



**UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO**  
**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS**



---

---

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ANTIBACTERIAL DEL NANOCOMPOSITO DE  
Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO OBTENIDO MEDIANTE SOL GEL**

**TESIS QUE PRESENTA**

**LIMNY ESTHER PÉREZ JIMÉNEZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

**DIRECTORES:**

**DR. CRISTINO RICÁRDEZ JIMÉNEZ**

**DR. ERIK RAMÍREZ MORALES**

CUNDUACÁN, TABASCO

SEPTIEMBRE DE 2020



**UNIVERSIDAD JUÁREZ  
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División  
Académica  
de Ciencias  
Básicas



DIRECCIÓN

24 de agosto de 2020

**Lic. Limny Esther Pérez Jiménez**

Pasante de la Maestría en Ciencias  
con Orientación en Materiales

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Síntesis y evaluación antibacterial del nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO obtenido mediante sol gel**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

Atentamente.

Dr. Gerardo Delgadillo Piñón  
Director



DIVISION ACADÉMICA DE  
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

Miembro CUMEX desde 2008  
**Consortio de  
Universidades  
Mexicanas**  
UNA ALIANZA DE CALIDAD POR LA EDUCACIÓN SUPERIOR

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.  
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

## CARTA AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de maestría denominada “Síntesis y evaluación antibacterial del nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO obtenido mediante sol gel”, de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con la que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco, a los 21 días del mes de agosto del año 2020.

**AUTORIZA**



---

Limny Esther Pérez Jiménez

**TESISTA  
NOMBRE Y FIRMA**

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

Dedicado a mi madre,  
quien ha sido mi apoyo incondicional

## Agradecimientos

Al Dr. Erik Ramírez Morales, por permitirme desarrollar este proyecto de investigación, por proveer los medios para su culminación y por todas las oportunidades de las que me ha hecho partícipe.

Al Dr. Cristino Ricárdez Jiménez, por dirigir esta tesis.

A la Dra. Lizeth Rojas Blanco, por su disposición para asesorarme todas las veces que lo requerí y por su valioso apoyo tanto profesional como personalmente.

Muy especialmente al Dr. Francisco Paraguay Delgado, por su valiosa colaboración para la realización de las caracterizaciones y por compartirme sus conocimientos.

A la Dra. Areli Ortega Martínez y sus alumnos de licenciatura, por su valiosa colaboración para llevar a cabo las pruebas antibacteriales.

Al comité revisor: Dra. Irma Sánchez, Dra. Alejandra Espinosa, Dr. Ignacio Cuauhtémoc y Dr. Carlos Lobato, por sus acertadas sugerencias y observaciones para mejorar este trabajo de tesis.

A todos mis compañeros y amigos del Laboratorio de Semiconductores, por compartir conmigo no solo su conocimiento y apoyo sino también gratos momentos de convivencia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el soporte económico otorgado mediante mi beca de maestría y movilidad.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, a la División Académica de Ciencias Básicas y al Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco, por otorgarme un espacio en sus aulas y laboratorios.

Al Centro de investigación en Materiales Avanzados y a los técnicos del Laboratorio Nacional de Nanotecnología (NaNoTeCh), por su valiosa ayuda en la caracterización de los materiales.

A la Universidad Veracruzana, campus Coatzacoalcos, por otorgarme un espacio en sus laboratorios para la realización de las pruebas antibacteriales.

# SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ANTIBACTERIAL DEL NANOCOMPOSITO DE Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO OBTENIDO MEDIANTE SOL GEL

Por: Limny Esther Pérez Jiménez

Dirigido por: Dr. Cristino Ricárdez Jiménez

Dr. Erik Ramírez Morales

## RESUMEN

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO, TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO fueron sintetizadas mediante sol gel y se evaluó su actividad antibacterial contra *E. coli*. Las nanopartículas fueron caracterizadas estructural, óptica, textural y morfológicamente. Estructuralmente las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub> presentan fase anatasa, mientras que las nanopartículas que contienen ZnO presentan principalmente fase hexagonal, además de presentarse Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> en los compuestos TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO; por otra parte, el tamaño del cristal incrementa en los compuestos que contienen ZnO en comparación con el tamaño de cristal calculado para las nanopartículas de ZnO sin impurificar, este comportamiento se muestra inverso para la energía de banda prohibida, ya que el valor calculado es menor para el ZnO impurificado con Ag o modificado con TiO<sub>2</sub>. De manera similar ocurre con el área de superficie específica, la cual se ve favorecida en los compuestos impurificados. Morfológicamente, las nanopartículas de ZnO presentan forma alargada, mientras que al incorporarse Ag o TiO<sub>2</sub> la morfología se modifica a semiesférica; particularmente en los compuestos TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO las nanopartículas de ZnO se encuentran encapsuladas en una matriz de nanopartículas de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Los compuestos Ag/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO mostraron mayor rendimiento contra *E. coli* al ser utilizados en 1% en peso.

## CONTENIDO

<b>Dedicatoria</b>	<b>IV</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>V</b>
<b>Resumen</b>	<b>VI</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>X</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>XII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>5</b>
<b>3. Objetivos</b>	<b>16</b>
3.1.1. Objetivo general	16
3.1.2. Objetivos específicos	16
<b>4. Marco teórico</b>	<b>17</b>
4.1. NPs de Ag	17
4.2. TiO <sub>2</sub>	17
4.3. ZnO	18
4.4. Métodos de síntesis	18
4.4.1. Fundamentos sol gel	19
4.5. Técnicas de caracterización	20
4.5.1. Análisis térmico	20
4.5.2. Difracción de rayos X (DRX)	21
4.5.3. Espectroscopía Raman	22
4.5.4. Espectroscopía UV-Vis	23
4.5.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	24
4.5.6. Fisorción de Nitrógeno	25
4.5.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET)	27
4.6. Aplicación de NPs como recurso antibacterial	28
4.7. Mecanismos antibacteriales de NPs	30
4.7.1. Actividad antibacterial por liberación de iones metálicos	30
4.7.2. Actividad antibacterial por liberación de ROS	31
<b>5. Desarrollo experimental</b>	<b>32</b>
5.1. Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	32
5.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO	33

5.3.	Síntesis de nanopartículas de Ag/TiO <sub>2</sub>	34
5.4.	Síntesis de nanopartículas de Ag/ZnO	35
5.5.	Síntesis del nanocomposito de TiO <sub>2</sub> /ZnO	35
5.6.	Síntesis del nanocomposito de Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	36
5.7.	Evaluación antibacterial	36
5.7.1.	Preparación de la disolución salina-fotocatalizador	36
5.7.2.	Pruebas antibacteriales	37
5.8.	Caracterización de los materiales	38
5.8.1.	Análisis térmico	39
5.8.2.	Difracción de rayos X (DRX)	39
5.8.3.	Espectroscopía Raman	39
5.8.4.	Espectroscopía UV-Vis	40
5.8.5.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	40
5.8.6.	Fisorción de Nitrógeno	40
5.8.7.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	41
5.8.8.	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	41
<b>6.</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>42</b>
6.1.	Análisis térmico	42
6.1.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	42
6.1.2.	ZnO y Ag/ZnO	44
6.1.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	45
6.2.	Difracción de rayos X (DRX)	47
6.2.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	47
6.2.2.	ZnO y Ag/ZnO	50
6.2.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	52
6.3.	Espectroscopía Raman	56
6.3.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	56
6.3.2.	ZnO y Ag/ZnO	57
6.3.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	59
6.4.	Espectroscopía UV-Vis	61
6.4.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	61
6.4.2.	ZnO y Ag/ZnO	63



6.4.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	65
6.5.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	68
6.5.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	68
6.5.2.	ZnO y Ag/ZnO	70
6.5.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	72
6.6.	Fisorción de Nitrógeno	74
6.6.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	74
6.6.2.	ZnO y Ag/ZnO	75
6.6.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	78
6.7.	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	80
6.7.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	80
6.7.2.	ZnO y Ag/ZnO	82
6.7.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	86
6.8.	Microscopía electrónica de transmisión (MET)	88
6.8.1.	TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	88
6.8.2.	ZnO y Ag/ZnO	90
6.8.3.	TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	91
6.9.	Actividad antibacterial contra <i>E. coli</i>	93
<b>7.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>100</b>
	<b>Referencias</b>	<b>107</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Cobertura de agua potable y alcantarillado y tasa de mortalidad por enfermedades diarreicas en menores de cinco años, 1990 a 2015.	1
Figura 1.2. Mecanismo bactericida en presencia de $\text{TiO}_2$ .	3
Figura 2.1. Esquema de separación del electrón-hueco en un sistema $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ .	7
Figura 2.2. Actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2$ impurificado con Ag.	8
Figura 2.3. Bacterias vistas a través de microscopio electrónico de barrido. (a) <i>E. coli</i> . (b) <i>S. aureus</i> .	9
Figura 4.1. Proceso sol gel	20
Figura 4.2. Principio de funcionamiento de la técnica DSC.	21
Figura 4.3. Principio de difracción de Rayos X	22
Figura 4.4. Fundamentos espectroscopía Raman.	23
Figura 4.5. (a) Interacción adsorbente-adsorbato en fisisorción de gases. (b) Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción.	26
Figura 4.6. Microscopía electrónica de barrido	27
Figura 4.7. Estructura celular de la bacteria. (a) gramnegativa. (b) grampositiva.	29
Figura 4.8. Principales mecanismos para la inactivación de microorganismos.	30
Figura 5.1. Procedimiento llevado a cabo para la síntesis y evaluación antibacterial de las NPs	32
Figura 5.2. Procedimiento empleado para determinar la actividad antibacterial de los materiales de $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ sintetizados	38
Figura 6.1. Curvas TG-DSC de nanopartículas de (a) $\text{TiO}_2$ ; (b) $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	43
Figura 6.2. Curvas TG-DSC de nanopartículas de (a) $\text{ZnO}$ ; (b) $\text{Ag}/\text{ZnO}$	45
Figura 6.3. Curvas TG-DSC de nanopartículas de (a) $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ; (b) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	46
Figura 6.4. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	49
Figura 6.5. Plano (1 0 1) de anatasa de $\text{TiO}_2$ comparado con el de $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	50
Figura 6.6. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de $\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{ZnO}$	52
Figura 6.7. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	55
Figura 6.8. Espectro Raman de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	57
Figura 6.9. Espectro Raman de nanopartículas de $\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{ZnO}$	59
Figura 6.10. Espectro Raman de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	60
Figura 6.11. Espectro de absorbancia de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	62
Figura 6.12. Gráfico de $T_{auc}$ para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2$	63
Figura 6.13. Espectro de absorbancia de nanopartículas de $\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{ZnO}$	64
Figura 6.14. Gráfico de $T_{auc}$ para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de $\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{ZnO}$	65
Figura 6.15. Espectro de absorbancia de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$	67
Figura 6.16. Gráfico de $T_{auc}$ para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . (a) Borde de absorción superior correspondiente al $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . (b) Borde de absorción inferior correspondiente al $\text{ZnO}$	67

Figura 6.17. Gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO. (a) Borde de absorción superior correspondiente al Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> . (b) Borde de absorción inferior correspondiente al ZnO	68
Figura 6.18. Espectro FTIR de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> y Ag/TiO <sub>2</sub>	69
Figura 6.19. Espectro FTIR de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO	71
Figura 6.20. Espectro FTIR de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> /ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	73
Figura 6.21. Gráfico comparativo de espectros FTIR de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> , ZnO y Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	73
Figura 6.22. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	75
Figura 6.23. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de nanopartículas de Ag/TiO <sub>2</sub>	75
Figura 6.24. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de nanopartículas de ZnO	77
Figura 6.25. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de nanopartículas de Ag/ZnO	77
Figura 6.26. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> /ZnO	79
Figura 6.27. Isotherma de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de nanopartículas de Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	80
Figura 6.28. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de TiO <sub>2</sub> . (a) 5000x; (b) 10000x; (c) 20000x; (d) 30000x	81
Figura 6.29. Micrografías MEB de nanopartículas de Ag/TiO <sub>2</sub> . (a) 2500x; (b) 10000x; (c) 10000x; (d) 20000x	82
Figura 6.30. Micrografías MEB de nanopartículas de ZnO. (a) 5000x; (b) 10000x; (c) 20000x; (d) 30000x	84
Figura 6.31. Ampliación de la micrografía de nanopartículas de ZnO a 10000x, que muestra la presencia de partículas más alargadas (figura lado izquierdo). Distribución de tamaño de partícula de ZnO (figura lado derecho)	84
Figura 6.32. Micrografías MEB de nanopartículas de Ag/ZnO. (a) 5000x; (b) 30000x; (c) 60000x	85
Figura 6.33. Distribución de tamaño de partícula de Ag/ZnO. (a-b) partículas alargadas de mayor tamaño; (c-d) partículas alargadas de menor tamaño	85
Figura 6.34. Distribución de tamaño de partículas esféricas de Ag/ZnO	86
Figura 6.35. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de TiO <sub>2</sub> /ZnO. (a) 5000x; (b) 10000; (c-d) 20000x	87
Figura 6.36. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO. (a) 5000x; (b-c) 10000x; (d) 20000x; (e) tamaño de partícula de ZnO; (d) tamaño de partícula de Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	88
Figura 6.37. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de TiO <sub>2</sub>	89
Figura 6.38. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de Ag/TiO <sub>2</sub>	89
Figura 6.39. Micrografías MET de nanopartículas de ZnO	90
Figura 6.40. Micrografías MET de nanopartículas de Ag/ZnO	91
Figura 6.41. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de TiO <sub>2</sub> /ZnO. (a) tamaño de partícula de ZnO; (b) tamaño de partícula de Zn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	92

Figura 6.42. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO 93

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Investigaciones relacionadas con la síntesis de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO y su actividad fotocatalítica 15

Tabla 6.1. Resultados de la actividad antibacterial de los fotocatalizadores contra *E. coli* después de 24 horas de incubación 98

Tabla 6.2. Resultados de la actividad antibacterial de los fotocatalizadores contra *E. coli* después de 48 horas de incubación 99

México.

Autónoma de Tabasco.

## 1. Introducción

El agua es de vital importancia para los seres vivos, principalmente para los seres humanos, se considera que aproximadamente una sexta parte de esta población carece de acceso a agua potable (Ganguly, Byrne, Breen, & Pillai, 2018), por otra parte, los sectores que cuentan con acceso al vital líquido reciben agua de mala calidad (Pilar et al., 2016), de tal manera, que se estima que en México hay alrededor de 5000 muertes al año (Sevilla, 2016) causadas por infecciones parasitarias intestinales (Salem et al., 2015) atribuidas al consumo de agua contaminada principalmente por bacterias, siendo la población infantil el sector más afectado por esta situación y, a pesar de haberse reducido la tasa de mortalidad en los últimos años (Figura 1.1), aún sigue siendo un problema de salud importante (Conagua, 2018).

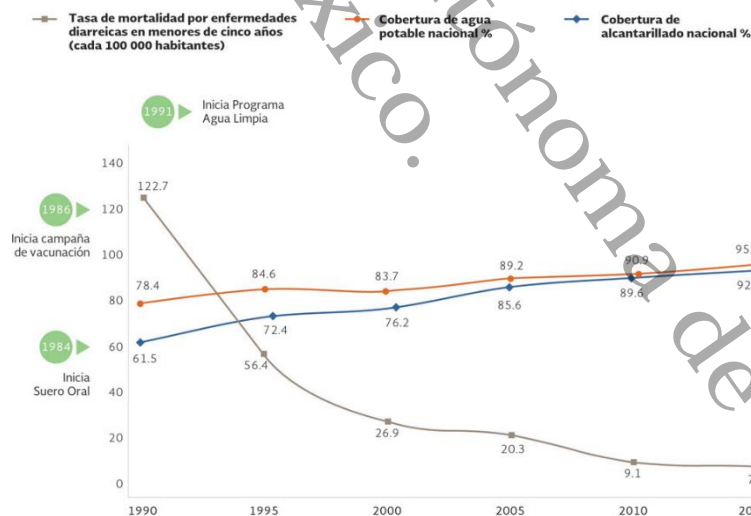


Figura 1.1. Cobertura de agua potable y alcantarillado y tasa de mortalidad por enfermedades diarreicas en menores de cinco años, 1990 a 2015. Recuperado de Conagua (2018)

En este sentido, se aumentan los esfuerzos por generar alternativas de solución para el tratamiento del agua, ya que los métodos convencionales de purificación a menudo presentan limitaciones o ciertos inconvenientes, por ejemplo, se ha confirmado que cuando se realiza la desinfección del agua mediante la adición de cloro ocurre la formación de subproductos de desinfección (DPBs, por su siglas en inglés), los cuales son potencialmente mutagénicos y carcinogénicos. Por lo tanto, se requiere de métodos alternativos para la eliminación de microorganismos presentes en aguas contaminadas, que no afecten el medio ambiente ni la salud humana (Wang, Huang, Yu, & Wong, 2015).

En este sentido, la nanotecnología ha ofrecido la posibilidad de utilizar nanomateriales, por ejemplo, nanopartículas metálicas (NPs) como recurso antimicrobiano. Principalmente, las NPs de plata (Ag) destacan por su potente efecto inhibitorio y bactericida frente a un amplio espectro de microorganismos (Ferdous & Nemmar, 2020). Sin embargo, estudios recientes han reportado la resistencia de *Escherichia coli* (*E. coli*) a NPs de Ag, como resultado de la agregación de las NPs en el medio desencadenado por proteínas adhesivas de flagelo liberadas por la bacteria (Panáček et al., 2018). Por lo tanto, para evitar el desarrollo de resistencia debería incrementarse el contenido de NPs de Ag (diez veces más), lo que implicaría que se aumentara la agregación de las NPs en el medio, representando un riesgo tóxico a las células humanas (Chang, Pan, Lin, & Chang, 2019), de tal manera que es necesario desarrollar materiales antimicrobianos que incorporen las propiedades antimicrobianas de las NPs de Ag pero con baja toxicidad para las células humanas.

Por otra parte, el uso de NPs que actúen a través de mecanismos fotocatalíticos ha sido uno de los métodos alternativos para eliminar los microorganismos en aguas contaminadas. La fotocatalisis ha generado especial atención debido a que utiliza la luz solar como recurso para llevar a cabo reacciones químicas que permiten la degradación de microorganismos y con ello la desinfección del agua; para la degradación de estos contaminantes se emplean materiales semiconductores que funcionan como fotocatalizadores, por ejemplo, los óxidos metálicos como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), los cuales han presentado alta eficiencia en la degradación de contaminantes presentes en el agua como moléculas orgánicas y microorganismos (Joost et al., 2015; Yusof, Zain, & Pauzi, 2019). La eficiencia del fotocatalizador se explica por el daño que causan las especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés) en la membrana celular como se muestra en la Figura 1.2.

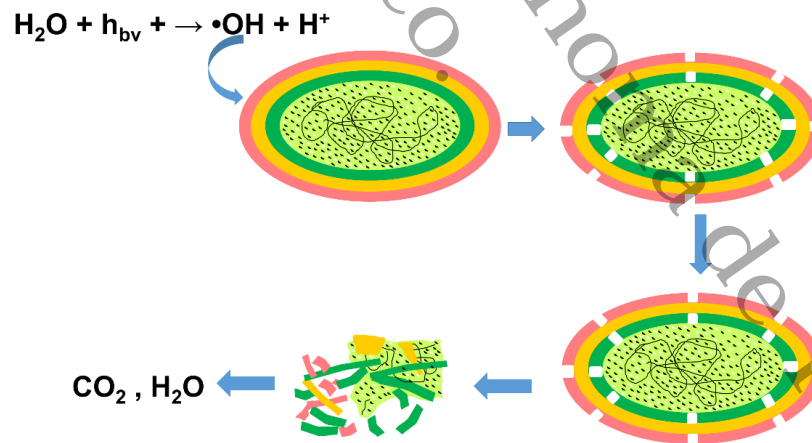


Figura 1.2. Mecanismo bactericida en presencia de  $\text{TiO}_2$ . Recuperado y modificado de Yadav et al. (2016)

Lo anterior evidencia que la fotocatalisis es uno de los métodos que favorece la eliminación de microorganismos, siendo ésta una alternativa viable, ya que los fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$  o el  $\text{ZnO}$  presentan ventajas considerables al ser de bajo costo, no tóxicos, estables químicamente, con excelentes propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas (Falk et al., 2018; Mohammadi & Ghorbani, 2018), además de presentar el  $\text{ZnO}$  actividad biocida; estas características los convierten en candidatos óptimos para este tipo de actividades.

Por lo anterior, en este trabajo se propone la síntesis del nanocomposito de  $\text{Ag/TiO}_2/\text{ZnO}$ , además de la síntesis de NPs de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag/ZnO}$  y  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  incorporando 1% en peso de precursor de plata en las NPs con presencia de este metal. La síntesis se llevó a cabo mediante la técnica sol gel, ya que esta es una técnica versátil y de bajo costo que se lleva a cabo a bajas temperaturas (Dehghanghadikolaei, Ansary, & Ghoreishi, 2018). La evaluación antibacterial de las NPs sintetizadas se probó frente a *E. coli*, siendo las NPs de  $\text{Ag/ZnO}$  y  $\text{Ag/TiO}_2/\text{ZnO}$  las que presentan mayor actividad antibacterial en condiciones de oscuridad, evidenciando la sinergia que se genera entre la Ag y el  $\text{ZnO}$ .



## 2. Antecedentes

El uso de NPs como agente antibacterial ha sido ampliamente estudiado, particularmente el uso de NPs de Ag, las cuales actúan principalmente mediante la liberación de iones  $\text{Ag}^+$ . Diversas investigaciones han demostrado que el tamaño de la nanopartícula influye determinantemente en la actividad que presentan. Agnihotri, Mukherji, & Mukherji (2014) evaluaron la actividad antibacterial en presencia de NPs de Ag de 5, 7 y 10 nm, encontrando que en presencia de NPs de 5 nm hubo actividad bacteriostática contra *E. coli* en comparación con las NPs de 7 y 10 nm. El hecho de que un diámetro menor de nanopartícula tenga una mayor actividad bactericida se debe a que aumenta el tamaño de la superficie; es decir, a medida que disminuye el diámetro de la partícula, aumenta la proporción del área superficial.

En otra investigación realizada por Campillo et al. (2017) se evaluó la actividad antibacterial de diferentes concentraciones (20, 40, 60, 80 y 100%) de NPs de Ag contra *Kocuria varians*. Se encontró que para todas las diluciones evaluadas las nanopartículas exhiben actividad bactericida después de 24 horas, siendo 20% la concentración más baja que inhibió completamente el crecimiento bacteriano.

Por otra parte, se ha demostrado que la presencia de ROS, contribuye a incrementar la actividad antibacterial (H. Xu et al., 2012), por lo que el uso de otro tipo de recursos como la fotocatalisis y el empleo de nanopartículas semiconductoras modificadas con Ag ofrece excelentes rendimientos al aprovechar no solo la liberación de iones metálicos sino también la generación de ROS.

La oxidación fotocatalítica representa una alternativa para los procesos de degradación de contaminantes presentes en el agua tales como colorantes y

bacterias, ya que es eficiente y la energía requerida para llevarse a cabo es baja, además de ser amigable con el medio ambiente (Mendoza-Mendoza, Nuñez-Briones, García-Cerda, Peralta-Rodríguez, & Montes-Luna, 2018). El proceso fotocatalítico consiste en la excitación de un semiconductor mediante irradiación de luz (Shayegan, Lee, & Haghghat, 2018).

Dentro de los semiconductores más utilizados se encuentra el  $\text{TiO}_2$ , el cual al ser irradiado con luz de una energía igual o mayor a la de su *band gap* produce la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción generando así el par electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), esta separación de cargas da lugar al proceso de degradación del contaminante (Vallejo et al., 2016)

A pesar de las bondades del  $\text{TiO}_2$  en procesos de fotodegradación, éste presenta ciertos inconvenientes tales como: (i) solo es fotoactivo bajo irradiación de luz ultravioleta (UV), y (ii) el par electrón-hueco experimenta una rápida recombinación. Debido a esto, se implementan diversas estrategias para reducir estos inconvenientes. Se ha reportado que el uso de dos fotocatalizadores (por ejemplo  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) para formar heterouniones reduce la recombinación, ya que los electrones se transfieren entre los dos fotocatalizadores (Figura 2.1), lo que aumenta la separación de cargas (Ganguly et al., 2018). Saharudin et al. (2018) sintetizaron materiales nanocompuestos (NCM, por sus siglas en inglés) de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, por sus siglas en inglés) acoplados con óxidos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  para inactivar *E. coli* y *S. aureus*, sus resultados muestran que al utilizar LLDPE con nanocompuestos de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  en relación 1:3 se consigue el

mejor rendimiento que inactivó *S. aureus* y *E. coli* en un 95% y 100%, respectivamente.

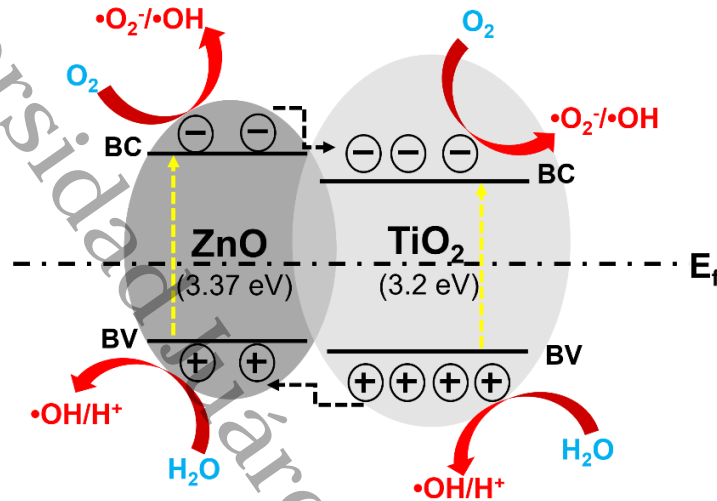


Figura 2.1. Esquema de separación del electrón-hueco en un sistema TiO<sub>2</sub>/ZnO.

Recuperado y modificado de Zhao (2017)

La estrategia más común para extender la respuesta del TiO<sub>2</sub> a la región de luz visible (VL), es la impurificación con metales nobles (Ru, Rh, Pd, Ag, Pt y Au) ya que con ello se inhibe la recombinación del par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>, lo que mejora la eficiencia del catalizador (Wang et al., 2015). Ha sido la impurificación del TiO<sub>2</sub> con plata (Ag), una de las alternativas más prometedoras, debido a que no sólo aprovecha el atrapamiento de electrones sino también la resonancia de plasmón superficial, la cual permite la absorción de luz visible (Figura 2.2), además de exhibir una excelente actividad antimicrobial en condiciones tanto de oscuridad como de luz visible, de tal manera que la Ag puede ser utilizada como agente biocida cuando se incorpora en TiO<sub>2</sub> (Gamage McEvoy & Zhang, 2014).

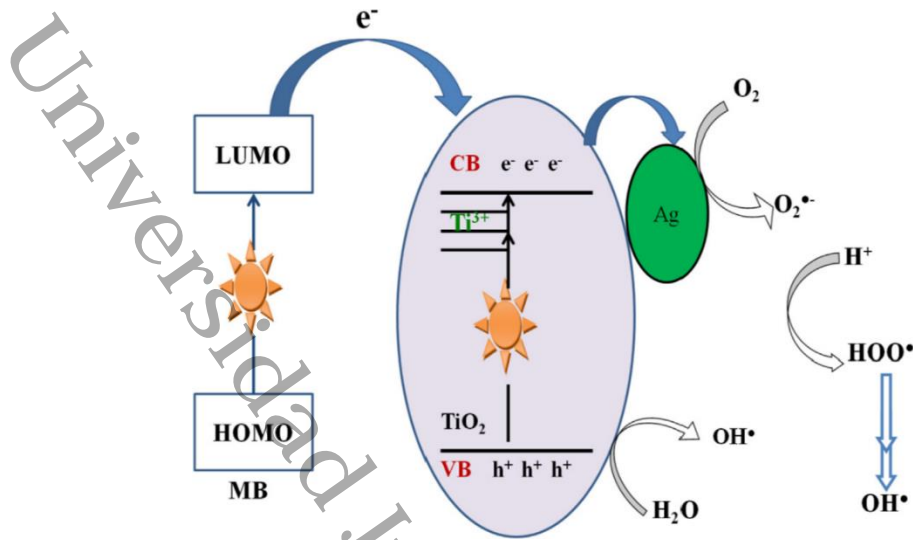


Figura 2.2. Actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  impurificado con  $\text{Ag}$ . Recuperado de Ali et al. (2018)

En este sentido, se reportan en la literatura diversas investigaciones respecto al acoplamiento de  $\text{Ag}$  en semiconductores para la degradación de contaminantes, por ejemplo, Phuruangrat, Siri, Wadbua, & Thongtem (2019) manifiestan que se obtiene mejor rendimiento con la incorporación de 10% en peso de  $\text{Ag}$  en  $\text{ZnO}$ , lo que permite utilizar este material como agente fotocatalítico para la degradación de azul de metileno y como agente antibacteriano contra *E. coli* y *S. aureus*. Kulkarni, Malladi, & Hanagadakar (2018) sintetizaron nanopartículas de titania dopadas con  $\text{Ag}$  para la fotodegradación de esparfloxacino (SPF). Los resultados obtenidos muestran que las nanopartículas de  $\text{Ag-TiO}_2$  tienen mejor potencial para la mineralización de SPF en medio ácido (pH 4), siendo posible más del 90% de la degradación de este compuesto.

Lo anterior manifiesta que el uso de materiales como la  $\text{Ag}$ , el  $\text{TiO}_2$  y el  $\text{ZnO}$  muestran resultados favorables para la degradación de contaminantes orgánicos;

además, diversas investigaciones reportan que estos materiales presentan propiedades antibacteriales, por lo que se aplican en la eliminación de un amplio espectro de bacterias tanto gramnegativas como grampositivas, siendo la *E. coli* y el *S. aureus* (Figura 2.3 a-b) las más comúnmente encontradas en aguas residuales provenientes de diversos sectores como las industrias, los hospitales y los hogares. De tal manera que se trabaja por crear materiales capaces de eliminar o reducir la concentración de este tipo de bacterias de manera eficiente. Dentro de las investigaciones realizadas respecto al uso de fotocatalizadores como agentes antibacteriales destacan, por ejemplo, la síntesis de sistemas de óxido binario de  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ , el cual presenta excelente actividad antimicrobiana frente al *S. aureus*, con proporciones molares de  $\text{TiO}_2\text{:ZnO}$  de 3:7 y 1:9 (Sivińska-Stefańska et al., 2019).

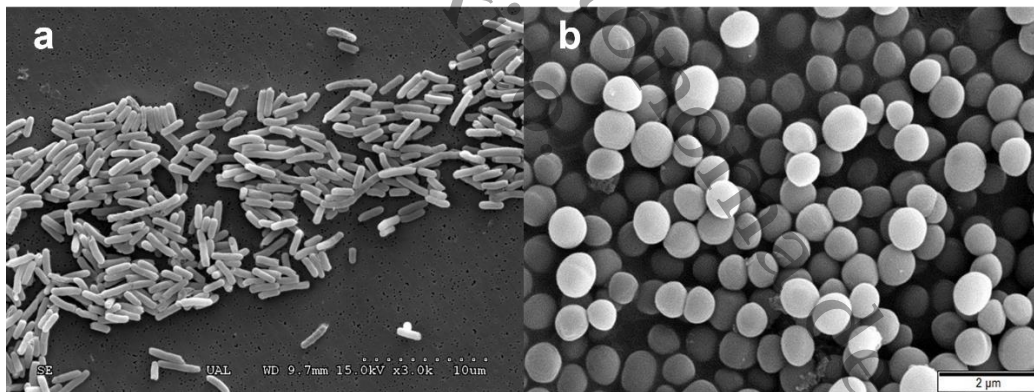


Figura 2.3. Bacterias vistas a través de microscopio electrónico de barrido. (a) *E. coli*.

Recuperado de [https://www.biologiasur.org/index.php/92-microscopio-electronico-de-](https://www.biologiasur.org/index.php/92-microscopio-electronico-de-barrido)

[barrido](https://www.biologiasur.org/index.php/92-microscopio-electronico-de-barrido). (b) *S. aureus*. Recuperado de

[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Staphylococcus\\_aureus\\_SEM.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Staphylococcus_aureus_SEM.jpg)

En la Tabla 2.1 se presentan diversos trabajos relacionados con el acoplamiento de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , la incorporación de Ag en estos sistemas y su actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos y/o inactivación de microorganismos.

Raj et al. (2013) llevaron a cabo la síntesis del material compuesto de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  mediante un tratamiento hidrotérmico, el composito fue caracterizado por difracción de rayos X (DRX), todos los picos de difracción fueron indexados a la estructura tipo wurtzita del ZnO, la presencia de un pico relacionado a la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$  revela que este se encuentra dopado perfectamente en la superficie del ZnO, además de observarse tres picos extra indicando la presencia de plata metálica. Morfológicamente, las imágenes MEB muestran formas tipo flores decoradas con NPs de Ag y  $\text{TiO}_2$ , observándose por microscopía electrónica de transmisión (MET) que las NPs de Ag fueron depositadas tanto en ZnO como en  $\text{TiO}_2$ . La actividad fotocatalítica fue evaluada para la degradación de la disolución acuosa de negro reactivo 5 bajo irradiación UV, logrando un 98% de degradación después de 200 minutos de irradiación en presencia de las nanopartículas de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . La actividad antibacterial frente a *E. coli* mostró un 99% de actividad después de 80 minutos de irradiación, los autores argumentan que este comportamiento puede deberse a la resonancia plasmónica de las NPs de Ag en la superficie del material compuesto.

Li et al. (2014) prepararon por microondas el nanocomposito  $\text{Ag}/\text{ZnO}-\text{TiO}_2$  y, a modo de comparación llevaron también a cabo la síntesis por tratamiento hidrotérmico. La estructura cristalina de los productos fue estudiada por DRX. Los

patrones de difracción presentan picos característicos de la plata y el óxido de zinc al mismo tiempo que aparecen picos relacionados con  $ZnTiO_3$  y  $Zn_2TiO_4$ . Además, los picos de difracción de la muestra sintetizada por microondas son ligeramente más intensos que los de la muestra obtenida por tratamiento hidrotérmico, lo que indica que la estructura cristalina y la actividad fotocatalítica se ve favorecida cuando se sintetiza por microondas, sin embargo, el tamaño del cristal es un poco mayor que en el tratamiento hidrotérmico (53.7 y 43 nm, respectivamente), contrariamente la energía de banda prohibida es menor en la síntesis por microondas (3.12 eV para la síntesis por microondas y 3.17 eV para la síntesis hidrotérmica). Morfológicamente, las imágenes MEB muestran mayor uniformidad en la muestra sintetizada por microondas, con hexágonos y varillas bien definidos, mientras que las micrografías correspondientes a la síntesis hidrotérmica presenta formas irregulares, esta diferencia en el crecimiento de las partículas puede explicarse debido al fuerte efecto de polarización de las microondas, lo que permite que las partículas se formen más fácilmente, presenten forma geométrica regular y se dispersen relativamente bien. El *test* fotocatalítico fue llevado a cabo con Rodamina B como molécula modelo bajo irradiación UV, la actividad fue considerablemente mejor (98% de degradación después de 30 minutos de irradiación) en presencia de la muestra sintetizada por microondas, esto puede atribuirse a que esta muestra presenta mejor cristalización y distribución de las partículas.

Shalaby et al. (2015) reportaron la síntesis y las propiedades del nanocomposito de  $Ag/TiO_2/ZnO$  utilizando *E. coli* como microorganismo de prueba y malaquita verde como molécula modelo para las pruebas fotocatalíticas. El

nanocomposito fue sintetizado por sol gel y tratado térmicamente a diferentes temperaturas (300-800 °C). Los patrones de difracción muestran que a 500 y 600 °C aparecen picos de difracción asociados al ZnTiO<sub>3</sub> cúbico junto con plata metálica y ZnO, comenzando también la cristalización de la fase rutilo a estas temperaturas. Los tamaños de cristal fueron estimados en 25 nm para la plata, 24 nm para el ZnO y entre 6 y 10 nm para el ZnTiO<sub>3</sub>. Las micrografías MEB muestran pequeñas piezas de entre 0.2 y 1 mm como resultado del rompimiento del gel monolítico, además de observarse pequeños agregados brillantes en la superficie, distribuidos aleatoriamente. La energía de banda prohibida decrece de 3.03 eV a 2.98 eV después del tratamiento a 600 °C, se observa también un incremento en la absorción en la región visible cerca de 500 nm lo que es atribuible al efecto de resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de Ag. Los resultados de la degradación de malaquita verde bajo irradiación UV demuestran el efecto positivo de incorporar plata en el sistema TiO<sub>2</sub>/ZnO, ya que en 120 minutos el valor de C/C<sub>0</sub> es cerca de 0.3, este resultado se puede explicar por el efecto sinérgico que se genera entre la Ag, ZnO y ZnTiO<sub>3</sub>. Respecto a los resultados del *test* antibacterial, el composito sintetizado es efectivo para la eliminación de *E. coli*, ya que el número de colonias decrece de 1.82x10<sup>5</sup> UFC/mL a 3.5x10<sup>3</sup> UFC/mL, siendo esto un 98% de índice de reducción, incluso el material tiene actividad en oscuridad, mostrando 93.54% de efectividad.

Zhao et al. (2017) sintetizaron nanotubos huecos de TiO<sub>2</sub>/ZnO con diferentes cantidades de precursor de Zn y decorados con nanopartículas de Ag. Los patrones de difracción de rayos X muestran que a medida que se aumenta la cantidad de



precursor de Zn la fase anatasa disminuye y se forma  $ZnTiO_3$ , además de encontrarse cierto contenido de la fase rutilo. Morfológicamente, las imágenes MEB muestran la formación de los nanotubos, sin embargo, en la muestra con mayor contenido de Zn se observa una superficie rugosa, esto debido al exceso de iones  $Zn^{2+}$ , lo que lleva a un estrés excesivo en el proceso de cristalización. La energía de banda prohibida para los nanotubos fue estimada en 1.25 eV, lo que evidencia que la modificación de los materiales a través del dopado y el control de la morfología puede contribuir a un cambio en el transporte electrónico y llevar a un disminución en la energía de banda prohibida. La actividad fotocatalítica del sistema  $Ag/TiO_2/ZnO$  se llevó a cabo para la degradación de naranja de metil bajo irradiación UV, mostrando una eficiencia de 96.7% después de 42 minutos de irradiación.

Santoyo-Salazar & Gallardo-Hern (2019) prepararon películas delgadas de  $Ag-TiO_2-ZnO$  variando la relación  $TiO_2-ZnO$  ( $TiO_{2(1-x)}-ZnO_x$ ) e incorporando diferentes contenidos de Ag (1-4 %mol), encontrado como óptimos la relación  $TiO_2-ZnO$  ( $TiO_{2(0.95)}-ZnO_{0.05}$ ) y 1% mol de Ag, ya que a estas condiciones se obtienen tamaños de cristal de 13.7 nm y área superficial de 48.84  $m^2/g$ . Estructuralmente la fase encontrada es anatasa y no se observa ningún pico extra. Por otra parte, la energía de banda prohibida se incrementó conforme se aumentó el contenido de Ag respecto del valor de banda prohibida del  $TiO_2$ , este aumento se puede explicar en términos del efecto Burstein-Moss, sin embargo en el máximo contenido de Ag incorporado se observó una ligera disminución de la energía de banda, esto debido a la sustitución de  $Zn^{2+}$  por  $Ag^+$  en la red del  $TiO_2-ZnO$ , lo que ocurre a altas concentraciones de dopante. Las pruebas fotocatalíticas se llevaron a cabo para la

degradación de azul de metileno bajo irradiación UV, mostrando mayor actividad (80% de degradación) la película  $\text{TiO}_{2(0.95)}\text{-ZnO}_{0.05}$  con incorporación de 1% mol de Ag después de dos horas de irradiación

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.  
México.

**Tabla 2.1. Investigaciones relacionadas con la síntesis de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO y su actividad fotocatalítica**

Fotocatalizador	Método de síntesis	Contaminante	Longitud de onda	Tiempo (min)	Eficiencia (%)	Referencia
Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	Hidrotermal	Negro reactivo 5 <i>E. coli</i>	UV	200; 120	98; 99	(Raj et al., 2013)
Ag/ZnO-TiO <sub>2</sub>	Microondas	Rodamina B	UV	30	98	(Li et al., 2014)
Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	Sol gel	Malaquita verde <i>E. coli</i>	UV	40	93.5; 98	(Shalaby et al., 2015)
Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	Electrospinning	Naranja de metil	UV	42	96.7	(Zhao et al., 2017)
Ag-ZnO-TiO <sub>2</sub>	Sol gel	Azul de metileno	UV	120	80%	(Pérez-González et al., 2019)

### 3. Objetivos

#### 3.1.1. Objetivo general

Sintetizar el nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO mediante sol gel y evaluar su actividad antibacterial contra *E. coli*.

#### 3.1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO por el método sol gel.
- Caracterizar las nanopartículas de ZnO mediante técnicas de análisis térmico, estructural, óptico, textural y morfológico.
- Sintetizar el nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO por el método sol gel a partir de las nanopartículas de ZnO sintetizadas previamente.
- Sintetizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO y TiO<sub>2</sub>/ZnO como sistemas comparativos de la actividad antibacterial.
- Caracterizar las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO, TiO<sub>2</sub>/ZnO, Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO mediante técnicas de análisis térmico, estructural, óptico, textural y morfológico.
- Evaluar la actividad antibacterial del nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO contra *E. coli*, y comparar su actividad con la actividad de las nanopartículas de ZnO, TiO<sub>2</sub>, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO y TiO<sub>2</sub>/ZnO.

## 4. Marco teórico

### 4.1. NPs de Ag

La Ag es un metal noble ampliamente utilizado para tratar infecciones de heridas, esta característica ha sido aprovechada por la nanotecnología para convertir la plata metálica en nanopartículas de Ag y mejorar su aplicación (Shanmuganathan et al., 2019). Dentro de las aplicaciones en las que han sido utilizadas las NPs de Ag destaca principalmente su uso como recubrimiento para material médico por su propiedad antibacterial, ya que desempeña un papel importante en la inhibición del crecimiento bacteriano al unirse covalentemente a las superficies celulares, rompiendo la membrana celular y eventualmente causando la muerte del microorganismo (Saratale et al., 2017). El rendimiento antibacterial de las NPs de Ag depende principalmente de sus propiedades fisicoquímicas como el tamaño, la forma, la carga superficial, la tendencia a aglomerarse entre otras características (Wei et al., 2015), de tal manera que tamaños pequeños de partículas y formas tipo varillas, esferas o laminas proveen de área superficial grande y por lo tanto poseen mayor toxicidad frente a agentes bacterianos (Rycenga et al., 2011).

### 4.2. TiO<sub>2</sub>

El dióxido de titanio ha sido estudiado ampliamente debido a sus interesantes propiedades y su aplicación en diversos campos que incluyen catálisis, fotocatalisis y agentes antibacterianos. Las propiedades físicas y químicas del TiO<sub>2</sub> dependen de la fase cristalina, el tamaño y la forma de las partículas (Haider, Jameel, & Al-Hussaini, 2019). El TiO<sub>2</sub> presenta tres formas cristalinas; anatasa (Dash, Pandey,

Chaudhary, & Tripathy, 2019), rutilo (Edalati et al., 2019) y brokita. El  $\text{TiO}_2$  presenta un intervalo de banda de 3 a 3.2 eV lo que le permiten su uso para aplicaciones fotocatalíticas (Falk et al., 2018).

#### 4.3. ZnO

El óxido de zinc se encuentra entre los materiales semiconductores tipo n que pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones, incluidos diodos emisores de luz, celdas solares y procesos fotocatalíticos (Samadi et al., 2019). Su eficiencia en procesos fotocatalíticos se debe a su bajo costo, además de no ser tóxico y sí más eficiente en la absorción a través de una gran parte del espectro solar en comparación con el  $\text{TiO}_2$ . Este semiconductor tiene un ancho de banda directo (3.37 eV), gran energía de enlace de excitación (60 meV) y absorción ultravioleta a temperatura ambiente.

El ZnO es un óxido semiconductor que posee excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas (Gharoy Ahangar, Abbaspour-Fard, Shahtahmasebi, Khojastehpour, & Maddahi, 2015), similares a las del  $\text{TiO}_2$ , además de poseer propiedades antibacterianas (Babitha et al., 2018).

Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurtzita, la blenda de zinc y la sal de roca, de las cuales la fase wurtzita (Mote, Purushotham, & Dole, 2016) es la más estable en condiciones ambientales

#### 4.4. Métodos de síntesis

La obtención de nanomateriales involucra emplear diversas estrategias de síntesis de acuerdo a las propiedades que se deseen obtener; por lo tanto, se

trabaja por implementar rutas de síntesis que requieran bajo consumo de energía y contribuir de esta manera con el medio ambiente. Destacan en la síntesis de nanomateriales las rutas solvotérmicas, las técnicas de impregnación, precipitación, así como el método sol gel y la síntesis asistida por microondas, siendo el método sol gel frecuentemente utilizado debido a su versatilidad.

#### 4.4.1. Fundamentos sol gel

El proceso sol gel (Figura 4.1) es un método relativamente fácil, ya que permite el control de parámetros sobre el proceso, además de ser económico. En este proceso el precursor generalmente usado es un alcóxido, el cual contiene un ligando orgánico unido a un átomo metálico. La razón principal del uso de alcóxidos es que estos reaccionan fácilmente con agua, esta reacción es llamada hidrolisis porque un ion hidroxilo se une a un átomo de metal; posteriormente ocurre la condensación, la cual consiste en la eliminación de moléculas de agua o alcohol y la formación de una red metal-oxígeno-metal (M-O-M); el siguiente paso es el envejecimiento o proceso de maduración, donde se produce una reacción de formación de tejido en gel que es más fuerte y que se encoje en la disolución; finalmente se lleva a cabo el proceso de secado para eliminar la fase líquida o el disolvente restante (Brinker & Scherer, 1990).

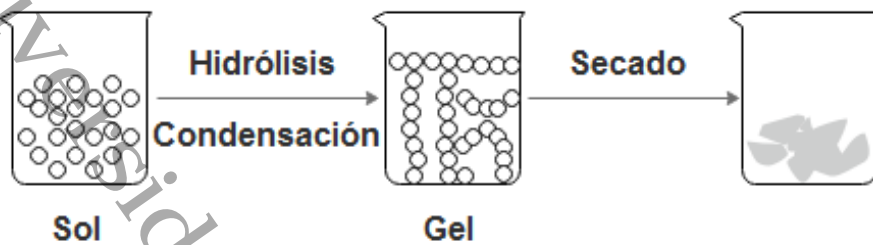


Figura 4.1. Proceso sol gel

#### 4.5. Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales permite identificar sus propiedades físicas químicas, estructurales, etc., esto puede llevarse a cabo empleando diferentes técnicas de caracterización de acuerdo a las propiedades del material que deseen conocerse. Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo se describen a continuación.

##### 4.5.1. Análisis térmico

El análisis térmico es utilizado como herramienta para estudiar el comportamiento y las propiedades de los materiales a medida que cambia la temperatura (Byrn, Zografí, & Chen, 2017). Dentro de estas técnicas se encuentran el análisis térmico diferencial (DTA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la termogravimetría (TG) y el análisis termomecánico (TMA), así como técnicas combinadas como el TG-DTA o el TG-DSC. En este trabajo se empleó la técnica combinada TG-DSC, la cual permite obtener mediciones simultáneas de TG y DSC



en la misma muestra. De tal manera que los efectos del calor se relacionan con las variaciones de masa en la muestra mediante el TG, mientras que la curva DSC proporciona información sobre los efectos del calor en la fusión del compuesto, su cristalización o transición de fase (Auroux, 2013). Los datos obtenidos se recogen en curvas que muestran la pérdida de masa en función de la temperatura para el caso del TG, lo cual está relacionado a la pérdida de materiales volátiles como solventes residuales y humedad. La curva DSC, por su parte, muestra el cambio de flujo de calor a medida que la muestra se calienta, lo cual es útil para determinar la temperatura de transición vítrea de materiales amorfos. La Figura 4.2 muestra el principio de funcionamiento de la técnica DSC.

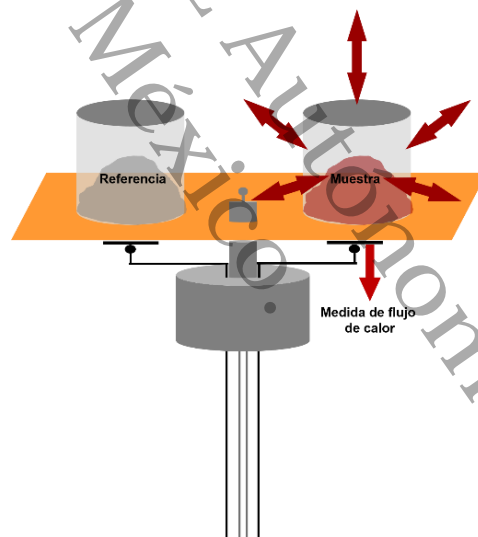


Figura 4.2. Principio de funcionamiento de la técnica DSC. Recuperado y modificado de Auroux (2013)

#### 4.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es utilizada para identificar fases cristalinas, parámetros estructurales y tamaño de partícula entre otras propiedades. La técnica

consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra, los cuales son dispersados por los átomos de la red periódica, esta dispersión da lugar a interferencias entre los rayos dispersados (Figura 4.3). El resultado es la difracción, generándose un patrón de intensidad que se interpreta según la ubicación de los átomos en el cristal por medio de la ley de Bragg, ecuación (4.1) (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003; Li et al., 2014).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Donde:

$d$ : Distancia entre planos cristalográficos

$\theta$ : Ángulo de difracción

$n$ : Es un número entero

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación utilizada

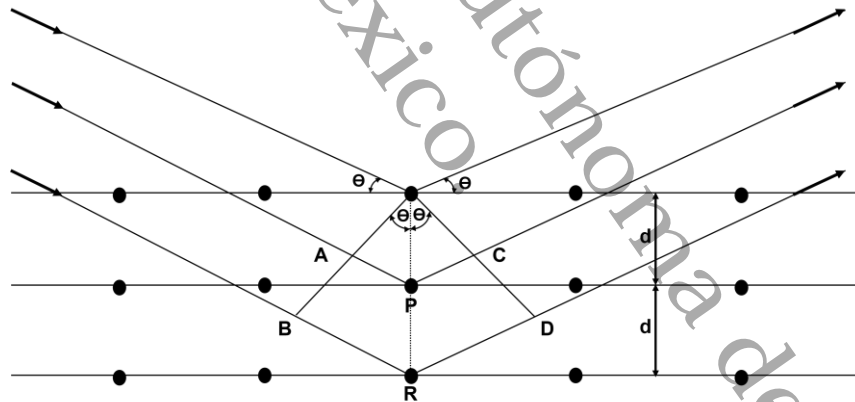


Figura 4.3. Principio de difracción de Rayos X

#### 4.5.3. Espectroscopía Raman

El principio del efecto Raman se basa en el proceso de dispersión de luz inelástica entre una luz incidente y una sustancia irradiada, esta luz interactúa con las moléculas, distorsionando la nube de electrones y formando un “nivel virtual” el

cual es inestable, por lo tanto los fotones se dispersan a otro nivel que sea relativamente estable. Si los fotones regresan al nivel de energía inicial no se produce una transferencia de energía entre la luz incidente y la luz dispersada y por lo tanto no hay cambio en la frecuencia de los fotones y la longitud de onda. De manera contraria, si los fotones caen en un nivel de energía diferente al inicial ocurre transferencia de energía, provocando que la energía de los fotones se desplace hacia arriba o hacia abajo, lo que da información sobre el modo vibracional del sistema (Figura 4.4). Los espectros Raman proporcionan información sobre la vibración molecular y la estructura cristalina de un material (Efremov, Ariese, & Gooijer, 2008; Z. Xu et al., 2018).

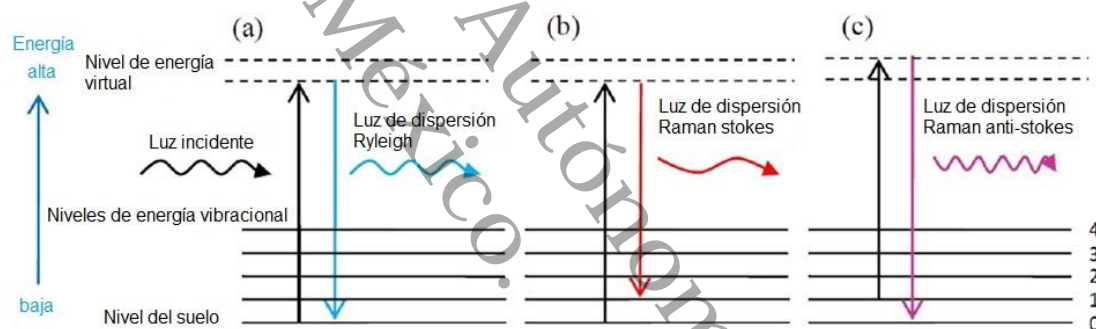


Figura 4.4. Fundamentos espectroscopía Raman. Recuperado y modificado de Z. Xu et al. (2018)

#### 4.5.4. Espectroscopía UV-Vis

Cuando se presenta interacción de la radiación con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorción, entre otros. De manera general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorción. Como la luz es una forma de energía, la absorción de luz por la materia

causa que aumente el contenido de energía de las moléculas. La energía potencial total de una molécula se representa como la suma de sus energías electrónica vibracional y rotacional.

En algunas moléculas la radiación ultravioleta y visible es absorbida por los electrones de valencia, los cuales son excitados a niveles de energía superiores, lo que permite cuantificar la absorción de energía por las moléculas de una muestra (ecuación 4.2).

$$A = -\log T \quad (4.2)$$

Donde:

A: Absorbancia

T: Transmitancia

De tal manera que el estudio del comportamiento de semiconductores se lleva a cabo incidiendo fotones de energía conocida que exciten electrones desde estados de menor a mayor energía, superando la brecha prohibida de energía ( $E_g$ ).

#### 4.5.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La presencia de compuestos orgánicos en los nanomateriales se identifica a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). En esta técnica, las bandas características del espectro FTIR representan huellas tanto del nanomaterial como de moléculas orgánicas unidas a la superficie de las nanopartículas o cualquier otro sustrato (Dendisová et al., 2018). Las bandas de los espectros representan la radiación IR absorbida por una molécula que posee un

momento dipolar. Esta radiación transfiere energía a la molécula induciendo al estiramiento, flexión o torsión de los enlaces de la molécula. Las vibraciones de las moléculas involucran varios pares de átomos acoplados o unidos covalentemente y cada uno de estos debe considerarse como una combinación de los modos normales de vibración, de tal manera que el espectro representa la absorción o transmisión en función de la frecuencia IR incidente y ofrece una huella de la estructura de la molécula presente (Lin, Lin, Wang, & Sridhar, 2014).

#### 4.5.6. Fisisorción de Nitrógeno

La fisisorción de Nitrógeno es una técnica que permite conocer el área superficial específica y la porosidad de un material, así como el volumen y la distribución de los poros. Consiste en hacer pasar un flujo de gas ( $N_2$ ) sobre una muestra desgasificada (Figura 4.5 a). La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción (de acuerdo a la IUPAC, éstas se clasifican en seis tipos y se muestran en la Figura 4.5 b) la cual proporciona información que permite calcular el área superficial de la muestra, el tamaño de poro y su distribución; estos parámetros se obtienen empleando el método BET, el cual relaciona el volumen de gas adsorbido a una presión parcial concreta con el volumen adsorbido en una monocapa (Obreg, 2015).

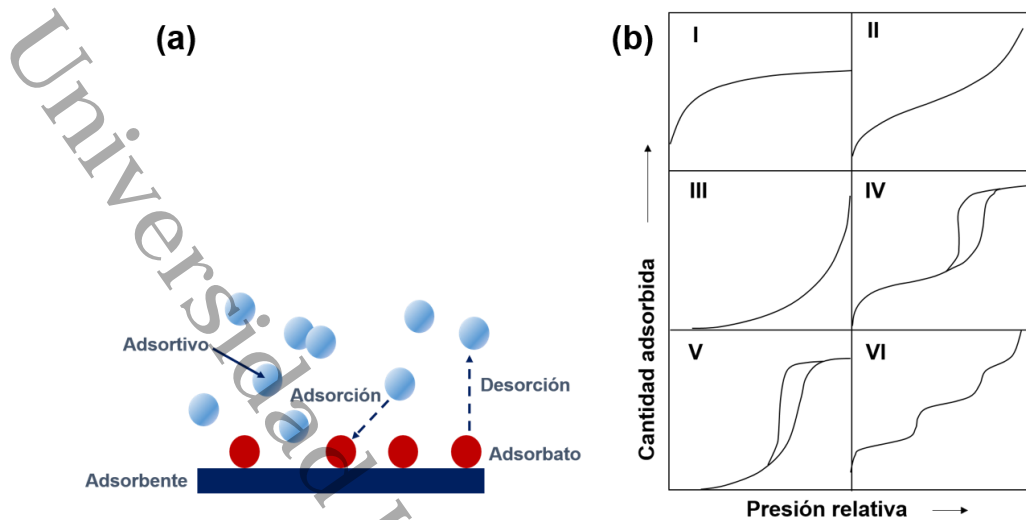


Figura 4.5. (a) Interacción adsorbente-adsorbato en fisisorción de gases. (b) Clasificación IUPAC de isothermas de adsorción. Recuperado y modificado de Thommes et al. (2015)

Para conocer en valor del área específica mediante el método BET se aplica la ecuación (4.3).

$$S_g = \frac{V_m A_m N}{V_{mol}} \quad (4.3)$$

Donde:

$S_g$ : Área de superficie específica BET

$V_m$ : Volumen de la monocapa

$A_m$ : Área de sección transversal molecular del adsorbato

$N$ : Constante de Avogadro

$V_{mol}$ : Volumen molar del gas

#### 4.5.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una herramienta empleada para el análisis de micro y nanoestructuras, ésta permite analizar la morfología de muestras solidas orgánicas o inorgánicas, ya que se obtiene una imagen ampliada de la superficie de la muestra. Cuando un haz de electrones de alta energía interacciona con la materia, los electrones pueden ser dispersados o provocar la aparición de electrones secundarios, los cuales son recogidos por un detector y dan lugar a la formación de las imágenes (Figura 4.6) (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2003).

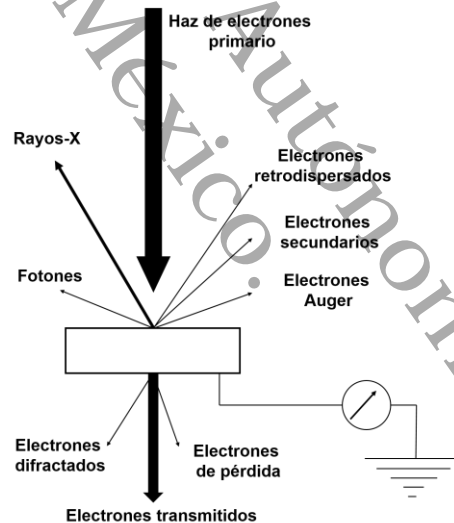


Figura 4.6. Microscopía electrónica de barrido

Mientras que la microscopía electrónica de barrido ofrece un análisis de la superficie del material, la microscopía electrónica de transmisión (MET) se trata de un análisis estructural, ya que el haz de electrones puede interactuar con la materia (Su, 2017). Esta técnica provee información acerca de varios aspectos, incluyendo

el tamaño, la forma, la cristalinidad y la composición de una especie en análisis (Bai, Wang, Wang, & Dudley, 2010).

#### 4.6. Aplicación de NPs como recurso antibacterial

Las bacterias son organismos procarióticos, es decir, organismos sencillos unicelulares que se reproducen por división asexual, éstas pueden tener forma de esferas, bastoncillos o espirales y tienen la capacidad de habitar en el cuerpo humano, el aire que se respira, el agua que se toma y los alimentos. Con base en su respuesta al procedimiento de tinción de Gram, la mayor parte de las bacterias se clasifican como: i) gramnegativas; ii) grampositivas (Patrick R. Murray, Ken S. Rosenthal, 2016).

Las bacterias gramnegativas (Figura 4.7 a) tienen una pared celular de triple capa con una membrana interna, una capa delgada de peptidoglucanos (aminoácidos y azúcares) con un grosor de 7–8 nm y una membrana externa la cual es exclusiva de las bacterias gramnegativas (Yadav et al., 2016). Por su parte las bacterias grampositivas (Figura 4.7 b) poseen una pared celular gruesa que consta de varias capas, está formada principalmente por peptidoglucanos (20-80 nm) que rodean la membrana citoplasmática y se diferencia de las gramnegativas porque poseen una capa de peptidoglucanos más gruesa sin una membrana externa (Murray, Rosenthal, & Pfaller, 2014).



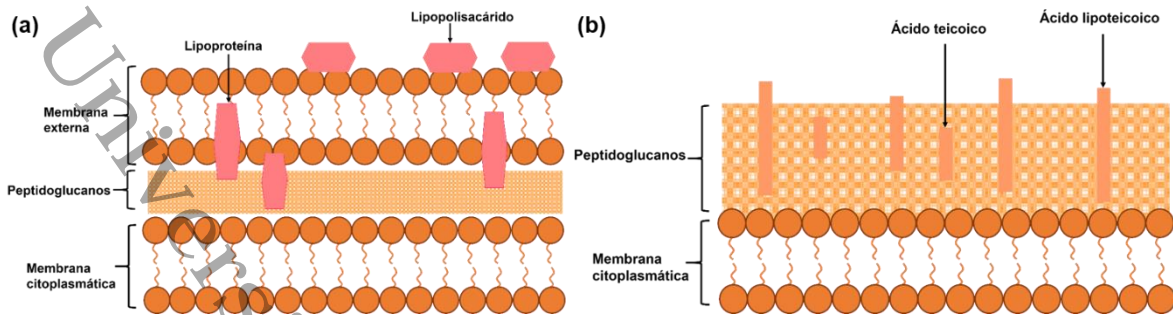


Figura 4.7. Estructura celular de la bacteria. (a) Gramnegativa. (b) Grampositiva.

Recuperado y modificado de Yadav et al. (2016)

Estos microorganismos están asociados con severos problemas de salud pública que requieren ser atendidos debido al alto impacto negativo que representan para la sociedad. Por esta razón, se emplean materiales antimicrobianos que generan un efecto bactericida o bacteriostático en los microorganismos patógenos, provocando su disminución o eliminación. Estos materiales pueden ser orgánicos o inorgánicos; los primeros son producto de la secreción de organismos vivos como vegetales, insectos o mamíferos. Este tipo de materiales ejerce una permeabilización de la membrana celular de las bacterias a través de la formación de poros y defectos en su estructura. Su principal ventaja es que actúan frente a un amplio espectro de microorganismos (Betancur Henao, Hernández Montes, & Buitrago Sierra, 2016).

Por otra parte, los materiales inorgánicos han sido utilizados con mayor frecuencia en los últimos años, debido a su estabilidad y bioseguridad. Principalmente, las nanopartículas metálicas han sido reconocidas como biomateriales con un gran potencial para aplicaciones médicas y biológicas (Parham, Wicaksono, Bagherbaigi, Lee, & Nur, 2016).

#### 4.7. Mecanismos antibacteriales de NPs

Las NPs actúan a través de diversos mecanismos mediante los cuales se interrumpe la actividad celular y en consecuencia se produce la muerte de la célula, estos mecanismos están asociados con la liberación de iones metálicos y la liberación de especies reactivas de oxígeno, principalmente (Sirelkhatim et al., 2015), como se muestra en la Figura 4.8.

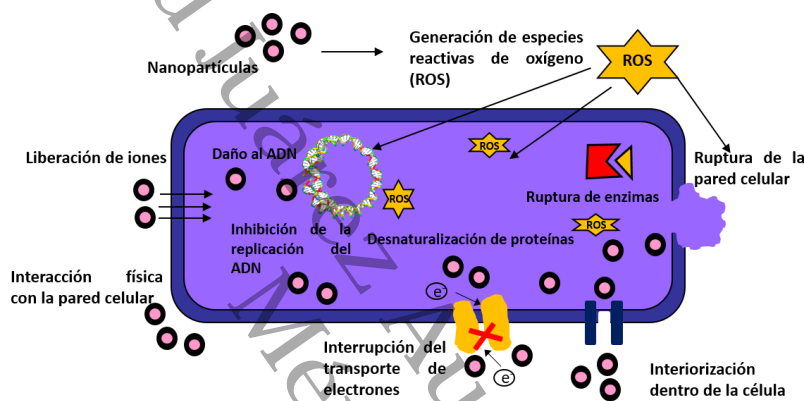


Figura 4.8. Principales mecanismos para la inactivación de microorganismos. Recuperado y modificado de Dizaj, Lotfipour, Barzegar-Jalali, Zarrintan, & Adibkia (2014)

##### 4.7.1. Actividad antibacteriana por liberación de iones metálicos

Este mecanismo está regulado por la absorción y acumulación de los iones metálicos en el microorganismo, lo que provoca la separación de la membrana citoplasmática de la pared celular; por otra parte, se produce una inactivación de la proliferación celular como resultado de las reacciones entre los iones metálicos y el ADN bacteriano, además de interrumpirse la respiración celular. Así mismo, ocurre una migración de compuestos celulares como proteínas y ácidos nucleicos fuera de

las células bacterianas debido a la permeabilidad de la membrana, producto de los poros creados por los iones metálicos (Hoseinnejad, Jafari, & Katouzian, 2018).

#### 4.7.2. Actividad antibacterial por liberación de ROS

Dentro de la célula bacteriana, las NPs pueden inducir la producción de ROS, las cuales son responsables de generar un estrés oxidativo que conduce a la oxidación del glutatión, suprimiendo así el mecanismo de defensa antioxidante de las bacterias frente a las ROS (Sánchez-López et al., 2020), de tal manera que se induce la peroxidación de los fosfolípidos poliinsaturados en las células bacterianas para dañar el ADN y, posteriormente ocurre la muerte celular (Ogunsona, Muthuraj, Ojogbo, Valerio, & Mekonnen, 2020).

## 5. Desarrollo experimental

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Ag/ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y  $\text{Ag/TiO}_2/\text{ZnO}$  empleando la técnica sol gel. A continuación se describe la metodología empleada para la síntesis de cada compuesto, en la cual se utilizó 1% en peso de precursor de Ag sobre la cantidad de precursor del soporte, y una relación 1 $\text{TiO}_2$ :2 $\text{ZnO}$  para los compuestos  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y  $\text{Ag/TiO}_2/\text{ZnO}$ . El diagrama de la Figura 5.1 muestra el procedimiento general llevado a cabo para la síntesis y evaluación antibacterial de las NPs.

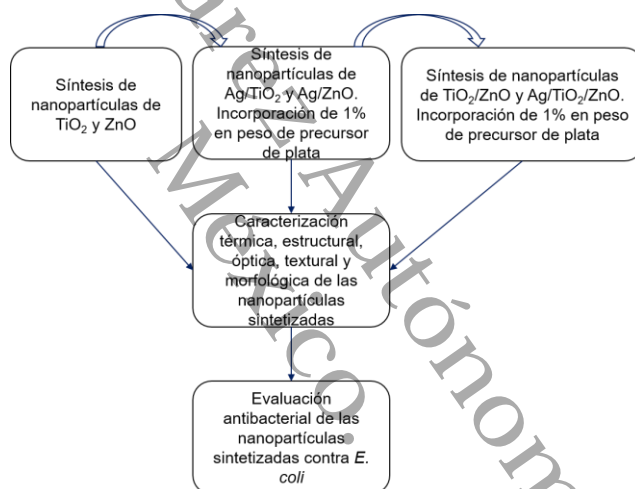
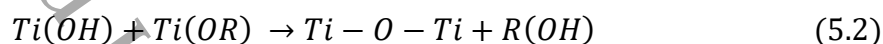
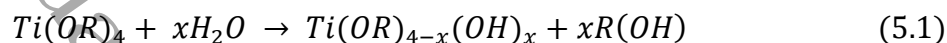


Figura 5.1. Procedimiento llevado a cabo para la síntesis y evaluación antibacterial de las NPs

### 5.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{TiO}_2$

La síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se realizó por el método sol gel (ecuación 5.1 y 5.2). Inicialmente se agregó 12.9 mL de tetrabutóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) en 10 mL de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) bajo agitación constante a 3500 RPM, posteriormente se agregó 10 mL de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , seguido de 1 mL de ácido clorhídrico

(HCl) y 25 mL más de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; finalmente se añadió gota a gota una disolución de 10 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y 2.6 mL de agua desionizada. La disolución se mantuvo en agitación constante hasta formar un gel, el cual fue secado a 100 °C en baño María. El polvo obtenido fue tratado térmicamente en un horno tubular a 500 °C por dos horas en atmósfera de aire.



## 5.2. Síntesis de nanopartículas de ZnO

Nanopartículas de ZnO fueron sintetizadas mediante la hidrolisis forzada de Zn(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O, siguiendo el procedimiento que a continuación se describe.

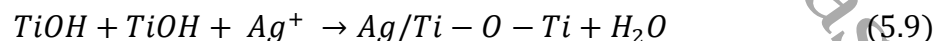
1. Sol. A: La disolución A se preparó agregando 0.1172 g de NaOH en 10 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, esta disolución se llevó a baño ultrasónico por 10 minutos y posteriormente se colocó en una parrilla de calentamiento a 50 °C por 20 minutos (ecuación 5.3).
2. Sol. B: Se tomaron 0.925 mL de la Sol. A y se agregó a 35.825 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bajo agitación constante a 300 RPM por 10 minutos.
3. Sol. C: 0.3393 g de Zn(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O fue disuelto en 45 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bajo agitación constante a 285 RPM por 10 minutos (ecuación 5.4).
4. Sol. D: Sol. B + Sol. C + 0.145 mL de H<sub>2</sub>O. Esta disolución se mantuvo bajo agitación constante a 220 RPM por 5 horas (ecuaciones 5.5 y 5.6).
5. Sol. E: 1.6011 g de Zn(COOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O fue disuelto en 3.3 mL de H<sub>2</sub>O y se colocó en una parrilla de calentamiento a 40 °C por 2 horas.

6. Sol. F: Sol. E + Sol. F.
7. Sol. G: 0.5214 g de NaOH fue disuelto en 3.5 mL de H<sub>2</sub>O y se colocó en una parrilla de calentamiento a 35 °C por 30 minutos. Esta disolución se dejó gotear lentamente (aproximadamente una hora) en la Sol. F.
8. Finalmente esta disolución se dejó reposar por 24 horas, las partículas de ZnO obtenidas fueron lavadas repetidas veces con acetona y agua desionizada, centrifugadas a 3500 RPM por 10 minutos y secadas en horno a 110 °C por 12 horas.



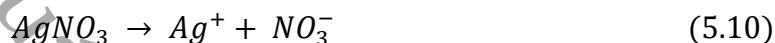
### 5.3. Síntesis de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>

Las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas por la técnica sol gel (ecuaciones 5.7-5.9), empleando la metodología seguida en la síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (sección 5.1), con la única modificación que se agregó 0.13 g de AgNO<sub>3</sub> en la disolución de 10 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y 2.6 mL de agua desionizada.



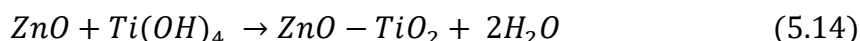
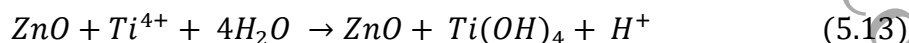
#### 5.4. Síntesis de nanopartículas de Ag/ZnO

Las nanopartículas de Ag/ZnO se sintetizaron dispersando 1 g de nanopartículas de ZnO en 35 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH bajo agitación constante a 3500 RPM, posteriormente se agregó 10 mL más de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, finalmente se dejó gotear lentamente una disolución de 10 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y 2.6 mL de agua desionizada con 0.01 g de AgNO<sub>3</sub> (ecuaciones 5.10 y 5.11), se continuó agitando y se secó en baño María para posteriormente tratar térmicamente a 500 °C.



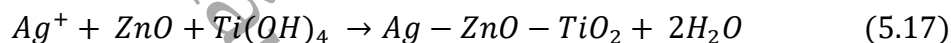
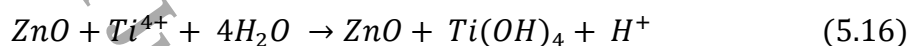
#### 5.5. Síntesis del nanocomposito de TiO<sub>2</sub>/ZnO

Para la síntesis del nanocompuesto de semiconductores binarios (TiO<sub>2</sub>/ZnO) se preparó una disolución de 12.9 mL de tetrabutóxido de titanio (Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>) en 10 mL de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) bajo agitación constante a 3500 RPM (ecuación 5.12), esta disolución se agregó a 3.96 g de nanopartículas de ZnO dispersas en 35 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, esta dispersión se mantuvo en agitación constante, se agregó posteriormente 10 mL más de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, y finalmente se dejó gotear lentamente una disolución de 10 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y 2.6 mL de agua desionizada (ecuaciones 5.13 y 5.14) y se continuó agitando para después llevarse a baño María y tratar térmicamente a 500 °C.



## 5.6. Síntesis del nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

El nanocomposito Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO fue sintetizado empleando la metodología para la síntesis del nanocomposito de TiO<sub>2</sub>/ZnO (sección 5.5) con la única modificación que se agregó 0.0594 g de AgNO<sub>3</sub> en la disolución de 10 mL de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH y 2.6 mL de agua tridestilada (ecuaciones 5.15-5.17).



## 5.7. Evaluación antibacterial

Se realizaron pruebas antibacteriales utilizando como microorganismo modelo *E. coli*.

Los fotocatalizadores (TiO<sub>2</sub>, ZnO, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag/ZnO TiO<sub>2</sub>/ZnO, Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO) fueron probados a diferentes concentraciones, para lo cual se prepararon disoluciones salinas que contenían los fotocatalizadores sintetizados. A continuación se describe la metodología seguida:

### 5.7.1. Preparación de la disolución salina-fotocatalizador

1. Se pesó 0.1 g del material sintetizado (este procedimiento se realizó para cada uno de los fotocatalizadores) y se agregó a 10 g de disolución salina para obtener una disolución 1% en peso.
2. Posteriormente se realizaron diluciones para las demás concentraciones, probándose en total cinco concentraciones (1-1x10<sup>-4</sup> % en peso).



Las pruebas antibacteriales en presencia de los materiales sintetizados se realizaron como a continuación se describe:

#### 5.7.2. Pruebas antibacteriales

1. La bacteria fue aislada e inoculada en una placa de agar MacConkey, posteriormente esta fue resembrada e incubada por 72 h.
2. Las bacterias crecidas a 72 h fueron colocadas en un tubo de ensayo que contenía 10 mL de disolución salina al 0.9% en peso. La concentración celular en este punto era desconocida.
3. Seguidamente se hicieron diluciones ( $1 \times 10^{-1}$ - $1 \times 10^{-7}$ ) y de cada dilución se realizó la respectiva siembra en placas de agar, dejándose incubar por 24 h.
4. Posterior a las 24 h de incubación se realizó el conteo de colonias en cada placa y se determinó la concentración de acuerdo a la siguiente fórmula (5.18).

$$\frac{UFC}{ml} = \frac{\text{número de colonias por placa} \times \text{factor de dilución}}{\text{mililitros de la muestra sembrada}} \quad (5.18)$$

5. Realizado el conteo se eligió la dilución que contenía una concentración de  $1 \times 10^7$  UFC/mL o cercana a este valor, para llevar a cabo las pruebas antibacteriales con el fotocatalizador, de tal manera que se procedió a sembrar en placas de agar 1 mL de disolución bacteriana con un mililitro de disolución salina-fotocatalizador y se incubó por 24 h y 48 h. Este procedimiento se realizó por triplicado.
6. Pasado el tiempo de incubación se realizó el conteo de colonias para determinar la eficiencia del fotocatalizador.



### 5.8.1. Análisis térmico

Las curvas TG-DSC se obtuvieron utilizando un equipo de análisis térmico simultáneo Discovery SDT 650. Las muestras fueron analizadas en atmosfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

### 5.8.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Bruker D2 Phaser con radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) y voltaje de 40 kV. Las mediciones se realizaron en un ángulo  $2\theta$  de 20-80°, con un paso de 0.2° y velocidad de paso de 4 grados/minuto. El tamaño del cristal fue calculado empleando la ecuación de Debye Scherrer (5.19).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.19)$$

$D$ : Tamaño del cristal

$k$ : Factor de forma

$\lambda$ : Longitud de onda de la radiación utilizada

$\beta$ : Ancho a la altura media del pico de difracción

$\theta$ : Ángulo de difracción

### 5.8.3. Espectroscopía Raman

El análisis Raman fue realizado en un equipo Horiba Xplora plus, equipado con un láser de una longitud de onda de 532 nm, con un tiempo de medición de 60 segundos.

#### 5.8.4. Espectroscopía UV-Vis

El espectro UV-Vis fue registrado en el intervalo de 200-800 nm usando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 9. La energía de banda prohibida fue calculada empleando el gráfico de Tauc, de la relación de la ecuación (5.20).

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/n} \quad (5.20)$$

$\alpha$ : Coeficiente de absorción molar

$hv$ : Energía del fotón

$A$ : Parámetro característico de la transición específica

$E_g$ : Energía de banda prohibida

$n$ : Constante asociada con el tipo de transición electrónica

#### 5.8.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis FTIR fue llevado a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu IRAffinity-1 class 1. Las mediciones del porcentaje de transmitancia para cada una de las muestras se registró en un intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.8.6. Fisisorción de Nitrógeno

El análisis del área superficial específica se llevó a cabo en un equipo Autosorb IQ Automated Gas Sorption. Las muestras se desgasificaron a 240 °C por 12 horas.

#### 5.8.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología de las muestras fue analizada mediante microscopía electrónica de barrido, utilizando un microscopio SEM JEOL JSM-7401F de emisión de campo frío, trabajando a un voltaje de 5kV para la adquisición de imágenes. Posteriormente las imágenes fueron procesadas en el software DigitalMicrograph®.

#### 5.8.8. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión se realizó utilizando un microscopio JEOL JEM 2200FS con corrector de aberración esférica en el modo STEM. También fue utilizado un equipo MET Hitachi modelo HT7700. Posteriormente las imágenes fueron procesadas en el software DigitalMicrograph®.

## 6. Resultados y discusión

Todos los fotocatalizadores fueron caracterizados térmica, estructural, óptica, textural y morfológicamente y a continuación se presentan los resultados obtenidos.

### 6.1. Análisis térmico

#### 6.1.1. $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag/TiO}_2$

Las propiedades térmicas de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$  se analizaron mediante las curvas de TG-DSC. La Figura 6.1(a) corresponde al  $\text{TiO}_2$ , se observa la pérdida de masa de alrededor de 0.9% desde temperatura ambiente y hasta los 100 °C esto debido a la desorción de agua fisisorbida (Mutuma, Shao, Duck, & Taik, 2015), lo cual se justifica por la aparición de un pico endotérmico alrededor de los 70 °C en la curva DSC (Luo et al., 2015). La pérdida de masa de 0.4% entre 130 °C y hasta 260 °C puede atribuirse a la desorción de agua. Esta pérdida continúa (alrededor de 2.7% en total) hasta cerca de los 450 °C lo que corresponde a la descomposición térmica de residuos de los grupos orgánicos del alcóxido de titanio ( $\text{OC}_4\text{H}_9$ ) (Shri Prasad & Madhavan, 2013). La pérdida de masa a temperaturas superiores a 450 °C son insignificantes, por lo que se considera que se logra la estabilidad del óxido metálico con redes Ti-O-Ti bien desarrolladas (Mutuma et al., 2015). El pico exotérmico en 480 °C de la curva DSC está relacionado con la transición de  $\text{TiO}_2$  amorfo a la fase anatasa, seguido de un pico exotérmico que indica la transición a la fase rutilo; transiciones en las cuales se liberan grupos OH a través del proceso de deshidroxilación.

En la Figura 6.1(b) se observa el termograma correspondiente a la muestra de  $\text{TiO}_2$  impurificado con plata. La primera pérdida de alrededor de 0.8% corresponde a la evaporación del agua adsorbida en la superficie de la muestra. Por encima de los 200 °C y hasta los 260 °C se observa una pérdida de masa de 0.4% correspondiente a la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie, además de la condensación de grupos de defectos de OH. La pérdida de masa se continua extendiendo hasta aproximadamente 450 °C debido a que se siguen oxidando grupos orgánicos, observándose en total hasta este punto la pérdida de 1.6% en la disminución de la masa (Dhanalekshmi, Meena, Ramesh, & Nadu, 2013). Posteriormente el compuesto se mantiene estable, sin pérdidas significativas. La pérdida de agua es también observada en la curva DSC con la aparición de un pico endotérmico alrededor de 90 °C. El pico exotérmico ubicado en 375 °C está relacionado con la transformación de óxido de plata en plata metálica, seguido de un pico exotérmico en 488 °C que indican la transición de  $\text{TiO}_2$  amorfo a anatasa y hasta por encima de los 750 °C se observa la transformación de anatasa en rutilo.

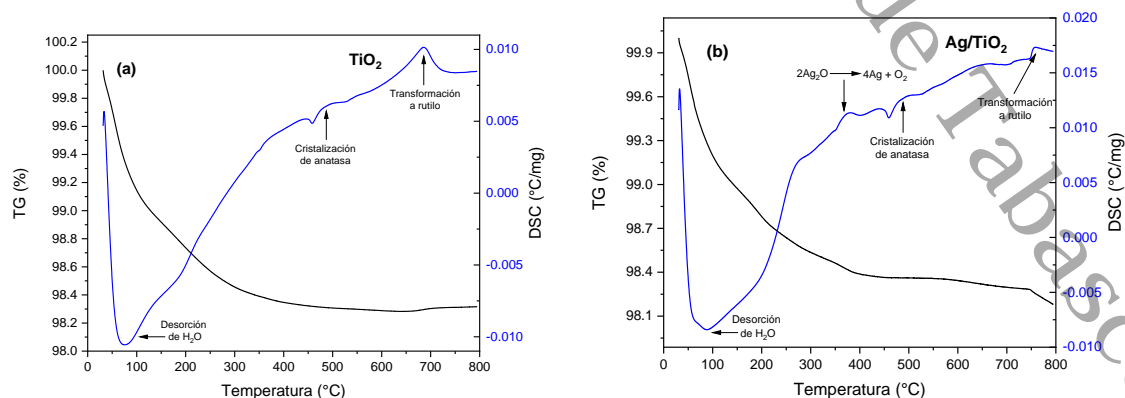


Figura 6.1. Curvas TG-DSC de nanopartículas de (a)  $\text{TiO}_2$ ; (b)  $\text{Ag/TiO}_2$

### 6.1.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.2 muestra las curvas TG-DSC de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO. La Figura 6.2(a) muestra la pérdida de masa de la muestra de ZnO. La primera pérdida de peso (1.5%) se observa entre 100 °C y 176 °C, esta reducción se debe a la evaporación de agua presente en la superficie del material (Sajjad et al., 2018). Se observa otra pérdida importante (2.2%) entre 223 °C y 266 °C debido a la reducción del contenido orgánico. La estabilidad del material (Arshad et al., 2018) se encontró a partir de 375 °C ya que no se observa una pérdida significativa por encima de esta temperatura, en total se estimó una pérdida de alrededor de 4%. Respecto a la curva DSC de la muestra, se pueden observar dos picos endotérmicos en el perfil de calentamiento. El primer pico endotérmico se observó por encima de los 100 °C, esto corresponde a evaporación de etanol y agua restante (Ba-abbad, Amir, Kadhum, Bakar, & Takriff, 2013). El segundo pico observado puede atribuirse a la cristalización de ZnO, de acuerdo a Harun, Hussain, Purwanto, Maret, & Sahraoui (2017) hay pocos informes sobre la temperatura de cristalización de ZnO, siendo temperaturas por encima de 250 °C el indicativo de cristalización de ZnO (Gómez-Núñez, Roura, López, & Vilà, 2015).

La Figura 4.2(b) muestra el comportamiento térmico de las nanopartículas de Ag/ZnO. Es posible observar una pérdida de 0.35% desde 70 °C y hasta 160 °C, la cual corresponde a la eliminación de etanol y agua. Otra pérdida de 0.3% se observa entre 160°C y 450 °C atribuida a la eliminación de los diferentes compuestos orgánicos remanentes de precursor de ZnO. A temperaturas más altas no se observan pérdidas significativas, por lo tanto se considera la estabilidad del



compuesto. La eliminación de los solventes de la síntesis se corrobora con un pico endotérmico en la curva DSC alrededor de 150 °C. El pico exotérmico ubicado en 363 °C está relacionado con la transformación de óxido de plata en plata metálica. Otro pico endotérmico en 450 °C denota la cristalización de la estructura de ZnO.

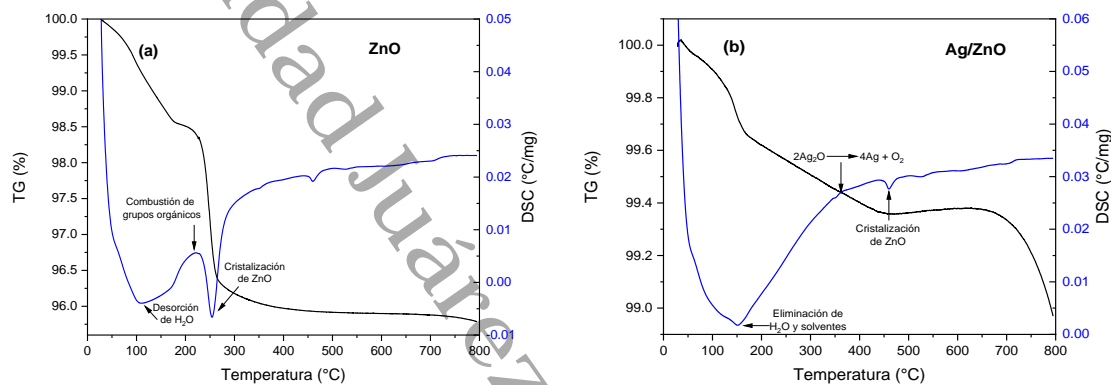


Figura 6.2. Curvas TG-DSC de nanopartículas de (a) ZnO; (b) Ag/ZnO

### 6.1.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

La Figura 6.3 muestra las curvas TG-DSC de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. En la curva TG de la Figura 6.3(a) se observa la pérdida de 4% desde temperatura ambiente y hasta cerca de 140 °C, correspondiente a la eliminación de los solventes de la disolución precursora del compuesto de TiO<sub>2</sub>/ZnO. La eliminación de los solventes se acompaña de un pico endotérmico en la curva DSC en 70 °C. Otra pérdida de 0.7% se observa en el intervalo de temperaturas de 140-300 °C se atribuye a la combustión de compuestos orgánicos de los precursores presentes. Posteriormente la pérdida de masa no es significativa por lo que se asegura la estabilidad del compuesto.

La Figura 6.3(b) presenta las curvas TG-DSC de la muestra Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. La primera pérdida de masa de la curva TG de alrededor del 10% que se extiende desde temperatura ambiente hasta 200 °C está relacionada con la evaporación de agua adsorbida en la superficie. Una segunda pérdida se observa de 200 °C hasta 300 °C debido a la deshidratación y eliminación de residuos orgánicos remanentes del solvente y los precursores. La tercera pérdida de masa (7%) ocurre entre 400 °C y 600 °C, por encima de esta temperatura la pérdida no es significativa, por lo que se asegura la estabilidad térmica del compuesto. De la curva DSC se pueden observar picos endotérmicos entre 35 °C y 64 °C atribuidos a la remoción de agua y solventes. El pico exotérmico ubicado cerca de 300 °C corresponde a la descomposición y combustión de grupos orgánicos del alcóxido de titanio (Pérez-Hernández, Mendoza-Anaya, Fernández, & Gómez-Cortés, 2008). Otro pico exotérmico se observa alrededor de los 385 °C y corresponde a la cristalización de ZnO. La temperatura en la que ocurre la cristalización de un compuesto puede aumentar o disminuir al estar presentes otro tipo de fases o compuestos (Bensouyad et al., 2010).

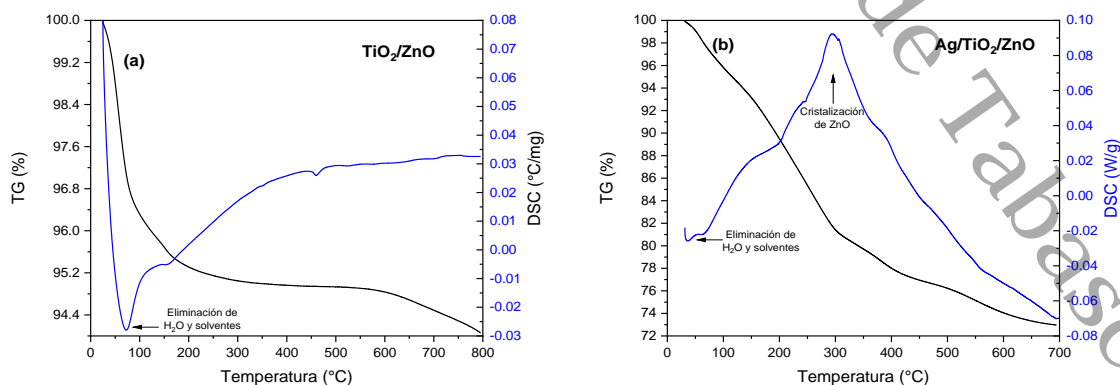


Figura 6.3. Curvas TG-DSC de nanopartículas de (a) TiO<sub>2</sub>/ZnO; (b) Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

## 6.2. Difracción de rayos X (DRX)

### 6.2.1. TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

La Figura 6.4 muestra el patrón de difracción correspondiente a la muestra de TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>. El patrón de difracción en color negro corresponde a la muestra de TiO<sub>2</sub>. Las reflexiones más intensas a  $2\theta = 25.26, 37.80, 48.02, 53.85, 55.06, 62.67, 68.8, 70.29$  y  $75.07$  identificadas para los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5), respectivamente, corresponden a la fase anatasa (JCPDS-21-1272). Adicionalmente se observa un solo pico con menor intensidad en  $2\theta = 27.4^\circ$  asociado a la fase rutilo (JCPDS-21-1276), lo que indica que a  $500^\circ\text{C}$  la fase anatasa comienza a transformarse a la fase rutilo, esto está de acuerdo con lo reportado por (Muaz et al., 2016); esta transformación ocurre por diversos factores como el tamaño de partícula o la velocidad de calentamiento durante el tratamiento térmico, además, la transición anatasa a rutilo (ATR, por sus siglas en inglés) es un proceso de nucleación y crecimiento, por lo tanto, la presencia en la anatasa de sitios similares al rutilo favorece la cristalización de esta última fase (Hanaor & Sorrell, 2011). El tamaño de cristal fue calculado empleando la ecuación de Debye Scherrer para el plano (1 0 1) de la fase anatasa, estimándose un valor de 13.74 nm. Los parámetros de red de la celda unitaria pueden ser calculados a partir de las posiciones de los picos (0 0 4) y (2 0 0) usando las relaciones  $a = b = 2 * d_{200}$  y  $c = 4 * d_{004}$ . Estos parámetros de red fueron calculados obteniéndose valores para  $a = 3.7816 \text{ \AA}$  y  $c = 9.5068 \text{ \AA}$ , y para el volumen de la celda se encontró un valor igual a  $135.96 \text{ \AA}^3$ , estos valores son cercanos a los reportados para la fase anatasa ( $a = 3.7846 \text{ \AA}, c = 9.5146 \text{ \AA}, V =$

136.3 Å). La ligera variación de los parámetros de red puede atribuirse a la tensión y defectos presentes en la red cristalina.

Por otra parte, la línea color rojo de la Figura 6.4 corresponde al patrón de difracción de la muestra de Ag/TiO<sub>2</sub>. Es posible apreciar los picos correspondientes a la fase anatasa de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS-21-1272, las reflexiones más intensas a  $2\theta = 25.32, 37.87, 48.09, 54.00, 55.07, 62.70, 68.88, 70.33$  y  $75.16$  fueron indexadas a los planos cristalográficos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5), respectivamente. Se observa también un solo pico asociado a la fase rutilo en  $2\theta = 27.63$  correspondiente al plano (1 1 0) de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS-21-1276. Los picos adicionales a  $2\theta = 32.24, 37.8, 46.27$  y  $57.52$  pueden ser indexados a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 1 1) y (2 2 1), respectivamente, de la fase brokita de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS-2913-60.

La Figura 6.5 muestra el pico más intenso de la anatasa para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>. Se observa que esta difracción se encuentra ligeramente desplazada a un valor más alto  $2\theta$  y se amplía al añadir Ag en comparación con el TiO<sub>2</sub> sin incorporación de Ag, esto podría deberse a la tensión de la red presente en la muestra (Ali et al., 2018). Por otra parte, el difractograma de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> no muestra picos adicionales pertenecientes a especies de Ag, lo que indica que el metal se depositó en la superficie de los cristales de TiO<sub>2</sub> sin enlazarse en la red cristalina (Bensouici et al., 2015). El pico localizado en  $2\theta = 27.63$  que pertenece a la fase rutilo también se hace más intenso en comparación con el TiO<sub>2</sub> sin plata, se ha reportado en la literatura la transición

ATR a temperaturas entre 400-1200 °C (Hanaor & Sorrell, 2011), además, Jongprateep, Meesombad, & Techapiesancharoenkij (2018) mencionan que con la incorporación de Ag en una matriz de TiO<sub>2</sub> también ocurre la transformación ATR como resultado de la formación de defectos en TiO<sub>2</sub> anatasa y estos defectos actúan como un sitio de nucleación de rutilo, induciendo el reordenamiento de la red y en consecuencia una transformación de fase. La aparición de los picos asociados a la fase brokita pueden ser explicados debido al bajo valor de pH (pH=1) en la hidrolisis del TiO<sub>2</sub>, lo que ocasiona que esta fase aparezca como un subproducto cuando la síntesis se lleva a cabo en medio ácido (Di Paola, Bellardita, & Palmisano, 2013; J. H. Lee & Yang, 2005). El tamaño del cristal fue calculado en 13 nm, este valor es menor que el calculado para el TiO<sub>2</sub> sin Ag. Esto puede atribuirse a la restricción del límite de grano causada por los iones de Ag (Mogal et al., 2014), así como por la repulsión que la presencia del metal genera entre los cristalitos (Ali et al., 2018).

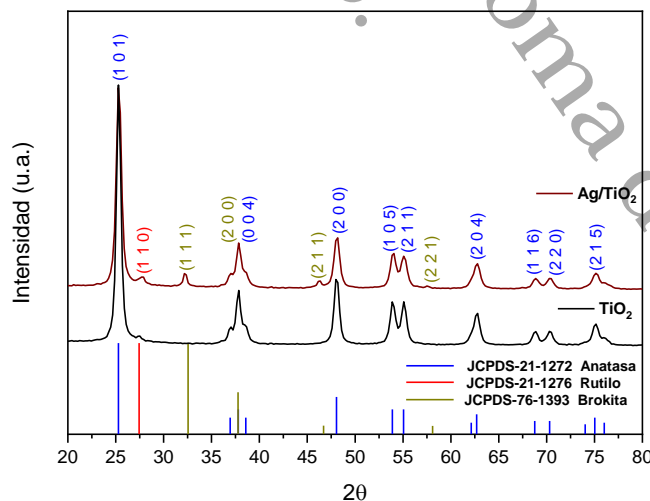


Figura 6.4. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

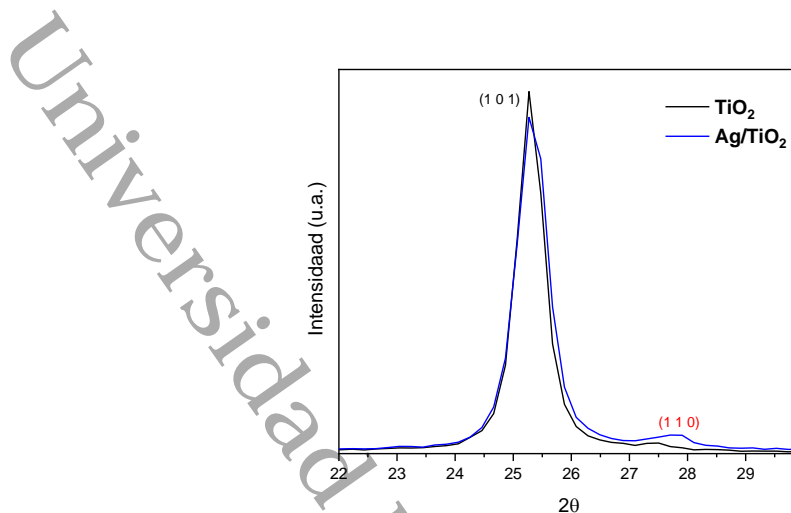


Figura 6.5. Plano (1 0 1) de anatasa de TiO<sub>2</sub> comparado con el de Ag/TiO<sub>2</sub>

### 6.2.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.6 muestra el patrón de difracción de las nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO preparadas. El patrón de difracción en color negro corresponde a la muestra de ZnO. Las difracciones coinciden con la estructura hexagonal tipo wurtzita, de acuerdo con los valores de la carta cristalográfica JCPDS-36-1451. Las reflexiones más intensas a  $2\theta = 31.74, 34.41, 36.23, 47.52, 56.56, 62.83, 66.33, 67.91$  y  $69.02$  fueron indexadas a los planos cristalográficos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) y (2 0 1), respectivamente. Por otra parte, el pico ubicado en  $2\theta = 27.02$  corresponde a productos intermedios de la síntesis como acetatos de hidróxido de zinc, originados por la reacción de hidrolisis y que se transforman fácilmente en ZnO a altas temperaturas (Biswick, Jones, Pacuła, Serwicka, & Podobinski, 2009; Giovannelli et al., 2014; J. Lee, Easteal, Pal, & Bhattacharyya, 2009; Luković Golić et al., 2011) de tal manera que con un tratamiento termico se puede obtener ZnO puro. La intensidad del pico de difracción ubicado en 36.23 que

corresponde a los índices de Miller (1 0 0) es más fuerte que otras, lo que indica que hay un crecimiento de cristal prioritario a lo largo de este plano, esto puede atribuirse a la baja energía de superficie del plano (1 0 0) (Huang et al., 2019). El tamaño del cristal fue calculado empleando la ecuación de Debye Scherrer para el pico más intenso (1 0 0), estimándose en 21.90 nm. Los parámetros de red de la celda unitaria pueden ser calculados mediante las relaciones  $a = \lambda/\sqrt{3}\text{Sen}\theta$  y  $c = \lambda/\text{Sen}\theta$  a partir de los planos (1 0 0) y (0 0 2), obteniéndose valores de 3.2507 Å y 5.2052 Å para  $a$  y  $c$ , respectivamente, estos valores son cercanos a las constantes de red para el ZnO en volumen ( $a = 3.2498$  y  $c = 5.2066$  Å).

El patrón de difracción en color rojo corresponde a la muestra de las nanopartículas de Ag/ZnO. Las difracciones ubicadas a  $2\theta = 31,76, 34.41, 36.24, 47.52, 56.58, 62.85, 66.36, 67.94, 69.08$  fueron indexados a los planos cristalográficos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), respectivamente, de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (JCPDS-31-1451). Adicionalmente, se observan cuatro picos a  $2\theta = 38.09, 46.06, 64.42, 77.60$  correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), respectivamente, de la estructura cúbica de la Ag (JCPDS-04-0783). Los parámetros de la red de ZnO son  $a = 3.24946$  Å,  $b = 3.24946$  Å,  $c = 5.20563$  Å. Estos valores son poco menores que los calculados para en ZnO puro, sin embargo, el cambio es insignificante, lo mismo que en la posición de los picos, por lo tanto, es posible determinar que la Ag se depositó en la superficie del cristal de ZnO sin unirse covalentemente en la red cristalina (Y. Xu et al., 2011). El tamaño del cristal de ZnO fue calculado del plano (1 0 1) en 42.96 nm, este incremento respecto de las nanopartículas de ZnO sin Ag

guarda relación con el aumento en la intensidad de los picos, así como con la mejora en la cristalinidad, resultado del tratamiento térmico realizado.

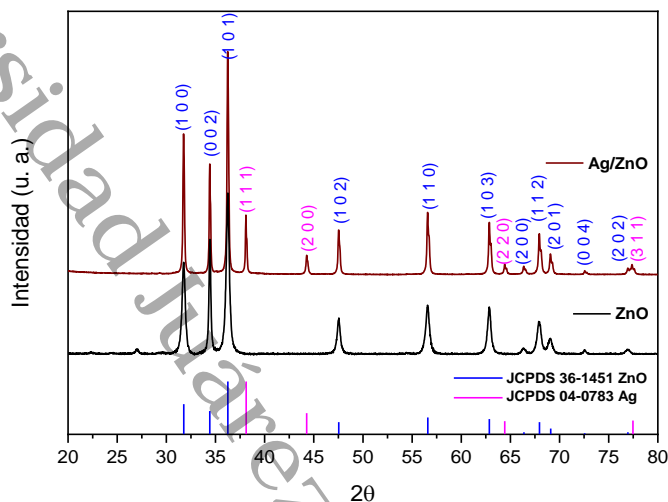


Figura 6.6. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO

### 6.2.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

La Figura 6.7 muestra el patrón de difracción de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. El patrón de difracción en color negro pertenece a las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Las difracciones principales a  $2\theta = 31.76, 34.42, 36.25, 47.55, 56.62, 62.88, 67.98$  fueron indexados a los planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (1 1 2), respectivamente, de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (JCPDS-32-1451). Se pueden identificar tres señales adicionales a  $2\theta = 30.92, 35.50, 42.16$ , que corresponden a los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), respectivamente, de la estructura cúbica del Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, (ICDD-00-025-1164) la cual se forma con tratamientos térmico a altas temperaturas o por el incremento de la cantidad de Zn en el compuesto (Menon, Tatiparti, & Mukherji, 2019). Sin embargo,



estos picos no se encuentran bien definidos, lo que infiere que la cristalización del  $Zn_2TiO_4$  no se llevó a cabo completamente. No se observan picos de difracción de alguna fase del  $TiO_2$ , esto puede explicarse debido a que la adición de ZnO inhibe la formación de la estructura cristalina del  $TiO_2$  (Kubiak et al., 2019). El tamaño del cristal fue calculado empleando la ecuación de Scherrer y el valor obtenido fue 33.97 nm, el incremento en el tamaño del cristal respecto del calculado para las nanopartículas de ZnO puro se atribuye a la nucleación y el crecimiento de los cristallitos promovido por el tratamiento térmico (Myint, Moe, Linn, Chang, & Win, 2017). Los parámetros de la red fueron calculados para el ZnO, con valores igual a  $a = 3.24897 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.24897 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.20352 \text{ \AA}$ . El cambio en los valores de los parámetros de red así como en la posición de los picos en el ángulo  $2\theta$  comparados con los obtenidos para el ZnO no es significativo, por lo tanto, se infiere que la incorporación de  $TiO_2$  no altera la estructura cristalina del ZnO.

El patrón de difracción en color rojo corresponde a las nanopartículas de Ag/ $TiO_2$ /ZnO. Se pueden identificar las difracciones principales en  $2\theta = 31.82$ ,  $34.46$ ,  $36.28$ ,  $47.58$ ,  $56.67$ ,  $62.92$ ,  $66.60$ ,  $67.96$  y  $68.17$ , correspondiente a los planos  $(1\ 0\ 0)$ ,  $(0\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 0\ 1)$ ,  $(1\ 0\ 2)$ ,  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(1\ 0\ 3)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 2)$ ,  $(2\ 0\ 1)$ , respectivamente, los cuales pertenecen a la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO (JCPDS-36-1451), observándose un ligero desplazamiento en la posición del ángulo  $2\theta$  respecto de las partículas de ZnO puro. Por otra parte, las difracciones observadas a  $2\theta = 29.93$ ,  $35.25$ ,  $42.83$ ,  $53.13$ ,  $62.18$  corresponden a los planos  $(2\ 2\ 0)$ ,  $(3\ 1\ 1)$ ,  $(4\ 0\ 0)$ ,  $(4\ 2\ 2)$ ,  $(4\ 4\ 0)$ , respectivamente, de la fase cubica del  $Zn_2TiO_4$  (ICDD-00-025-1164). La formación de la fase  $Zn_2TiO_4$  se había observado en el

difractograma de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , sin embargo, se mencionó que la cristalización de ésta, no se llevó a cabo completamente. La formación de esta fase es resultado del medio ácido en el que se llevó a cabo la síntesis del compuesto  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , ya que al encontrarse las partículas de  $\text{ZnO}$  dispersas en un medio ácido fue posible la liberación de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , como esta reportado en diversas publicaciones, el  $\text{ZnO}$  puede disolverse en mayor cantidad a valores de pH bajos (Avramescu, Rasmussen, Chénier, & Gardner, 2017; Copur, 2010; David et al., 2012; Y. N. Dong, Li, Huang, Wang, & Li, 2016; Franklin et al., 2007); por lo tanto, estos iones  $\text{Zn}^{2+}$  se unieron a  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  para formar  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (Salavati-Niasari et al., 2016). Además, esta fase es el resultado del sistema  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZnO}$  mezclado en proporciones apropiadas, de acuerdo al diagrama de fases publicado por Dulin y Rase (Dulln & Rase, 1960; Yang & Swisher, 1996), de tal manera que al aumentarse el contenido de  $\text{ZnO}$  la cantidad de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  se incrementa (Nolan, Seery, & Pillai, 2011) y la cristalización de esta fase puede aumentar realizando un tratamiento térmico a una temperatura más alta, tal como lo reportan Kubiak et al. (2019).

Respecto a la presencia de alguna fase del  $\text{TiO}_2$ , no se observan difracciones relacionada a este material, lo que demuestra lo ya reportado en la literatura, que la adición de  $\text{ZnO}$  inhibe la formación de la estructura cristalina de  $\text{TiO}_2$  (Chen et al., 2014). Además, se observan otras difracciones en  $2\theta = 27.81, 46.17$  y  $76.63$ , las cuales corresponden a los planos  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 2\ 0)$  y  $(4\ 2\ 0)$ , respectivamente, de la estructura cúbica del  $\text{AgCl}$  (JCPDS-31-1238), la aparición de este compuesto se debe a la presencia de  $\text{HCl}$  durante la síntesis, lo que provocó la precipitación de  $\text{AgCl}$ , ya que el valor del producto iónico (ecuación 6.4) de los iones de  $\text{Ag}$  y  $\text{Cl}$  es

mayor que el Kps del AgCl, de tal manera que la precipitación de AgCl es posible. El tamaño del cristal se calculó mediante la ecuación de Scherrer, estimándose un valor 28.89 nm, este valor es más pequeño que el calculado para el sistema TiO<sub>2</sub>/ZnO y, la disminución se debe a la presencia de iones de Ag que ocasionan la repulsión entre los cristalitos y controlan el crecimiento de éstos, dando como resultado la disminución de su tamaño (Ali et al., 2018). Los parámetros de red calculados para el ZnO son  $a = 3.24306 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.24306 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.19846 \text{ \AA}$ , una vez más, la disminución de estos valores respecto de los calculados para el ZnO puro, es despreciable.

$$Q = [Ag^+]_0 + [Cl^-]_0 \quad (6.4)$$

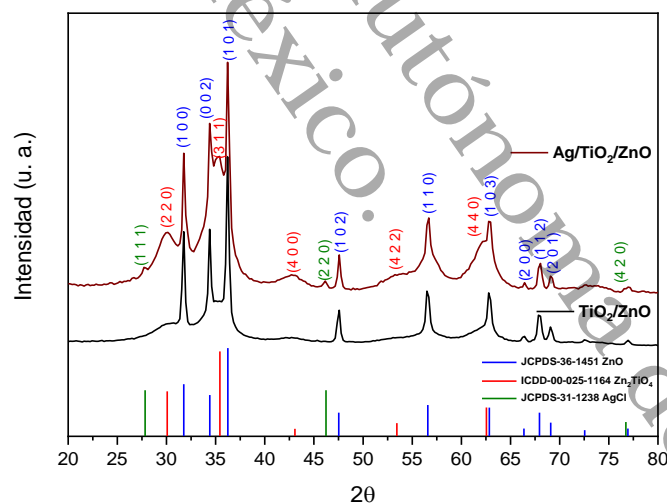


Figura 6.7. Patrón de difracción de rayos X de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

## 6.3. Espectroscopía Raman

### 6.3.1. TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

El espectro Raman de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 6.8 con la línea negra. De acuerdo al análisis de grupo D<sub>4h</sub>(I<sub>4</sub>/amd) la anatasa tiene seis modos activos Raman ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ) (Ilie et al., 2017) causados por las vibraciones de estiramiento simétrico de O-Ti-O (modos  $E_g$ ) y las vibraciones de flexión simétrica del O-Ti-O (modos  $B_{1g}$ ) (Nuño, Ball, & Bowen, 2016; Singh, Satpati, & Mohapatra, 2017). En el espectro de la figura se observan los seis modos vibracionales en 127.2, 180, 379.7, 500 y 624.9 cm<sup>-1</sup> característicos de la fase anatasa, sin hallarse la presencia de algún pico relacionado a la fase rutilo debido a que sólo se trata de una transición sin que haya cristalización completa de la fase rutilo. Las bandas se observan bien definidas e intensas, lo que indica una buena organización de la estructura de la fase y se corrobora el resultado obtenido mediante difracción de rayos X.

Por otra parte, el espectro color azul pertenece a las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> impurificadas con Ag. Se observan las 5 bandas relacionadas a los seis modos de vibración activos Raman observados para la anatasa ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ) y, el modo  $A_{1g}$  se encuentra traslapado con el modo  $B_{1g}$  en 514.5 cm<sup>-1</sup>. Además, no se identifica ningún pico relacionado a especies de Ag, lo que guarda relación con lo observado en DRX y puede deberse a que las nanopartículas de Ag se encuentran distribuidas homogéneamente en la superficie del TiO<sub>2</sub> y por lo tanto, no son detectadas por el equipo (P. Dong, Yang, Cheng, Huang, & Nie, 2019). Sin embargo, todas las bandas

Raman se desplazan ligeramente hacia números de onda mayores al incorporar Ag, este desplazamiento en los picos ocurre debido a la alternancia en la estructura, el tamaño de partícula y la naturaleza de los defectos, entre otros factores (Ali et al., 2018). Además el ancho a la altura media del pico más intenso aumenta, lo que evidencia que ocurre una disminución en el tamaño de la partícula, como se observó también en DRX.

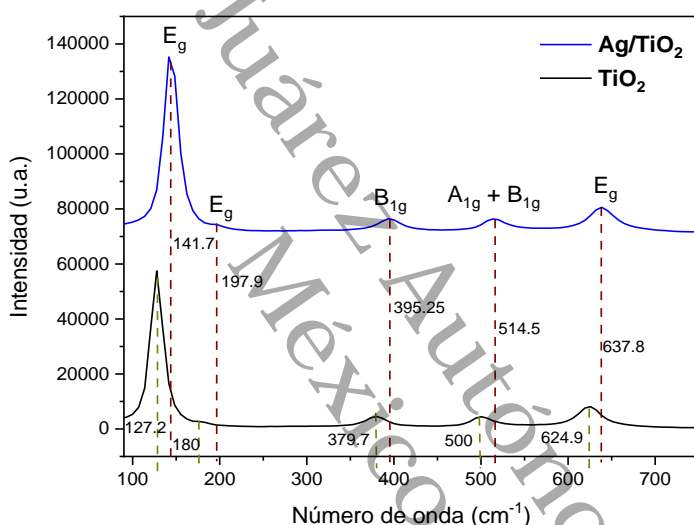


Figura 6.8. Espectro Raman de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$

### 6.3.2. ZnO y $\text{Ag/ZnO}$

El ZnO cristaliza en la fase hexagonal tipo Wurtzita que pertenece al grupo espacial  $C_{6V}^4$  ( $P6_3mc$ ). De acuerdo a la teoría de grupo este presenta los siguientes modos vibracionales  $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ , los modos  $A_1$ ,  $E_1$  y  $E_2$  son modos activos Raman, además, los modos  $A_1$  y  $E_1$  son activos en infrarrojo y se dividen en componentes ópticos longitudinales (LO) y ópticos transversales (TO) (Begum, Manna, & Kumar, 2012). La Figura 6.9 muestra el espectro Raman de las

nanopartículas de ZnO (línea negra) con un pico principal en  $434\text{ cm}^{-1}$  asociado a la vibración  $E_{2High}$  que implica el movimiento de los átomos de oxígeno (Chithira & John, 2020). Adicionalmente, se observan tres bandas relacionadas con los modos vibracionales  $E_{2Low}$ ,  $A_{1TO}$  y  $A_{1LO}$  en  $96\text{ cm}^{-1}$ ,  $381\text{ cm}^{-1}$  y  $576\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Respecto al modo  $E_{1LO}$ , cuando la propagación del fonón no es paralela ni perpendicular al eje  $c$  los modos  $A_{1LO}$  y  $E_{1LO}$  se mezclan entre sí (T. J. Castro et al., 2017). Por otra parte, la banda ubicada en  $330\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $E_{2High} - E_{2Low}$  del espectro de segundo orden (Korepanov, Chan, Hsu, & Hamaguchi, 2019). Lo anterior guarda relación con lo reportado en la literatura para el ZnO en volumen (Yahia, Znaïdi, Kanaev, & Petitet, 2008); además de ser consistentes con los resultados obtenidos en DRX.

La línea azul del espectro Raman de la Figura 6.9 pertenece a las nanopartículas de Ag/ZnO. Se observan 4 picos, localizados el primero en  $90\text{ cm}^{-1}$ , asignado al modo  $E_{2Low}$ , el pico más intenso que se encuentra en  $437\text{ cm}^{-1}$  es atribuido al modo de vibración  $E_{2High}$  propio de la naturaleza cristalina, la orientación de fase y la tensión presente en la matriz del ZnO (Liu et al., 2017). La banda ubicada en  $337\text{ cm}^{-1}$  corresponde a modos de dispersión de múltiples fonones ( $E_{2High} - E_{2Low}$ ). No se observan cambios significativos en la posición de las bandas así como en su intensidad respecto del espectro de las nanopartículas de ZnO sin Ag, sin embargo, la banda ubicada en  $236\text{ cm}^{-1}$  no se observa en el espectro de nanopartículas de ZnO, esta banda corresponde al efecto radial de los átomos de Ag (Shah, Manikandan, Basheer Ahmed, & Ganesan, 2013).

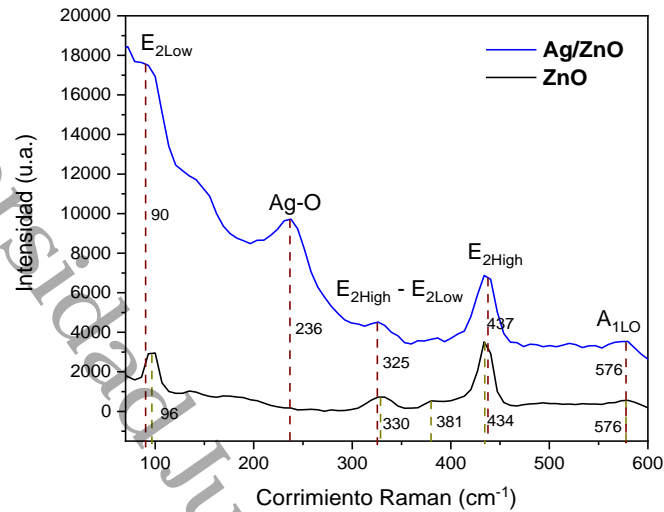


Figura 6.9. Espectro Raman de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO

### 6.3.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

No existen abundantes reportes de espectros Raman para el sistema de óxidos TiO<sub>2</sub>/ZnO, hasta ahora sólo Siwińska-Stefańska et al. (2019) han reportado espectros de esta mezcla de óxidos, quienes hacen mención que dependiendo el contenido de zinc o titania presente en el compuesto, predomina una u otra fase en el espectro Raman, además de observarse bandas relacionadas al titanato de zinc. En el caso del compuesto de TiO<sub>2</sub>/ZnO sintetizado en este trabajo el espectro de la Figura 6.10 (línea negra) muestra sólo dos bandas correspondientes a los modos vibracionales  $E_{2High}$  del ZnO y  $A_{1g}$  del Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> en 423 cm<sup>-1</sup> y 740 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, lo que indica la presencia de la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO y la formación de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. El Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> pertenece al grupo espacial  $O_h^7 (Fd3m - 227)$  con cinco modos activos Raman  $\Gamma = A_{1g} + 3F_{2g} + E_g$  (Santhaveesuk, Wongratanaphisan, Mangkorntong, & Choopun, 2008; Wongratanaphisan,

Santhaveesuk, & Choopun, 2013), sin embargo, en el espectro de la Figura 4.10 sólo es posible observar el modo  $A_{1g}$  debido a la baja cristalinidad del compuesto. Como se analizó en DRX, no se encuentra evidencia de bandas relacionadas con fases del  $TiO_2$ , debido a que como se mencionó anteriormente, la abundancia del ZnO inhibe la cristalización del  $TiO_2$ .

La línea azul de la Figura 6.10 presenta el espectro Raman de las nanopartículas de  $Ag/TiO_2/ZnO$ . Las bandas ubicadas en  $223\text{ cm}^{-1}$  y  $380\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos de vibración  $E_g$  y la banda en  $724\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de vibración  $A_{1g}$  del  $Zn_2TiO_4$  (Bernert, Bayarjargal, & Winkler, 2015). Lo que evidencia la presencia de  $Zn_2TiO_4$  y corrobora los resultados obtenidos en difracción de rayos X. No se observan picos adicionales asociados a vibraciones de  $TiO_2$  y ZnO.

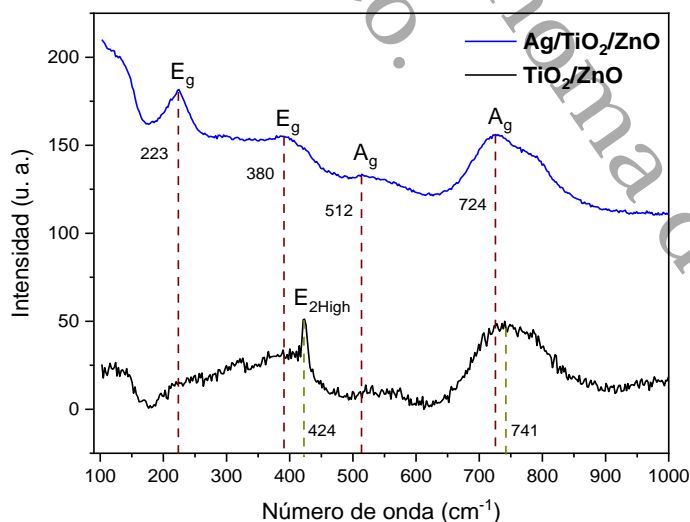


Figura 6.10. Espectro Raman de nanopartículas de  $TiO_2/ZnO$  y  $Ag/TiO_2/ZnO$



## 6.4. Espectroscopía UV-Vis

### 6.4.1. TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub> fueron analizadas por espectroscopía UV-Vis. En el espectro de absorción de la Figura 6.11 (línea negra) se puede observar para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> un máximo de absorción alrededor de 340 nm y el borde de absorción en 428 nm, asociado con la transferencia de carga de banda a banda de los orbitales 2p de los aniones de óxido de la banda de valencia a los orbitales 3d de los cationes del Ti<sup>4+</sup> de la banda de conducción. Mediante el gráfico de Tauc (Figura 6.12) se determinó la energía de banda prohibida con tipo de transición indirecta debido a que la transición del electrón a la banda de conducción involucra tanto un fotón como un fonón (Kittel, 1995). La extrapolación de la línea que corta el eje x del gráfico de Tauc dio como valor resultante 2.97 eV, este valor es más bajo que el *band gap* del TiO<sub>2</sub> comercial (P25) (Song, Li, Wei, Ye, & Dionysiou, 2017), y que el reportado en investigaciones que emplean como método de síntesis el proceso sol gel (Munir, Mujtaba, Hussain, & Ali, 2016).

La línea azul de la Figura 6.11 corresponde al espectro de absorción de las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>. El borde de absorción presenta un corrimiento hacia el rojo, originado por la presencia de nanopartículas de Ag que promueven la formación de nuevos niveles de energía dentro del intervalo de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> (Mogal et al., 2014). Adicionalmente, es posible observar un pico de absorción amplio en 540 nm en el espectro de las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>, atribuido a la

resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de Ag dispersas en la matriz de  $\text{TiO}_2$  (Xiang et al., 2019).

La energía de banda prohibida se calculó empleando el gráfico de Tauc (Figura 6.12), considerando el tipo de transición como indirecta. La extrapolación de la línea que corta el eje x dio como resultado 2.46 eV para las nanopartículas de  $\text{Ag/TiO}_2$ , este valor es menor que el calculado para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sin presencia de Ag (2.97 eV). La disminución del valor de la energía de banda prohibida se atribuye a la formación de nuevos niveles de energía introducidos por las impurezas de Ag, de tal manera que los electrones de la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  se excitan a los niveles de energía localizados originados por la impurificación de Ag en el intervalo de banda prohibida del  $\text{TiO}_2$ .

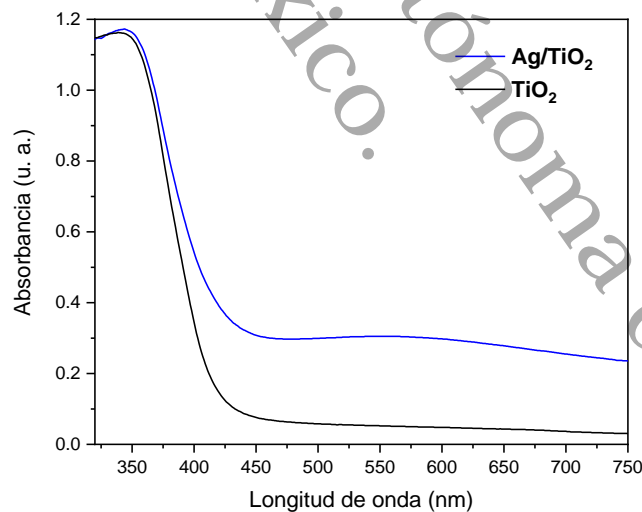


Figura 6.11. Espectro de absorción de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$

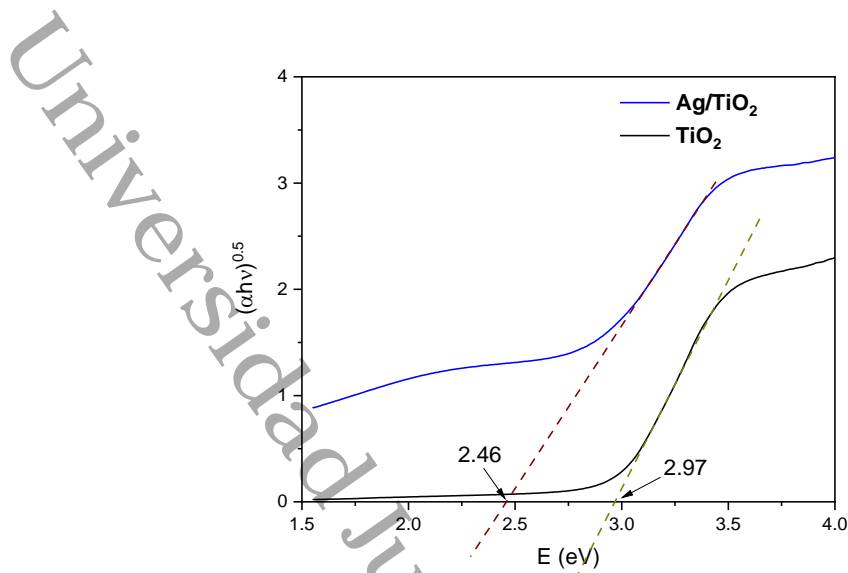


Figura 6.12. Gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$

#### 6.4.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.13 presenta el espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO. El espectro en color negro corresponde al ZnO y muestra un borde de absorción alrededor de 393 nm y un máximo de absorción en 352 nm. La energía de banda prohibida para las nanopartículas de ZnO fue calculada empleando el gráfico de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Figura 6.14). El punto de la extrapolación de la parte lineal que se encuentra con la abscisa dará el valor de la energía de banda prohibida del material el cual fue estimado en 3.23 eV y que está de acuerdo con lo reportado en la literatura.

La línea color azul de la Figura 6.13 muestra el espectro de absorción de las nanopartículas de Ag/ZnO, observándose un máximo de absorción en 372 nm similar al observado en el espectro de ZnO. Por otra parte el borde de absorción se

ubica en 402 nm, lo que indica que se produjo un ligero corrimiento hacia longitudes de onda más largas, debido a que la impureza introducida genera nuevos niveles en la brecha energética y, por lo tanto, se espera también una disminución en el valor de la energía del *band gap*. Adicionalmente, se observa el efecto de la resonancia del plasmón superficial de la Ag entre 400 nm y 500 nm. El valor de la energía de banda prohibida fue calculado mediante el grafico de Tauc (Figura 6.14) en 3.17 eV. Este valor es ligeramente menor que el calculado para las nanopartículas de ZnO puro, tal reducción se produce por la presencia de conductividad tipo-p en las nanopartículas de ZnO impurificadas con Ag (Sagadevan, Pal, Zaman, & Enamul, 2017).

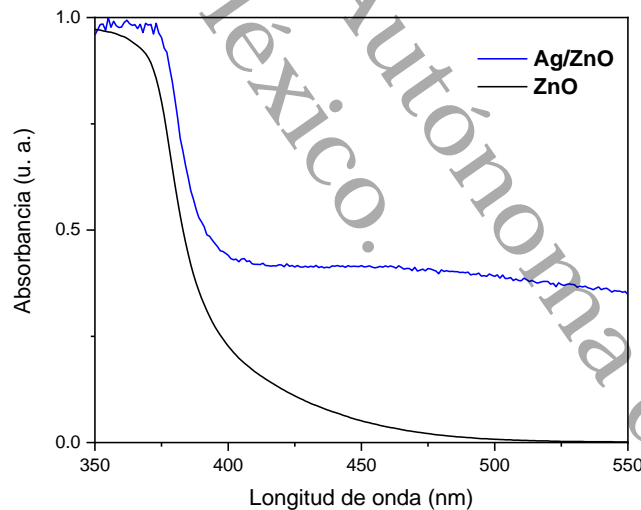


Figura 6.13. Espectro de absorción de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO

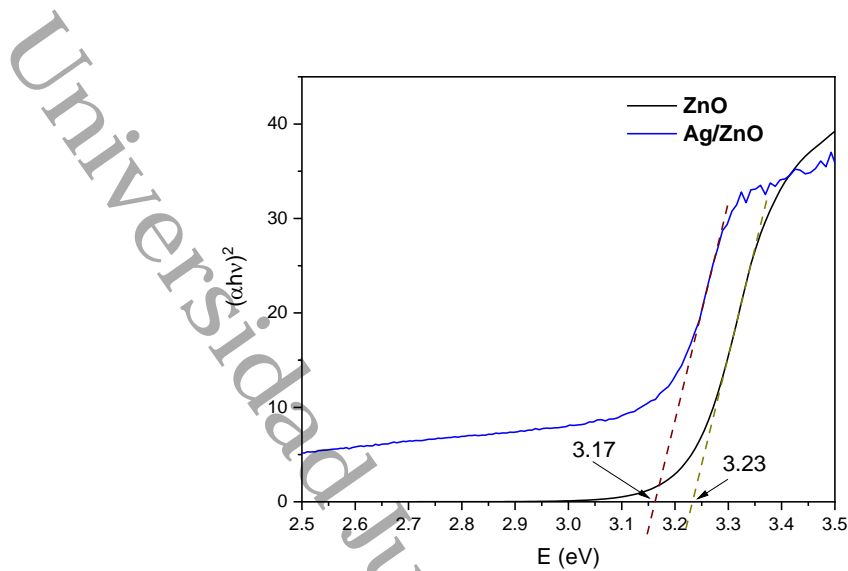


Figura 6.14. Gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO

#### 6.4.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

En la Figura 6.15 se observan los espectros de absorción de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. La línea en color negro corresponde al TiO<sub>2</sub>/ZnO. Se observan dos bordes de absorción ubicados en 372 nm y 396 nm, bordes atribuidos al Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> y ZnO, respectivamente. Esto indica que ambos materiales contribuyen ópticamente en el nanocomposito de manera individual y que se puede corroborar en las micrográficas MEB y MET. El valor de la energía prohibida se obtuvo de la extrapolación de la línea que corta el eje x del gráfico de Tauc (Figura 6.16 a, b) para ambos bordes, considerando el tipo de transición directa, estimándose valores de 3.61 eV para el Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> y 3.04 eV para el ZnO.

Por otra parte, la línea en color azul de la Figura 6.15 muestra el espectro de absorción de las partículas de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. Se observan dos bordes de absorción,

el primero en 354 nm y el segundo en 400 nm. El primer borde corresponde al  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  y el segundo está asociado a la absorción del ZnO, lo que evidencia la presencia de partículas de ambas fases y su contribución electrónica en el compuesto. El borde de absorción para el ZnO está reportado alrededor de 370 nm y éste puede variar dependiendo de las condiciones de la síntesis, en este caso el corrimiento se debe al incremento en la temperatura del tratamiento térmico (Astinchap, Moradian, & Nasser Tekyeh, 2016). Por otra parte, no se observa absorción asociada con la resonancia del plasmón de plata debido a la baja cantidad que se incorporó de este metal. El valor de la energía de banda prohibida fue calculado mediante el gráfico de  $T_{auc}$  (Figura 6.17 a, b) para ambos bordes de absorción, considerando el tipo de transición directa. Con la extrapolación de la línea que corta el eje x del gráfico se estimó el valor del *band gap* en 3.68 eV para el borde de absorción correspondiente al  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  y 3.18 eV para el del ZnO. El *band gap* para el  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  puro ha sido reportado en 3.7 eV (Mayén-Hernández et al., 2007), lo que está de acuerdo con el resultado obtenido. Por otra parte, el *band gap* del ZnO se encuentra alrededor de 3.37 eV (Radjehi, Djelloul, Lamri, Slim, & Rahim, 2019) sin embargo, en este caso las partículas de ZnO presentarían un aumento en su tamaño como consecuencia del tratamiento térmico el cual se acompaña con una disminución en el valor de la energía de banda prohibida, además este valor es ligeramente menor que el calculado para el sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , lo que indica que la incorporación de plata ejerce un efecto positivo sobre el semiconductor.

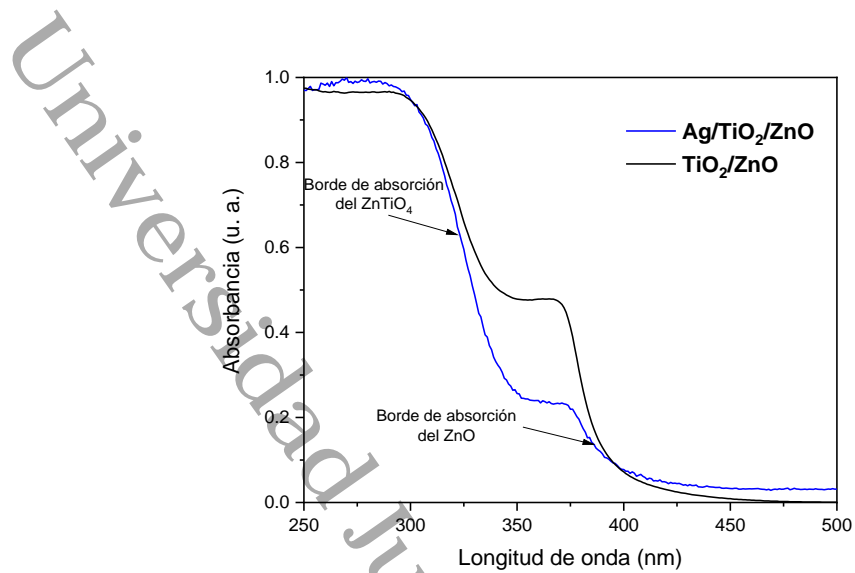


Figura 6.15. Espectro de absorbancia de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

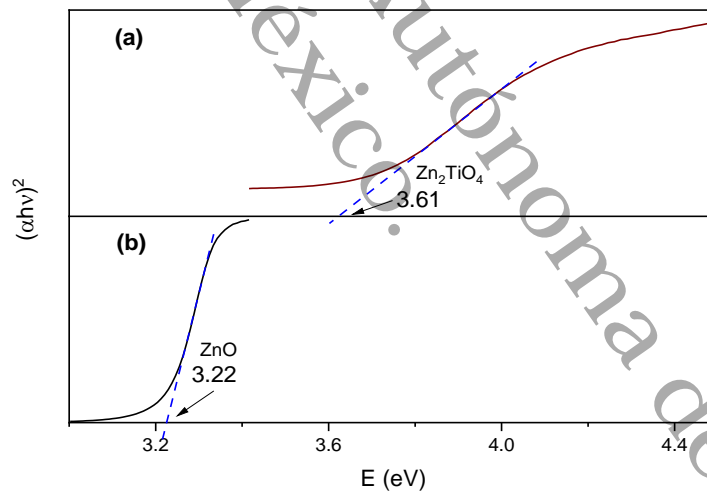


Figura 6.16. Gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . (a) Borde de absorción superior correspondiente al  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .

(b) Borde de absorción inferior correspondiente al  $\text{ZnO}$

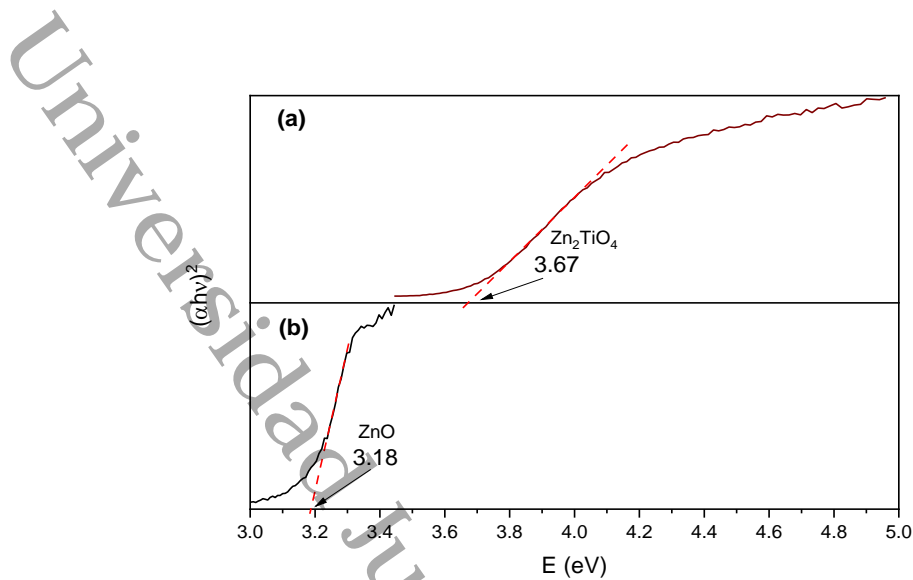


Figura 6.17. Gráfico de Tauc para la determinación de la energía de banda prohibida de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. (a) Borde de absorción superior correspondiente al Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. (b) Borde de absorción inferior correspondiente al ZnO

## 6.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

### 6.5.1. TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

El estudio FTIR se utilizó para identificar los diversos grupos funcionales presentes en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. En el espectro de la Figura 6.18 (línea en color negro) se observan las bandas a 3450 cm<sup>-1</sup> y 1631 cm<sup>-1</sup> las cuales son originadas debido a la vibración de los grupos -OH y agua adsorbida en la superficie, las bandas en 500 cm<sup>-1</sup>, 659 cm<sup>-1</sup> y 1421 cm<sup>-1</sup> corresponden al enlace Ti-O-Ti. No se observan bandas a 2900 cm<sup>-1</sup> correspondientes a las vibraciones C-H, lo que indica que todos los compuestos orgánicos se eliminaron después del tratamiento térmico (Bagheri, Shameli, Bee, & Hamid, 2013; Hema, Yelil Arasi, Tamilselvi, 2013; Vetrivel, Rajendran, & Kalaiselvi, 2015).



La línea en color negro de la Figura 6.18 corresponde a las nanopartículas de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ . Las bandas en  $1635\text{ cm}^{-1}$  y  $461\text{ cm}^{-1}$  son características del estiramiento y flexión de los enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$ . Estas bandas se encuentran ligeramente desplazadas en comparación con el espectro de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , esto debido a la interacción entre  $\text{Ti-O}$  con los iones de  $\text{Ag}$  (Wahyuni, Roto, Novarita, Suwondo, & Kuswandi, 2019). Estos cambios en las bandas comprueban la deposición de nanopartículas de  $\text{Ag}$  en la superficie de la titania (Suwarnkar, Dhabbe, Kadam, & Garadkar, 2014). Además, la banda amplia entre  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  desaparece, lo que indica que no hay presencia de agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas. Tampoco se observan bandas características de las vibraciones de enlaces  $\text{C-H}$  y, por lo tanto, tampoco hay restos presentes de compuestos orgánicos derivados de los materiales precursores.

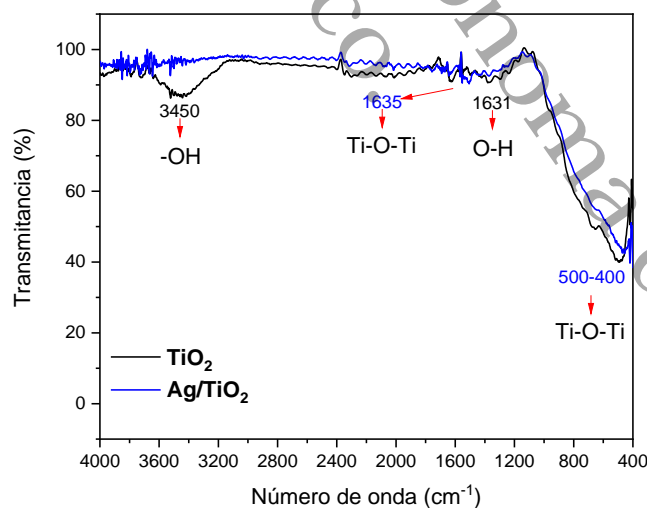


Figura 6.18. Espectro FTIR de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$

### 6.5.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.19 muestra los resultados del análisis FTIR para las nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO. La línea en color negro corresponde al ZnO. Es posible observar un grupo de bandas de absorción en el intervalo de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  los cuales representan los modos de vibración de grupos hidroxilo y carboxilo presentes en las nanopartículas preparadas. La banda amplia de absorción que se produce entre  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos de estiramiento y flexión del grupo hidroxilo (-OH) resultantes de la presencia de agua en la superficie de la muestra (Ruba, Johny, Jothi, & Sagayaraj, 2019) debido a la naturaleza higroscópica de las nanopartículas de ZnO (Bazrafshan, Al-musawi, Fernandes, & Hossein, 2019). Las bandas registradas entre  $1620-1530\text{ cm}^{-1}$  son probablemente de enlaces C=O. Las bandas detectadas en el intervalo de  $1300$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos de carboxilato de zinc (Bazrafshan et al., 2019) e indican la presencia de subproductos de la síntesis, lo cual se observó también en el patrón de difracción de rayos X. Las bandas observadas entre  $400-500\text{ cm}^{-1}$  son característicos de las vibraciones de óxidos metálicos (Sajjad et al., 2018), en este caso corresponde al modo de estiramiento  $E_2$  de la red hexagonal del ZnO (Chithira & John, 2020). Las bandas ubicadas entre  $1200-800\text{ cm}^{-1}$  corresponde a enlaces C-O como resultado de la coordinación de iones acetato con el metal (Andrade Campo, Aristizabal, & Rodríguez-Páez, 2006).

La línea azul de la Figura 6.19 corresponde a las nanopartículas de Ag/ZnO. La banda amplia que se extiende entre  $3500-3400\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la absorción de los grupos hidroxilo (Lamba, Umar, Mehta, Anderson, & Kansal, 2015) como

muestra de pequeñas cantidades de agua presentes en las nanopartículas de Ag/ZnO (Sagadevan et al., 2017). La banda aguda ubicada en  $420\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento de los enlaces Ag-O y Zn-O y representa la unión de estos elementos (Shah et al., 2013). Por otra parte, es posible observar la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a enlaces C=O, lo que significa que con el tratamiento térmico se disminuyó la presencia de compuestos orgánicos remanentes de la sal precursora de Zn. Por otra parte, la banda correspondiente a enlaces metal-oxígeno se agudizó e intensificó, indicando la presencia del elemento Ag en la muestra. A diferencia de la banda correspondiente a la vibración de los enlaces metal-oxígeno observada para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag/TiO}_2$ , las bandas en las nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO son más agudas e intensas.

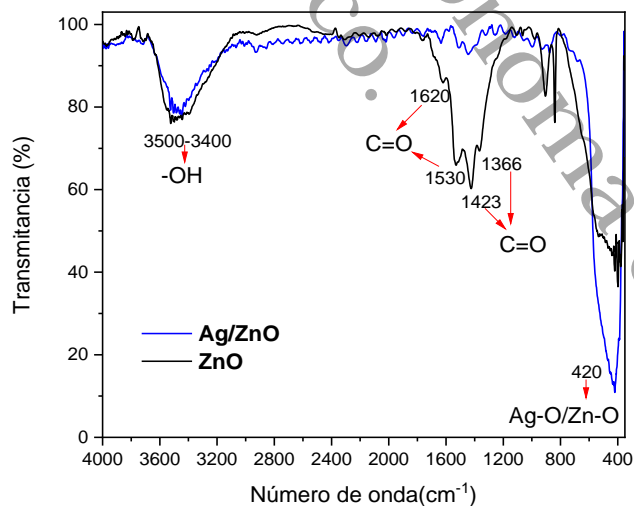


Figura 6.19. Espectro FTIR de nanopartículas de ZnO y Ag/ZnO

### 6.5.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

La Figura 6.20 muestra el espectro infrarrojo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. La línea en color negro corresponde al TiO<sub>2</sub>/ZnO. Las bandas localizadas entre 3500-3300 cm<sup>-1</sup> y en 1630 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos de estiramiento de enlaces O-H de grupos hidroxilo y agua adsorbida en la superficie de las nanopartículas. La amplia banda localizada entre 700-400 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de los enlaces metal-oxígeno-metal, lo que denota la presencia de enlaces Ti-O y Zn-O, además de evidenciarse la interacción entre ambas especies por la intensidad y el ancho del pico asociado a la vibración de estos enlaces. No se observan señales adicionales correspondientes a enlaces C-H, indicando que no existe la presencia de residuos de material precursor.

La línea en color azul de la Figura 6.20 corresponde al nanocomposito de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. Es posible observar la amplia banda que se extiende entre 3500-3300 cm<sup>-1</sup> originada debido a los modos de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) de moléculas de H<sub>2</sub>O quimi o fisorbidas en la muestra (Cheng et al., 2014), así como la banda observada en 1620 cm<sup>-1</sup> la cual es atribuida a la vibración del enlace H-O-H. Además se observan bandas localizadas entre 1500-1000 cm<sup>-1</sup> relacionadas con el estiramiento de los enlaces Zn-O-Ti, Ti-O y Ti-O-C (Mohammadi & Ghorbani, 2018). Las señales correspondientes a las vibraciones metal-oxígeno pueden identificarse con la banda ubicada entre 700-400 cm<sup>-1</sup>, para los enlace Ti-O y Zn-O (Sivińska-Stefańska et al., 2019). En una gráfica comparativa de los espectros de TiO<sub>2</sub>, ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO (Figura 6.21) es posible observar el aumento en la intensidad y ensanchamiento de las bandas entre 3600-3000 cm<sup>-1</sup> y 800-400 cm<sup>-1</sup>

correspondientes a las vibraciones de los enlaces  $-OH$  y  $Ti-O/Zn-O$ , respectivamente, lo que revela la formación de un compuesto  $TiO_2-ZnO$  así como la deposición de  $Ag$  en el compuesto semiconductor binario (Raj et al., 2013).

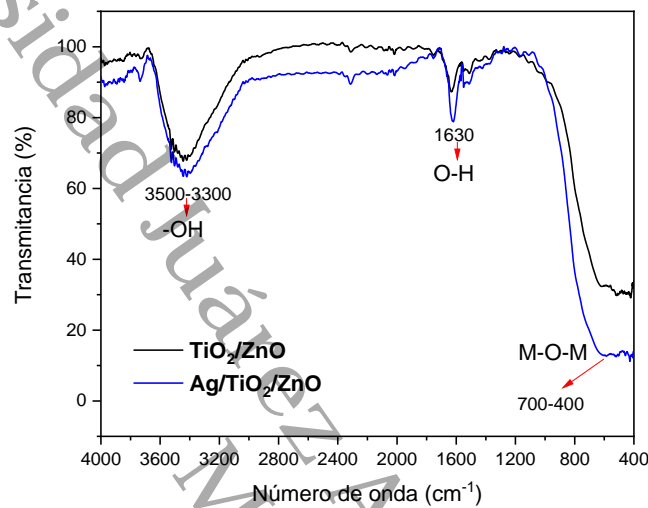


Figura 6.20. Espectro FTIR de nanopartículas de  $TiO_2/ZnO$  y  $Ag/TiO_2/ZnO$

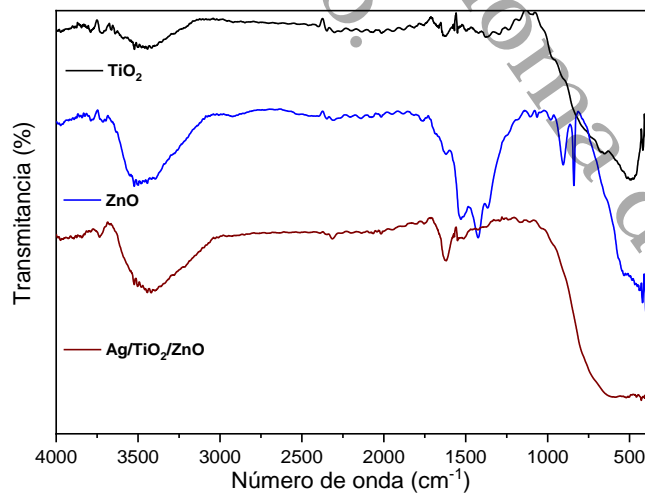


Figura 6.21. Grafico comparativo de espectros FTIR de nanopartículas de  $TiO_2$ ,  $ZnO$  y

$Ag/TiO_2/ZnO$

## 6.6. Fisisorción de Nitrógeno

### 6.6.1. $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag/TiO}_2$

La Figura 6.22 muestra la isoterma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para la muestra de  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo a la IUPAC la isoterma es de tipo IV lo que sugiere la presencia de una estructura mesoporosa con ciclo de histéresis tipo H2 confinado a presiones relativas de 0.40 a 0.85, lo que indica que se tienen poros tipo cuello de botella con cuellos estrechos y cuerpos anchos, distribuidos de manera aleatoria e interconectados (Behnajady, Eskandarloo, Modirshahla, & Shokri, 2011; Mutuma et al., 2015). El área superficial fue determinada por la ecuación Brunauer-Emmett-Teller (BET) estimándose un valor de  $39 \text{ m}^2/\text{g}$ , la distribución del tamaño de poro (inserto de la Figura 6.22) se estimó según el método BJH de la rama de adsorción, siendo el volumen de poro  $0.067 \text{ cm}^3/\text{g}$  y el promedio del diámetro de poro  $6.5 \text{ nm}$ .

La Figura 6.23 muestra la isotérma de adsorción-desorción de las nanopartículas de  $\text{Ag/TiO}_2$ . Ésta es de tipo IV de acuerdo a la IUPAC, característica de materiales mesoporosos. El ciclo de histéresis es de tipo H2, formado en materiales con poros tipo cuello de botella, además de atribuirse a una distribución de tamaño y forma de poro no bien definidas (C. A. Castro, Jurado, Sissa, & Giraldo, 2012). El área específica calculada por el método BET fue de  $41 \text{ cm}^3/\text{g}$ , este valor es ligeramente mayor que el calculado para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puras, lo que indica que las nanopartículas de Ag se encuentran homogéneamente dispersas en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La distribución de tamaño de poro se muestra en el inserto de la Figura 6.23. El promedio del diámetro de los poros calculado por método BJH es de  $9.3 \text{ nm}$  y el volumen de poro fue calculado en  $0.097 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

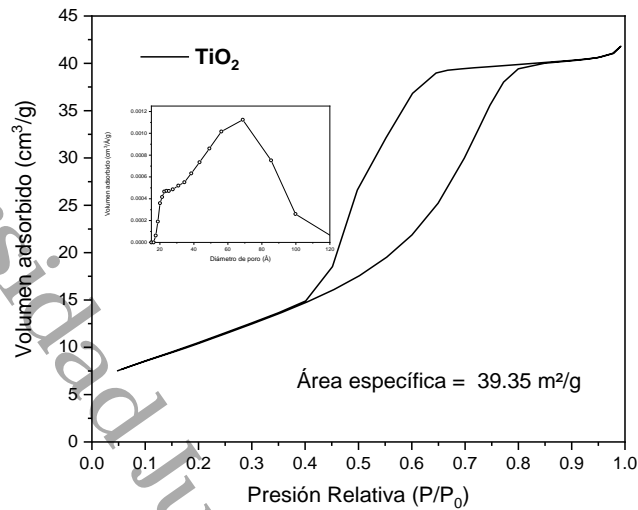


Figura 6.22. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

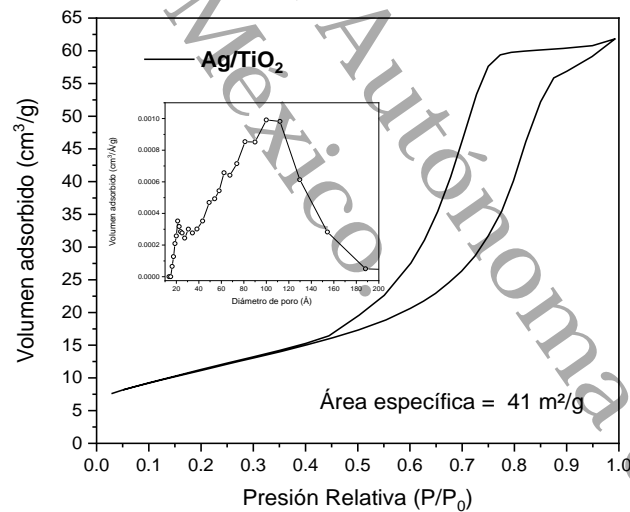


Figura 6.23. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>

### 6.6.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.24 muestra la isoterma de adsorción-desorción de las nanopartículas de ZnO. Ésta puede clasificarse como tipo IV de acuerdo a la IUPAC, con lazo de histéresis H3 (observado en el intervalo P/P<sub>0</sub> de 0.8-0.98), lo cual

denota su estructura meso y macro porosa (Phuruangrat et al., 2018) con poros interconectados en forma de hendidura (Pudukudy & Yaakob, 2015). El área superficial se determinó por la ecuación BET, estimándose  $7.96 \text{ m}^2/\text{g}$ , este resultado está acorde con lo reportado en la literatura y, aunque el área es pequeña comparado con el área que se obtiene empleando otros métodos de síntesis, se ha evidenciado que la alta reactividad de nanopartículas de ZnO no está relacionada necesariamente con un área superficial alta, sino con la abundancia de sitios específicos (Wolski, Whitten, Sobczak, & Ziolk, 2017). La distribución del tamaño de poro se estimó según el método BJH de la rama de adsorción siendo el volumen de poro  $0.1264 \text{ cm}^3/\text{g}$  y el diámetro del poro oscila entre 1 y 9 nm como se puede observar en la distribución del gráfico inserto en la Figura 6.24.

La isotérma de adsorción-desorción de las nanopartículas de Ag/ZnO se muestra en la Figura 6.25. Ésta es de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, ya que presenta un lazo de histéresis tipo H3 confinado en el intervalo  $P/P_0$  de 0.2-0.9, característico de poros en forma de hendidura, los cuales se encuentran interconectados entre sí. El inserto de la Figura 6.25 muestra la distribución de tamaño de poro calculada por el método BJH, con diámetros entre 1 y 10 nm. El volumen de poro fue calculado en  $0.067 \text{ cm}^3/\text{g}$ . El área específica BET se calculó en  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , este valor es inferior al valor del área específica calculado en las nanopartículas de ZnO sin Ag. Esto puede atribuirse a la posible aglomeración de las nanopartículas de Ag dentro de los poros, lo que provoca su obstrucción; o bien, por aumento en el tamaño de las partículas y, en consecuencia la superficie



específica disminuyó. Por otra parte, la variación en el diámetro de los poros puede atribuirse a la variabilidad e irregularidad de la forma de los poros.

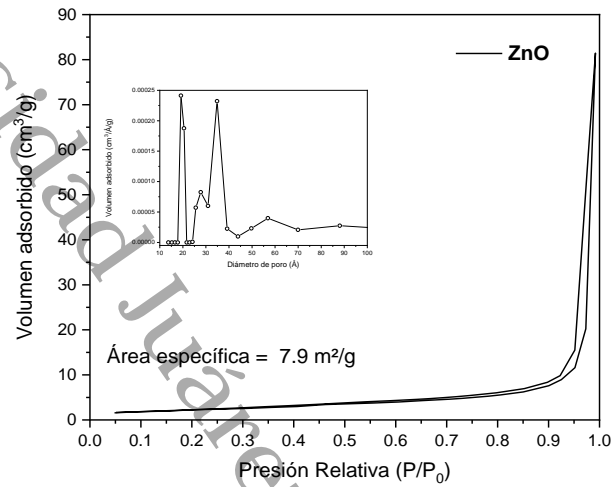


Figura 6.24. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de nanopartículas de ZnO

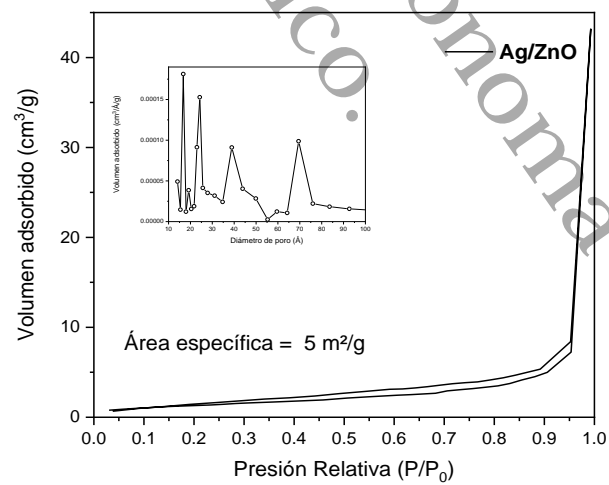


Figura 6.25. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de nanopartículas de Ag/ZnO

### 6.6.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

La Figura 6.26 muestra la isoterma de adsorción-desorción de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Ésta es de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con un ciclo de histéresis confinado a presiones relativas P/P<sub>0</sub> entre 0.30-0.98. Este ciclo de histéresis puede clasificarse como un tipo intermedio entre los tipos H2 y H4 correspondientes a poros tipo cuello de botella y estructuras porosas con forma de láminas estrechas, respectivamente. El área de superficie específica se determinó mediante el método BET en 79.5 m<sup>2</sup>/g. El gráfico inserto en la Figura 6.26 muestra la distribución de tamaño de poro con diámetros entre 2-10 nm y volumen de poro de 0.18 cm<sup>3</sup>/g.

En la Figura 6.27 se presenta la isoterma de adsorción-desorción correspondiente a la muestra de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. Ésta es de tipo IV, característica de sólidos mesoporosos (poros entre 2-50 nm). Para esta isoterma se observa un ciclo de histéresis tipo H2 indicando la presencia de poros en forma de tintero, con cavidades amplias rodeadas de cuellos estrechos. El área superficial fue determinada empleando la ecuación BET, estimándose en 75.80 m<sup>2</sup>/g, este valor es superior al área de las partículas de TiO<sub>2</sub> y ZnO, lo que indica que el acoplamiento de ambos semiconductores y la incorporación de Ag contribuye con el aumento del área superficial, sin embargo, este valor es inferior al obtenido para el sistema de TiO<sub>2</sub>/ZnO sin plata, esto indica que el metal pudo haberse depositado en los poros, ocasionando su obstrucción y, por lo tanto la disminución del área superficial. Sin embargo, el área superficial en el nanocomposito es superior a lo reportado por otros autores, como lo hecho por Li et al. (2014) quién llevó a cabo la síntesis de

Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO por microondas obteniendo 38.6 m<sup>2</sup>/g. Santoyo-Salazar & Gallardo-Hern (2019) incorporó Ag en TiO<sub>2</sub>/ZnO, variando la cantidad de Ag agregada, obteniendo el incremento más significativo con 48.84 cm<sup>3</sup>/g con la incorporación de 1% de Ag. El volumen de poro fue determinado de la curva de adsorción por el método BJH, siendo su valor 0.11 cm<sup>3</sup>/g, mientras que el diámetro de poro promedio se encuentra alrededor de 6.4 nm. El gráfico de distribución de tamaño de poro se observa en el inserto de la Figura 6.27.

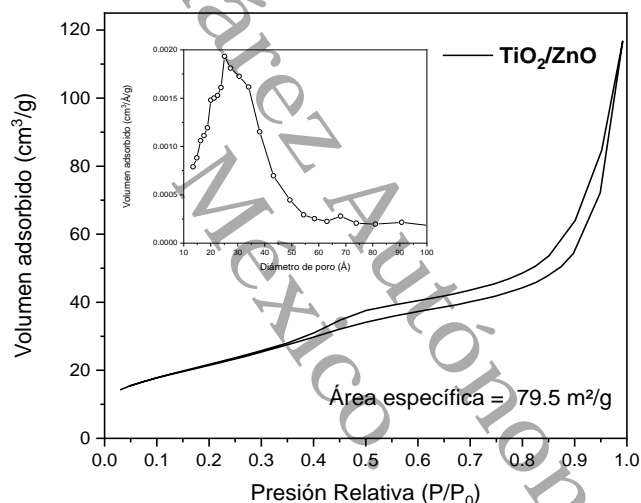


Figura 6.26. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO

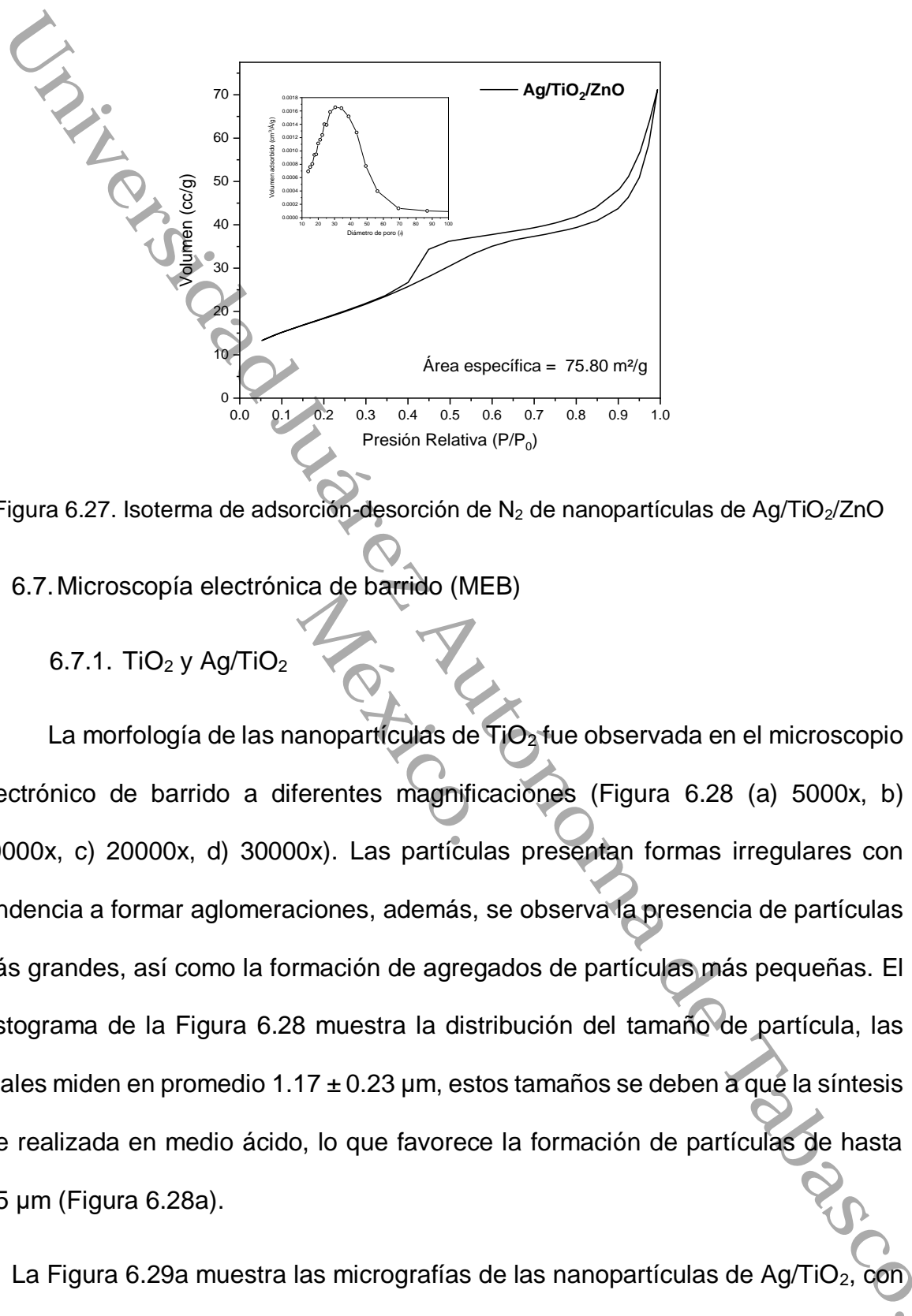


Figura 6.27. Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

## 6.7. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

### 6.7.1. TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

La morfología de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fue observada en el microscopio electrónico de barrido a diferentes magnificaciones (Figura 6.28 (a) 5000x, b) 10000x, c) 20000x, d) 30000x). Las partículas presentan formas irregulares con tendencia a formar aglomeraciones, además, se observa la presencia de partículas más grandes, así como la formación de agregados de partículas más pequeñas. El histograma de la Figura 6.28 muestra la distribución del tamaño de partícula, las cuales miden en promedio  $1.17 \pm 0.23 \mu\text{m}$ , estos tamaños se deben a que la síntesis fue realizada en medio ácido, lo que favorece la formación de partículas de hasta  $7.5 \mu\text{m}$  (Figura 6.28a).

La Figura 6.29a muestra las micrografías de las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>, con presencia de partículas de forma irregular, semejante a las observadas en las

micrografías de TiO<sub>2</sub> puro, lo que significa que la incorporación de Ag no modifica la morfología del material, sin embargo, el tamaño de estas partículas es mayor comparadas con las de titania pura, lo que indica que al incorporar el metal noble se genera mayor aglomeración y, en consecuencia el tamaño se incrementa debido a la redispersión de las partículas. Es posible observar (Figura 6.29b) que las partículas de plata se encuentran distribuidas uniformemente en la superficie de la titania. Una imagen a mayor magnificación (Figura 6.29c-10000x y Figura 6.29d-20000x) permite identificar que se trata de pequeños aglomerados de Ag.

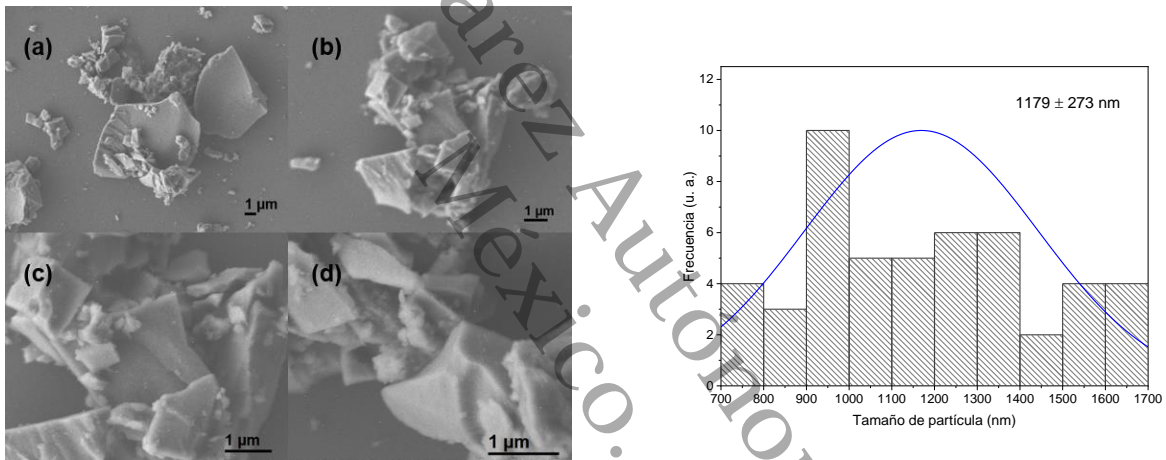


Figura 6.28. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de TiO<sub>2</sub>. (a) 5000x; (b) 10000x; (c) 20000x; (d) 30000x

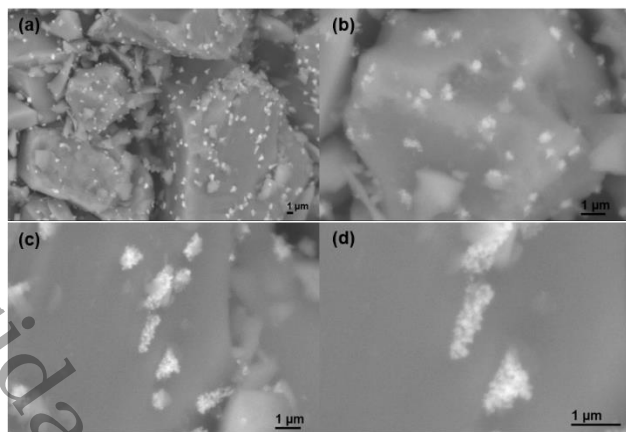


Figura 6.29. Micrografías MEB de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>. (a) 2500x; (b) 10000x; (c) 10000x; (d) 20000x

### 6.7.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.30 muestra las micrografías de las nanopartículas de ZnO a diferentes magnificaciones. En la micrografía (a) es posible observar abundante aglomeración de partículas con forma ligeramente alargadas, esta morfología puede apreciarse mejor a 20000x y 30000x, donde es clara la presencia de lo que parecen ser pequeñas varillas (c y d); una ampliación de la micrografía a 10000x (Figura 6.31) permite apreciar partículas de mayor tamaño (aproximadamente 500 nm) y la presencia también de una partícula en la que es posible apreciar sus bordes, con tamaño aproximado de 280x204x309 nm y espesor de 63 nm. El gráfico en la Figura 6.31 presenta la distribución del tamaño de partícula, midiendo éstas aproximadamente 149±25 nm.

La Figura 6.32 presenta las micrografías obtenidas de las nanopartículas de Ag/ZnO en las cuales es posible apreciar partículas de forma similar a las observadas en las micrografías de ZnO, es decir, partículas de forma alargada, sin embargo, en este caso se observan partículas más largas y más anchas, además

de la presencia de partículas semi esféricas. La Figura 6.33(a-b) muestra la distribución de tamaño de las partículas alargadas más grandes, las cuales miden en promedio  $177.6 \pm 13.6$  nm de largo y  $97.6 \pm 14.4$  nm de ancho. La distribución de tamaño de las partículas de forma alargada más pequeñas se muestra en la Figura 6.33(c-d), estas partículas miden en promedio  $113.2 \pm 8.5$  nm de largo y  $77.5 \pm 8$  nm de ancho.

En la Figura 6.34 se observa la distribución de tamaño de las partículas esféricas, las cuales tienen un radio aproximado de  $83 \pm .5$  nm. El cambio en la morfología y en el tamaño respecto de las nanopartículas de ZnO puede estar relacionado con el tratamiento térmico al que fueron sometidas las nanopartículas de Ag/ZnO y no específicamente con la incorporación de Ag (Hosseini, Sarsari, Kameli, & Salamati, 2015), ya que a bajas temperaturas (temperatura ambiente) pueden presentarse estructuras de morfología irregular (Al-hada et al., 2014), mientras que a medida que se aumenta la temperatura (temperaturas superiores a  $500$  °C) en presencia de un tratamiento térmico, se favorece la coalescencia y fusión de los cristales (Bobowska, Wypych-Puszkarcz, Opasinska, Maniukiewicz, & Wojciechowski, 2017).

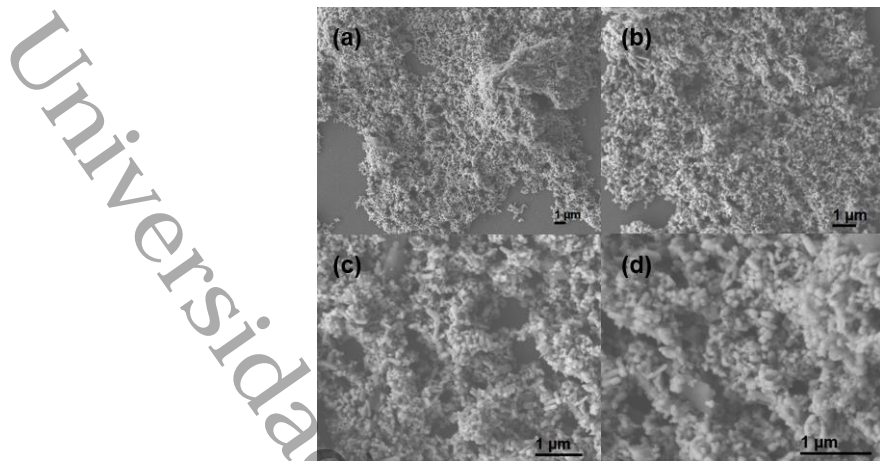


Figura 6.30. Micrografías MEB de nanopartículas de ZnO. (a) 5000x; (b) 10000x; (c) 20000x; (d) 30000x

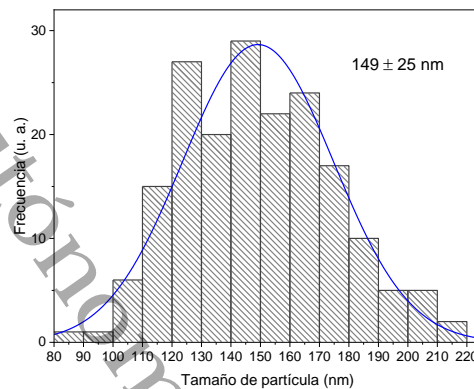
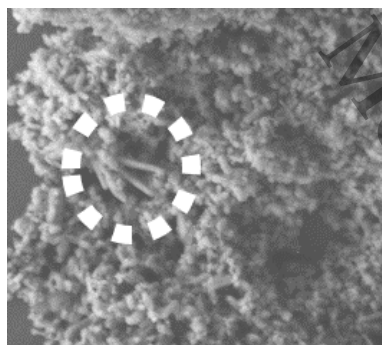


Figura 6.31. Ampliación de la micrografía de nanopartículas de ZnO a 10000x, que muestra la presencia de partículas más alargadas (figura lado izquierdo). Distribución de tamaño de partícula de ZnO (figura lado derecho)



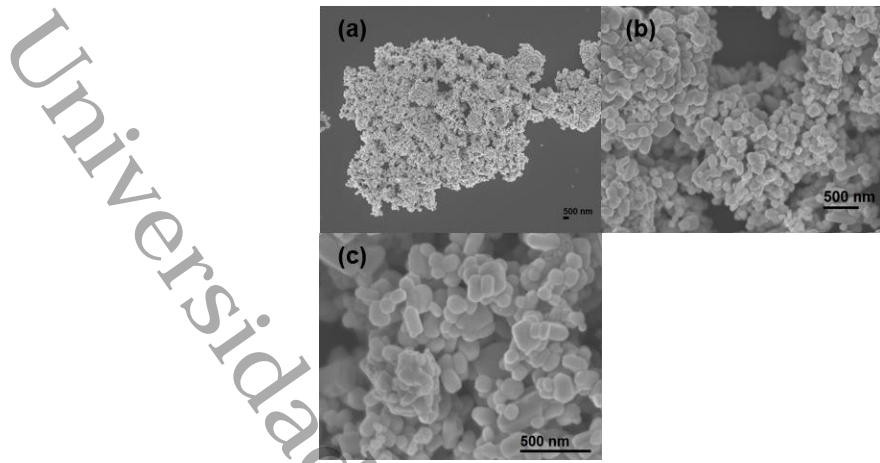


Figura 6.32. Micrografías MEB de nanopartículas de Ag/ZnO. (a) 5000x; (b) 30000x; (c) 60000x

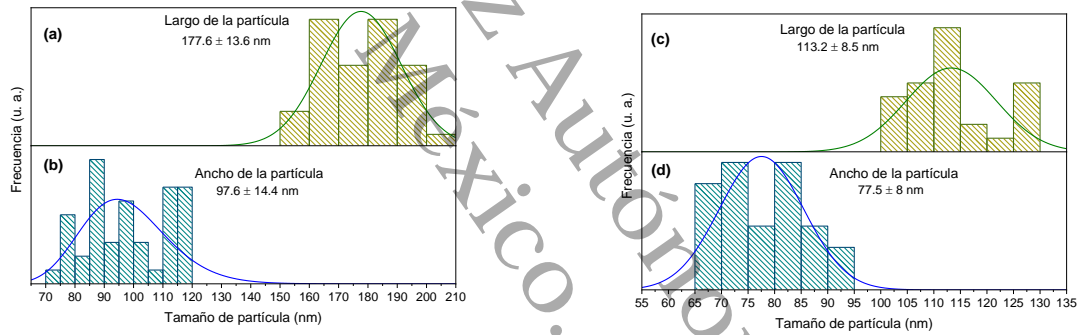


Figura 6.33. Distribución de tamaño de partícula de Ag/ZnO. (a-b) partículas alargadas de mayor tamaño; (c-d) partículas alargadas de menor tamaño

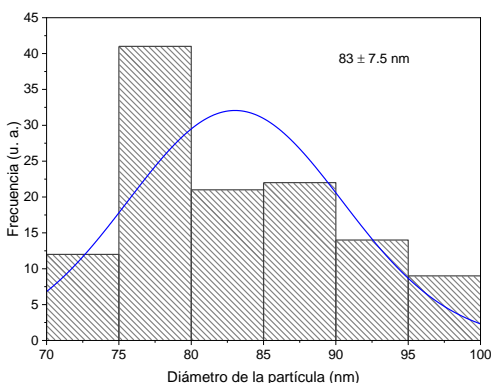


Figura 6.34. Distribución de tamaño de partículas esféricas de Ag/ZnO

### 6.7.3. TiO<sub>2</sub>/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

Las micrografías MEB de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO se muestran en la Figura 6.35. La Figura 6.35a muestra una distribución de partículas esféricas con tendencia a formar aglomerados, además de apreciarse otro tipo de morfología, con tamaño mayor a las esferas aglomeradas. En la Figura 6.35 b y d se aprecia con mayor precisión ambas morfologías, lo que permite asociar a los aglomerados de partículas esféricas con el ZnO (Figura 6.35c), mientras que los aglomerados de mayor tamaño se asocian con la fase Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> con pequeñas partículas de ZnO en su superficie, esto puede asociarse con el ciclo de histéresis y la forma de la isoterma analizada en la sección 6.6.3, con presencia de poros tipo cuello de botella y/o en forma de láminas estrechas. El gráfico de la Figura 6.35 muestra la distribución de tamaño de partícula de ZnO, las cuales miden  $158 \pm 17$  nm, aproximadamente, observándose un crecimiento en el tamaño respecto de las partículas de ZnO puras, además del cambio en la morfología a partículas semi esféricas, producto del tratamiento térmico realizado.

En la Figura 6.36 se muestran las micrografías de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. En la Figura 6.36a se puede observar un cúmulo de partículas semi esféricas altamente aglomeradas que pertenecen a ZnO, sin apreciarse otro tipo de morfología como sucedió en las partículas de TiO<sub>2</sub>/ZnO. Una imagen a mayor magnificación (Figura 6.36b) permite observar que las esferas aglomeradas son de tamaño uniforme, además de observarse en la Figura 6.36c-d, pequeñas partículas en la superficie de las esferas aglomeradas, las cuales corresponden a la fase Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, esto indica que la incorporación del metal contribuye a la aglomeración del ZnO pero disminuye el tamaño de los cúmulos de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> permitiendo que rodeen de manera homogénea la superficie del ZnO. El histograma de la Figura 6.36 muestra la distribución del tamaño de partícula para el Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> de alrededor de 128 ± 29 nm y para el ZnO 524 ± 80 nm, lo que evidencia que al aglomerarse en mayor medida las partículas de ZnO se incrementa su tamaño.

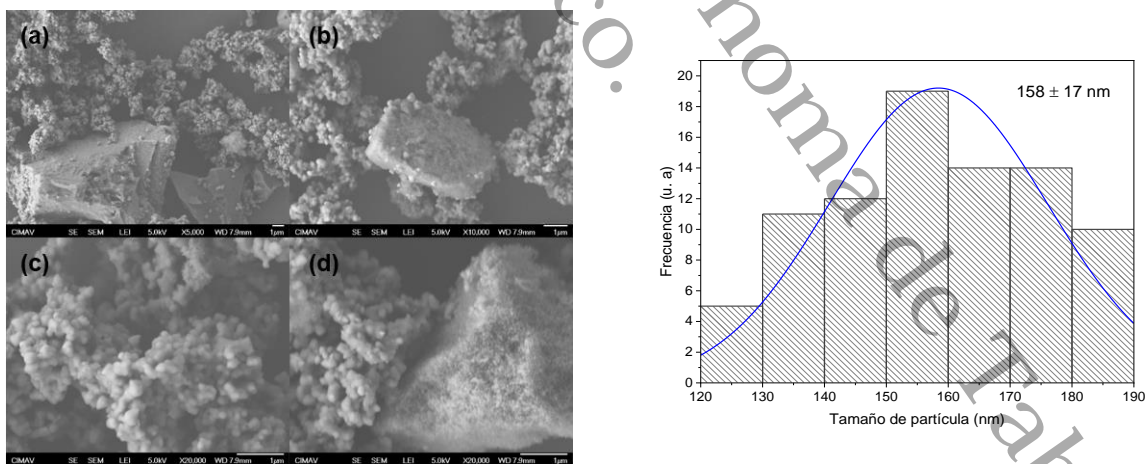


Figura 6.35. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de TiO<sub>2</sub>/ZnO. (a) 5000x; (b) 10000; (c-d) 20000x

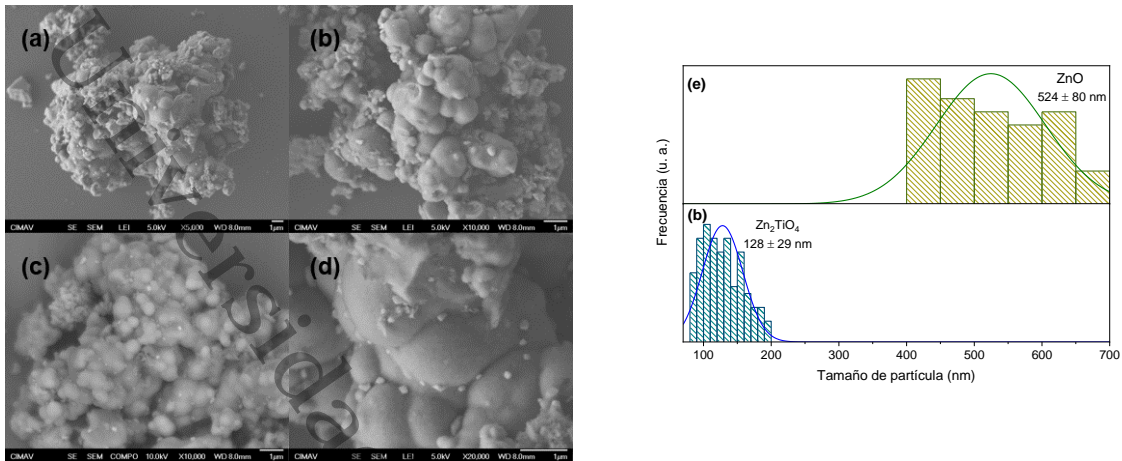


Figura 6.36. Micrografías MEB y distribución de tamaño de partícula de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO. (a) 5000x; (b-c) 10000x; (d) 20000x; (e) tamaño de partícula de ZnO; (d) tamaño de partícula de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>

## 6.8. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

### 6.8.1. TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub>

La Figura 6.37 muestra las micrografías MET de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales presentan forma esférica y se encuentran aglomeradas, esto ocasiona que se formen las partículas de mayor tamaño que se observaron mediante microscopía de barrido. El histograma de la Figura 6.37 presenta la distribución del tamaño de las partículas vistas en el microscopio de transmisión, con tamaños aproximados de  $13.3 \pm 1.7$  nm.

La Figura 6.38 muestra las micrografías MET de las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>. En las imágenes se aprecia la morfología observada para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puro, es decir, pequeñas esferas de alrededor de  $13 \pm 2$  nm de diámetro que se encuentran aglomeradas. Además, es posible observar

partículas de tamaño poco mayor, alrededor de  $14.5 \pm 3.5$  nm, las cuales se atribuyen a la presencia de plata y éstas se encuentran distribuidas en la matriz de  $\text{TiO}_2$ . El histograma de la Figura 6.38 muestra la distribución del tamaño de las partículas.

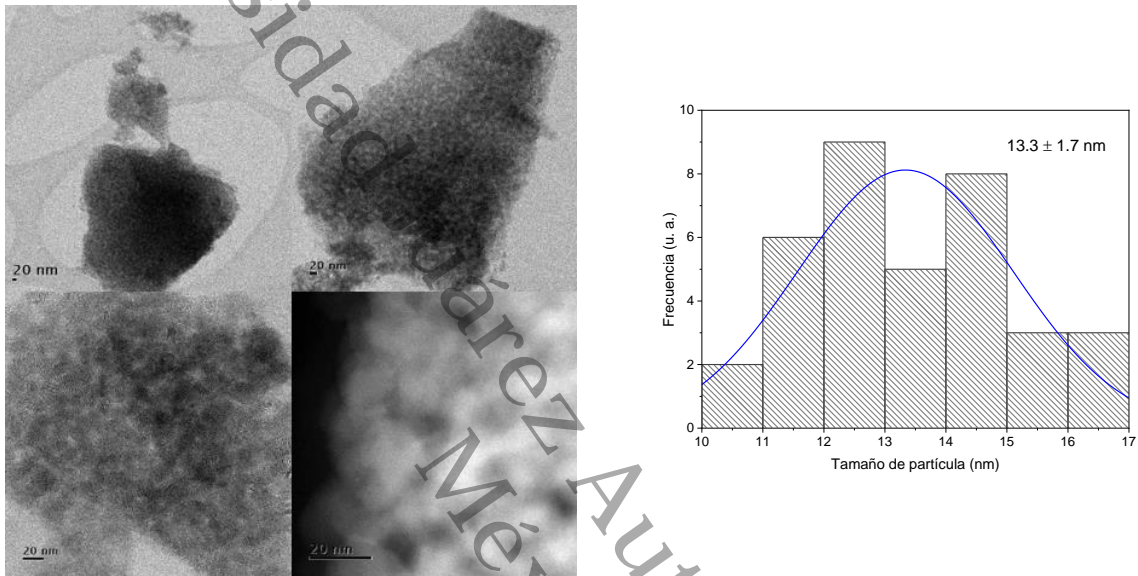


Figura 6.37. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2$

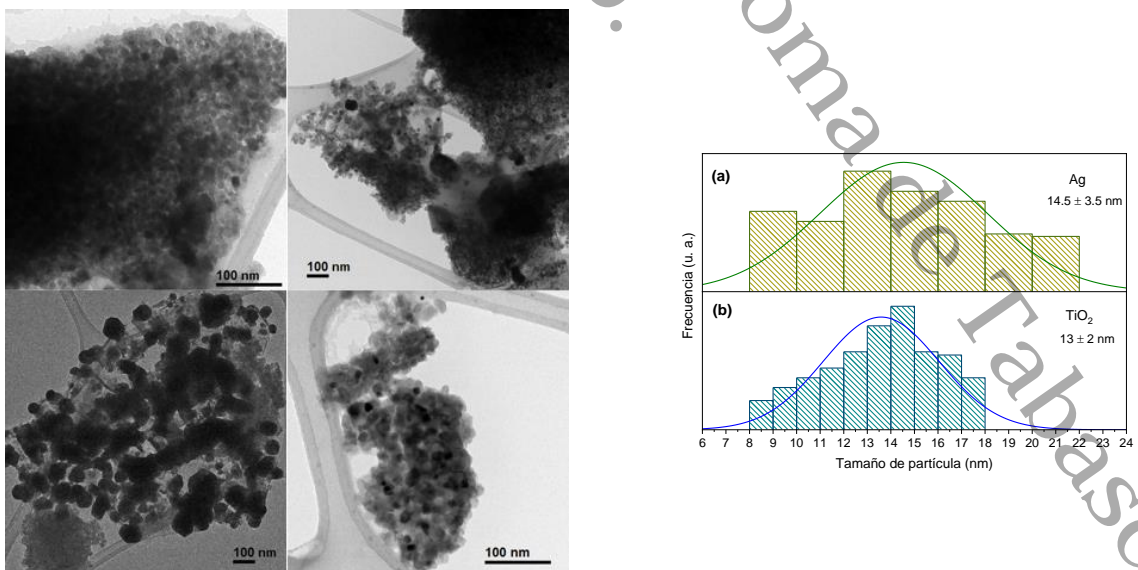


Figura 6.38. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$

### 6.8.2. ZnO y Ag/ZnO

La Figura 6.39 muestra las micrografías MET de las nanopartículas de ZnO. En la Figura 6.39 (a) se aprecia un aglomerado irregular, por otra parte, en la Figura 6.39 (b) es posible observar a mayor magnificación que el aglomerado está compuesto por pequeñas partículas de forma semi esférica; la apariencia del aglomerado de la Figura (a) puede atribuirse a la presencia de productos intermedios de la síntesis identificados mediante difracción de rayos X.

La Figura 6.40 muestra las micrografías MET de nanopartículas de Ag/ZnO. Es posible observar partículas aglomeradas de forma semi esférica y de mayor tamaño que las observadas en las micrografías de ZnO; el aumento en la aglomeración y el tamaño de las partículas es consecuencia del tratamiento térmico realizado y la tendencia que puede ocasionar la presencia de Ag a formar aglomeraciones.

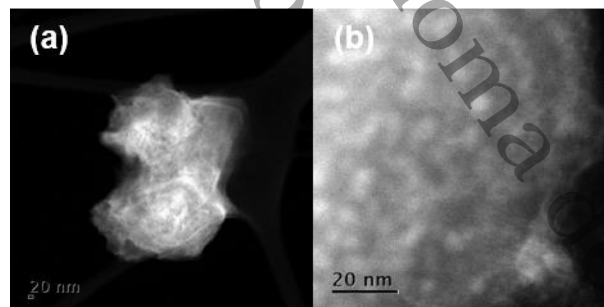


Figura 6.39. Micrografías MET de nanopartículas de ZnO

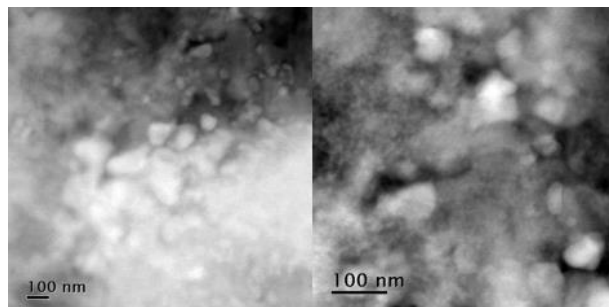


Figura 6.40. Micrografías MET de nanopartículas de Ag/ZnO

### 6.8.3. $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ y $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$

La Figura 6.41 muestra las micrografías MET de nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Se observan partículas muy pequeñas formando aglomerados y partículas de mayor tamaño de morfología semi esférica y otras de forma alargada, de manera similar a las nanopartículas de ZnO puro, de tal manera que se puede atribuir a ZnO presente en el nanocompuesto, estas partículas tienen tamaño de aproximadamente  $27 \pm 9$  nm y se encuentran rodeadas por los aglomerados de partículas de menor tamaño, las cuales se atribuyen a la fase del  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  que en promedio miden  $3.2 \pm 0.4$  nm, y que en las micrografías MEB se observaron como los aglomerados de mayor tamaño. La distribución del tamaño de partículas se presenta en el histograma de la Figura 6.41.



Las micrografías MET del compuesto  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se muestran en la Figura 6.42 y corroboran la presencia de partículas esféricas de ZnO (c-d) con diámetro de  $68 \pm 12$  nm (Figura 6.42 e). Estas partículas de ZnO se encuentran embebidas en una matriz de partículas más pequeñas (Figura 6.42 a-b) las cuales miden en promedio  $5.1 \pm 0.9$  nm (Figura 6.42 f) y se infiere que se trata de partículas de la fase  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  que encapsulan las partículas de ZnO, confirmándose lo observado en MEB y se corrobora que se presenta un incremento en el tamaño de las partículas respecto de lo observado en el sistema  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , producto de la tendencia de las partículas a aglomerarse más.

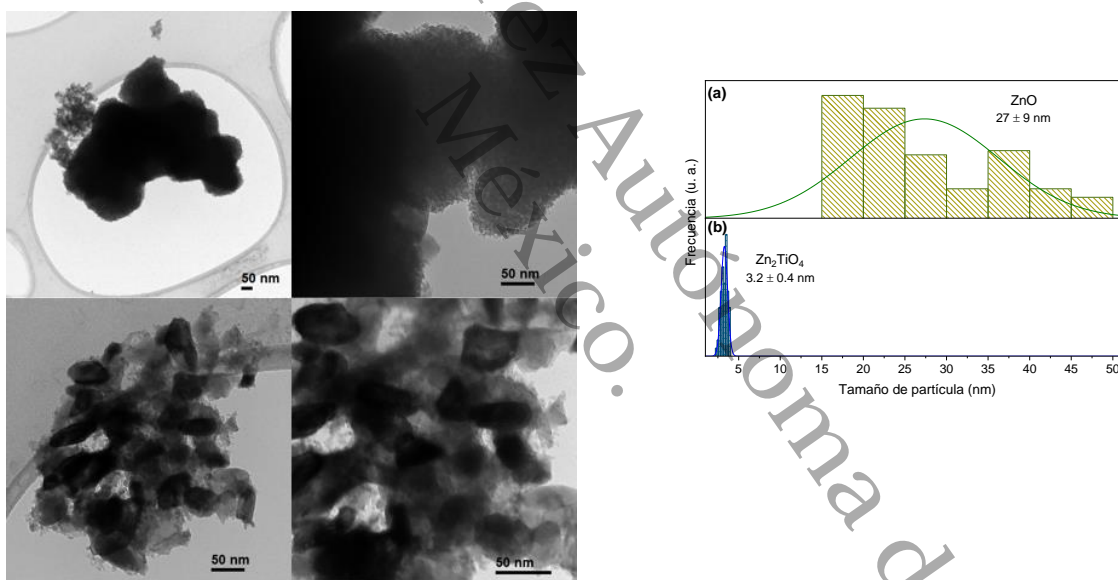


Figura 6.41. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . (a) tamaño de partícula de ZnO; (b) tamaño de partícula de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$



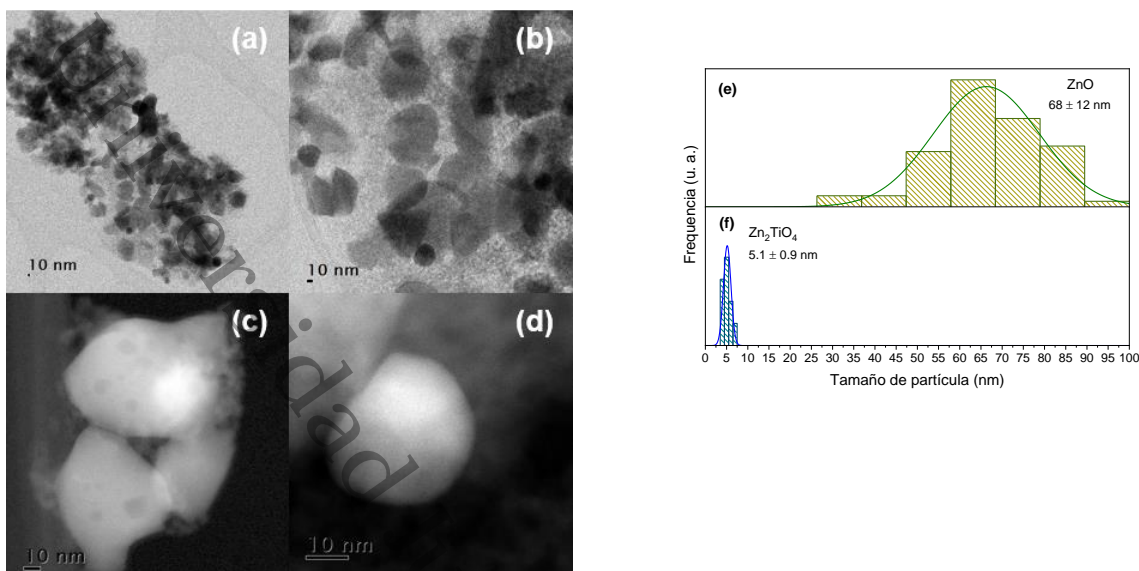


Figura 6.42. Micrografías MET y distribución de tamaño de partícula de Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO

### 6.9. Actividad antibacterial contra *E. coli*

Se realizaron pruebas antibacteriales para cada uno de los fotocatalizadores con la finalidad de evaluar su actividad y se usó como microorganismo de prueba *E. coli* (bacteria gramnegativa). Las pruebas fueron realizadas en oscuridad variando la concentración del fotocatalizador, desde 1% peso hasta 1x10<sup>-4</sup> % peso. El conteo de unidades formadoras de colonias se realizó después de 24 y 48 horas de incubación. Los resultados se muestran en las Tablas 6.1 y 6.2.

Para la muestra de TiO<sub>2</sub> puro, después de 24 horas las unidades formadoras de colonias son demasiado numerosas para contar tanto para la concentración de 1% como para la concentración más baja de fotocatalizador, por lo que se consideró la concentración bacteriana inicial (1x10<sup>7</sup> UFC/ml) como la concentración presente en las placas de agar; lo mismo ocurre después de 48 horas de incubación, lo que significa que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puras por sí solas no causan ningún efecto bactericida o bacteriostático en la bacteria debido a la falta de luz que pueda activar

el fotocatalizador, lo que implica la ausencia de ROS y por lo tanto la actividad de las NPs se ve comprometida. En el caso de las nanopartículas de ZnO, después de 24 horas de incubación para 1% en peso de fotocatalizador sólo se observaron dos colonias y en el caso de  $1 \times 10^{-1}$ % en peso de fotocatalizador se observaron tres colonias, esto indica que las nanopartículas de ZnO en estas concentraciones disminuyen considerablemente las colonias, ya que la muestra de bacterias sembradas tenía una concentración aproximada de  $1 \times 10^7$  UFC/mL. Para las concentraciones más bajas de fotocatalizador, se observó la formación numerosa de colonias, debido a la baja concentración de nanopartículas de ZnO. La actividad de este fotocatalizador está en función de su actividad biocida, sin embargo, después de 48 horas se observó el aumento de las colonias para las dos concentraciones más altas, lo que significa que el fotocatalizador tiene un efecto bacteriostático y no bactericida, inhibiendo el crecimiento más no eliminando por completo la bacteria. Este comportamiento puede estar relacionado con la baja cristalinidad de las NPs de ZnO y la presencia de productos intermedios remanentes de la síntesis como se observó en DRX y FTIR.

En el caso de las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>, después de 24 horas para la concentración de 1% de fotocatalizador no se observó el crecimiento de colonias, mientras que en las demás concentraciones, el crecimiento fue numeroso, esto infiere que la incorporación de plata en una matriz de TiO<sub>2</sub> contribuye a la mejora de la actividad antibacterial. Después de 48 horas se observó el crecimiento de una colonia, lo que significa también, que el fotocatalizador solo tiene un efecto bacteriostático. En las nanopartículas de Ag/ZnO, se observó la formación de cero,

cuatro, dos, cero y cero colonias para las concentraciones de 1,  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$  % en peso de fotocatalizador, respectivamente, lo que significa que a medida que la concentración disminuye es posible que la actividad se vea afectada. Después de 48 horas de incubación, para 1% de fotocatalizador sigue sin haber crecimiento bacteriano y para la concentración de  $1 \times 10^{-1}$  tampoco se observaron colonias, por lo tanto, las nanopartículas en estas concentraciones provocan un efecto bactericida, mientras que en concentraciones más bajas se observa un recrecimiento bacteriano.

Por otra parte la reducida actividad de las NPs de  $\text{Ag/TiO}_2$  en comparación con las de  $\text{Ag/ZnO}$  y tomando en cuenta que en las primeras se agregó mayor cantidad de precursor de Ag puede deberse a que las NPs de  $\text{Ag/TiO}_2$  se aglomeran en mayor medida como se observa en las micrografías MEB, además de haberse observado una rápida sedimentación del material en la preparación de las muestras para microscopía y las disoluciones salina-fotocatalizador para las pruebas antibacteriales, de tal manera que al agregar la disolución salina-fotocatalizador en la placa Petri, esta no contenía la proporción suficiente de nanopartículas, lo que comprometió el rendimiento de las mismas. Por otra parte, la presencia de fases como rutilo y brokita en las NPs de  $\text{Ag/TiO}_2$  las cuales son menos activas para procesos antibacteriales en oscuridad, pudo haber disminuido la actividad de la plata, sin embargo, este comportamiento podría ser distinto en presencia de luz al crearse una sinergia entre la mezcla de fases de  $\text{TiO}_2$  y la plata. Además, es importante mencionar que en muchos casos la presencia de plata no asegura la inactivación del microorganismo, por lo que es necesario el desarrollo de nuevos

materiales con propiedades mejoradas que contribuyan en el proceso de inactivación bacteriana.

Para la mezcla de óxidos  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se observó el crecimiento de cinco, una, dos y tres colonias para las concentraciones de 1,  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  y  $1 \times 10^{-3}$ , respectivamente, mientras que para la concentración más baja de  $1 \times 10^{-4}$ , se observaron abundantes colonias, de tal manera que el efecto biocida del  $\text{ZnO}$  contribuye a la eliminación de bacterias, sin embargo, su actividad se ve afectada por la presencia de la titania. Después de 48 h, se observó una colonia para la concentración de 1% en peso, esto quiere decir, que a esta concentración, el fotocatalizador continúa actuando y reduciendo el número de colonias, mientras que para las demás concentraciones se observó un recrecimiento bacteriano.

En el nanocomposito de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  después de 24 horas de incubación se observaron cero, cero, cinco, tres y un colonia para las concentraciones de 1,  $1 \times 10^{-1}$ ,  $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  y  $1 \times 10^{-4}$  % en peso de fotocatalizador, respectivamente, este comportamiento es mejor que el observado en las nanopartículas de  $\text{Ag}/\text{ZnO}$  para las primeras dos concentraciones. Sin embargo, después de 48 horas solo en la concentración más alta se observa el nulo crecimiento de bacterias, ya que a medida que las demás concentraciones disminuyen se observa un recrecimiento bacteriano, de tal manera que puede inferirse una vez más que la presencia de titania pudiera estar disminuyendo la actividad.

Estos resultados de la actividad antibacterial se pueden relacionar con las propiedades de los fotocatalizadores, de tal manera que es posible argumentar que tamaños de cristal pequeños, no necesariamente mejoran la actividad de las

nanopartículas, ya que para el caso de su uso como agentes antibacteriales en oscuridad lo que permite la actividad es la liberación de iones (iones  $Zn^{2+}$  y  $Ag^+$  los cuales interactúan con el material intracelular interrumpiendo los procesos metabólicos) y no necesariamente el contacto fotocatalizador-bacteria, por lo tanto, no específicamente áreas superficiales altas van a mostrar mejores resultados. Este comportamiento podría verse modificado en presencia de luz donde la generación de ROS contribuye en la ruptura de la pared celular y la interrupción de la replicación del ADN, por lo tanto, la presencia de fases de la titania, además de tamaños pequeños de partícula podría significar un incremento en la actividad, como ha sido reportado frecuentemente en la literatura.

Es importante señalar que aquellas partículas con morfología mejor definida como  $Ag/ZnO$  y  $Ag/TiO_2/ZnO$  mostraron mejor comportamiento, a diferencia de las partículas de  $TiO_2$  y  $Ag/TiO_2$  las cuales son irregulares tanto en tamaño como en forma, siendo un factor importante a considerar en la síntesis del material.

Tabla 6.1. Resultados de la actividad antibacterial de los fotocatalizadores contra *E. coli* después de 24 horas de incubación

Fotocatalizador	24 horas de incubación en oscuridad				
	1	$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
TiO <sub>2</sub>	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
ZnO	2	3	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Ag/TiO <sub>2</sub>	0	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Ag/ZnO	0	4	2	0	0
TiO <sub>2</sub> /ZnO	5	1	2	3	$1 \times 10^7$
Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	0	0	5	3	1

Tabla 6.2. Resultados de la actividad antibacterial de los fotocatalizadores contra *E. coli* después de 48 horas de incubación

Fotocatalizador	48 horas de incubación en oscuridad				
	1	$1 \times 10^{-1}$	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-4}$
TiO <sub>2</sub>	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
ZnO	3	5	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Ag/TiO <sub>2</sub>	1	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Ag/ZnO	0	0	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
TiO <sub>2</sub> /ZnO	1	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$
Ag/TiO <sub>2</sub> /ZnO	0	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$	$1 \times 10^7$

## 7. Conclusiones

Estructuralmente las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se encuentran en fase anatasa con tamaño de cristal de 13.79 nm; al incorporar precursor de plata se conserva en mayor cantidad la fase anatasa y aparece la fase brokita como resultado del medio ácido en el que se lleva a cabo la síntesis, además de presentarse una pequeña porción de la fase rutilo, el tamaño del cristal disminuye ligeramente a 13 nm debido a que el metal limita el crecimiento del cristal, los parámetros de la red del  $\text{TiO}_2$  se conservan similares, por lo tanto, se infiere que la plata se deposita en la superficie del semiconductor sin enlazarse en su red cristalina.

Las nanopartículas de ZnO presentaron la estructura hexagonal con el plano (0 0 2) texturizado, el tamaño del cristal fue calculado en 21.90 nm. Después de agregada la plata el difractograma presenta las difracciones principales de la estructura hexagonal del ZnO y difracciones correspondientes a la estructura cúbica de la plata y el tamaño del cristal se calculó en 42.9 nm, el incremento en el valor se atribuye al tratamiento térmico realizado a las nanopartículas de Ag/ZnO. Los parámetros de red del ZnO se conservan similares, por lo que el metal no se incorporó en la red del semiconductor.

Las nanopartículas del nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se encuentran principalmente en fase hexagonal, correspondiente al ZnO, sin embargo, se observan difracciones poco intensas, las cuales fueron indexadas a la estructura cúbica del  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , siendo esta fase resultado de la presencia en mayor cantidad de ZnO, así mismo, esto inhibió la formación de alguna fase del  $\text{TiO}_2$ . El tamaño del cristal se calculó en 33.97 nm, este valor también es superior al calculado para las



nanopartículas de ZnO puras, y nuevamente se atribuye a la nucleación de los cristales durante el tratamiento térmico, lo que no ocurrió en las nanopartículas de ZnO ya que a estas no se les trató térmicamente.

El difractograma correspondiente a las nanopartículas del nanocomposito Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO es similar al obtenido para el nanocomposito sin plata, nuevamente la fase predominante pertenece a la hexagonal del ZnO con presencia de Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> cúbico amorfo, lo que indica que se requiere de temperaturas más altas para incrementar la cristalinidad de la fase del Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. Adicionalmente, se observan algunas difracciones indexadas al AgCl, y ninguna difracción correspondiente al TiO<sub>2</sub>, esto debido a la presencia de ZnO en mayor proporción. El tamaño del cristal se calculó en 28.89 nm el cual es menor al calculado para el nanocomposito sin plata, de tal manera que se infiere que la presencia del metal limita el crecimiento del cristal.

La presencia de estas fases en cada una de las muestra sintetizadas, se corroboró mediante espectroscopía Raman, evidenciando los cambios que ocurren tanto en la intensidad como en la posición de las bandas Raman al incorporar el metal o acoplar los semiconductores, lo cual guarda relación con lo analizado mediante DRX.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis. Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> presentan el borde de absorción característico para este semiconductor, con un valor de energía prohibida de 2.9 eV. Después de incorporar plata, se produce un corrimiento hacia longitudes de onda más largas, además de observarse una banda amplia correspondiente a la

resonancia del plasmón del metal, y una disminución en el valor de la energía de banda prohibida, la cual fue calculada en 2.46 eV, lo que le permite actividad en la región visible.

El espectro de las nanopartículas de ZnO presenta el borde de absorción característico, alrededor de 393 nm, con energía de banda prohibida de 3.23 eV, este valor disminuye a 3.17 eV después de incorporar el metal, además de observarse la banda de absorción que corresponde a la resonancia del plasmón de plata, de tal manera que se corrobora que la incorporación de plata en un semiconductor, crea niveles de energía intermedios que permiten la disminución del *band gap*.

En el espectro de las nanopartículas del nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se observan dos bordes de absorción relacionados a la presencia de dos fases, las cuales contribuyen ópticamente en el compuesto; por lo analizado en XRD se puede inferir que los bordes de absorción corresponden al ZnO y al  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , con energías de banda prohibida de 3.22 eV y 3.61 eV, respectivamente, el *band gap* del ZnO es similar al calculado para las nanopartículas de ZnO puro y *band gap* del  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  guarda relación con el reportado en la literatura.

Para las nanopartículas del nanocomposito  $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se observan absorciones de manera muy similar a lo observado en el nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , y de acuerdo al patrón de difracción DRX las fases no cambian, por lo tanto, nuevamente los bordes de absorción se atribuyen a la presencia de partículas de fase hexagonal de ZnO y de fase cúbica de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  con valores de energía de banda prohibida de 3.18 eV y 3.6 eV, respectivamente, observándose una

disminución en el *band gap* correspondiente al ZnO respecto del obtenido en el nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y en las nanopartículas de ZnO puro, y muy similar al calculado para las nanopartículas de Ag/ZnO, por lo que esta disminución se produce por efecto de la incorporación del metal noble.

Mediante espectroscopía FTIR se identificaron compuestos orgánicos que pudieron haber quedado en las nanopartículas como resultado de los precursores utilizados en la síntesis. El espectro correspondiente a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  muestra bandas características de enlaces de grupos OH y grupos metal-oxígeno, lo que indica la presencia de agua adsorbida en la superficie. Además, no se observan bandas asociadas a grupos orgánicos del alcóxido de titanio, por lo que el tratamiento térmico fue adecuado para eliminar este tipo de compuestos. Por otra parte, al incorporar la plata, la banda correspondiente al enlace metal-oxígeno se intensifica un poco más, indicando la presencia del metal noble

El espectro FTIR de las nanopartículas de ZnO, presenta remanentes del material precursor, así como de fases intermedias como los hidróxidos de acetato de zinc, esto debido a que no se realizó un tratamiento térmico, sin embargo en el espectro de las nanopartículas de Ag/ZnO estas bandas desaparecen, ya que el incremento en la temperatura provoca la combustión de los grupos orgánicos remanentes.

Los espectros correspondientes a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  y Ag/ $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  se muestran muy similares, sólo con bandas relacionadas a enlaces de grupos OH y enlaces metal-oxígeno.

Las propiedades texturales se analizaron mediante fisisorción de  $N_2$ , observándose isothermas tipo IV, lo que indica la presencia de poros en forma de cuello de botella; el área específica calculada mediante la ecuación BET se estimó en 39.35, 7.9, 41, 5, 79.5 y 75.8  $m^2/g$  para las nanopartículas de  $TiO_2$ , ZnO, Ag/ $TiO_2$ , Ag/ZnO,  $TiO_2/ZnO$  y Ag/ $TiO_2/ZnO$ , respectivamente. Estos resultados indican que la incorporación del metal noble en el semiconductor disminuye el área específica, lo cual se debe a que el metal aglomera las partículas y obstruye los poros, sin embargo, al unir dos semiconductores, el área específica aumenta, y nuevamente disminuye ligeramente al incorporar plata en el nanocomposito  $TiO_2/ZnO$ .

La morfología de las nanopartículas sintetizadas se analizó mediante MEB y MET. Las nanopartículas de  $TiO_2$  se observan altamente aglomeradas en las micrografías MEB, lo que lleva a la formación de partículas de forma irregular en el orden de micras. Las micrografías MET muestran partículas de forma esférica con diámetros de aproximadamente 13.3 nm las cuales se encuentran aglomeradas y provocan que en MEB se observen como partículas de gran tamaño. Por otra parte, después de incorporar la plata, mediante MEB se observa que las partículas conservan su forma y, sobre la superficie del  $TiO_2$  se depositan pequeños aglomerados de partículas de Ag. En las micrografías MET, es posible apreciar ambas partículas, corroborando que la plata se encuentra en la superficie del  $TiO_2$ .

La morfología de las nanopartículas de ZnO mediante MEB se observa en forma alargada, estas se encuentran aglomeradas y se observa también la presencia de algunas partículas de mayor tamaño, además de observarse por MET partículas pequeñas rodeadas de aglomerados de apariencia distinta atribuibles a

los subproductos de la síntesis. En las micrografías que corresponden a las nanopartículas de Ag/ZnO las imágenes muestran partículas de forma similar a las de ZnO puro, es decir en forma alargada, pero de tamaño diferente tanto en longitud como en el ancho de las partículas, además de observarse partículas de forma esférica, lo que indica que la incorporación del metal y el tratamiento térmico, modifican la morfología de las nanopartículas; mediante MET se corrobora la presencia de partículas aglomeradas y de mayor tamaño.

Las micrografías MEB de las nanopartículas del nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  muestran partículas de diferente morfología; pequeñas partículas semiesféricas, así como partículas irregulares de mayor tamaño, de acuerdo a lo analizado mediante DRX y UV-Vis se infiere que se trata de partículas relacionadas a las dos fases presentes, siendo las partículas semiesféricas de ZnO y, los aglomerados de mayor tamaño corresponden a partículas de la fase  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Por otra parte, las micrografías MET, corroboran lo observado en MEB; de tal manera que en el compuesto se encuentran presente partículas de ZnO embebidas en una matriz de pequeñas partículas de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .

La morfología de las nanopartículas del nanocomposito Ag/ $\text{TiO}_2$ /ZnO es completamente diferente a la observada en el nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ . Las micrografías MEB muestran aglomerados de partículas semiesféricas rodeadas en su superficie de partículas más pequeñas, atribuyéndose una vez más a partículas de ZnO y  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Las micrografías MET presentan una distribución de las partículas, de manera similar a lo observado para el nanocomposito  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ , es decir, partículas de ZnO encapsuladas un una matriz de partículas de  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , sin

embargo, la morfología de las partículas de ZnO se observa mejor definida que en el nanocomposito sin plata, por lo que se infiere que la incorporación del metal noble, contribuye a definir de mejor manera la morfología de las partículas.

La actividad antibacterial en oscuridad fue evaluada frente a *E. coli* para cada una de las nanopartículas sintetizadas, variando la concentración del fotocatalizador, encontrando, que la mayor actividad después de 48 horas de incubación de la bacteria, se observa para las nanopartículas de Ag/ZnO y Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO al utilizarlas en concentración de 1% en peso. Por lo tanto, la incorporación de Ag en una matriz de óxidos semiconductores permite obtener excelentes resultados aún en oscuridad, los cuales pueden potenciarse en presencia de luz y aprovechar la generación de ROS, la mezcla de fases y los tamaños de partícula. Destacando además, las mínimas cantidades a emplear de precursor de plata, a diferencia de utilizar solo NPs de Ag, las cuales no aseguran la inactivación de microorganismos como *E coli* debido a la resistencia que estos han comenzado a presentar ante este metal.

## REFERENCIAS

- Agnihotri, S., Mukherji, S., & Mukherji, S. (2014). Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Advances*, 4(8), 3974–3983. <https://doi.org/10.1039/c3ra44507k>
- Al-hada, N. M., Saion, E. B., Shaari, A. H., Kamarudin, M. A., Flaifel, H., Ahmad, S. H., & Gene, S. A. (2014). A facile thermal-treatment route to synthesize ZnO nanosheets and effect of calcination temperature. *PLoS ONE*, 9(8), 2–10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103134>
- Ali, T., Ahmed, A., Alam, U., Uddin, I., Tripathi, P., & Muneer, M. (2018). Enhanced photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles under visible light. *Materials Chemistry and Physics*, 212, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.052>
- Andrade Campo, E. J., Aristizabal, H., & Rodríguez-Páez, J. E. (2006). Síntesis de ZnO con morfología acicular por el método de precipitación controlada (MPC) y su uso como refuerzo de elastómeros. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 45(4), 283–288. <https://doi.org/10.3989/cyv.2006.v45.i4.286>
- Arshad, M., Qayyum, A., Abbas, G., Haider, R., Iqbal, M., & Nazir, A. (2018). Influence of different solvents on portrayal and photocatalytic activity of tin-doped zinc oxide nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 260, 272–278. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.074>
- Astinchap, B., Moradian, R., & Nasser Tekeyeh, M. (2016). Investigating the optical properties of synthesized ZnO nanostructures by sol-gel: The role of zinc precursors and annealing time. *Optik*, 127(20), 9871–9877. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.07.067>
- Auroux, A. (2013). Calorimetry and thermal methods in catalysis. In *Springer Series in Materials Science* (Vol. 154). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5>
- Avramescu, M. L., Rasmussen, P. E., Chénier, M., & Gardner, H. D. (2017). Influence of pH, particle size and crystal form on dissolution behaviour of engineered nanomaterials. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(2), 1553–1564. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7932-2>
- Ba-abbad, M. M., Amir, A., Kadhum, H., Bakar, A., & Takriff, M. S. (2013). Visible light photocatalytic activity of Fe<sup>3+</sup>-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. *Chemosphere*, 91(11), 1604–1611. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.055>
- Babitha, N., Priya, L. S., Christy, S. R., Manikandan, A., Dinesh, A., Durka, M., & Arunadevi, S. (2018). Enhanced antibacterial activity and photo-catalytic properties of ZnO nanoparticles: pedaliu murex plant extract-assisted synthesis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(5), 2888–2894. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16023>

- Bagheri, S., Shameli, K., Bee, S., & Hamid, A. (2013). Synthesis and characterization of anatase titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry*, 2013, 1–5.
- Bai, J., Wang, S., Wang, L.-M., & Dudley, M. (2010). Transmission electron microscopy characterization of crystals. In *Springer Handbook of Crystal Growth*. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1\\_44](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_44)
- Bazrafshan, E., Al-musawi, T. J., Fernandes, M., & Hossein, A. (2019). Photocatalytic degradation of catechol using ZnO nanoparticles as catalyst: Optimizing the experimental parameters using the Box-Behnken statistical methodology and kinetic studies. *Microchemical Journal*, 147, 643–653. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.078>
- Begum, G., Manna, J., & Kumar, R. (2012). Controlled orientation in a bio-inspired assembly of Ag/AgCl/ZnO nanostructures enables enhancement in visible-light-induced photocatalytic performance. *Chemistry a European Journal*, 1–8. <https://doi.org/10.1002/chem.201103760>
- Behnajady, M. A., Eskandarloo, H., Modirshahla, N., & Shokri, M. (2011). Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*, 278(1–3), 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.019>
- Bensouici, F., Souier, T., Dakhel, A. A., Iratni, A., Tala-ighil, R., & Bououdina, M. (2015). Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of Ag doped TiO<sub>2</sub> thin film. *Superlattices and Microstructures*, 85, 255–265. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.05.028>
- Bensouyad, H., Sedrati, H., Dehdouh, H., Brahimi, M., Abbas, F., Akkari, H., & Bensaha, R. (2010). Structural, thermal and optical characterization of TiO<sub>2</sub>: ZrO<sub>2</sub> thin films prepared by sol-gel method. *Thin Solid Films*, 519(1), 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.062>
- Bernert, T., Bayarjargal, L., & Winkler, B. (2015). Synthesis and high (pressure, temperature) stability of ZnTiO<sub>3</sub> polymorphs studied by Raman spectroscopy. *Solid State Sciences*, 43, 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2015.03.014>
- Betancur Henao, C. P., Hernández Montes, V., & Buitrago Sierra, R. (2016). Nanopartículas para materiales antibacterianos y aplicaciones del dióxido de titanio. *Revista Cubana de Investigaciones Biomedicas*, 35(4), 366–381. Retrieved from <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85011835472&partnerID=40&md5=e21a8c0865bfa83e37cc2b2a73bf355c>
- Biswick, T., Jones, W., Pacuła, A., Serwicka, E., & Podobinski, J. (2009). Evidence for the formation of anhydrous zinc acetate and acetic anhydride during the thermal degradation of zinc hydroxy acetate, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O to ZnO. *Solid State Sciences*, 11(2), 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.018>



- Bobowska, I., Wypych-Puszkarz, A., Opasinska, A., Maniukiewicz, W., & Wojciechowski, P. (2017). Effect of heat treatment on the structure and morphology of ZnO nanorod array and its composite with titania precursor. *Phase Transitions*, 90(1), 44–53. <https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1212195>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol gel science: The physics and chemistry of sol gel processing*. Reino Unido: Academic Press.
- Byrn, S. R., Zografi, G., & Chen, X. S. (2017). Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. In *Solid State Properties of Pharmaceutical Materials* (First, pp. 124–141). <https://doi.org/10.1002/9781119264408>
- Campillo, G. E., Vélez, E., Morales, G., Hincapié, C., Osorio, J., Arnache, O., Jaramillo, F. (2017). Synthesis of Silver nanoparticles (AgNPs) with antibacterial activity. *Journal of Physics: Conference Series*, 850(1), 4–8. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/850/1/012023>
- Castro, C. A., Jurado, A., Sissa, D., & Giraldo, S. A. (2012). Performance of Ag-TiO<sub>2</sub> photocatalysts towards the photocatalytic disinfection of water under interior-lighting and solar-simulated light irradiations. *International Journal of Photoenergy*, 2012, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2012/261045>
- Castro, T. J., Jr, A. F., Pessoni, H. V. S., Rodrigues, P. A. M., Morais, P. C., & Silva, S. W. (2017). Investigation of additional Raman modes in ZnO and Eu<sub>0.01</sub>Zn<sub>0.99</sub>O nanoparticles synthesized by the solution combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 691, 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.297>
- Chang, B. M., Pan, L., Lin, H. H., & Chang, H. C. (2019). Nanodiamond-supported silver nanoparticles as potent and safe antibacterial agents. *Scientific Reports*, 9(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49675-z>
- Chen, Y., Zhang, C., Huang, W., Yang, C., Huang, T., Situ, Y., & Huang, H. (2014). Synthesis of porous ZnO/TiO<sub>2</sub> thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol–gel method. *Surface & Coatings Technology*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.042>
- Cheng, C., Amini, A., Zhu, C., Xu, Z., Song, H., & Wang, N. (2014). Enhanced photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub>-ZnO hybrid nanostructures. *Scientific Reports*, 4, 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep04181>
- Chithira, P. R., & John, T. T. (2020). Correlation among oxygen vacancy and doping concentration in controlling the properties of cobalt doped ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 496, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165928>
- Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2003). Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. In *Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA* (First). <https://doi.org/10.1055/s-2005-866709>

- Conagua. (2018). *Estadísticas del agua en México*.
- Copur, M. (2010). Optimization of dissolution of Zn and Cd metals from Waelz sintering waste by in aqueous  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  solution. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 25(1), 17–29.
- Dash, D., Pandey, C. K., Chaudhary, S., & Tripathy, S. K. (2019). Structural, electronic, and mechanical properties of anatase titanium dioxide: An ab-initio approach. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, 15(2), 306–316. <https://doi.org/10.1108/MMMS-03-2018-0043>
- David, C., Galceran, J., Rey-Castro, C., Puy, J., Companys, E., Salvador, J., Vakourov, A. (2012). Thermodynamics and kinetics of the dissolution of ZnO nanoparticles followed by AGNES. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 11758–11767.
- Dehghanghadikolaei, A., Ansary, J., & Ghoreishi, R. (2018). Sol-gel process applications: A mini-review. *Proceedings of the Nature Research Society*, 2, 1–11. <https://doi.org/10.11605/j.pnrs.201802008>
- Dendisová, M., Jenišťová, A., Parchaňská-Kokaislová, A., Matějka, P., Prokopec, V., & Švecová, M. (2018). The use of infrared spectroscopic techniques to characterize nanomaterials and nanostructures: A review. *Analytica Chimica Acta*, 1031, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.046>
- Dhanalekshmi, K. I., Meena, K. S., Ramesh, I., & Nadu, T. (2013). Synthesis and characterization of Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles and study of its antibacterial activity. *International Journal of Nanotechnology and Application (IJNA)*, 3(5), 5–14.
- Di Paola, A., Bellardita, M., & Palmisano, L. (2013). Brookite, the least known TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Catalysts*, 3(1), 36–73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>
- Dizaj, S. M., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M. H., & Adibkia, K. (2014). Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering C*, 44, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.031>
- Dong, P., Yang, F., Cheng, X., Huang, Z., & Nie, X. (2019). Plasmon enhanced photocatalytic and antimicrobial activities of Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposites under visible light irradiation prepared by DBD cold plasma treatment. *Materials Science & Engineering C*, 96, 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.005>
- Dong, Y. N., Li, X., Huang, Y., Wang, H., & Li, F. (2016). Coagulation and dissolution of zinc oxide nanoparticles in the presence of humic acid under different pH values. *Environmental Engineering Science*, 33(5), 347–353. <https://doi.org/10.1089/ees.2015.0396>
- Dulin, F. H., & Rase, D. E. (1960). Phase Equilibria in the System ZnO—TiO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(3), 125–131.

<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb14326.x>

- Edalati, K., Wang, Q., Razavi-Khosroshahi, H., Emami, H., Fuji, M., & Horita, Z. (2019). Low-temperature anatase-to-rutile phase transformation and unusual grain coarsening in titanium oxide nanopowders by high-pressure torsion straining. *Scripta Materialia*, 162, 341–344. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.044>
- Efremov, E. V., Ariese, F., & Gooijer, C. (2008). Achievements in resonance Raman spectroscopy. Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. *Analytica Chimica Acta*, 606(2), 119–134. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.11.006>
- Falk, G. S., Borlaf, M., López-Muñoz, M. J., Fariñas, J. C., Rodrigues Neto, J. B., & Moreno, R. (2018). Microwave-assisted synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(2). <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4140-7>
- Ferdous, Z., & Nemmar, A. (2020). Health impact of silver nanoparticles: A review of the biodistribution and toxicity following various routes of exposure. *International Journal of Molecular Sciences*, 21, 1–31. <https://doi.org/10.3390/ijms21072375>
- Franklin, N. M., Rogers, N. J., Apte, S. C., Batley, G. E., Gadd, G. E., & Casey, P. S. (2007). Comparative toxicity of nanoparticulate ZnO, bulk ZnO, and ZnCl<sub>2</sub> to a freshwater microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*): The importance of particle solubility. *Environmental Science and Technology*, 41(24), 8484–8490. <https://doi.org/10.1021/es071445r>
- Gamage McEvoy, J., & Zhang, Z. (2014). Antimicrobial and photocatalytic disinfection mechanisms in silver-modified photocatalysts under dark and light conditions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 19(1), 62–75. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2014.01.001>
- Ganguly, P., Byrne, C., Breen, A., & Pillai, S. C. (2018). Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225, 51–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.018>
- Gharoy Ahangar, E., Abbaspour-Fard, M. H., Shahtahmasebi, N., Khojastehpour, M., & Maddahi, P. (2015). Preparation and Characterization of PVA/ZnO Nanocomposite. *Journal of Food Processing and Preservation*, 39(6), 1442–1451. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12363>
- Giovannelli, F., Ngo Ndimba, A., Diaz-Chao, P., Motelica-Heino, M., Raynal, P. I., Autret, C., & Delorme, F. (2014). Synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by aqueous coprecipitation. *Powder Technology*, 262, 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.065>
- Gómez-Núñez, A., Roura, P., López, C., & Vilà, A. (2015). Comparison of the thermal decomposition processes of several aminoalcohol-based ZnO inks with

- one containing ethanolamine. *Applied Surface Science*, 381, 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.138>
- Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium dioxide applications. *Energy Procedia*, 157, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Harun, K., Hussain, F., Purwanto, A., Sahraoui, B., Zawadzka, A., & Mohamad, A. A. (2017). Sol-gel synthesized ZnO for optoelectronics applications: A characterization review. *Materials Research Express*, 4(12). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9e82>
- Hema, M., Arasi, A. Y., Tamilselvi, P., & Anbarasan, R. (2012). Titania nanoparticles synthesized by sol-gel technique. *Chemical Science Transactions*, 2(1), 239–245. <https://doi.org/10.7598/cst2013.344>
- Hoseinnejad, M., Jafari, S. M., & Katouzian, I. (2018). Inorganic and metal nanoparticles and their antimicrobial activity in food packaging applications. *Critical Reviews in Microbiology*, 44(2), 161–181. <https://doi.org/10.1080/1040841X.2017.1332001>
- Hosseini, S. M., Sarsari, I. A., Kameli, P., & Salamati, H. (2015). Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.136>
- Huang, L., Sun, Y., Li, M., Yi, Y., Jiang, L., & Fang, L. (2019). Sol-gel derived Al and Ga co-doped ZnO nanoparticles: Structural, morphological and optical investigation. *Optik*, 192, 162942. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162942>
- Ilie, A. G., Scarisoareanu, M., Morjan, I., Dutu, E., Badiceanu, M., & Mihailescu, I. (2017). Principal component analysis of Raman spectra for TiO<sub>2</sub> nanoparticle characterization. *Applied Surface Science*, 417, 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.193>
- Jongprateep, O., Meesombad, K., & Techapiesanchaenokij, R. (2018). Chemical composition, microstructure, band gap energy and electrocatalytic activities of TiO<sub>2</sub> and Ag-doped TiO<sub>2</sub> powder synthesized by solution combustion technique. *Ceramics International*, 44, S228–S232. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.108>
- Joost, U., Juganson, K., Visnapuu, M., Mortimer, M., Kahru, A., Nõmmiste, E., ... Ivask, A. (2015). Photocatalytic antibacterial activity of nano-TiO<sub>2</sub> (anatase)-based thin films: Effects on *Escherichia coli* cells and fatty acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 142, 178–185. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2014.12.010>

- Kittel, C. (1995). *Introducción a la Física del estado sólido* (Segunda ed). Reverte.
- Korepanov, V. I., Chan, S. Y., Hsu, H. C., & Hamaguchi, H. o. (2019). Phonon confinement and size effect in Raman spectra of ZnO nanoparticles. *Heliyon*, 5(2), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01222>
- Kubiak, A., Siwińska, K., Zuzanna, C., Anna, B., Jurek, Z., & Jesionowski, T. (2019). Synthesis of highly crystalline photocatalysts based on - TiO<sub>2</sub> and ZnO for the degradation of organic impurities under visible-light irradiation. *Adsorption*, 25(3), 309–325. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00011-x>
- Kulkarni, R. M., Malladi, R. S., & Hanagadakar, M. S. (2018). Ag-TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic degradation of sparfloxacin. *Advanced Materials Proceedings*, 3(8), 526–529. <https://doi.org/10.5185/amp.2018/7016>
- Lamba, R., Umar, A., Mehta, S. K., Anderson, W. A., & Kansal, S. K. (2015). Visible-light-driven photocatalytic properties of self assembled cauliflower-like AgCl/ZnO hierarchical nanostructures. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.07.016>
- Lee, J., Easteal, A. J., Pal, U., & Bhattacharyya, D. (2009). Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis. *Current Applied Physics*, 9(4), 792–796. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.07.018>
- Lee, J. H., & Yang, Y. S. (2005). Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized from aqueous TiCl<sub>4</sub> solution by precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 93(1), 237–242. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.03.020>
- Li, L., Zhang, X., Zhang, W., Wang, L., Chen, X., & Gao, Y. (2014). Microwave-assisted synthesis of nanocomposite Ag/ZnO-TiO<sub>2</sub> and photocatalytic degradation Rhodamine B with different modes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 457(1), 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.05.060>
- Lin, P. C., Lin, S., Wang, P. C., & Sridhar, R. (2014). Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. *Biotechnology Advances*, 32(4), 711–726. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.11.006>
- Liu, F. C., Li, J. Y., Chen, T. H., Chang, C. H., Lee, C. T., Hsiao, W. H., & Liu, D. S. (2017). Effect of silver dopants on the ZnO thin films prepared by a radio frequency magnetron co-sputtering system. *Materials*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/ma10070797>
- Liza, yulia mona, Yasin, R. C., Maidani, S. S., & Zainul, R. (n.d.). *Sol- gel: Principle and technique*. 1–19.
- Luković Golić, D., Branković, G., Počuča Nešić, M., Vojisavljević, K., Rečnik, A., Daneu, N., ... Branković, Z. (2011). Structural characterization of self-assembled ZnO nanoparticles obtained by the sol-gel method from Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. *Nanotechnology*, 22(39). <https://doi.org/10.1088/0957->

- Luo, Q., Chen, Y., Wang, D., An, J., Li, X., Yin, R., & Shi, L. (2015). A facile method to prepare mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> materials in water at lower temperatures. *Materials Research Bulletin*, 67, 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.03.020>
- Mayén-Hernández, S. A., Torres-Delgado, G., Castanedo-Pérez, R., Villarreal, M. G., Cruz-Orea, A., Alvarez, J. G. M., & Zelaya-Angel, O. (2007). Optical and structural properties of ZnO + Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> thin films prepared by the sol-gel method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(11), 1127–1130. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9267-8>
- Mendoza-Mendoza, E., Nuñez-Briones, A. G., García-Cerda, L. A., Peralta-Rodríguez, R. D., & Montes-Luna, A. J. (2018). One-step synthesis of ZnO and Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity. *Ceramics International*, 44(6), 6176–6180. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.001>
- Menon, N. G., Tatiparti, S. S. V., & Mukherji, S. (2019). Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluation of TiO<sub>2</sub>–ZnO nanocomposites: Elucidating effect of varying Ti:Zn molar ratio. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 565, 47–58. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.12.053>
- Mogal, S. I., Gandhi, V. G., Mishra, M., Tripathi, S., Shripathi, T., Joshi, P. A., & Shah, D. O. (2014). Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: Influence of silver on structural, textural, and photocatalytic properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(14), 5749–5758. <https://doi.org/10.1021/ie404230q>
- Mohammadi, H., & Ghorbani, M. (2018). Synthesis photocatalytic TiO<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite and investigation through anatase, wurtzite and ZnTiO<sub>3</sub> phases antibacterial behaviors. *Journal of Nano Research*, 51, 69–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.51.69>
- Mote, V. D., Purushotham, Y., & Dole, B. N. (2016). Structural, morphological, physical and dielectric properties of Mn doped ZnO nanocrystals synthesized by sol-gel method. *Materials and Design*, 96, 99–105. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.016>
- Muaz, A. K. M., Hashim, U., Arshad, M. K. M., Ruslinda, A. R., Ayub, R. M., Gopinath, S. C. B., ... Foo, K. L. (2016). Effect of annealing temperature on structural, morphological and electrical properties of nanoparticles TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. *AIP Conference Proceedings*, 1733. <https://doi.org/10.1063/1.4948905>
- Munir, S., Mujtaba, S., Hussain, H., & Ali, R. (2016). Effect of carrier concentration on the optical band gap of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials & Design*, 92, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.022>
- Murray, P., Rosenthal, K., & Pfaller, M. (2014). Microbiologia medica. In *Elsevier*

España. <https://doi.org/9788480864657>

- Mutuma, B., Shao, G., Duck, W., & Taik, H. (2015). Sol–gel synthesis of mesoporous anatase–brookite and anatase –brookite–rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, *442*, 1–7.
- Myint, Y. W., Moe, T. T., Linn, W. Y., Chang, A., & Win, P. P. (2017). The effect of heat treatment on phase transformation and morphology of nano-crystalline titanium dioxide TiO<sub>2</sub>. *International Journal of Scientific & Technology Research*, *6*(6), 293–299.
- Nolan, N. T., Seery, M. K., & Pillai, S. C. (2011). Crystallization and phase-transition characteristics of sol-gel-synthesized zinc titanates. *Chemistry of Materials*, *23*(6), 1496–1504. <https://doi.org/10.1021/cm1031688>
- Nuño, M., Ball, R. J., & Bowen, C. R. (2016). Photocatalytic properties of commercially available TiO<sub>2</sub> powders for pollution control. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications* (pp. 613–634). <https://doi.org/10.5772/62894>
- Obreg, D. (2015). *Carbones Activados Preparados a Partir De Semillas De Aguaje Y De Aceituna*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2075.6322>
- Ogunsona, E. O., Muthuraj, R., Ojogbo, E., Valerio, O., & Mekonnen, T. H. (2020). Engineered nanomaterials for antimicrobial applications: A review. *Applied Materials Today*, *18*, 100473. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100473>
- Panáček, A., Kvítek, L., Smékalová, M., Večeřová, R., Kolář, M., Röderová, M., Zbořil, R. (2018). Bacterial resistance to silver nanoparticles and how to overcome it. *Nature Nanotechnology*, *13*(1), 65–71. <https://doi.org/10.1038/s41565-017-0013-y>
- Parham, S., Wicaksono, D. H. B., Bagherbaigi, S., Lee, S. L., & Nur, H. (2016). Antimicrobial Treatment of different metal oxide nanoparticles: A critical review. *Journal of the Chinese Chemical Society*, *63*(4), 385–393. <https://doi.org/10.1002/jccs.201500446>
- Patrick R. Murray, Ken S. Rosenthal, M. A. P. (2016). *Microbiología medica*. In *Microbiología medica*. Retrieved from [https://books.google.com.mx/books?id=GOaVDgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=GOaVDgAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- Pérez-González, M., Tomás, S. A., Santoyo-Salazar, J., Gallardo-Hernández, S., Tellez-Cruz, M. M., & Solorza-Feria, O. (2019). Sol-gel synthesis of Ag-loaded TiO<sub>2</sub>-ZnO thin films with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, *779*, 908–917. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.302>
- Pérez-Hernández, R., Mendoza-Anaya, D., Fernández, M. E., & Gómez-Cortés, A. (2008). Synthesis of mixed ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO<sub>x</sub>. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *281*(1–2), 200–206.

<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.11.008>

- Phuruangrat, A., Siri, S., Wadbua, P., & Thongtem, S. (2019). Microwave-assisted synthesis, photocatalysis and antibacterial activity of Ag nanoparticles supported on ZnO flowers. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, 126, 170–177. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.11.007>
- Phuruangrat, A., Siri, S., Wadbua, P., Thongtem, S., Pudukudy, M., Yaakob, Z., Wong, P. K. (2018). Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 225(1), 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijmm.2014.11.005>
- Pilar, J., Álvarez, A., Cutillas, P. P., Ramírez Valle, O., Jose, J., & Cabañero, A. (2016). Análisis de la calidad del agua en las lagunas de bustillos y de los mexicanos (Chihuahua, México). *Papeles de Geografía*, 62, 107–118. <https://doi.org/10.6018/geografia/2016/255811>
- Pudukudy, M., & Yaakob, Z. (2015). Facile synthesis of quasi spherical ZnO nanoparticles with excellent photocatalytic activity. *Journal of Cluster Science*, 26(4), 1187–1201. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0806-1>
- Radjehi, L., Djelloul, A., Lamri, S., Slim, M. F., & Rahim, M. (2019). Oxygen effect on structural and optical properties of zinc oxide. *Surface Engineering*, 35(6), 520–526. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1515842>
- Raj, H., Pant, B., Kumar, R., Amarjargal, A., Joo, H., Hee, C., Sang, C. (2013). Antibacterial and photocatalytic properties of Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO nano-flowers prepared by facile one-pot hydrothermal process. *Ceramics International*, 39(2), 1503–1510. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.097>
- Ruba, A. A., Johny, L. M., Jothi, N. S. N., & Sagayaraj, P. (2019). Solvothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticle. *Materials Today: Proceedings*, 8, 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.085>
- Rycenga, M., Cobley, C. M., Zeng, J., Li, W., Moran, C. H., Zhang, Q., Xia, Y. (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chemical Reviews*, 111(6), 3669–3712. <https://doi.org/10.1021/cr100275d>
- Sagadevan, S., Pal, K., Zaman, Z., & Enamul, C. M. (2017). Structural, dielectric and optical investigation of chemically synthesized Ag-doped ZnO nanoparticles composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 394–404. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4418-8>
- Saharudin, K. A., Sreekantan, S., Basiron, N., Khor, Y. L., Harun, N. H., Rabiatal, R. B., ... Vignesh, K. (2018). Bacteriostatic activity of LLDPE nanocomposite embedded with sol-gel synthesized TiO<sub>2</sub>/ZnO coupled oxides at various ratios. *Polymers*, 10(8), 1–18. <https://doi.org/10.3390/polym10080878>



- Sajjad, M., Ullah, I., Khan, M. I., Khan, J., Khan, M. Y., & Tauseef, M. (2018). Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles. *Results in Physics*, 9, 1301–1309. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.04.010>
- Salavati-Niasari, M., Soofivand, F., Sobhani-Nasab, A., Shakouri-Arani, M., Yeganeh Faal, A., & Bagheri, S. (2016). Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO<sub>3</sub> nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application. *Advanced Powder Technology*, 27(5), 2066–2075. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.07.018>
- Salem, W., Leitner, D. R., Zingl, F. G., Schratte, G., Prassl, R., Goessler, W., Schild, S. (2015). Antibacterial activity of silver and zinc nanoparticles against *Vibrio cholerae* and enterotoxigenic *Escherichia coli*. *International Journal of Medical Microbiology*, 305(1), 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.ijmm.2014.11.005>
- Samadi, M., Zirak, M., Naseri, A., Kheirabadi, M., Ebrahimi, M., & Moshfegh, A. Z. (2019). Design and tailoring of one-dimensional ZnO nanomaterials for photocatalytic degradation of organic dyes: a review. In *Research on Chemical Intermediates* (Vol. 45). <https://doi.org/10.1007/s11164-018-03729-5>
- Sánchez-López, E., Gomes, D., Esteruelas, G., Bonilla, L., Lopez-Machado, A. L., Galindo, R., ... Souto, E. B. (2020). Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: An overview. *Nanomaterials*, 10(2), 1–43. <https://doi.org/10.3390/nano10020292>
- Santhaveesuk, T., Wongratanaphisan, D., Mangkorntong, N., & Choopun, S. (2008). Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanostructures prepared by thermal oxidation method. *Advanced Materials Research*, 55–57, 641–644. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.55-57.641>
- Saratale, G. D., Saratale, R. G., Benelli, G., Kumar, G., Pugazhendhi, A., Kim, D. S., & Shin, H. S. (2017). Anti-diabetic potential of silver nanoparticles synthesized with *Argyrea nervosa* leaf extract high synergistic antibacterial activity with standard antibiotics against foodborne bacteria. *Journal of Cluster Science*, 28(3), 1709–1727. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1179-z>
- Sevilla, A. (2016). Casi 2 mil millones de personas beben agua contaminada en el mundo . En México provoca 5 mil muertes al año. Retrieved from Tercera vía website: <http://terceravia.mx/2016/03/casi-2-mil-millones-personas-beben-agua-contaminada-en-mundo-en-mexico-provoca-5-mil-muertes-al-ano/>
- Shah, A. H., Manikandan, E., Basheer Ahmed, M., & Ganesan, V. (2013). Enhanced bioactivity of Ag/ZnO nanorods-a comparative antibacterial study. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 4(3). <https://doi.org/10.4172/2157-7439.1000168>
- Shalaby, A., Bachvarova-Nedelcheva, A., Iordanova, R., Dimitriev, Y., Stoyanova, A., Hitkova, H., Sredkova, M. (2015). Sol-gel synthesis and properties of nanocomposites in the Ag/TiO<sub>2</sub>/ZnO system. *Journal of Optoelectronics and*

*Advanced Materials*, 17(1–2), 248–256.

- Shanmuganathan, R., Karuppusamy, I., Saravanan, M., Muthukumar, H., Ponnuchamy, K., Ramkumar, V. S., & Pugazhendhi, A. (2019). Synthesis of silver nanoparticles and their biomedical applications-A comprehensive review. *Current Pharmaceutical Design*, 25(24), 2650–2660. <https://doi.org/10.2174/1381612825666190708185506>
- Shayegan, Z., Lee, C., & Haghghat, F. (2018). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review. *Chemical Engineering Journal*, 334, 2408–2439. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>
- Shri Prasad, S., & Madhavan, J. (2013). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by ultrasonic assisted sol-gel method. *International Journal of ChemTech Research*, 5(6), 2970–2974.
- Singh, J., Satpati, B., & Mohapatra, S. (2017). Structural, optical and plasmonic properties of Ag-TiO<sub>2</sub> hybrid plasmonic nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *Plasmonics*, 12(3), 877–888. <https://doi.org/10.1007/s11468-016-0339-6>
- Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., Mohamad, D. (2015). Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters*, 7(3), 219–242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>
- Siwińska-Stefańska, K., Kubiak, A., Piasecki, A., Dobrowolska, A., Czaczyk, K., Motylenko, M., ... Jesionowski, T. (2019). Hydrothermal synthesis of multifunctional TiO<sub>2</sub>-ZnO oxide systems with desired antibacterial and photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 463, 791–801. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.256>
- Song, X., Li, Y., Wei, Z., Ye, S., & Dionysiou, D. D. (2017). Synthesis of BiVO<sub>4</sub>/P25 composites for the photocatalytic degradation of ethylene under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 314, 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.164>
- Su, D. (2017). Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis. *Green Energy and Environment*, 2, 70–83.
- Suwarnkar, M. B., Dhabbe, R. S., Kadam, A. N., & Garadkar, K. M. (2014). Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a microwave assisted method. *Ceramics International*, 40(4), 5489–5496. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.137>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

- Vallejo, W., Díaz-Urbe, C., Navarro, K., Valle, R., Arboleda, J. W., & Romero, E. (2016). Estudio de la actividad antimicrobiana de películas delgadas de dióxido de titanio modificado con plata. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 40(154), 69. <https://doi.org/10.18257/raccefyn.289>
- Vetrivel, V., Rajendran, K., & Kalaiselvi, V. (2015). Synthesis and characterization of pure titanium dioxide nanoparticles by sol-gel method. *International Journal of ChemTech Research*, 7(3), 1090–1097.
- Wahyuni, E. T., Roto, R., Novarita, D., Suwondo, K. P., & Kuswandi, B. (2019). Preparation of TiO<sub>2</sub>/AgNPs by photodeposition method using Ag(I) present in radiophotography wastewater and their antibacterial activity in visible light illumination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103178. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103178>
- Wang, W., Huang, G., Yu, J. C., & Wong, P. K. (2015). Advances in photocatalytic disinfection of bacteria: Development of photocatalysts and mechanisms. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 34, 232–247. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.003>
- Wei, L., Lu, J., Xu, H., Patel, A., Chen, Z. S., & Chen, G. (2015). Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discovery Today*, 20(5), 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2014.11.014>
- Wolski, L., Whitten, J. E., Sobczak, I., & Ziolk, M. (2017). The effect of the preparation procedure on the morphology, texture and photocatalytic properties of ZnO. *Materials Research Bulletin*, 85, 35–46. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.08.027>
- Wongratanaphisan, D., Santhaveesuk, T., & Choopun, S. (2013). Raman scattering of internal dynamics in spinel Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanostructures. *Integrated Ferroelectrics*, 142(1), 37–43. <https://doi.org/10.1080/10584587.2013.780149>
- Xiang, Y., Liang, X., Mei, E., Mun, S., Jin, B., & Hoon, S. (2019). One-step hydrothermal synthesis of Ag decorated TiO<sub>2</sub> nanoparticles for dye-sensitized solar cell application. *Renewable Energy*, 135, 1207–1212. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.062>
- Xu, H., Qu, F., Xu, H., Lai, W., Wang, Y. A., Aguilar, Z. P., & Wei, H. (2012). Role of reactive oxygen species in the antibacterial mechanism of silver nanoparticles on *Escherichia coli* O157:H7. *BioMetals*, 25(1), 45–53. <https://doi.org/10.1007/s10534-011-9482-x>
- Xu, Y., Xu, H., Li, H., Xia, J., Liu, C., & Liu, L. (2011). Enhanced photocatalytic activity of new photocatalyst Ag/AgCl/ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(7), 3286–3292. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.193>
- Xu, Z., He, Z., Song, Y., Fu, X., Rommel, M., Luo, X., ... Fang, F. (2018). Topic review: Application of raman spectroscopy characterization in micro/nano-machining. *Micromachines*, 9(7), 1–23. <https://doi.org/10.3390/mi9070361>

- Yadav, H. M., Kim, J. S., & Pawar, S. H. (2016). Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO<sub>2</sub>: A review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(7), 1989–1998. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0118-2>
- Yahia, S. Ben, Znaidi, L., Kanaev, A., & Petitet, J. P. (2008). Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(4), 1234–1238. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2008.03.032>
- Yang, J., & Swisher, J. H. (1996). The phase stability of Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Materials Characterization*, 37(2–3), 153–159. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(96\)00098-8](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(96)00098-8)
- Yusof, N. A. A., Zain, N. M., & Pauzi, N. (2019). Synthesis of ZnO nanoparticles with chitosan as stabilizing agent and their antibacterial properties against Gram-positive and Gram-negative bacteria. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 1132–1136. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.11.228>
- Zhao, S., Cheng, Z., Kang, L., Li, M., & Gao, Z. (2017). The facile preparation of Ag decorated TiO<sub>2</sub>/ZnO nanotubes and their potent photocatalytic degradation efficiency. *RSC Advances*, 7(79), 50064–50071. <https://doi.org/10.1039/c7ra09466c>