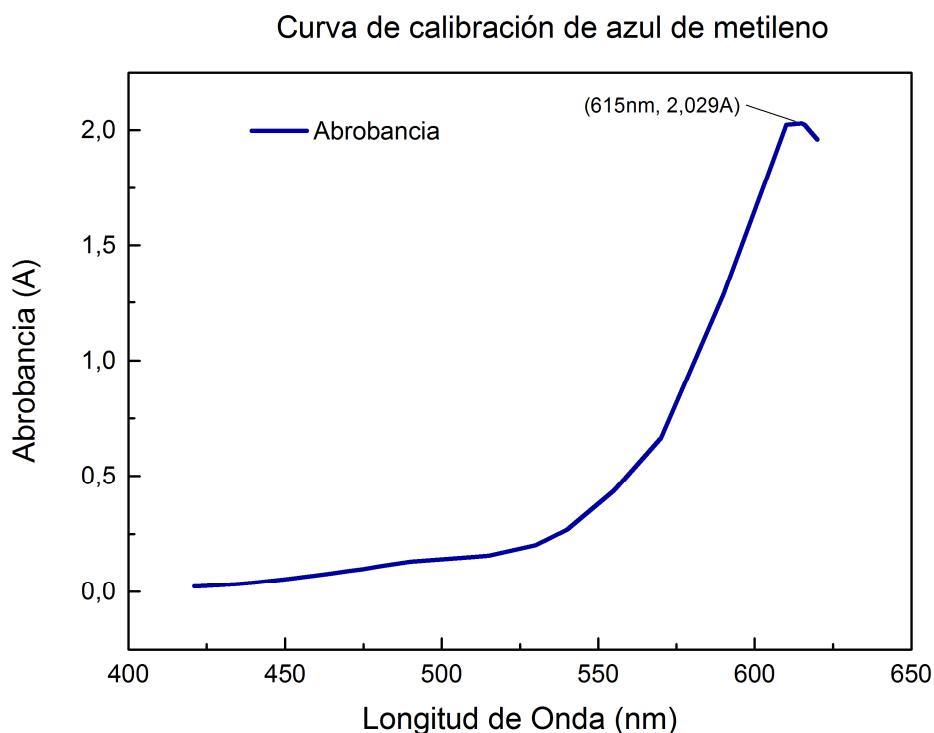
Figura 32. Isoterma de adsorción y desorción del experimento P2.

La isoterma es del tipo 3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, siendo convexa en dirección al eje de las abscisas, presentándose en materiales macroporosos o no porosos con poca afinidad adsorbato-adsorbente [60].



## 5.2.6 Evaluación de la actividad fotocatalítica.

En la prueba cualitativa el polvo P2 mostró una mejor respuesta en la fotodegradación. Se realizó la curva de calibración de azul de metileno para obtener la longitud de onda de absorbancia máxima para realizar las mediciones.



*Gráfica 1. Curva de calibración del azul de metileno.*

Se procedió a realizar la degradación y los valores obtenidos se graficaron para encontrar la cinética de degradación, que es de pseudo primer orden para contaminantes orgánicas siguiendo la ecuación  $-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt$ , donde  $C$  y  $C_0$  son las concentraciones del pigmento a un tiempo  $t=t$  y  $t=0$  respectivamente,  $k$  y  $t$  son la pseudo-constante de primer orden de velocidad y el tiempo respectivamente [61]. Se hizo la prueba de degradación por triplicado para obtener su curva (Figura 33)

**Tabla 3. Valores de la cinética de degradación del azul de metileno por estructura core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO.**

Muestra	Tiempo	Absorbancia	%DF= (A <sub>0</sub> -A)/A <sub>0</sub>	ln(%DF/100%)
0	0	1,943	0	--
1	15	1,713	11,83736	-2,13391
2	30	1,668	14,15337	-1,95522
3	45	1,639	15,64591	-1,85496
4	60	1,538	20,84406	-1,5681
5	90	1,314	32,37262	-1,12786
6	120	1,182	39,16624	-0,93736
7	150	0,988	49,1508	-0,71028
8	180	0,63	67,57591	-0,39192
9	210	0,239	87,69943	-0,13125
10	240	0,108	94,44159	0,05719

**Tabla 4. Valores obtenidos del ajuste lineal de la cinética de degradación.**

Experimento	Concentración de core-shell P3 (g/L)	Concentración inicial de AM (ppm)	<i>K (constante)</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
<b>P2</b>	7.24x10 <sup>-5</sup>	20	0.00963	0.989

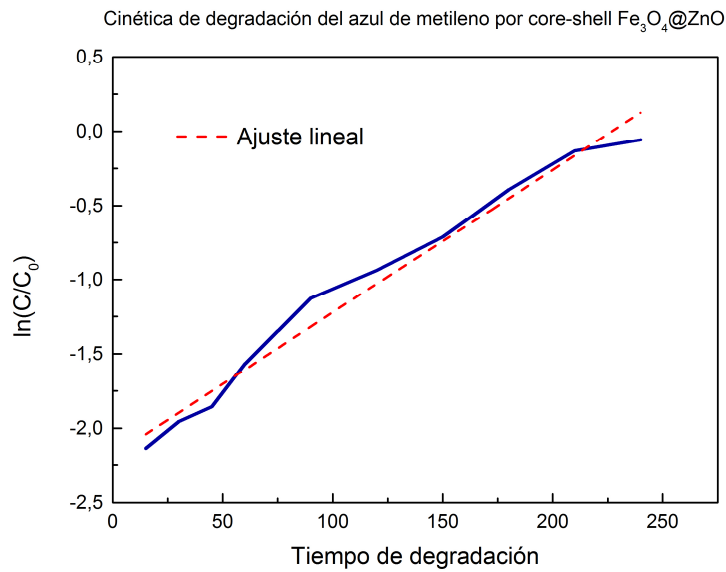


Figura 33. Cinética de degradación del azul de metileno con estructuras core-shell P2.

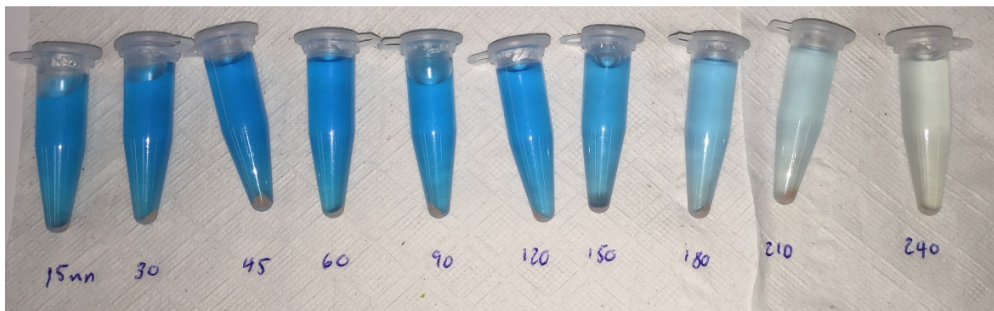


Figura 34. Tonalidad de la fotodegradación en cada tiempo de muestra.

La tonalidad en función del tiempo de degradación se ve reflejada en la toma de las muestras (Figura 34), donde después de 4 horas se alcanzaba una degradación perceptible a simple vista del azul de metileno.

## VI. CONCLUSIONES

Se logró el objetivo general, se sintetizó la estructura core-shell, también la síntesis de las nanopartículas de magnetita, observadas en las caracterizaciones hechas por XRD, Raman y SEM, donde coinciden con los valores reportados en la literatura.

Las micrografías por TEM revelaron que el óxido de zinc recubre a las nanopartículas de magnetita

Los análisis de XRD, revelan la presencia de la magnetita y la presencia del ZnO, teniendo solo la respuesta del ZnO y no de la magnetita, señal de que esta recubriendo las nanopartículas magnéticas y que no están expuestas.

Los resultados del TEM revelaron que existe diversas estructuras en el polvo, es decir tanto core-shell, como ZnO y algunas partículas de magnetita, las estructuras core-shell son fácilmente identificables puesto que cuentan con un núcleo de color negro y alrededor de él un color gris (Figura 24).

Los resultados de la espectroscopia Raman demuestran que la prueba P5 tiene un espectro que se diferencia con facilidad con las otras pruebas, además de que esta prueba en la micrografía SEM también tiene una morfología superficial diferente a la de las demás pruebas, por lo que en esas condiciones de síntesis no se obtiene un buen acoplamiento del zinc en las nanopartículas magnéticas.

Los resultados de degradación fueron satisfactorios, se logró remover el colorante azul de metileno, su cinética de degradación es lenta, esto es debido a que la interacción entre adsorbato y adsorbente es poca pues pertenece a la isoterma tipo III de la IUPAC y la velocidad de degradación se ve influenciada por el área superficial la cual es de 41.649 m<sup>2</sup>/g.

Obtener la estructura core-shell por este método de síntesis requiere de muy poca energía comparada con los métodos hidrotérmicos los cuales requieren altas temperaturas y presiones por periodos prolongados de tiempo, es relativamente más sencilla que los métodos de deposición de capa atómica.

Es necesario prestar especial atención en las condiciones del sonotrodo para poder obtener una densidad mayor de estructuras core-shell, variando su potencia, tiempo, ciclos y amplitud, así como la relación y concentración de los reactivos. Se confirma que el tamaño de cristalito se ve influenciado por la potencia y las concentraciones de las soluciones, en este caso a concentraciones altas usando potencias altas tiende a disminuir el tamaño, mientras que a concentraciones bajas con potencias altas, tiende a aumentar de tamaño, dejando abierta esta tesis a una investigación más profunda para determinar los parámetros óptimos de síntesis.

## VIII. REFERENCIAS

1. Lazar, M., S. Varghese, and S. Nair, *Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates*. *Catalysts*, 2012. 2(4): p. 572-601.
2. *Cuentas económicas y ecológicas de México 2013*. 2014.
3. Timi Tarawou, E.Y., Diepreye Ere, *Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution using activated carbon produced from water hyacinth in a fixed-bed column system*. *Scholars Academic Journal of Biosciences (SAJB)*, 2014: p. 607-612.
4. Rachakornkij, M., S. Ruangchuay, and S. Teachakulwiroj, *Removal of reactive dyes from aqueous solution using bagasse fly ash*. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 2004. 26(Suppl 1): p. 13-24.
5. Peng, Z., et al., *Synthesis and Photocatalytic Activity of Magnetically Recoverable Core-Shell Nanoparticles*. *International Journal of Photoenergy*, 2014. 2014: p. 8.
6. Ghosh Chaudhuri, R. and S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. *Chemical Reviews*, 2011. 112(4): p. 2373-2433.
7. Dolez, P.I., *Chapter 1.1 - Nanomaterials Definitions, Classifications, and Applications*, in *Nanoengineering*, P.I. Dolez, Editor. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 3-40.
8. Thatai, S., et al., *Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review*. *Microchemical Journal*, 2014. 116: p. 62-76.
9. Ghows, N. and M.H. Entezari, *Sono-synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO<sub>2</sub>) without surfactant*. *Ultrason Sonochem*, 2012. 19(5): p. 1070-8.
10. Kumar, K.S., V.B. Kumar, and P. Paik, *Recent Advancement in Functional Core-Shell Nanoparticles of Polymers: Synthesis, Physical Properties, and Applications in Medical Biotechnology*. *Journal of Nanoparticles*, 2013. 2013: p. 24.

11. Kumar, C.S.S.R., *Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials*. 1 ed. Springer. 2014. 717.
12. Puca Pacheco, M., et al., *Síntesis y caracterización de nanopartículas superparamagnéticas obtenidas por precipitación en microemulsión inversa para aplicaciones biomédicas*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2013. 79: p. 99-106.
13. Russo, P., et al., *Ultrafine Magnetite Nanopowder: Synthesis, Characterization, and Preliminary Use as Filler of Polymethylmethacrylate Nanocomposites*. Journal of Nanotechnology, 2012. 2012: p. 1-8.
14. Trujillo Herrera, W.V., *Preparación y caracterización de nanopartículas de magnetita funcionalizados con ácido láurico, oleico y etilendiamino tetraacético para aplicaciones biomédicas y remediación ambiental*. 2013.
15. Picasso, G., et al., *Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la composición química y estructura*. Revista de la Sociedad Química del Perú, 2012. 78: p. 170-182.
16. Wu, W., Q. He, and C. Jiang, *Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies*. Nanoscale Res Lett, 2008. 3(11): p. 397-415.
17. Ziolo, R.F., et al., *Matrix-mediated synthesis of nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a new optically transparent magnetic material*. Science, 1992. 257(5067): p. 219-223.
18. Shen, L., P.E. Laibinis, and T.A. Hatton, *Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces*. Langmuir, 1999. 15(2): p. 447-453.
19. Hong, R.Y., et al., *Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles without inert gas protection used as precursors of magnetic fluids*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. 320(9): p. 1605-1614.
20. Kodihalli, G.C. and V.V. Thimmappa, *Electrochemical Synthesis and Photocatalytic Property of Zinc Oxide Nanoparticles*. Nano-Micro Letters, 2012. 4(1): p. 14-24.

21. Xie, J., et al., *Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method*. Applied Surface Science, 2011. 257(15): p. 6358-6363.
22. Hong, R.Y., et al., *Preparation, characterization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core/shell magnetic nanoparticles*. Materials Research Bulletin, 2008. 43(8–9): p. 2457-2468.
23. Raoufi, D., *Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method*. Renewable Energy, 2013. 50(0): p. 932-937.
24. Kołodziejczak-Radzimska, A. and T. Jesionowski, *Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review*. Materials, 2014. 7(4): p. 2833-2881.
25. Wan, J., H. Li, and K. Chen, *Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO core-shell structured nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics, 2009. 114(1): p. 30-32.
26. Vaseem, M., A. Umar, and Y.-B. Hahn, *ZnO nanoparticles: growth, properties, and applications*. 2010, American Scientific Publishers: New York. p. 1-36.
27. Kumar, S., et al., *Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles*. International Nano Letters, 2013. 3(1): p. 1-6.
28. Behnajady, M.A., N. Modirshahla, and R. Hamzavi, *Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst*. J Hazard Mater, 2006. 133(1-3): p. 226-32.
29. Daneshvar, N., D. Salari, and A.R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2004. 162(2-3): p. 317-322.
30. Chen, C., et al., *Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts*. Advances in Chemical Engineering and Science, 2011. 01(01): p. 9-14.



31. Garg, V., *Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste*. *Dyes and Pigments*, 2004. 63(3): p. 243-250.
32. Adriana Miculescu, L.W., *Methylene blue, an old drug with new indications?* *Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivă*, 2010. 17: p. 35-41.
33. Deng, H., et al., *Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk*. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 172(1): p. 326-334.
34. Li, Y., et al., *Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes*. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013. 91(2): p. 361-368.
35. Hameed, B.H., A.T. Din, and A.L. Ahmad, *Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies*. *J Hazard Mater*, 2007. 141(3): p. 819-25.
36. Zhang, K., et al., *Sonochemical Preparation of Polymer Nanocomposites*. *Molecules*, 2009. 14(6): p. 2095-2110.
37. Pokhrel, N., P.K. Vabbina, and N. Pala, *Sonochemistry: Science and Engineering*. *Ultrason Sonochem*, 2016. 29: p. 104-28.
38. Nomura, H. and S. Koda, *Chapter 1 - What Is Sonochemistry?*, in *Sonochemistry and the Acoustic Bubble*, F.G.-K.C.E.H.O. Yasui, Editor. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 1-9.
39. Gao, T., Q. Li, and T. Wang, *Sonochemical Synthesis, Optical Properties, and Electrical Properties of Core/Shell-Type ZnO Nanorod/CdS Nanoparticle Composites*. *Chemistry of Materials*, 2005. 17(4): p. 887-892.
40. Kandjani, A.E., M.F. Tabriz, and B. Pourabbas, *Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles: The effect of temperature and sonication power*. *Materials Research Bulletin*, 2008. 43(3): p. 645-654.
41. Leighton, T., *The acoustic bubble*. 2012: Academic press.
42. Merouani, S., et al., *Effects of ultrasound frequency and acoustic amplitude on the size of sonochemically active bubbles - Theoretical study*. *Ultrason Sonochem*, 2013. 20(3): p. 815-9.

43. Brotchie, A., F. Grieser, and M. Ashokkumar, *Effect of power and frequency on bubble-size distributions in acoustic cavitation*. Phys Rev Lett, 2009. 102(8): p. 084302.
44. Envi Ciawi, J.R., Muthupandian Ashokkumar, and Franz Grieser, *Determination of Temperatures within Acoustically Generated Bubbles in Aqueous Solutions at Different Ultrasound Frequencies*. J. Phys. Chem., 2006. B: p. 13656-13660.
45. Kenji Okitsu, M.A., and Franz Grieser, *Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency*. The Journal of Physical Chemistry B Letters, 2005. 109: p. 20673-20675.
46. Koda, S., et al., *A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system*. Ultrasonics Sonochemistry, 2003. 10(3): p. 149-156.
47. N.A. Tsochatzidis, P.G., A.M. Wilhelm, H. Delmas, *Determination of velocity, size and concentration of ultrasonic cavitation bubbles by the phase-Doppler technique*. Chemical Engineering Science, 2001. 56: p. 1831-1840.
48. Wahab, R., et al., *Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method*. Applied Surface Science, 2007. 253(18): p. 7622-7626.
49. Singh, D.M., et al., *Closed-cage clusters in the gaseous and condensed phases derived from sonochemically synthesized MoS<sub>2</sub> nanoflakes*. J Am Soc Mass Spectrom, 2007. 18(12): p. 2191-7.
50. Vabbina, P.K., et al., *Controlled Synthesis of Single-Crystalline ZnO Nanoflakes on Arbitrary Substrates at Ambient Conditions*. Particle & Particle Systems Characterization, 2014. 31(2): p. 190-194.
51. Xu, H., B.W. Zeiger, and K.S. Suslick, *Sonochemical synthesis of nanomaterials*. Chem Soc Rev, 2013. 42(7): p. 2555-67.
52. Wang, Z., et al., *Sonochemical synthesis of core/Shell structured CdS/TiO<sub>2</sub> nanocrystals composites*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2009. 24(5): p. 698-701.

53. Banerjee, P., et al., *Zinc oxide nano-particles--sonochemical synthesis, characterization and application for photo-remediation of heavy metal*. Ultrason Sonochem, 2012. 19(1): p. 85-93.
54. Hariani, P.L., et al., *Synthesis and Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles by Co-precipitation Method to Removal Procion Dye*. International Journal of Environmental Science and Development, 2013: p. 336-340.
55. Talam, S., S.R. Karumuri, and N. Gunnam, *Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles*. ISRN Nanotechnology, 2012. 2012: p. 1-6.
56. Khalil, M.I., et al., *Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex*. Arabian Journal of Chemistry, 2014. 7(6): p. 1178-1184.
57. Nirmala, M., et al., *Photocatalytic activity of ZnO nanopowders synthesized by DC thermal plasma*. Afr J Basic Appl Sci, 2010. 2: p. 161-166.
58. Calderón, A.L., J.F. Jurado, and C.V. Hernández, *Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sinterizadas por reacción en estado sólido*. 2012. 2012.
59. Swanson, H.E., R.K. Fuyat, and S. United, *Standard x-ray diffraction powder patterns. Vol. II, Data for 30 inorganic substances*. National Bureau of Standards circular 539, v. 2. 1953, [Washington, DC]: National Bureau of Standards. II, 65 p.
60. Hermida, M.I.R., *Efecto de la composición de los gases de combustión en la captura de CO<sub>2</sub> por nanotubos de carbono: un estudio de simulación.*, in *Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Escuela Técnica Superior de Ingeniería*. 2012, Universidad de Sevilla.
61. Akira Fujishima, T.N.R., Donald A. Tryk, *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. 1: p. 1–21.
62. Sharma, R., et al., *X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials*. Recent Research in Science and Technology, 2012. 4(8).

63. Das, R.S. and Y.K. Agrawal, *Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications*. *Vibrational Spectroscopy*, 2011. 57(2): p. 163-176.

## VII. ANEXOS

### 7.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos-X es una técnica muy utilizada en la caracterización de los nanomateriales, donde al menos una de las dimensiones de su estructura está en un rango de 1-100 nm. Esta caracterización ofrece una buena precisión en la medida del espaciamiento atómico.

El XRD es una técnica de no contacto y no destructiva, lo que la hace ideal para estudios in situ. Obteniendo la información de la fase de composición, tamaño de cristalito, esfuerzo de red y orientación cristalográfica. Esta caracterización es empleada para la identificación de componentes en un amuestra por medio de una búsqueda y comparación de difractogramas, puesto que cada sustancia cristalina da un patrón característico que sirve para su identificación. La ley de Bragg es la base de esta técnica [62].

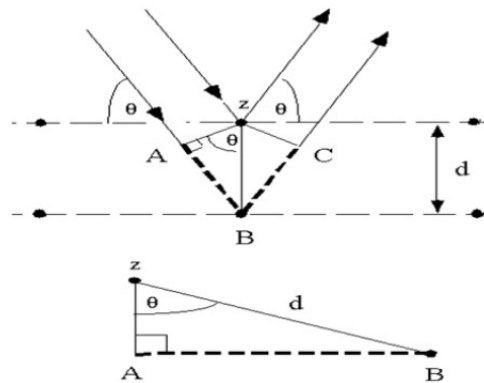


Figura 35 Ley de Bragg [62]

Los planos están separados por una distancia  $d$ , la ley de Bragg relaciona la longitud de onda ( $\lambda$ ) del rayo reflejado y el ángulo de difracción  $\theta$ .

$$2d \sin \theta = n\lambda \text{ (Ec. 4)}$$

La longitud de onda más comúnmente utilizada es de  $1.54 \text{ \AA}$  (Cu  $K\alpha$ )

Usando la ecuación de Scherrer se puede calcular el tamaño promedio de cristalito.

$$Dv = K \lambda / \beta \cos\theta \text{ ( Ec. 3)}$$

Donde  $Dv$  es el tamaño promedio de partícula,  $\lambda$  la longitud de onda del rayo,  $\beta$  es el ancho de la mitad de un máximo de intensidad,  $\theta$  es el ángulo de máxima intensidad y  $K$  es la constante de Scherrer con un valor de 0.9 [62].

## 7.2 Espectroscopia Raman

La irradiación de una molécula con un haz de luz monocromática siempre genera dos dispersiones de luz, elástica e inelástica. La dispersión elástica es cuando no ocurre un cambio en la frecuencia o no hay cambio en su longitud de onda y energía.

La dispersión inelástica ocurre un cambio en la frecuencia del fotón, por el fenómeno de excitación o desactivación de las vibraciones moleculares, donde puede ganar o perder una pequeña cantidad de energía.

En la dispersión elástica, cuando la luz incide en la molécula, interactúa con ella y el intercambio de energía ( $E$ ) es cero, es decir la frecuencia del haz incidente y del dispersado es la misma ( $E=E_0$ ). Este fenómeno es conocido como dispersión de Rayleigh.

Cuando la luz interactúa con la molécula y esta interacción genera un intercambio de energía, causando que el fotón gane energía vibracional por parte de la molécula, entonces la frecuencia de la luz dispersada será más grande que la del haz incidente, ( $E=E_0+E_v$ ), a este evento se le conoce como dispersión Raman anti-Stokes, en cambio, si el haz incidente provoca que la molécula gane energía del fotón, entonces la frecuencia de la luz dispersada será menor que la incidente, ( $E=E_0-E_v$ ), este proceso es conocido como dispersión Raman Stokes [63].

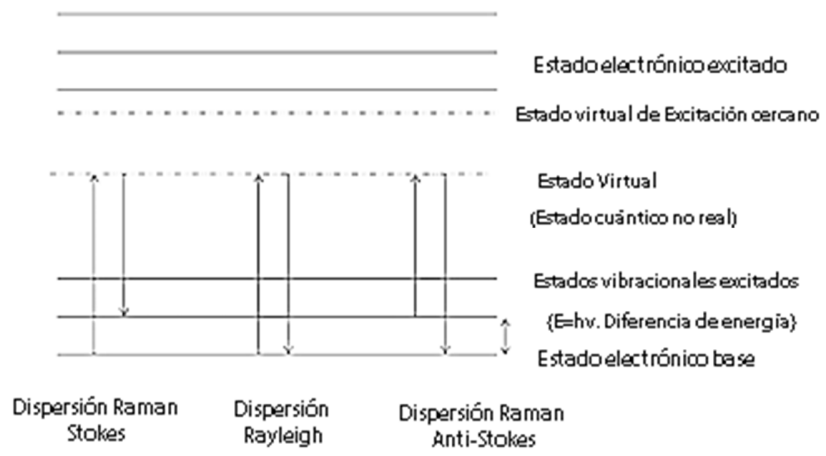


Figura 36. *Dispersion Raman* [63].