



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA**
Facultad de Ingeniería Arquitectura y
Diseño



“Depósito de películas delgadas de ZnO por medio del recubrimiento por rotación, a partir de una solución preparada por una metodología verde y su aplicación en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno”

Tesis

para cubrir los requisitos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ingeniería

Presenta:

Ricardo Hoffmann Valencia

Director de tesis:

Dr. Guillermo Amaya Parra

Codirector de tesis:

Dr. Priscy A. Luque Morales

Ensenada, Baja California, México, agosto de 2022.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA, ARQUITECTURA Y DISEÑO

MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

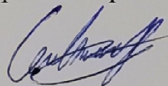
“Depósito de películas delgadas de ZnO por medio del recubrimiento por rotación, a partir de una solución preparada por una metodología verde y su aplicación en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno”

TESIS

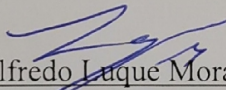
Que para obtener el grado de maestría en ingeniería / Doctorado en Ciencias presenta:

Ricardo Hoffmann Valencia

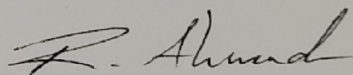
Aprobada por:



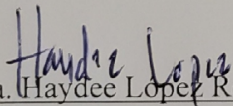
Dr. Guillermo Amaya Parra
Director de tesis



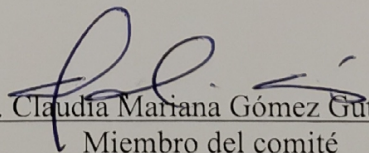
Dr. Priscy Alfredo Laque Morales
Codirector de tesis



Dr. Rubén Ahumada Lazo
Miembro del comité



Dra. Haydee Lopez Rodríguez
Miembro del comité



Dra. Claudia Mariana Gómez Gutiérrez
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Agosto 2022.

Resumen de la tesis que presenta Ricardo Hoffmann Valencia como requisito parcial para la obtención del grado de maestría en ingeniería en la línea de generación de conocimiento de bioquímica.

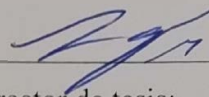
Depósito de películas delgadas de ZnO por medio del recubrimiento por rotación, a partir de una solución preparada por una metodología verde y su aplicación en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno.

Resumen aprobado por:



Director de tesis:

Dr. Guillermo Amaya Parra



Codirector de tesis:

Dr. Priscy A. Luque Morales

En este trabajo se fabricaron películas delgadas de ZnO por medio de la técnica del recubrimiento por rotación, se utilizó un equipo provisto de un mecanismo de giro y un porta – sustrato, que fue fabricado en el tiempo en que se realizó esta tesis en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería y Diseño de la Universidad Autónoma de Baja California. La solución depositada en los sustratos se obtuvo mediante una “síntesis verde” empleando la cáscara de *Prunus salicina* como agente estabilizador y/o quelante y nitrato de zinc como fuente de iones de zinc. La cantidad de material depositado se calculó pesando los sustratos antes y después de los depósitos.

Las películas se caracterizaron por medio de la técnica de difracción de rayos X, donde se observaron cambios en el tamaño del cristalito y mejoras en la calidad del cristalito en función de las capas depositadas y de la temperatura de calcinación de las películas.

La transmitancia de las películas fue medida por medio de un espectrofotómetro, donde observó que un aumento en el número de capas y, por tanto, de material depositado conduce a un descenso en el porcentaje de transmitancia. La brecha energética entre bandas no tuvo cambios significativos entre el número de capas depositadas ni por la temperatura de recocido, el valor promedio de la brecha energética calculada es de 3.39 eV, solo 0.02 unidades de 3.37 eV (valor reportado para el ZnO prístino). Se evaluó la actividad fotocatalítica de las películas mediante la degradación de una solución del colorante azul de metileno, alcanzando un 96.45% de degradación en un tiempo de tres horas.

Palabras clave: Degradación de colorantes, Fotocatálisis heterogénea, Óxido de zinc, Películas delgadas, Síntesis – verde.

Agradecimientos

Gracias a Dios por la vida y por mi familia, quienes me han apoyado y cuidado en toda elección y emprendimiento y muy especialmente a mi hermano Antonio por los buenos y difíciles momentos, experiencias e inmenso apoyo en lo cercano y en la distancia.

A mi director de tesis Guillermo Amaya Parra quien me apoyó, creyó en mi desde la licenciatura y me animó en los momentos que yo no encontraba soluciones. Y desde luego por su amistad. A mi codirector de tesis el Dr. Priscy A. Luque Morales por su paciencia y tolerancia, además de conducirme a objetivos aún más grandes de los que yo había imaginado.

A mis sinodales de tesis la Dra. Haydee López y la Dra. Claudia M. Gómez por sus consejos, tiempo y su pronta respuesta para auxiliarme en las necesidades propias del presente trabajo. A mi sinodal de tesis Dr. Rubén Ahumada Lazo, por su disponibilidad para trabajar conmigo aún sin conocerme y a quien en tiempos de pandemia solo fue posible conocerle por correos y videollamadas y aún en la distancia siempre hizo comentarios y observaciones muy valiosas.

Al Dr. Horacio Garrafa, el Dr. Ulises Tamayo y al Dr. Efrén E. García Guerrero, por sus enseñanzas y buenos deseos en mis proyectos futuros. A mis compañeros de la Maestría y Doctorado en Ciencia e Ingeniería: Aleksy, Manuel, Eduardo, Ferdinanda, Analí y Alejandro.

A la Dra. Noemi Abundis, a Lorena C. y al “joven Diego” por su apoyo en las caracterizaciones ópticas de mis películas, por sus valiosos consejos y amistad.

A la Dra. Eunice Vargas por su apoyo en las mediciones por DRX de mis películas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo recibido durante estos años, para llevar a cabo mis estudios de Doctorado dentro del programa de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería (MyDCI), lo que permitió la realización de este trabajo de tesis.

Al pueblo mexicano, por su valiosa contribución a este proyecto.

Índice.

1	Capítulo 1	10
1.1	Introducción	10
1.2	El óxido de zinc	11
1.3	El colorante azul de metileno	13
1.4	Procesos avanzados de oxidación PAOs	14
1.5	Fotocatálisis heterogénea	15
1.6	Fotocatalizadores	18
1.7	El óxido de zinc como fotocatalizador	23
1.8	Hipótesis	26
1.9	Objetivo general	26
1.10	Objetivos específicos	26
2	Capítulo 2. Antecedentes.	27
2.1	Películas delgadas de ZnO	27
2.2	Crecimiento de películas por: Deposición física de vapor.	29
2.3	Crecimiento de películas por: Deposición química de vapor.	30
2.4	Crecimiento de películas por: El método recubrimiento por rotación y sol – gel.	31
2.5	Mecanismo de formación de nanopartículas.	34
2.6	Películas delgadas de ZnO depositadas mediante una “síntesis verde”	35
2.7	Espectroscopía ultravioleta visible.	36
2.8	Instrumentación: componentes del espectrofotómetro UV – Vis.	40
2.9	Difracción de Rayos – X, DRX.	41
2.10	Evaluación de la actividad fotocatalítica	43
2.11	Mecanismo de degradación del azul de metileno.	44
3	Capítulo 3. Metodología experimental.	48
3.1	Preparación de los sustratos	48
3.2	Preparación del extracto vegetal.	48
3.3	Preparación de la solución precursora	49
3.4	Crecimiento de las películas delgadas.	50
3.5	Caracterización por: espectroscopia UV-Vis	52
3.6	Caracterización por: DRX	52
3.7	Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno y mecanismo de degradación del colorante azul de metileno.	53

4	Capítulo 4. Resultados y discusiones.	55
4.1	Resultados: UV – Vis	55
4.2	Resultados: DRX	61
4.3	Resultados: Actividad fotocatalítica	66
5	Capítulo 5. Conclusiones, trabajo futuro y referencias.	71
5.1	Conclusiones	71
5.2	Trabajo futuro.	73
5.3	Referencias	74

Índice de figuras.

Figura 1. Estructura cristalina del óxido de zinc fase wurzita. Modificado de [7].	12
Figura 2. Estructura del Azul de metileno. Inspirado en [19].	14
Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico con óxido de zinc.	17
Figura 4. Potencial redox frente al electrodo normal de H de los pares ($O_2 / O_2^{\bullet -}$) y ($OH^- / OH^{\bullet}$). Modificado de [31], [42].	20
Figura 5. Semiconductores empleados comúnmente en fotocatálisis. Numero de publicaciones por años entre el año 2001 y el año 2021. Bases de datos Elsevier y Web Of Science.	21
Figura 6. Mecanismo de formación de NPs de ZnO. Inspirado en: [14], [75], [84], [85].	35
Figura 7. Representación esquemática de los componentes del Espectrofotómetro. Modificado de [92].	41
Figura 8. Reflexión por planos (hkl): ley de Bragg. Modificado de [95].	42
Figura 9. Posible mecanismo de degradación y productos finales del azul de metileno. Inspirado en: [10, 101, 104].	46
Figura 10. Limpieza de los sustratos de vidrio. Fuente: elaboración propia	48
Figura 11. Espectros de dispersión de energía de las nanopartículas de ZnO [108].	49
Figura 12. Películas depositadas (a) 1000 rpm y (b) 2000 rpm.	50
Figura 13. Porta – muestras para la medición de películas delgadas en el equipo DRX.	53
Figura 14. Arreglo experimental para evaluar la capacidad fotocatalítica de las películas delgadas en la degradación del colorante azul de metileno. Fotografía (a) y esquema (b).	54
Figura 15. Transmitancia (g-i) y banda prohibida de las películas (a-f) depositadas y recocidas a 350°C.	56

Figura 16. Transmitancia (g-i) y banda prohibida de las películas (a-f) depositadas y recocidas a 450 °C	58
Figura 17. Transmitancia (g-i) y banda prohibida de las películas (a-f) depositadas y recocidas a 550°C.....	60
Figura 18. Patrones de difracción de las películas depositadas.....	64
Figura 19. Incremento del tamaño del cristalito en función de la cantidad de material o capas depositadas.....	65
Figura 20. % De eficiencia de degradación y cinética de reacción de las películas.....	70

Índice de tablas.

Tabla 1. Fotocatalizadores de óxido de zinc y óxido de titanio para la degradación de colorantes.....	21
Tabla 2. El óxido de zinc como fotocatalizador.....	24
Tabla 3. Técnicas de crecimiento de películas delgadas de ZnO.....	27
Tabla 4. Crecimiento de películas delgadas por medio de rutas verdes.....	34
Tabla 5. Solución precursora y películas obtenidas.....	49
Tabla 6. Valores de la brecha energética por el método de Tauc y la segunda derivada del porcentaje de transmitancia.....	61
Tabla 7. Tamaño de los cristalitos, tamaño promedio y densidad de dislocación (δ).....	65
Tabla 8. Películas donde se observó el plano (002), asociado a terminaciones polares.....	70

1 Capítulo 1

1.1 Introducción

El óxido de Zinc (ZnO) es un material con un amplio repertorio de propiedades ópticas, piezoeléctricas, mecánicas, actividad antimicrobiana, semiconductividad y fotocatalíticas que lo hacen útil para su uso un gran número de aplicaciones. Al ZnO le es posible adoptar un gran número de nanoestructuras y morfologías y ser sintetizado y/o depositado en forma de películas delgadas, sobre múltiples sustratos y con diferentes espesores, por una amplia gama de metodologías de deposición.

El óxido de zinc se ha empleado como fotocatalizador en la degradación de diferentes contaminantes; como el azul de metileno, la rodamina B y el verde malaquita; principalmente en disoluciones acuosas, en forma de polvos y en menor escala, en forma de película. Igualmente ha sido comparado en numerosos estudios contra el dióxido de titanio, y el dióxido de estaño [1], [2].

El uso de películas delgadas de materiales tanto orgánicos como inorgánicos está muy extendido en los laboratorios que trabajan en el campo de las células solares, los diodos orgánicos emisores de luz, los sensores y las pilas de combustible, entre otros. Un método ampliamente utilizado para la obtención de películas delgadas es el recubrimiento por rotación por ser rápido, reproducible, respetuoso con el medio ambiente y muy versátil, fabricando películas de alta calidad, el cual consiste básicamente en un sistema con un control preciso de la rotación y el tiempo, que, debido a la fuerza centrífuga ejercida, permite una deposición uniforme de un sustrato de interés como fotorresistencia sobre un material de soporte. El espesor de la película obtenida depende de factores como la viscosidad del material depositado, del sustrato, la velocidad y el tiempo de rotación utilizados [3].

Recientemente, el desarrollo de productos y procesos amigables con el medio ambiente ha ido ganando atención debido a las preocupaciones relacionadas con el cambio climático, la contaminación del agua, los recursos naturales finitos, la salud humana entre otros. Por lo tanto, se han estado desarrollando métodos para mejorar la producción de nanomateriales de metálicos y óxidos metálicos utilizando tecnologías más ecológicas. Esta síntesis de nanomateriales de óxido metálico y metálico conocida como “verde” utiliza extractos y/u

organismos biológicos y ha sido ampliamente investigada para reemplazar los métodos químicos y físicos comúnmente utilizados en la industria [4].

A pesar de que una cantidad considerable de investigación se ha dedicado en este campo, el mecanismo de formación de las nanopartículas obtenidas por síntesis verde todavía tiene que ser definido y entendido debido a la alta complejidad de los extractos biológicos.

Aunque se han realizado múltiples estudios para desarrollar películas delgadas para su aplicación en la degradación de contaminantes orgánicos, existe la necesidad de un estudio sistemático sobre las diferentes condiciones de depósito y el efecto que las mismas producen en las propiedades del material.

Por lo anterior el propósito de este trabajo es determinar mediante estudios sistemáticos, las condiciones y parámetros óptimos para el crecimiento de películas delgadas por medio del recubrimiento por centrifugación, la síntesis verde de nanopartículas de ZnO y su impacto en las características de las películas delgadas y así conseguir un material con buenas propiedades fotocatalíticas.

1.2 El óxido de zinc

El óxido de zinc es un material semiconductor, tipo n, cuyos elementos pertenecen al grupo IIB, en el caso del zinc (Zn) y al VIA, en el caso del oxígeno (O), de la tabla periódica de los elementos. La diferencia de electronegatividades entre el Zn (1.65) y el O (3.44) produce un alto grado de ionicidad en su enlace. Esto provoca una repulsión considerable entre sus nubes de carga, haciendo que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal tipo wurtzita, con parámetros de red $a = 0.325$ nm y $c = 0.5201$ nm. Así, cada ion de Zn^{2+} está ligado a un tetraedro de cuatro iones O^{2-} , representando una estructura que puede describirse como una serie de planos alternados de iones de zinc y oxígeno apilados a lo largo del eje c. Las estructuras cristalinas del ZnO son: wurtzita, blenda y halita, siendo termodinámicamente la fase wurtzita la más estable (figura 1) [5]–[7].

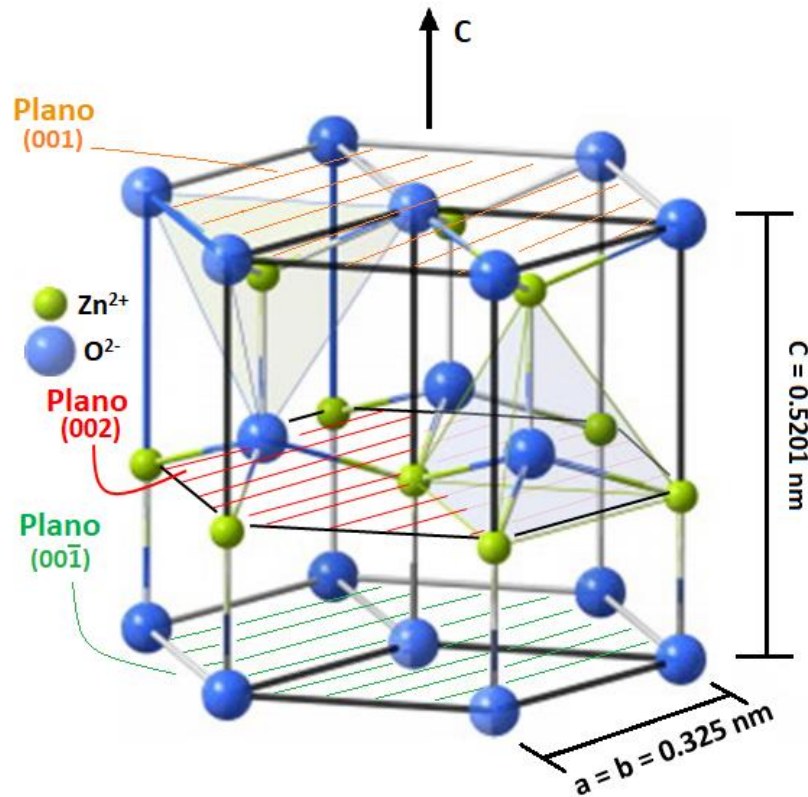


Figura 1. Estructura cristalina del óxido de zinc fase wurzita. Modificado de [7].

El ZnO es un semiconductor utilizado para la fabricación de una gran cantidad de dispositivos debido a una amplia gama de propiedades que permite su aplicación en muchas áreas diferentes, como la industria del caucho, el campo biomédico, el tratamiento de superficies metálicas [8], la optoelectrónica, la energía fotovoltaica, la detección de gases, las aplicaciones piezoeléctricas y los diodos emisores de luz (LED-pc) recubiertos de fósforo [9]. Exhibe un alto coeficiente piezoeléctrico (1.2 cm^{-2}), una conductividad térmica mayor que otros materiales de su tipo y la mayor energía de enlace de excitón (60 meV) de todos los semiconductores II-VI y III-V [10]; con un valor de energía de banda prohibida que se encuentra entre 3.2 y 3.3 eV [9]–[12]. Además, por medio de variaciones en el método de depósito, y modificaciones en las propiedades y características de la película durante el depósito, se puede obtener un número de propiedades inusuales que no son posibles de lograr con el material en grandes escalas. La nanotecnología, permite potenciar algunas de estas propiedades (por ejemplo, incrementar la absorción de luz UV) una vez que la superficie del

material aumenta por la reducción del tamaño de partícula y manipulando la morfología del nanomaterial [13].

Los informes sobre las mejoras de las propiedades de estructuras nanométricas de óxido de zinc han aumentado en los últimos años, el número de áreas de investigación se ha multiplicado, aproximándonos a un futuro cercano donde el ZnO será una parte viable e integral de muchos más dispositivos funcionales y novedosos [14, 15].

1.3 El colorante azul de metileno

Múltiples industrias como la papelera, la plástica, la alimentaria y la textil consumen enormes cantidades de agua y utilizan colorantes para dar color a sus productos, más de un 11% de los colorantes se pierde durante su manufactura y utilización y como resultados los tintes son componentes comunes de los efluentes descargados por algunas de las industrias anteriormente mencionadas [16]. Particularmente, en la industria textil se eliminan grandes cantidades de colorantes que no se fijaron en la superficie de la fibra durante el proceso de lavado y teñido, como desecho en el efluente. Con frecuencia la industria textil emplea colorantes reactivos (colorantes que forman fuertes enlaces con la fibra de celulosa; de tipo covalente y que suponen alrededor del 60% de los colorantes utilizados actualmente en la industria textil), pero sus metabolitos (por ejemplo, aminas aromáticas) pueden ser altamente tóxicos y potencialmente carcinogénicos, mutagénicos y alergénicos para los organismos vivos expuestos a ellos [17].

El azul de metileno, también conocido como cloruro de metiltioninio, es un medicamento y un colorante catiónico de tiazina, cuya fórmula científica es $C_{16}H_{18}N_3SCl$, su estructura química se muestra en la figura 2 y tiene varias áreas de aplicación ya sea para usos de laboratorio, análisis, investigaciones, química fina, medicina e incluso en acuicultura [18].

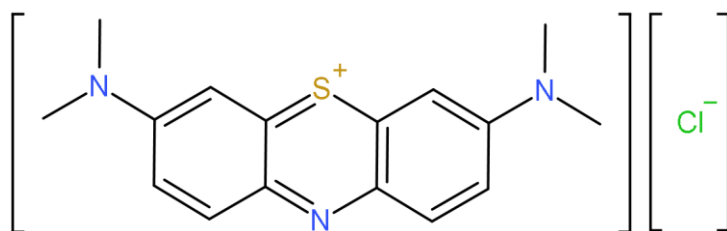


Figura 2. Estructura del Azul de metileno. Inspirado en [19].

Entre las características principales se mencionan: es un compuesto químico aromático utilizado como colorante y como fármaco, entra en los cuerpos de agua a través de efluentes de las industrias textil, papelera, farmacéutica y alimentaria afectando negativamente al ecosistema y la vida en los cuerpos de agua. La presencia de azul de metileno en el agua potable es un peligro para la salud ya que causa irritación en los ojos y la piel, anemia hemolítica, náuseas, vómitos y dolor abdominal. Por lo tanto, su eliminación del agua contaminada es de gran importancia [20, 21]. Como medicamento los efectos secundarios comunes incluyen dolor de cabeza, vómitos, confusión, dificultad para respirar y presión arterial alta. Otros efectos secundarios incluyen el síndrome serotoninérgico, la degradación de los glóbulos rojos y las reacciones alérgicas [22].

1.4 Procesos avanzados de oxidación PAO

Para el año 2017 se producían cerca de cien mil tipos de colorantes de los cuales casi el 50% eran del tipo azo. La mayoría de los azocolorantes utilizados en la industria textil son muy solubles en agua, estables y resistentes a reacciones con agentes químicos. Además, la mayor parte son tóxicos y potencialmente carcinogénicos y mutagénicos, por lo que su remoción de los efluentes industriales es una tarea prioritaria [23].

En general, los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales, incluidos el cribado, el desagüe, la sedimentación primaria, los tanques de aireación y la sedimentación final, son ineficaces para eliminar los contaminantes recalcitrantes. La eliminación de contaminantes recalcitrantes en plantas para el tratamiento de aguas residuales (PTAR) es un proceso complicado y depende de las propiedades químicas y biológicas de los contaminantes, como la hidrofilia, la solubilidad la volatilidad, la biodegradabilidad, y la capacidad de adsorción de los lodos activados [24]. Debido a que los métodos convencionales de tratamiento del agua resultan poco eficientes en la eliminación de contaminantes recalcitrantes, en las últimas décadas han surgido los procesos avanzados de oxidación (PAO). Los PAO se refieren a un conjunto de tratamientos oxidativos de agua que se utilizan para tratar efluentes tóxicos a nivel industrial, hospitales y plantas de tratamiento de aguas residuales [25]. Los PAO incluyen UV / O₃, UV / H₂O₂, Fenton, foto-Fenton, plasmas no térmicos, sonólisis, fotocátalisis, radiólisis, procesos de oxidación de agua

supercrítica, etc. Los PAO son técnicas respetuosas con el medio ambiente empleados en la eliminación de casi todos los tipos de contaminantes como compuestos aromáticos, contenidos a base de petróleo, hidrocarburos de petróleo, hidrocarburos clorados, pesticidas, insecticidas, compuestos orgánicos volátiles (COVs), tintes y otros materiales orgánicos encontrados en el aire y el agua. Los PAO se basan en la generación de especies reactivas de oxígeno como radicales hidroxilos y otras como el radical anión superóxido, el peróxido de hidrógeno y el oxígeno singlete, con un electrón desapareado. Por lo tanto, reaccionan activa y fácilmente con una serie de especies químicas, que de otro modo serían muy difíciles de degradar. Los PAO son comparativamente mejores que otros métodos convencionales porque generan productos de oxidación termodinámicamente estables como dióxido de carbono, agua y orgánicos biodegradables [26].

Entre estos métodos, la tecnología de fotocatálisis heterogénea ha atraído el interés de los investigadores porque puede eliminar de manera eficaz los contaminantes y, en última instancia, formar subproductos inofensivos. Por otro lado, los procesos fotocatalíticos resultan económicos y prácticos, por lo que pueden utilizarse como pretratamiento o procesos auxiliares en plantas de tratamiento convencionales [10].

1.5 Fotocatálisis heterogénea

El término fotocatalizador es una combinación de dos palabras: del griego phos que significa luz y catalizador, que es una sustancia que altera la velocidad de reacción en su presencia. Por lo tanto, los fotocatalizadores son materiales que cambian la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. La fotocatálisis incluye reacciones que tienen lugar utilizando luz y un semiconductor. El sustrato que absorbe la luz y actúa como catalizador de reacciones químicas se conoce como fotocatalizador. La fotocatálisis es un fenómeno en el que se genera un par electrón-hueco al exponer un material semiconductor a la luz. Las reacciones fotocatalíticas se pueden clasificar en dos tipos en función del estado físico de los reactivos [27].

- Fotocatálisis homogénea: cuando tanto el semiconductor como el reactivo están en la misma fase, es decir, gas, sólido o líquido.

- Fotocatálisis heterogénea: cuando tanto el semiconductor como el reactivo se encuentran en fases diferentes.

La fotocatálisis heterogénea es una reacción química fotoactivada que se hizo popular después de que Fujishima y Honda demostraron la reacción fotoelectroquímica de separación de agua impulsada por luz UV con un foto - ánodo basado en TiO_2 en 1972 [28]. La eficacia de la fotocatálisis heterogénea se ha estudiado en muchos campos diversos, incluida la remediación ambiental, la producción de energía, la ingeniería química, la medicina / bioquímica, la agricultura y la investigación multidisciplinaria [29].

La primera reacción que toma lugar en el mecanismo es la formación del par electrón hueco, propiciada por la incidencia de luz suficientemente energética como para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción Ec. (1) donde h es la constante de Plank multiplicada por la frecuencia ν , (figura 3) [27]. Los huecos generados en la banda de valencia interactúan con las moléculas de agua y radicales hidróxidos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador (especies oxidantes o donadoras con potencial redox menos positivo que el del hueco h_{bv}^+) y estas ceden electrones a la banda de valencia produciendo el radical $\text{OH}^\bullet$, como se muestra en la Ec. (2) y Ec. (3), mientras se produce la transferencia de electrones de la banda de conducción hacia moléculas aceptoras (con potencial redox menos negativo que el del electrón e_{bc}^-) Ec. (4). Si no han sido previamente capturados, transferidos o separados por un campo eléctrico, electrones y huecos se recombinan en el orden de nanosegundos, siendo esta la principal causa de un bajo rendimiento fotónico de una reacción fotocatalítica debido a que se pierde parte de la energía suministrada en forma de calor o luz Ec. (5) [30, 31]. Si se dispone de una especie adecuada o de un estado de defecto en la superficie con el nivel energético adecuado para atrapar el electrón o agujero, se puede evitar la recombinación y propiciar reacciones redox posteriores. El radical superóxido puede formar el radical hidropéroxido, $\text{HOO}^\bullet$ por protonación (Ec. 6). Estas especies de radicales oxidantes permiten la mineralización de los contaminantes (Ec. 7), como se observa en (Ec. 8.), el radical hidropéroxido puede formar el peróxido de hidrógeno que, se ha informado influye positivamente en las reacciones fotocatalíticas. Sin embargo, también pueden producirse reacciones de "barrido", perdiendo radicales hidroxilo y electrones fotogenerados Ec. (9), [32]–[35].

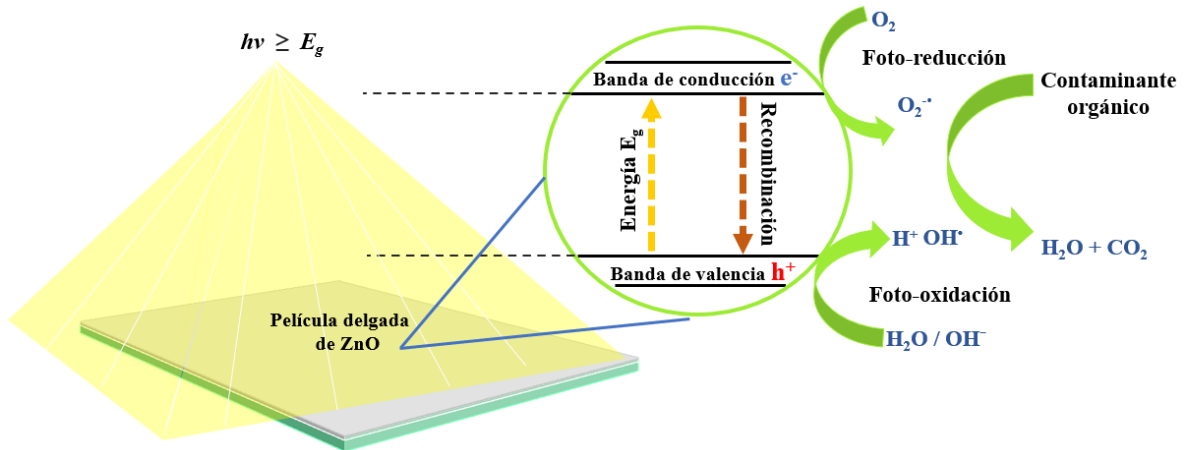
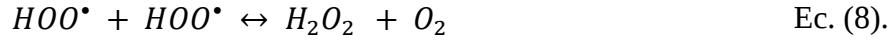
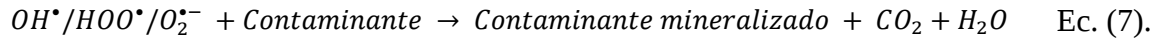
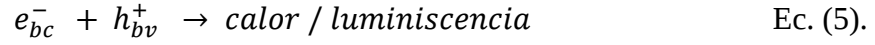
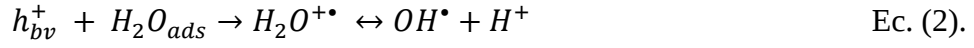


Figura 3. Esquema del proceso fotocatalítico con óxido de zinc.

El tamaño de partícula y la estructura cristalina afectan fuertemente la separación y migración de los electrones fotogenerados. Entre mayor es la calidad del cristal, menor es la cantidad de defectos. Éstos operan como trampas y centros de recombinación entre los electrones y los huecos fotogenerados, resultando en un decremento en la actividad fotocatalítica [10]. Si el tamaño de la partícula se vuelve más pequeño, la distancia que los electrones y los huecos fotogenerados tienen que recorrer a los sitios de reacción en la superficie se vuelve más corta y esto resulta en la disminución de la probabilidad de la recombinación. Sin embargo, debido

al efecto de confinamiento cuántico, la brecha energética entre bandas de la nanopartícula aumenta a medida que el tamaño de las partículas disminuye acercándose a las dimensiones del radio Bohr del par electrón – hueco (excitón) del material, por ejemplo 2.34 nm para el ZnO [36], lo que significa que se requiere de una mayor energía para excitar a los electrones [30], [37].

Dentro del amplio abanico de tecnologías para la depuración de aguas, la fotocatálisis puede ser una técnica útil cuando se cumplen las siguientes condiciones [25]:

- Concentración orgánica media baja. Los procesos de fotodegradación son eficientes cuando la concentración de compuestos orgánicos es menor a 1g/ml, este rango varía según la naturaleza del contaminante.
- Contaminantes no biodegradables. Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos pueden constituir la alternativa ideal.
- Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de compuestos orgánicos complejos. Una de las principales ventajas de la fotocatálisis es su escasa o nula selectividad. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas.
- Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil. La fotocatálisis es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

1.6 Fotocatalizadores

s Una variedad de fotocatalizadores, por ejemplo, metales, óxidos metálicos, semiconductores, nanoestructuras a base de carbono, puntos cuánticos, estructuras metálicas orgánicas (MOF), dendrímero de núcleo magnético y otros materiales;e han estudiado ampliamente para la degradación de contaminantes como: colorantes, fenol, clorofenol e hidrocarburos poliaromáticos [38], en aguas residuales [39].

Se considera que un buen fotocatalizador debe ser (i) fotoactivo, (ii) capaz de utilizar luz visible y/o UV cercana, (iii) biológica y químicamente inerte, (iv) foto – estable (es decir, no propenso a foto - corrosión), (v) económico y (vi) no tóxico. Para que un semiconductor sea

foto – químicamente activo como sensibilizador para la reacción anterior, el potencial redox del agujero fotogenerado de la banda de valencia debe ser lo suficientemente positivo como para generar radicales $\text{OH}^{\bullet}$, que posteriormente pueden oxidar el contaminante orgánico. El potencial redox del electrón fotogenerado en la banda de conducción debe ser lo suficientemente negativo como para poder reducir el O_2 adsorbido en el radical superóxido [31], [40].

Lo criterios más importantes para la selección del semiconductor son:

- Inercia química: resistencia a la foto – corrosión, al ataque de los reactivos e insolubilidad en el agua.
- Potencial redox de la banda de valencia suficientemente positivo para oxidar los hidroxilos o el contaminante directamente y potencial redox de la banda de conducción suficientemente negativo para reducir el oxígeno o la especie deseada, en la (figura 4) se indica el valor de potencial redox de algunos semiconductores comunes.
- Ancho de banda prohibida que permita la actividad con luz solar preferentemente, es decir con luz visible o con luz ultravioleta. También en la (figura 4) se indica el ancho de la banda prohibida de algunos semiconductores comunes.
- Baja toxicidad.
- Disponibilidad a bajo coste.

Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3.5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0.5 a -1.5 V) [41].

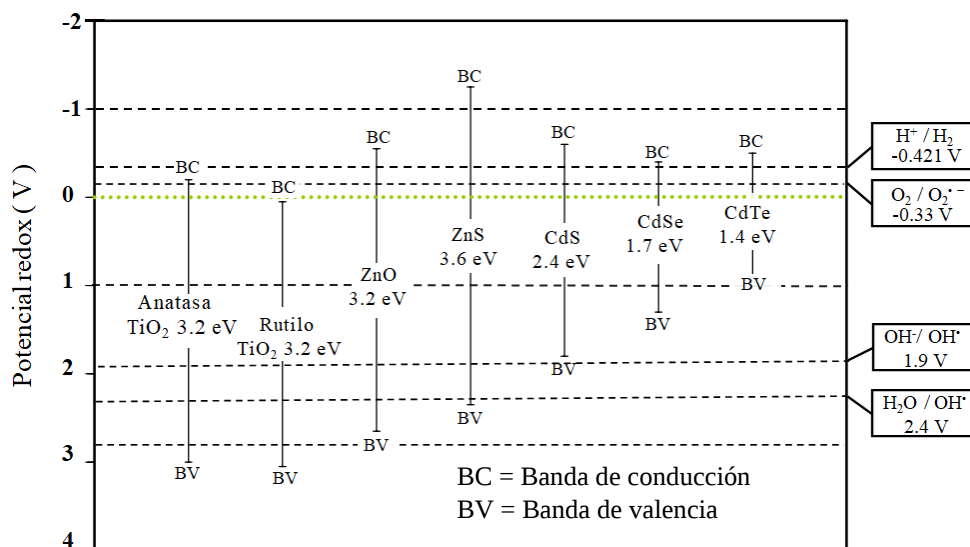


Figura 4. Potencial redox frente al electrodo normal de H de los pares (O₂ / O₂^{•-}) y (OH⁻ / OH[•]). Modificado de [31], [42].

El dióxido de titanio (TiO₂), uno de los fotocatalizadores más estudiados, se investigó por primera vez para la reacción de separación del agua. Más tarde, sus aplicaciones se han extendido a la producción de hidrógeno, celdas solares, fotooxidación de contaminantes y eliminación de tintes en líquidos y fases gaseosas. Sin embargo, los sistemas fotocatalíticos de TiO₂ funcionan solo bajo irradiación UV (250-350 nm) debido a su gran brecha de banda prohibida (o brecha entre bandas) de 3,2 eV. A pesar de esta limitación, el TiO₂ se usa ampliamente debido a su naturaleza no tóxica para los humanos y medio ambiente, rentabilidad, alta estabilidad química y fácil disponibilidad [39, 43].

En la (figura 5), se muestran los resultados de una búsqueda de publicaciones de acuerdo con algunos de los fotocatalizadores más estudiados, la búsqueda se realizó en las bases de datos “SCOPUS” y “Web of science”. El rango de años seleccionado fue 2001 – 2021 y los términos empleados fueron “Photocatalysis” conectado con nombre del semiconductor, por el operador booleano “and” los términos empleados fueron criterios de búsqueda de acuerdo con el título, palabras clave del autor y resumen de la publicación. Los resultados de la búsqueda demuestran que el material fotocatalizador más utilizado es el TiO₂ con el 72.44 % de todas las publicaciones, sin embargo, el ZnO ha despertado el interés de muchos investigadores pues aunque solo representa el 15.87 % del total de publicaciones mostradas,

ha tenido un crecimiento importante de un 49.5 veces en el número de publicaciones entre el año 2001 y el año 2021, contra un crecimiento de 9.5 veces el número de publicaciones en el mismo periodo de tiempo que para el TiO_2 , en tercer lugar con número de publicaciones, se encuentra el sulfuro de cadmio, mismo que con los otros materiales mostrados representan solo un 11.7 % de las publicaciones encontradas.

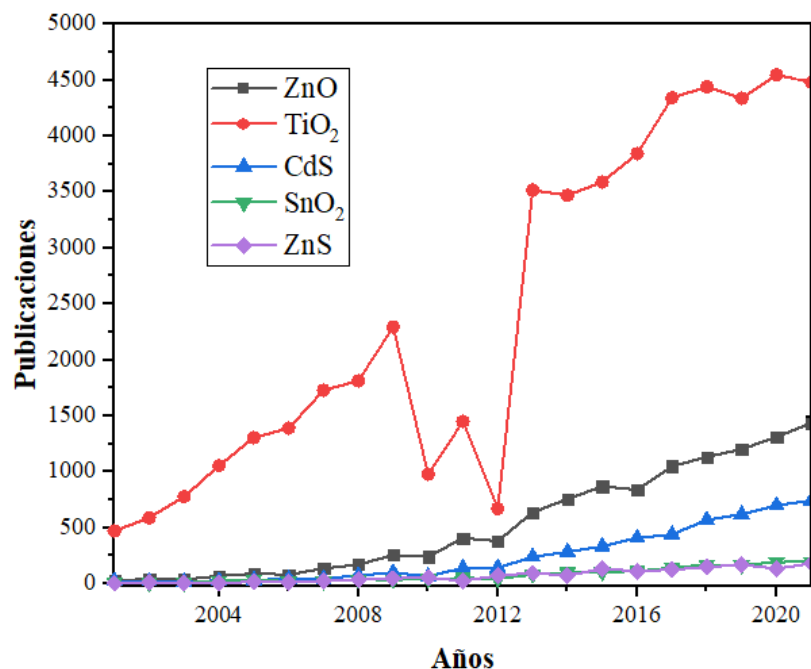


Figura 5. Semiconductores empleados comúnmente en fotocatalisis. Numero de publicaciones por años entre el año 2001 y el año 2021. Bases de datos Elsevier y Web Of Science.

Cada uno de los fotocatalizadores descritos tiene su rango de banda prohibida específico, determinando si son materiales activos de luz UV o luz visible. La banda prohibida más amplia de los materiales explica que se requiere mayor energía para que el electrón sea excitado desde la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). Entre ellos, el ZnO se ha empleado ampliamente como material fotocatalítico para la decoloración de aguas residuales, debido a su estabilidad química, bajo costo y espectro de absorción de luz mayor que el del TiO_2 . Sin embargo, algunos semiconductores requieren modificaciones para mejorar y mantener su rendimiento fotocatalítico hacia los contaminantes al integrarse con otros materiales como polímeros, grafeno u otros metales [44]. En particular, la introducción

de dopaje o hetero – unión de metales dentro del semiconductor puede generar estados de energía intermedios en el sistema, y ayudar a capturar el electrón foto – inducido, minimizando posteriormente la recombinación del par electrón – hueco.

El óxido de zinc, material empleado en este trabajo, también se ha utilizado en el tratamiento de aguas como fotocatalizador heterogéneo. Es único porque, en la región espectral UV, tiene una banda prohibida directa entre 3.2 y 3.3 eV, una gran propiedad fotocatalítica y un buen potencial de oxidación. El ZnO existe en forma de polvo blanco, forma cristales hexagonales, es inodoro, tiene un sabor amargo, es insoluble en agua y puede ser depositado en sustratos rígidos por diferentes técnicas [45]. La banda prohibida de ZnO es ligeramente similar a la del TiO₂, lo que la hace más interesante pues es más económico que el TiO₂ en operaciones a gran escala. Además, el ZnO tiene fuertes propiedades antimicrobianas; por tanto, tiene una fuerte influencia en la microflora del medio ambiente. En comparación con otros óxidos metálicos el ZnO puede absorber fotones en un amplio espectro incluyendo parte del espectro solar, pudiendo ampliar el espectro al dopar el material para disminuir la brecha energética [46]. En la tabla 1 se muestran algunos ejemplos sobre la degradación de colorantes mediante el uso del ZnO y el TiO₂ como fotocatalizadores.

Tabla 1. Fotocatalizadores de óxido de zinc y óxido de titanio para la degradación de colorantes. Modificado de [39].

No.	Fotocatalizador	Colorante	Fuete de luz	Tiempo (min)	% Degradación
1	TiO ₂	Naranja ácido 7	Visible	60	75
2	TiO ₂	Naranja ácido 2	UV	120	98
3	TiO ₂	Rojo de metilo	UV	120	99
4	TiO ₂	Alizarina	UV	120	99
5	TiO ₂	Naranja croceína	UV	120	98
6	TiO ₂	Rojo Congo	UV	120	95
7	TiO ₂	Azul de metilo	UV	120	98
8	TiO ₂	Verde rápido CFC	UV	80	93
9	ZnO	Amarillo ácido 23	UV	60	90
10	ZnO	Rodamina B	UV	80	98
11	ZnO	Naranja de metilo	UV	120	98
12	ZnO	Rodamina 6G	UV	180	98
13	ZnO	Amarillo reactivo 17	UV	300	40
14	ZnO	Rojo reactivo 2	UV	60	49
15	ZnO	Azul reactivo 4	UV	180	29
26	ZnO	Rojo reactivo 4	Luz solar	480	85

No obstante, uno de los inconvenientes es la foto – corrosión. Por lo tanto, se ha trabajado mucho cambiando la estructura, morfología y propiedades logrando una actividad fotocatalítica prometedora bajo diferentes condiciones de estudio.

1.7 El óxido de zinc como fotocatalizador

Los semiconductores nanoestructurados son de gran interés debido a sus propiedades mejoradas y aplicaciones tecnológicas prometedoras. El óxido de zinc a nanoescala y el dióxido de titanio son absorbentes de luz ultravioleta y se consideran los semiconductores más eficientes que promueven la fotocatálisis. Esto se debe a sus atractivas propiedades, como su bajo costo, su naturaleza no tóxica y su alta eficiencia catalítica. Ambos catalizadores se han estudiado exhaustivamente para la eliminación de compuestos orgánicos del aire y el agua contaminados mediante el proceso de fotocatálisis. Sin embargo, en muchos trabajos, se ha informado que el ZnO tiene una mayor eficiencia fotocatalítica para la degradación de algunos compuestos orgánicos en comparación con el TiO₂, [47]. El ZnO (banda prohibida entre 3.2 y 3.3 eV) puede absorber una fracción mayor de radiación UV. La actividad fotocatalítica del ZnO depende de su estructura de fase, tamaño de cristalito, áreas de superficie específicas y estructura de poro [48].

En una investigación realizada para comparar la actividad fotocatalítica del ZnO con respecto a la del TiO₂ los resultados demostraron que la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de ZnO depende no solo de sus tamaños, básicamente debido al área de superficie específica mejorada de estructuras más pequeñas, sino también de la forma de las nanoestructuras. Se investigó la eficacia de los nano polvos de ZnO y TiO₂ como fotocatalizadores para la degradación del colorante Violeta mordaz 5. La adsorción en la oscuridad en ambos catalizadores se encontró favorable por el enfoque de Langmuir y el TiO₂ exhibió la mayor cantidad adsorbida en comparación con ZnO. El ZnO sintetizado presentó una mayor actividad fotocatalítica degradando el colorante en un 100% en tan solo 30 minutos mientras que el al TiO₂ le llevó 60 minutos degradar casi un 92% [48].

En la (tabla 2) se muestra el porcentaje de degradación de algunos colorantes en los que se empleó ZnO como fotocatalizador en forma de nanopartículas o en forma de películas delgadas.

En un trabajo realizado para comparar la degradación del colorante azul de metileno por ZnO sintetizado por diferentes rutas y/o con diferentes extractos vegetales, se obtuvo que el óxido de zinc en cuya síntesis se empleó como fuente de agentes reductores la flor de Roselle (*Hibiscus sabdariffa linn*), mostro una mejor actividad fotocatalítica que las nanopartículas sintetizadas con aceite de palma y en las que como fuente de agente reductor se empleó hidróxido de sodio, alcanzándose un (100% flor de Roselle), (99% de aceite de palma) y (98% NaOH) de degradación en 3h, 4h ,y 4h respectivamente [49]. Una de las razones por las que se atribuye una mayor actividad fotocatalítica a las nanopartículas sintetizadas con flor de Roselle es debido a su morfología (forma de nanoflores), que además de una mayor área superficial, exhiben un mayor número de caras (planos cristalográficos). Algunos estudios han demostrado que existe relación entre la polaridad de los planos cristalinos del ZnO y su actividad fotocatalítica [50]–[52].

Además, muchos investigadores enfatizaron que la morfología de la nanopartícula de óxido de zinc tiene propiedades únicas para la mineralización de la contaminación orgánica a través de una reacción fotocatalítica y otras aplicaciones [53].

Por lo tanto, se puede concluir que el tamaño efectivo del cristalito, los defectos superficiales, el aumento de los valores de banda prohibida, las propiedades de textura superiores y la separación eficiente entre electrones y huecos fueron los factores responsables del aumento de la actividad fotocatalítica impulsada por la luz UVA de la nano-flor de ZnO [47].

Tabla 1 .El óxido de zinc como fotocatalizador.

Ref.	Fuente de zinc	Película o	Evaluación de la actividad fotocatalítica en una o diferentes muestras.		
		nanopartícula	Tiempo (min)	% degradación	Colorante
[11]	Matriz PVC/ZnO	Película	60	80	Azul de metileno
			60	77	
			60	55	
[50]	$Zn(O_2CCH_3)_2$	Película	240	7	Rodamina B
			240	13	
			240	50	
			240	50	
[12]	$Zn(O_2CCH_3)_2$	Película	120	96.54	Verde malaquita
[51]	$Zn(O_2CCH_3)_2$ y acetato de níquel tetra – hidratado	Película	240	12.15	Rodamina B
			240	51..23	
			240	52.5	
[52]	Blanco de Zn	Película	315	94.15	2 - clorofenol
	<i>sputtering</i>				
[34]	$Zn(O_2CCH_3)_2$	Película	240	93	Rodamina B
[53]	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nanopartícula	110	100	Rodamina B
			130		
			180		
			220		
[44]	$Zn(O_2CCH_3)_2$	Nanopartícula	100	60	Violeta mordaz 5
[45]	$Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2 (H_2O)$	Nanopartícula	180	100	Azul de metileno
			240	99	
			240	98	
[54]	$Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 6 (H_2O)$	Nanopartícula	100	30	Azul de metileno
				30	
				90	
[43]	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Nanopartícula	120	99	Colorante
				89	rojo-S de
				83	alizarina
				76	
				66	

Fuente: Elaboración propia.

1.8 Hipótesis

La técnica de recubrimiento por rotación es útil para el crecimiento de películas delgadas de ZnO utilizando una solución precursora, preparada mediante una síntesis verde. Las películas delgadas de ZnO capaces de degradar colorantes como el azul de metileno bajo la irradiación de luz ultravioleta.

1.9 Objetivo general

Depositar películas delgadas de ZnO por medio de una metodología amigable con el ambiente y medir su capacidad fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno.

1.10 Objetivos específicos

- Determinar las condiciones de síntesis de la solución precursora, que se depositará en los sustratos.
- Determinar las condiciones de depósito de las películas delgadas de ZnO.
- Determinar las características estructurales, morfológicas, espesor y propiedades ópticas en función de las condiciones de depósito de las películas.
- Medir la actividad fotocatalítica de las películas mediante la degradación del colorante azul de metileno.

2 Capítulo 2. Antecedentes.

2.1 Películas delgadas de ZnO

Emplear fotocatalizadores en polvo, suspendidos en el medio que se desea descontaminar, presenta la desventaja de que los polvos sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia por la disminución del área superficial disponible. La fotocatálisis basada en polvos presenta la desventaja de requerir una etapa adicional de separación y recuperación del material para que pueda ser reutilizado [54]. Estos problemas pueden superarse utilizando películas delgadas como fotocatalizadores. Sin embargo, su actividad fotocatalítica es menor que la del polvo, provocado por la reducción de la superficie. La modificación de la superficie de películas delgadas como la porosidad, la homogeneidad de la película y la distribución del tamaño de los poros es indispensable para mejorar la actividad fotocatalítica [55, 56]. Elegir adecuadamente el sustrato es importante para evitar interacciones no deseadas con el fotocatalizador.

Existe un gran número de investigaciones sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO, empleando diferentes técnicas, para múltiples aplicaciones; entre ellas la fotocatálisis, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Técnicas de crecimiento de películas delgadas de ZnO.

Ref.	Técnica de depósito	Sustrato	Reacción foto – inducida	Principales aportaciones
[54]	Sol- gel y recubrimiento por rotación	Vidrio	Degradación del colorante rodamina B.	A mayor temperatura de recocido aumenta el tamaño de grano y con ello la actividad fotocatalítica. Se puede concluir que el rendimiento fotocatalítico de las películas de ZnO de orientación múltiple es mejor que el de las de orientación única.
[57]	Deposición química de vapor asistida por aerosol (AACVD)	Vidrio	Degradación del ácido esteárico	Se depositaron películas de ZnO dopadas con Cl, las cuales mostraron que un dopante aniónico puede mejorar la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO.
[58]	Pirolisis por pulverización	Vidrio	Degradación del colorante azul de metileno	Se logró una degradación del 90% del colorante azul de metileno utilizando películas delgadas de ZnO dopadas con níquel bajo irradiación solar
[59]	Electro – deposición	ITO	Degradación del colorante azul de metileno	Se logró una degradación del 85% del colorante azul de metileno en 6 horas.
[60]	Nanoalambres de ZnO depositados mediante el recubrimiento por rotación	Vidrio	Degradación del colorante naranja de metilo.	Se llevaron a cabo experimentos en el rango de pH de 4 a 12 en la solución de tinte acuosa y se observó que la actividad fotocatalítica aumenta al incrementar el pH, exhibiendo una tasa máxima de degradación a pH 12.
[61]	Síntesis de películas delgadas de ZnO por <i>sputtering</i> RF	Vidrio	Producción fotocatalítica de H ₂ .	Se crecieron películas con un proceso de recocido en diferentes atmosferas aire, argón y nitrógeno. Las películas delgadas de ZnO recocidas en aire mostraron la mayor producción de hidrógeno, lo que puede asociarse con el mayor porcentaje de deficiencias de oxígeno.
[62]	Síntesis de películas delgadas de ZnO por <i>sputtering</i> CC	Vidrio	Degradación del colorante rodamina B.	A concentraciones altas y medias de oxígeno las películas depositadas tienen una menor cantidad de defectos y por tanto una mayor cristalinidad mientras que a concentraciones altas el número de defectos crece y las películas son poco cristalinas
[63]	Síntesis de películas delgadas de ZnO por <i>sputtering</i> RF	Vidrio	Degradación del 2 - clorofenol	La degradación del contaminante 2 - clorofenol mejora con el decremento de pH en con un valor óptimo de 3. La intensidad de la fuente lumínica influye en la actividad fotocatalítica entre mayor es la intensidad mayor es la actividad.

Fuente: elaboración propia.

Como se puede observar en la tabla 3, existen muchas técnicas o combinaciones de técnicas para el depósito de películas delgadas de ZnO, las características de estas dependerán de las

técnicas de depósito, misma que afectará la morfología, la composición, la cristalinidad, las propiedades ópticas y propiedades mecánicas de la película y todas ellas en conjunto, tendrán un efecto en la capacidad fotocatalítica de las películas delgadas.

2.2 Crecimiento de películas por deposición física de vapor.

Los procesos de deposición física de vapor (por sus siglas en inglés PVD) incluyen la evaporación por arco, la pulverización por bombardeo iónico, el recubrimiento iónico y la pulverización por bombardeo iónico mejorada. La pulverización es un proceso PVD asistido por plasma en el que las colisiones entre iones de alta energía y el material de origen (objetivo) se aprovechan para la formación de una fase de vapor. El plasma se obtiene inyectando un gas noble (generalmente argón) en la cámara de depósito que se ioniza mediante la aplicación de un voltaje de señal de corriente continua (CC) / radiofrecuencia (RF) adecuado entre un cátodo, donde se sujeta el objetivo, y el resto de la cámara [64].

Los electrones libres dentro de la cámara son acelerados por influencia del campo eléctrico y cuando estos tienen una energía igual o mayor a la energía de ionización del gas inerte (energía requerida para remover un electrón de un átomo), colisionan y se comienza el proceso de ionización. Los iones de argón (Ar^+) son atraídos al cátodo (carga negativa) y en el trayecto generan la ionización de otros átomos de argón. La energía cinética de los iones de argón depende de la diferencia de potencial aplicada, si los iones de argón poseen la energía cinética suficiente, estos pueden arrancar átomos de la superficie del blanco (erosionar). La incorporación de un magneto a esta técnica permite la restricción de los electrones secundarios y utilizar su energía para el proceso de ionización cerca del blanco. El campo magnético es utilizado para (magnetizar los electrones, los cuales pueden completar varios giros en forma paralela a la superficie del blanco, permitiendo que viajen un camino más largo, esto se refleja en un incremento de la probabilidad de ionización del gas de trabajo, los iones no son afectados por el campo magnético, pues existe una diferencia de masa muy grande en comparación con la masa de los electrones [65, 66].

La pulverización catódica es compatible con el uso de una amplia variedad de sustratos. El depósito de películas delgadas por pulverización catódica presenta la enorme ventaja de tener un crecimiento controlado de las películas ya que puede colocarse un obturador entre el

sustrato y el plasma [67], [68], sin embargo, presentan la desventaja de que las películas delgadas depositadas por esta técnica presentan un muy marcado crecimiento preferencial en solo uno o muy pocos planos cristalográficos, entre los planos presentes en los difractogramas el plano (101) tiene muy poca o nula intensidad ejemplos: [10, 62, 69], las películas son de orientación única, plano (002), en [61, 63], dos y cuatro planos cristalográficos respectivamente entre ellos el plano (002) y muy levemente aparece el plano (101). La orientación del eje *c* o plano (002) significa el eje *c* perpendicular al sustrato; y la orientación del eje *a* o plano (100) significa el eje *c* paralelo al sustrato ambas orientaciones (eje *c* perpendicular o paralelo al sustrato) se observaron en películas delgadas de ZnO. Sin embargo, el eje *c* perpendicular al sustrato sigue siendo el que se observa mayoritariamente [45]. De acuerdo con [54] el rendimiento fotocatalítico aumenta cuando se hace crecer el plano (101) en las películas de ZnO, debido a que la reflexión (101) tiene carga positiva, el ion OH⁻ se adsorbería preferentemente, lo que conduciría a una mayor producción de radicales OH•. Además, el rendimiento fotocatalítico de las películas de ZnO con orientación múltiple es mejor que el de las de orientación única.

2.3 Crecimiento de películas por: Deposición química de vapor.

La deposición química de vapor (por sus siglas en inglés CVD) es una técnica de deposición de películas delgadas en la que los vapores se condensan en fase sólida sobre la superficie de un sustrato como resultado de una reacción química. En el CVD convencional la deposición se lleva a cabo en un horno, normalmente a alta temperatura, para vaporizar el material precursor y promover la reacción química. Un proceso típico de CVD implica varios pasos. Los precursores colocados en la cámara de reacción / horno se evaporan y los vapores de los reactivos se transportan hacia el sustrato con el flujo de gas. Los reactivos se adsorben en la superficie del sustrato y a continuación se produce la difusión, nucleación y reacción química que conduce a la formación de la deposición del material de interés en forma de película fina. Paralelamente, los vapores precursores también pueden pasar por una reacción en fase gaseosa para producir productos y subproductos en fase gaseosa. Estos productos pueden adsorberse en la superficie del sustrato o ser expulsados fuera del horno con el flujo de gas. El proceso convencional de CVD que implica el mecanismo vapor-sólido no es eficiente para la deposición de nanomateriales porque la adsorción directa de los vapores sobre el sólido es

un proceso lento. Las etapas de síntesis incluyen: (i) carga de los reactivos precursores y los gases inertes en la cámara, (ii) desplazamiento de las especies de vapor al sustrato. La velocidad de crecimiento y la calidad de la película depositada dependen de varios factores, como la naturaleza de los precursores, la naturaleza del sustrato, la naturaleza del catalizador, la temperatura, la presión, el caudal de gas, etc [70, 71].

Los depósitos de películas delgadas por deposición química presentan la ventaja de que no se necesitan condiciones de alto o ultra – alto vacío como en los procesos físicos. De entre ellos destaca el trabajo [57], donde se crecieron películas por medio de la deposición química de vapor asistida por aerosol, haciendo un dopaje aniónico con Cl^- , lo cual afectó fuertemente la morfología, transparencia y un aumento en los parámetros reticulares de la celda, se crecieron películas con y sin dopaje, y se encontró que con el dopaje óptimo las películas delgadas son más transparentes que las películas delgadas sin dopar, además el tamaño del cristalito aumenta y con ello disminuye el valor de la brecha entre las bandas de valencia y conducción, mejorando notablemente la actividad fotocatalítica. Mientras que en [58], se realizó un dopaje catiónico con níquel por medio de la pirólisis por pulverización, demostrando que las impurezas de Ni mejoran la absorción de la luz por parte de las películas delgadas de ZnO en el área visible de 400 nm a 600 nm de longitud de onda y esta absorción aumenta con el incremento de la concentración de impurezas de Ni. Consiguiendo degradar hasta en un 90% de colorante azul de metileno en 6 horas.

2.4 Crecimiento de películas por: El método recubrimiento por rotación y sol – gel.

El proceso sol-gel, permite elaborar un material sólido a partir de una solución utilizando un sol o un gel como paso intermedio, y a temperaturas mucho más bajas de lo que es posible mediante métodos tradicionales de preparación. En el proceso sol – gel, un precursor molecular en una solución homogénea sufre una sucesión de transformaciones: (a) hidrólisis del precursor molecular; (b) polimerización mediante sucesivas adiciones biomoleculares de iones, formando puentes oxo, hidroxilo o agua; (c) condensación por deshidratación; (d) nucleación; y (e) crecimiento. Según la naturaleza de los precursores moleculares, actualmente se utilizan dos rutas sol – gel: alcóxidos metálicos en disolventes orgánicos o sales metálicas en soluciones acuosas. Los principales métodos de elaboración de películas

de ZnO, como se informa en la literatura, involucran varios pasos y de hecho son intermedios entre los dos métodos sol – gel ya que utilizan sales metálicas en soluciones alcohólicas. En efecto, las películas de ZnO se obtienen a partir de sales inorgánicas nitratos, cloruros, percloratos o sales orgánicas como acetatos y acetilacetatos, disueltos en medios alcohólicos. Se cree que en estos medios el proceso consta de dos pasos. El primero consiste en la formación in situ de alcóxido o alcoxi - complejos. En el segundo paso, estos complejos se transforman mediante hidrólisis y polimerización para dar lugar al óxido [45]. Se han utilizado varios precursores de zinc: como el acetato de zinc, acetato de zinc dihidratado, nitrato de zinc y el nitrato de zinc hexahidratado. Como disolventes los más utilizados son el etanol, isopropanol y el 2 – metoxietanol. Los aditivos son especies químicas que presentan al menos un grupo funcional, lo que permite que estas especies desempeñen varios roles. Actúan como agente básico o ácido, estabilizador, reductor y/o quelante entre los que se encuentra comúnmente la monoetanolamina y la etanolamina.

Los recubrimientos de sol-gel se pueden aplicar a un sustrato metálico mediante diversas técnicas, de entre las cuales, los métodos de inmersión y de recubrimiento por rotación son los más utilizados [72].

El recubrimiento por rotación tiene muchas ventajas sobre otros métodos de recubrimiento de películas finas, al ser un proceso de bajo costo y no requerir de equipo especializado. Es rápido, sencillo y el grosor de la película se puede modificar fácilmente cambiando la viscosidad de la solución precursora o cambiando la velocidad de rotación. El método de recubrimiento por centrifugado es uno de los más eficaces para producir muestras con buena homogeneidad.

Experimentalmente, se deposita una pequeña cantidad del material de revestimiento sobre el centro del soporte con ayuda de una jeringa. El sustrato se fija en un porta – sustratos que luego se hace girar a una velocidad específica, comúnmente medida en revoluciones por minuto (rpm), con el fin de extender la solución de manera uniforme por la fuerza centrífuga. La aceleración centrípeta hará que la mayor parte del material depositado se extienda hacia el borde del sustrato y, finalmente, se desprenda de él, dejando una fina película de material en la superficie. El grosor de la película fina depende significativamente de diferentes parámetros, como la velocidad de rotación (número de revoluciones), el tiempo, la cantidad

de solución y el ambiente. Por lo tanto, la rotación del soporte del sustrato se continúa hasta que se alcanza el grosor de película deseado para una aplicación concreta. La velocidad de rotación rápida induce la eliminación casi completa de exceso de disolventes y la solución depositada suele ser volátil y se evapora instantáneamente. Por lo tanto, cuanto mayor sea el número de revoluciones de la hilatura, más fina será la película.

De forma más precisa, se puede entender el proceso de recubrimiento por rotación en las siguientes cuatro etapas diferentes del proceso: (i) Deposición de la solución de recubrimiento sobre el sustrato/objetivo (II). El soporte del objetivo se acelera hasta su velocidad de rotación final y deseada (III). El objetivo gira a una velocidad constante y las fuerzas viscosas del fluido dominan el comportamiento de adelgazamiento de este (IV), existe también la posibilidad de hacer el depósito de la solución de recubrimiento o precursora, mientras el sustrato está girando ya, a la velocidad deseada (tal como se hizo en este trabajo), el depositar la solución en un sustrato con estado inicial de reposo presenta la desventaja de que la solución depositada crea patrones en la superficie del sustrato, que dificultan el crecimiento homogéneo de las películas, además si el equipo utilizado hace un incremento en la velocidad de giro, demasiado brusco, mucho del material depositado no permanecerá en el sustrato. El depositar la solución de recubrimiento cuando el sustrato se encuentra ya, girando a la velocidad deseada presenta la ventaja de que no hay formaciones de patrones en la superficie, otra ventaja de depositar la solución mientras el sustrato se encuentra ya girando, es que se puede depositar una mayor cantidad de solución sobre el sustrato, pues el conteo (tiempo de giro del sustrato con material depositado), se inicia después de depositar la cantidad “necesaria”, mientras que estando el sustrato en reposo, la cantidad de material se limita a la cantidad de solución que permanezca en el sustrato sin caer por los bordes de mismo. Además, con los depósitos donde el sustrato está ya girando, se puede depositar el material de forma gradual. El blanco gira a una velocidad constante y la evaporación del disolvente rige el comportamiento de adelgazamiento del revestimiento. Tras la evaporación de todo el disolvente, se genera una película sólida. Cabe mencionar que, para obtener películas homogéneas, es necesario tener en cuenta varios factores. Estos factores incluyen la velocidad de evaporación, la viscosidad, la concentración, la velocidad de rotación, el tiempo y la aceleración [73, 74].

En los trabajos [54, 56] prepararon películas delgadas de ZnO y ZnO dopado con níquel, sobre un sustrato de vidrio utilizando la técnica de recubrimiento por rotación sol-gel e investigaron el efecto de varias temperaturas de recocido sobre la microestructura. Diferentes temperaturas de recocido dan una morfología diferente a las películas de ZnO y ZnO dopado con níquel. La actividad fotocatalítica de las películas delgadas de NZO nano cristalino mejora con el aumento de la temperatura de recocido. Esto puede atribuirse probablemente al aumento de la cristalinidad, tamaño de grano y al cambio de la morfología de la superficie.

2.5 Mecanismo de formación de nanopartículas.

El interés por sintetizar ZnO – NPs mediante métodos biológicos o síntesis – verde ha aumentado considerablemente en la última década. El desarrollo de este nuevo enfoque y el gran interés en él se relaciona principalmente con la ausencia de químicos tóxicos o alta cantidad de energía aplicada a la síntesis biológica, lo que hace que el proceso sea más rentable y ecológico.

En general, la síntesis verde de ZnO – NPs es un proceso muy sencillo en el que se agrega una sal de zinc, como nitrato de zinc o acetato de zinc, a un extracto biológico previamente preparado. Tras la reacción, esta solución se somete a un tratamiento térmico y se obtiene ZnO [14].

Las plantas son el recurso biológico más utilizado para la síntesis verde de nanopartículas con iones metálicos. Esto podría estar relacionado con el hecho de que se cree que los sustratos vegetales son más rentables, fáciles de procesar y menos tóxicos que los microorganismos. Además, los extractos vegetales pueden conseguirse de una manera sencilla al exponer el extracto vegetal a un disolvente como lo puede ser etanol o agua destilada

Se sabe que la ciruela (*Prunus salicina*) contiene un gran número de compuestos polifenólicos, como el ácido gálico y ácido ascórbico [75]. Estos compuestos son más conocidos como antioxidantes, ya que pueden neutralizar especies reactivas de oxígeno y radicales libres y quelar metales. Por lo tanto, se concluye que los antioxidantes presentes en el extracto vegetal son responsables de la síntesis verde de nanopartículas de óxidos metálicos debido a su capacidad para bio – reducir o quelar iones metálicos y actuar como

estabilizadores (tal como es el caso de la etanolamina o monoetanolamina en la síntesis sol – gel). Después de las reacciones de complejación, la solución precursora se deposita sobre el sustrato, se seca y es calcinada a 400 °C. Durante el tratamiento de recocido, las moléculas complejas sufren una descomposición directa en ZnO-NPs, tal como se muestra en la figura 6, [75, 78, 83].

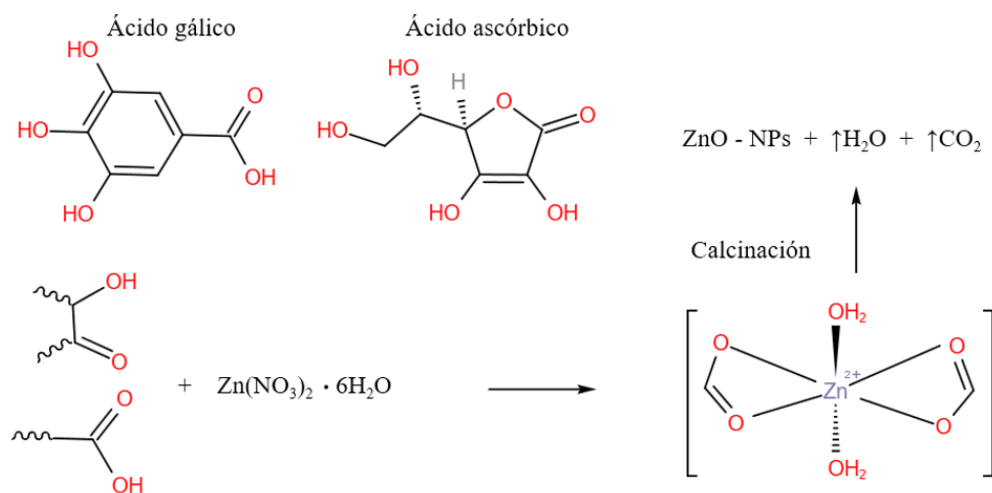


Figura 6. Mecanismo de formación de NPs de ZnO. Inspirado en: [14], [76], [79], [80].

2.6 Películas delgadas de ZnO depositadas mediante una “síntesis verde”.

En la (tabla 4) se muestran algunos resultados sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO por medio de rutas de síntesis verde. En la mayoría de los trabajos sobre el crecimiento de películas delgadas de ZnO por medio de rutas de síntesis verde, no se llegó a medir o registrar la evaluación de la actividad fotocatalítica, aunque si se mencionan muchas posibles aplicaciones, entre las que destacan, superficies antimicrobianas, superficies auto – limpiantes, transistores, y por supuesto fotocátalisis. El empleo de extractos vegetales es reportado con un agente reductor, quelante – estabilizador, tal como lo haría la etanolamina o monoetanolamina en los procesos de depósito vía sol – gel. Se encontró también que la fuente de iones metálicos no es muy diferente a las que se emplea en la “síntesis verde” de nanopartículas.

Tabla 4. Crecimiento de películas delgadas por medio de rutas verdes.

Ref.	Técnica de depósito	Fuente metálica	Extracto vegetal	Principales aportaciones
[76]	síntesis verde de la solución precursora – recubrimiento por rotación	Nitrato de zinc	<i>Citrus aurantifolia</i>	Se crecieron películas con y sin extracto vegetal. Se determinó que las películas con extracto tienen un tamaño de partícula y cristalito más pequeño que las que no tienen extracto. Es decir, se pueden producir nanopartículas de menor tamaño utilizando el método de síntesis verde. Las películas sin extracto tienen una mayor conductividad eléctrica y transmitancia que las películas con extracto, debido al tamaño de partícula.
[81]	síntesis verde de NPs de ZnO – recubrimiento por rotación	Acetato de zinc di – hidratado	<i>Mimosa pudica</i>	Se depositaron películas mediante el recubrimiento por centrifugación a 3000, 2000, 1500, 1000, 750 y 500 revoluciones por minuto durante 30 s correspondientes a espesores de capa de película fina de 32 nm, 35 nm, 87 nm, 115 nm, 146 nm y 177 nm respectivamente. La solución a 500 rpm resultó la más absorbente.
[82]	síntesis verde de NPs de ZnO – recubrimiento por rotación	Acetato de zinc di – hidratado	<i>Chromalena odorata</i>	Se depositaron NPs sintetizadas mediante una ruta verde, se mezclaron 0,5 g de NPs sintetizadas con 5 ml de etanol y se agitó con un agitador magnético durante 3 h. Después, se depositó sobre el sustrato con el uso de una máquina de recubrimiento por rotación a una velocidad de 3000 rpm durante 30 s.
[77]	síntesis verde de NPs de ZnO – recubrimiento por rotación	Nitrato de zinc Hexa – hidratado	<i>Citrus reticulata</i>	Se sintetizaron NPs y se depositaron diferentes cantidades en vidrio. El aumento del contenido de ZnO-NPs de 5 a 20 mg, produce un aumento en el tamaño de partícula y se observa una distorsión debido a la rugosidad de la superficie. Los resultados de SEM coinciden con los resultados de XRD donde el aumento en NPs de resultó en un aumento de tamaño de cristalito.
[83]	síntesis verde de la solución precursora – pirolisis por pulverización	Nitrato de zinc	<i>Corn husk</i>	Los patrones de DRX confirmaron una fuerte orientación de crecimiento preferencial a lo largo de la dirección (101), lo que indica que las NPs crecen paralelas al eje b. A partir del pico de emisión a 481 nm del espectro de fotoluminiscencia, se calculó la energía de brecha de banda utilizando la ecuación de Planck y se encontró que era de 2.6 eV.
[84]	Método SILAR	Acetato de zinc di – hidratado	<i>Viburnum opulus</i>	Los resultados de XRD indicaron el de tamaño de cristalito que disminuye en función del contenido de extracto vegetal. Los resultados mostraron que el valor de la banda prohibida óptica de las películas decrece al aumentar la concentración de extracto vegetal.
[85]	síntesis verde de NPs de ZnO – recubrimiento por rotación	Nitrato de zinc	<i>Punica granatum</i>	Se depositaron NPs de ZnO, sintetizadas por medio de una ruta verde sobre un sustrato de silicio y se obtuvieron películas con una gran calidad cristalina

2.7 Espectroscopía ultravioleta visible.

La espectroscopía por absorción molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad

de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. La luz ultravioleta y la luz visible tienen justo la energía adecuada para causar una transición electrónica en una molécula, esto es, para promover a un electrón desde un orbital molecular a otro de mayor energía [86]. Dependiendo de la energía necesaria para efectuar la transición electrónica, una molécula absorberá luz ultravioleta o luz visible. La luz ultravioleta es radiación electromagnética comprendida entre las longitudes de onda que van de 180 a 400 nm; la luz visible tiene longitudes de onda que van de 400 a 780 nm [87].

August Beer conocía bien el trabajo de Pierre Bouguer y Johann Heinrich Lambert sobre espectrofotometría de la atmósfera. Por lo anterior, Beer describió esta parte de la Ley Beer-Lambert como la siguiente de la suposición más simple de que la pérdida de la intensidad de la luz transmitida a través de una capa infinitamente delgada de un medio homogéneo es proporcional a esta intensidad y al grosor de la capa [88]. Lo que conduce a la ecuación diferencial proporcionada por Bouguer, que en su forma matemática final dice:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp(\alpha d) \quad \text{Ec. (10)}$$

Aquí, I_0 es la intensidad inicial de la luz, $I(d)$ es la intensidad después de recorrer la distancia d en el medio y α es su coeficiente de absorción.

Fue hasta 1913 que se publicó un artículo donde apareció por primera vez, que, se utilizó la formulación moderna en la que se fusionaron la ley Bouguer-Lambert y la ley de Beer. Donde la absorbancia está dada por (Ec.11):

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A = \varepsilon c l \quad \text{Ec. (11)}$$

ε es el coeficiente de absorción molar, c es la concentración molar y l es longitud de la trayectoria de la luz en la que tiene lugar la absorbancia.

La espectroscopía ultravioleta – visible puede ser empleada para caracterizar gases, líquidos y sólidos [67]. Las evaluaciones son basadas en la ley Beer – Lambert y se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro. Lambert establece que: “La fracción de luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad de la

luz incidente, y que cada unidad sucesiva del medio absorbe una fracción igual de la luz que pasa por él”. Esto se expresa como (Ec. 12):

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A = k l \quad \text{Ec. (12)}$$

La ley de Beer decreta también que “la cantidad de luz absorbida es proporcional al número de moléculas del cromóforo por las cuales pasa la luz”. Por lo que k es proporcional a la concentración del cromóforo (c) y el coeficiente de absorción molar ε , ($k = \varepsilon c$) con lo que se puede sustituir k y regresar a la ecuación 12.

Como la absorbancia es adimensional, las unidades de ε dependen de las de c y l . La segunda magnitud (l) se expresa siempre en cm mientras que la primera (c) se hace, siempre que sea posible, en molaridad (M), con lo que las unidades de ε resultan ser $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

De los datos de absorbancia (la información típica que obtenemos de un equipo) podemos calcular fácilmente la transmitancia en porcentaje, de nuestro material tomando solo la parte de la relación de logaritmos que es igual a la absorbancia (Ec. 13).

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = A \quad \text{Ec. (13)}$$

Si la transmitancia se expresa de la siguiente forma (Ec. 14):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{Ec. (14)}$$

Por regla de los logaritmos podemos invertir la intensidad incidente I_0 y la intensidad transmitida I , consiguiendo así que la absorbancia sea igual al logaritmo negativo de la transmitancia:

$$A = -(\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right)) \quad \text{Ec. (15)}$$

$$A = -\log_{10} (T) \quad \text{Ec. (16)}$$

Y tomando el otro lado de la igualdad:

$$\varepsilon c l = A = -(\log_{10}(T)) \quad \text{Ec. (17)}$$

$$\varepsilon c l = -(\log_{10}(T)) \quad \text{Ec. (18)}$$

Aplicando el logaritmo al otro lado de la igualdad nos queda:

$$T = 10^{-\varepsilon c l} \quad \text{Ec. (19)}$$

Por último, solo sería necesario multiplicar por 100 para obtener el valor de la transmitancia para calcular el valor en porcentaje.

La banda prohibida de un material representa una barrera para que los electrones en la banda de valencia no pasen a la banda de conducción, salvo que adquieran la energía suficiente para superar esa barrera. Como se mencionó anteriormente, la fotocatalisis heterogénea implica la formación de un par electrón-hueco iniciado por la excitación de un electrón en la banda de valencia de una partícula semiconductor el cual después de ser irradiado con un fotón de longitud de onda adecuada, migrará a la banda de conducción. Por lo tanto, cuanto menor sea la brecha entre las bandas de valencia y conducción, la actividad catalítica presumiblemente aumentaría [89].

A pesar de que la absorción para estos semiconductores puede estar bien definida, la determinación precisa del valor de la energía de la banda prohibida (E_g) es difícil.

Sin embargo, A través de la técnica de espectroscopia de UV-VIS, es posible determinar el valor de la energía de banda prohibida (E_g) mediante un gráfico de Tauc, este gráfico relaciona el coeficiente de absorción con la energía del fotón incidente mediante la Ec.20.

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 20}$$

Donde E_g es la energía de banda prohibida, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, K es una constante y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción que puede definirse mediante la ley de Beer-Lambert. El procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir el espectro de absorbancia (o transmitancia) para la muestra de interés en un rango de energías que contengan a la E_g esperada, luego se determina el valor de α “coeficiente de absorción lineal”, entonces, se grafica $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ donde n denota la naturaleza de la transición,

(permitida o no permitida indirecta o directa), y finalmente se realiza un ajuste a la región lineal de la gráfica de Tauc, cuya intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la E_g [90, 91].

2.8 Instrumentación: componentes del espectrofotómetro UV – Vis.

- 1) Fuente de luz policromática, para el espectro visible e IR lámpara de Tungsteno (desde los 350 nm hasta los 3500 nm) y para UV lámpara de deuterio (desde los 165 hasta los 375 nm).
- 2) Sistema óptico necesario para seleccionar una determinada longitud de onda (colimador, monocromador, selector de longitud de onda). Un monocromador es un dispositivo óptico que sirve para medir la composición de la luz según su distribución de longitudes de onda a partir de una fuente emisora que produzca una amplia gama de longitudes de onda
- 3) Celda (recipiente donde se coloca la muestra a medir, para el visible debe ser de vidrio o de plástico; para UV de cuarzo). Muchas veces al camino óptico (l) se lo denomina ancho de la cubeta (celda). Existen equipos que poseen una configuración para colocar dos celdas de forma simultánea una para el blanco o referencia y otra para la muestra, tal como es el caso del espectrofotómetro Perkin – Elmer 365.
- 4) Detector (Fototubo). Este dispositivo funciona de acuerdo a el efecto fotoeléctrico: los fotones inciden sobre un cátodo, dispersando electrones que son atraídos por el ánodo. La corriente resultante en el tubo depende de la frecuencia (o longitud de onda) y de la intensidad de la luz incidente. El espectro de radiación al que responde el cátodo viene determinado por el material de éste.
- 5) Los fototubos de vacío se utilizan para la detección de energía con longitudes de onda entre 200 y 1100 nm.
- 6) Procesador y lector de la señal, figura 7.

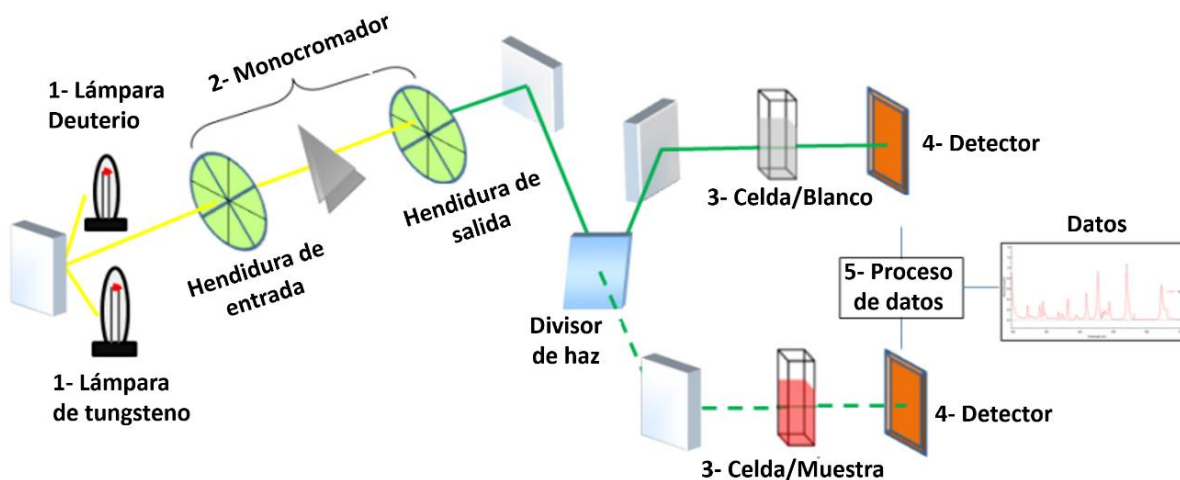


Figura 7. Representación esquemática de los componentes del Espectrofotómetro. Modificado de [92].

2.9 Difracción de Rayos – X, DRX.

W. L. Bragg explicó de manera sencilla el comportamiento de los haces difractados en un cristal. Al cristal lo consideró compuesto por planos paralelos (hkl). Los picos que aparecen en un difractograma pertenecen a las reflexiones procedentes de planos de átomos paralelos que interfieren constructivamente, por lo tanto, se obtiene un pico de intensidad. Para que exista interferencia constructiva, la diferencia de las trayectorias de rayos reflejados en planos adyacentes es $2 d_{hkl} \sin(\theta)$, como se muestra en la (figura 10), donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación medida a partir del plano, siendo d_{hkl} la distancia de separación entre los planos paralelos de la red. La interferencia constructiva se produce debido a la radiación difractada por los planos cuando la diferencia entre las trayectorias es un número entero (conocido como parámetro “ n ”) de la longitud de onda λ del haz incidente como se muestra en la figura 8, la ecuación 21, se conoce como la ley de Bragg [93, 94].

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad \text{Ec. (21)}$$

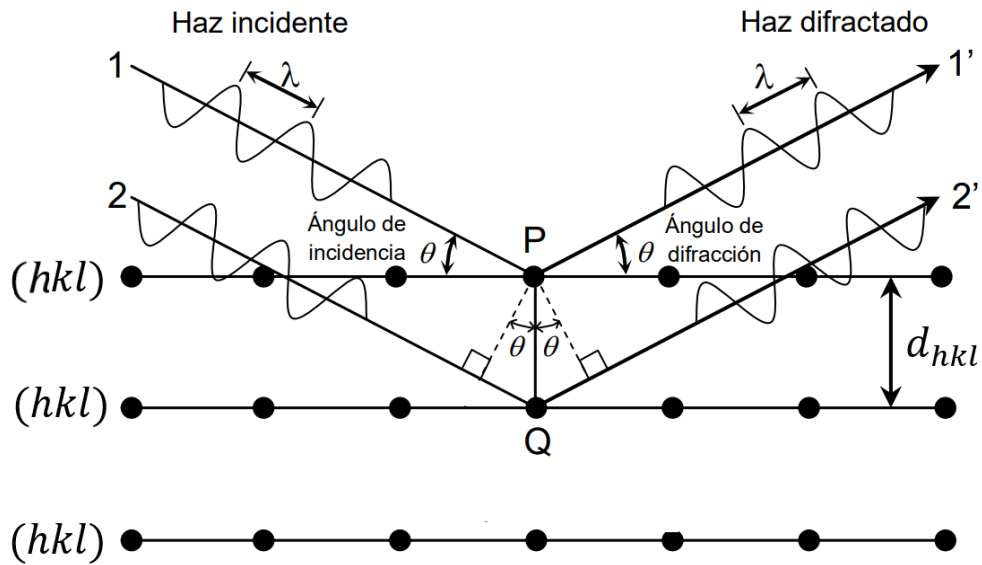


Figura 8. Reflexión por planos (hkl): ley de Bragg. Modificado de [95].

En las mediciones de difracción de rayos- X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado frente al ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de los difractogramas nos permiten identificar la estructura cristalina debido a que el máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.

El tamaño medio de cristalito (D) (Ec. 22), los parámetros de celosía (a , b y c) para un sistema cristalino hexagonal y el volumen de celda unitaria (V) Ec.(23), se pueden calcular utilizando las siguientes relaciones:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Ec. (22)}$$

Donde:

- D = tamaño del cristal (nm)
- $K = 0,9$ (constante de Scherrer)
- $\lambda = 1.5406$ nm (longitud de onda de las fuentes de rayos X)

- Beta = La Anchura a media altura, abreviada FWHM (en radianes) (del inglés Full Width at Half Maximum) es una medida de la extensión de una función, que viene dada por la diferencia entre los dos valores extremos de la variable independiente en los que la variable dependiente es igual a la mitad de su valor máximo.
- Theta = Posición del pico (radianes)
- Primero necesitamos determinar la posición del pico y FWHM a partir de los datos XRD, luego colocaremos la ecuación de Scherrer para el cálculo del tamaño del cristal [47], [96] y [97].

Sistema hexagonal: En este sistema $c = 1/c^*$, siendo el ángulo $\gamma = 120^\circ$.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ec. (23)}$$

2.10 Evaluación de la actividad fotocatalítica

Para el experimento de fotocátalisis se colocaron las películas delgadas de ZnO depositadas en un contenedor con la solución de azul de metileno y la misma se iluminó con una lámpara de luz ultravioleta, además se aplicó un burbujeo por medio de una pequeña manguera conectada a un compresor, lo que ayudó a que la solución con colorante se mantuviera en movimiento [98]. Se tomaron alícuotas por 200 minutos, 20 minutos antes de prender la lámpara, en el minuto 20 se encendió la lámpara y se tomó la primera alícuota, se le identificó como tiempo “cero”, seguido se tomaron alícuotas cada 20 minutos hasta completar 3 horas de irradiación por la lámpara de luz ultravioleta.

La determinación de la eficiencia de fotodegradación se evaluará por medio de la expresión (Ec. 24).

$$\text{Eficiencia de fotodegradación} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{Ec. (24)}$$

El rendimiento fotocatalítico ha sido demostrado también por estudios cinéticos que aparentemente obedecen la ecuación cinética de pseudo – primer orden, (modelo cinético Langmuir – Hishelwood), (Ec. 25), en trabajo similares [12, 99, 100].

$$\ln(c_i / c_f) = kt \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde C_i es la concentración inicial de la solución de tinte y C_f es la concentración en un momento dado t (min) y k es la primera tasa de degradación del orden constante (min^{-1}).

2.11 Mecanismo de degradación del azul de metileno.

En particular, la disminución gradual del pico de absorción a 664 nm significa la destrucción del grupo auxocromo de MB (sistema conjugado de fenotiazina). Mientras tanto, los picos de absorción a 292 y 246 nm también disminuyen constantemente, lo que indica que el anillo de benceno se degrada. Se concluye que la degradación de MB es un proceso en el que se degradan al mismo tiempo el grupo co – auxocromo y el anillo bencénico [101].

En la referencia [101], se realizó la determinación de los productos intermedios generados por la degradación de azul de metileno mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS, GCMS).

La cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) es un método analítico que combina las características de la cromatografía de gases y la espectrometría de masas para identificar diferentes sustancias dentro de una muestra de prueba [102].

El GC-MS se compone de dos componentes principales: el cromatógrafo de gases y el espectrómetro de masas. El cromatógrafo de gases utiliza una columna capilar cuyas propiedades relativas a la separación de moléculas dependen de las dimensiones de la columna (longitud, diámetro, espesor de la película) así como de las propiedades de la fase. La diferencia en las propiedades químicas entre diferentes moléculas en una mezcla y

su afinidad relativa por la fase estacionaria de la columna promoverá la separación de las moléculas a medida que la muestra viaja a lo largo de la columna. Las moléculas son retenidas por la columna y luego eluyen (se desprenden) de la columna en diferentes tiempos (llamados tiempo de retención), y esto permite que el espectrómetro de masas aguas abajo capture, ionice, acelere, desvíe y detecte las moléculas ionizadas por separado. El espectrómetro de masas hace esto rompiendo cada molécula en fragmentos ionizados y detectando estos fragmentos utilizando su relación masa-carga [103].

En el proceso de degradación fotocatalítica de MB se detectaron siete intermedios de degradación. La información relevante del espectro MS y los intermedios se muestran en la figura 9. De acuerdo con la teoría, en el curso de la reacción fotocatalítica, los átomos que tienen cargas grandes son más vulnerables a los ataques de h^+ (átomos S13 y N14) mientras que los átomos N14, N15 y N16 son vulnerables a los ataques del radical $OH^\bullet$.

Por lo tanto, N14 y S13 pueden ser los lugares principales para la (oxidación h^+) del azul de metileno. La destrucción del heterociclo nitrógeno-azufre a través de un ataque h^+ es una de las posibles vías de degradación (ruta 1). El producto intermedio A se produce cuando el heterociclo NS se rompe por el ataque de h^+ a N14 y S13. Mientras tanto, se genera un derivado benceno-sulfónico como producto intermedio A partir de la apertura del anillo del heterociclo NS durante la oxidación. A medida que avanza la degradación, el anillo de benceno del producto intermedio (D) se abre bajo la acción combinada de h^+ y $\cdot OH$, y el azul de metileno y los productos de degradación finalmente se mineralizan para formar moléculas inorgánicas simples, como NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 y H_2O . En la referencia [104] reportan el hallazgo de aún más subproductos como se muestra en la figura 1 productos (E) y (F).

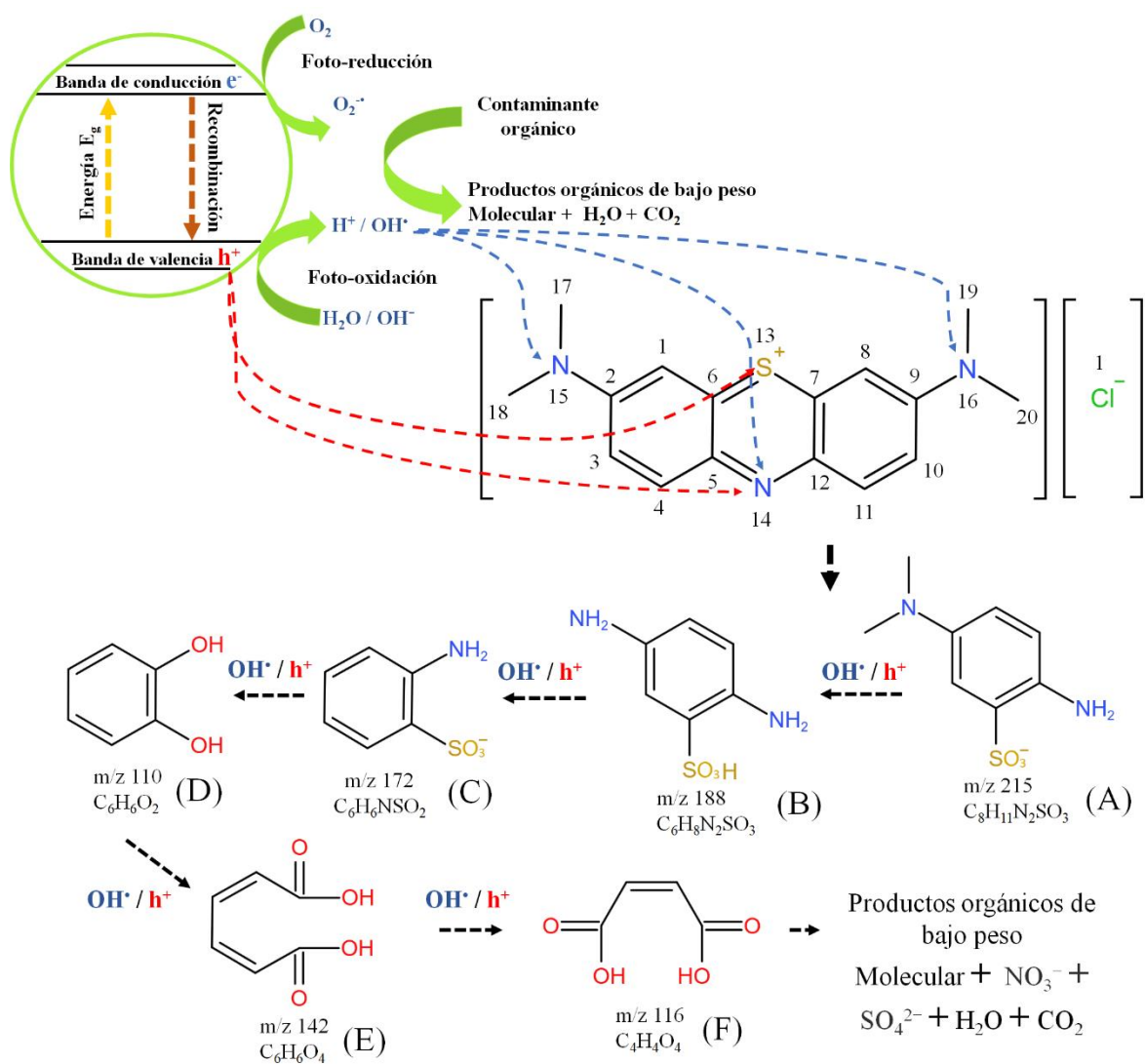


Figura 9. Posible mecanismo de degradación y productos finales del azul de metileno. Inspirado en: [10, 101, 104].

Al recopilar datos en el modo de escaneo completo, se determina un rango objetivo de fragmentos de masa y se coloca en el método del instrumento. La determinación de qué rango usar está dictada en gran medida por lo que uno anticipa que estará en la muestra mientras se conoce el solvente y otras posibles interferencias. Un MS no debe configurarse para buscar fragmentos de masa demasiado bajos o, de lo contrario, se puede detectar aire (encontrado como m/z 28 debido al nitrógeno), dióxido de carbono (m/z 44) u otras posibles interferencias. Además, si se va a utilizar un rango de exploración grande, la sensibilidad del

instrumento disminuye debido a que se realizan menos exploraciones por segundo, ya que cada exploración tendrá que detectar una amplia gama de fragmentos de masa [105].

3 Capítulo 3. Metodología experimental.

3.1 Preparación de los sustratos

Antes de los recubrimientos, los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza que consiste en ultrasonidos de cinco minutos en agua etanol y acetona respectivamente, de acuerdo con las referencias [51, 67, 68] y tal como se muestra en la figura 10.

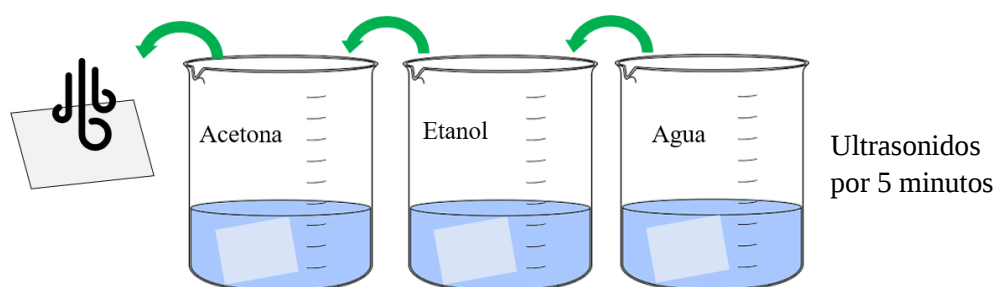


Figura 10. Limpieza de los sustratos de vidrio. Fuente: elaboración propia

3.2 Preparación del extracto vegetal.

Inicialmente se buscaron especies vegetales con las que no se hubiese reportado la síntesis verde de nanopartículas de ZnO y ricas en polifenoles [106]. Seguido de ello se identificaron especies vegetales que se produjeran en México. Por último entre las especies identificadas se revisó su contenido mineral (para evitar envenenamiento o dopaje con metales diferentes al zinc) y la ciruela (*Prunus salicina*), es la especie con menor contenido mineral de acuerdo con el Departamento de agricultura de los Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés) [107], además de la más rica en polifenoles (dentro de las especies encontradas) y que además se produce en México.

La figura 11 es un espectro EDX del trabajo [108], donde se muestra los elementos encontrados en la síntesis de nanopartículas de ZnO usando como fuente de extracto vegetal el tomate (*Solanum lycopersicum*), y donde el elemento con más presencia después del Zn, el oxígeno y carbono, es el potasio. La ciruela es también la segunda especie, con menor contenido de potasio según las fuentes consultadas. El envenenamiento o presencia de trazas

de otro metal podría derivar en defectos de la red cristalina, afectando así, la actividad fotocatalítica de las películas delgadas.

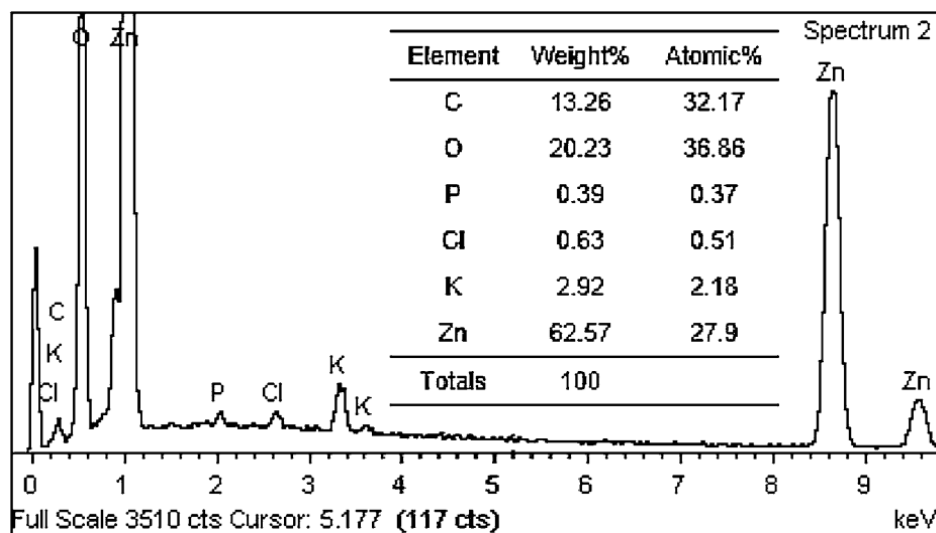


Figura 11. Espectros de dispersión de energía de las nanopartículas de ZnO [108].

3.3 Preparación de la solución precursora

Se tomó cascara de ciruelas (*Prunus salicina*), se deshidrataron y trituraron en un mortero hasta obtener un tamaño de partícula no mayor a los dos milímetros de diámetro y se prepararon soluciones con dos gramos de cáscaras en cincuenta mililitros de agua destilada, enseguida pasaron a agitación magnética por dos horas, el paso siguiente fue colocar los vasos de precipitados, con las soluciones en un baño térmico de agua, por una hora a una temperatura constante de 60 °C (es importante mantener los vasos tapados para evitar perder volumen), en el paso siguiente se filtraron las soluciones de extracto y al filtrado se agregaron 2 gramos de nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y se mantuvo en agitación por una hora, después la solución precursora se colocó en un baño de agua por tiempos de entre 3 y 10.5 horas a una temperatura constante de 60 °C, el resultado es lo que se conoce como solución precursora.

3.4 Crecimiento de las películas delgadas.

Se depositó 1.5 ml de la solución precursora con ayuda de una jeringa en sustratos de vidrio acelerados a velocidades de entre 1000 y 2000 rpm usando el sistema de rotación desarrollado para esta investigación (los detalles no se describen por cuestión de protección de la propiedad intelectual). Se observó que las películas depositadas a menos de 2000 rpm tenían un aspecto poco homogéneo que cubre muy poca superficie del sustrato tal como se muestra en la figura 12-a; por lo tanto, los depósitos posteriores se realizaron a 2000 rpm por 30 segundos y se depositaron una, dos y tres capas en diferentes sustratos (figura 12-b). Después de cada recubrimiento las películas se secaron por diez minutos a 125 °C (cada película se realizó por triplicado). Finalmente, el recocido de las películas se realizó por una hora a temperaturas entre los 350 °C y los 550 °C, en atmósfera de oxígeno. [77], [109]. Los sustratos de vidrio se pesaron antes y después de depositar las películas para determinar el peso del material depositado. Estos resultados y todas las condiciones de depósito se muestran en la tabla 5.

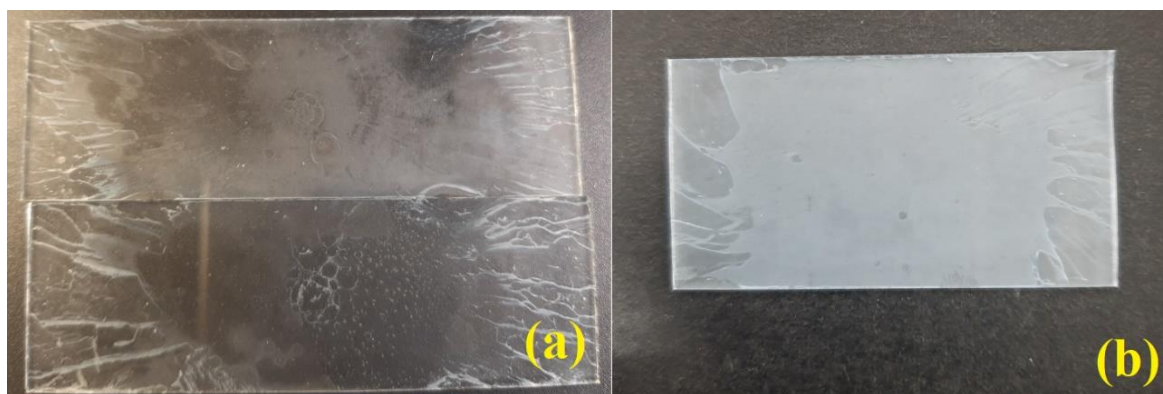


Figura 12. Películas depositadas (a) 1000 rpm y (b) 2000 rpm.

Tabla 5. Condiciones de depósito y peso del material depositado.

Depósito 350 °C				Sustrato y material depositado				
No.	RPM	T (s)	Capas	Sustrato	Película más sustrato	Película	Promedio g	mg
1	2000	30	1	4.8044	4.8056	0.0012	0.01	6.79
1	2000	30	1	4.9233	4.92998	0.00668		
1	2000	30	1	4.9002	4.91268	0.01248		
2	2000	30	2	4.6778	4.6992	0.0214	0.01	11.80
2	2000	30	2	4.6784	4.6794	0.001		
2	2000	30	2	4.6714	4.6844	0.013		
3	2000	30	3	4.8049	4.8656	0.0607	0.02	22.63
3	2000	30	3	4.9148	4.9162	0.0014		
3	2000	30	3	4.9127	4.9185	0.0058		
Depósito 450 °C				Sustrato y material depositado				
1	2000	30	1	4.80392	4.8081	0.00418	0.01	7.79
1	2000	30	1	4.92281	4.92656	0.00375		
1	2000	30	1	4.89971	4.91515	0.01544		
2	2000	30	2	4.67733	4.70294	0.02561	0.02	16.72
2	2000	30	2	4.67793	4.678583	0.000653		
2	2000	30	2	4.67093	4.69484	0.02391		
3	2000	30	3	4.80442	4.85996	0.05554	0.02	20.61
3	2000	30	3	4.91431	4.91676	0.00245		
3	2000	30	3	4.91221	4.91606	0.00385		
Depósito 550 °C				Sustrato y material depositado				
1	2000	30	1	4.80435	4.80608	0.00173	0.01	5.64
1	2000	30	1	4.92325	4.92915	0.0059		
1	2000	30	1	4.90015	4.90943	0.00928		
2	2000	30	2	4.67775	4.69845	0.0207	0.02	16.62
2	2000	30	2	4.67835	4.67995	0.0016		
2	2000	30	2	4.67135	4.69892	0.02757		
3	2000	30	3	4.80485	4.85242	0.04757	0.02	21.69
3	2000	30	3	4.67875	4.68857	0.00982		
3	2000	30	3	4.91265	4.92034	0.00769		

Fuente: Elaboración propia.

3.5 Caracterización por: espectroscopia UV-Vis

Se midió el porcentaje de transmitancia de las películas delgadas, con ayuda de un espectrofotómetro Perkin Elmer Hitachi 330 UV – Vis/NIR de doble haz. De las mediciones de transmitancia se utilizó la (Ec. 26), para calcular la absorbancia de las películas.

$$A = 2 - \log(\%T) \quad \text{Ec. 26}$$

La energía de banda prohibida de las películas se calculó a partir de los espectros UV-vis utilizando el modelo Tauc. Este modelo relaciona el coeficiente de absorción con la energía del fotón incidente mediante la (Ec. 27):

$$(\alpha h\nu)^n = K(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 27}$$

Donde E_g es la energía de banda prohibida, $h\nu$ es la energía del fotón incidente, K es una constante y $\alpha(\nu)$ es el coeficiente de absorción que puede definirse mediante la ley de Beer – Lambert. El procedimiento básico para un análisis de Tauc es adquirir el espectro de absorbancia (o transmitancia) para la muestra de interés en un rango de energías que contengan a la E_g esperada, luego se determina el valor de α “coeficiente de absorción lineal”, entonces, se grafica $(\alpha h\nu)^{1/n}$, (n dependerá de si el semiconductor es de transición directa o indirecta, el ZnO es un semiconductor de transición directa donde, un electrón no cambia su momento al pasar de la banda de conducción a la banda de valencia, al regresar a la banda de valencia, el electrón devuelve su energía de excitación y produce luz (recombinación radiante) [110]: versus $h\nu$, y finalmente se realiza un ajuste a la región lineal de la gráfica de Tauc, cuya intersección con el eje de energía del fotón incidente corresponderá al valor de la E_g [90, 91].

3.6 Caracterización por: DRX

Se utilizó la difracción de rayos X (DRX) para comprender la estructura cristalina, calcular el tamaño de cristalito y parámetros de red de las muestras. Los estudios de difracción de

rayos X se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X, D2-Phaser, Bruker. Las películas delgadas se colocaron en un porta – muestras modificado para poder colocar las películas dentro del mismo, figura 13. Se utilizó una fuente de radiación Cu K- α de longitud de onda de 1.5406 Å. El difractómetro se hizo funcionar a 30 kV, 10 mA en un rango de 2θ de 10-70 °, con un tamaño de paso de 0.02 ° y un tiempo de recuento de 1 s/paso.

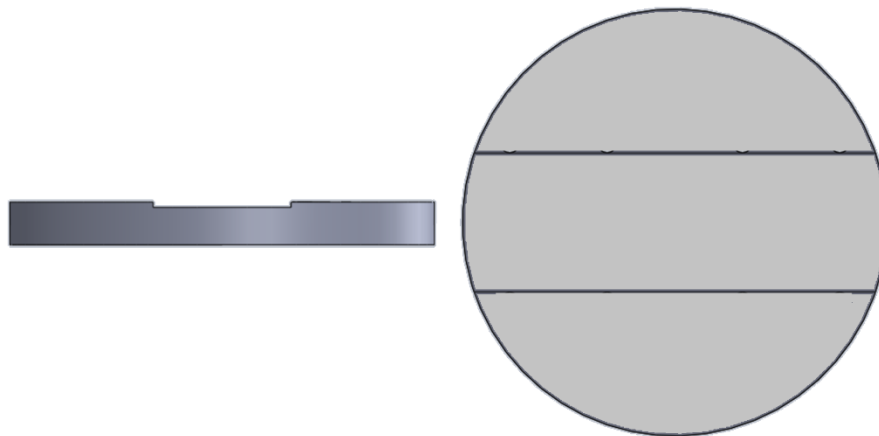


Figura 13. Porta – muestras para la medición de películas delgadas en el equipo DRX.

3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante azul de metileno y mecanismo de degradación del colorante azul de metileno.

Se probó la actividad fotocatalítica de las películas delgadas de ZnO en la degradación del colorante azul de metileno.

Para el experimento de fotocatálisis se empleó el arreglo mostrado en la figura 14, comprendido por un recipiente metálico para la solución de agua con colorante con una concentración de 10 ppm, un tubo por el que se inyecta aire para mantener un burbujeo con ayuda de un compresor Mikel's con una corriente de 1 A y 6V, y una lámpara Polaris de luz ultravioleta de 254 nm y 10 watts, donde la película del semiconductor ZnO se colocó en el fondo del recipiente a una distancia de 2.5 cm. Cada experimento se inició con 20 minutos en oscuridad, es decir fue hasta transcurridos 20 minutos que se prendió la lámpara, con el objetivo de probar la actividad fotocatalítica de las películas sin luz UV.

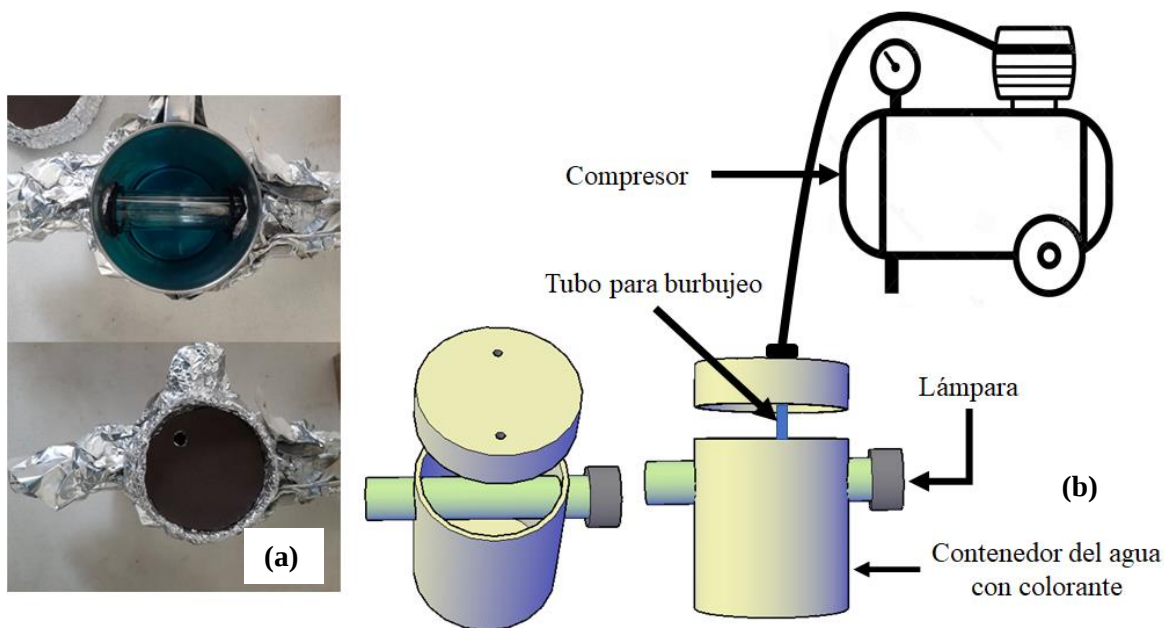


Figura 14. Arreglo experimental para evaluar la capacidad fotocatalítica de las películas delgadas en la degradación del colorante azul de metileno. Fotografía (a) y esquema (b).

Para medir la degradación del colorante azul de metileno al ser expuesto a una fuente de luz ultravioleta y mantener contacto con las películas depositadas, se midió la absorbancia de las alícuotas tomadas cada 20 minutos, en un espectrofotómetro UV Lambda 365, Perkin Elmer, monitoreando su pico de absorción alrededor de 664 nm. La ecuación 14 describe este comportamiento.

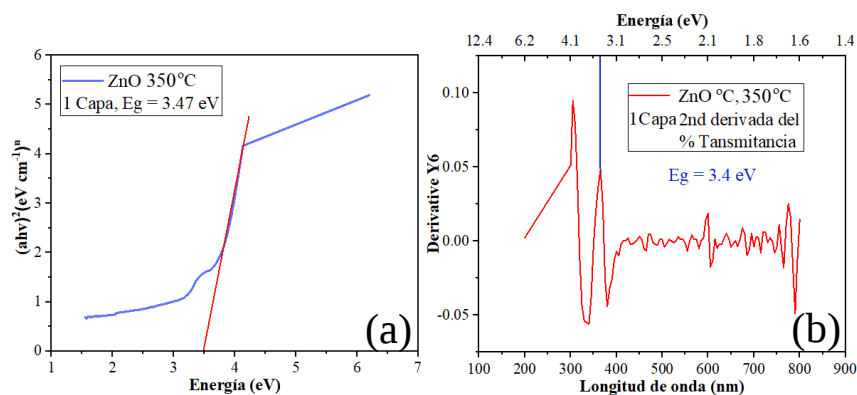
Se calculó la cinética de reacción de cada uno de los experimentos de fotocatálisis, donde todas obedecen el comportamiento de una ecuación de pseudo primer orden.

4 Capítulo 4. Resultados y discusiones.

4.1 Resultados: UV – Vis

Las propiedades ópticas que presentan las películas resultan de la interacción de la radiación electromagnética con los electrones del material. Las figuras 15, 16 y 17 muestran la transmitancia de las películas y los valores de la brecha energética entre bandas, calculados por el método de Tauc y por medio de la segunda derivada del valor del porcentaje de transmitancia, en la tabla 6, se muestra el valor promedio de la brecha energética entre el método de Tauc y por medio de la segunda derivada, la cual permite resolver y observar más claramente las características que indican transiciones energéticas en los espectros de transmitancia para cada una de las películas.

Para las películas con tratamiento térmico a 350 °C, se muestra una transmitancia que va en descenso con el número de capas de material depositado, en el rango del visible y el ultravioleta cercano, lo que concuerda con lo presentado en: [111], el valor de la banda prohibida o brecha entre bandas, cambia ligeramente entre una, dos y tres capas, sin embargo, son cambios menores, la diferencia máxima es entre la película de una y tres capas con 0.06 unidades de diferencia, estas diferencias no son suficientes para afectar el efecto fotocatalítico debido a que la longitud de onda de la luz absorbida aumenta solo de 361 nm a 369 nm [112], hay sugerencias de que los cambios en los tamaños de los cristalitas, la cantidad de extracto vegetal en la solución precursora y el espesor de la película pueden ser responsables de los cambios de energía de la banda prohibida óptica [84].



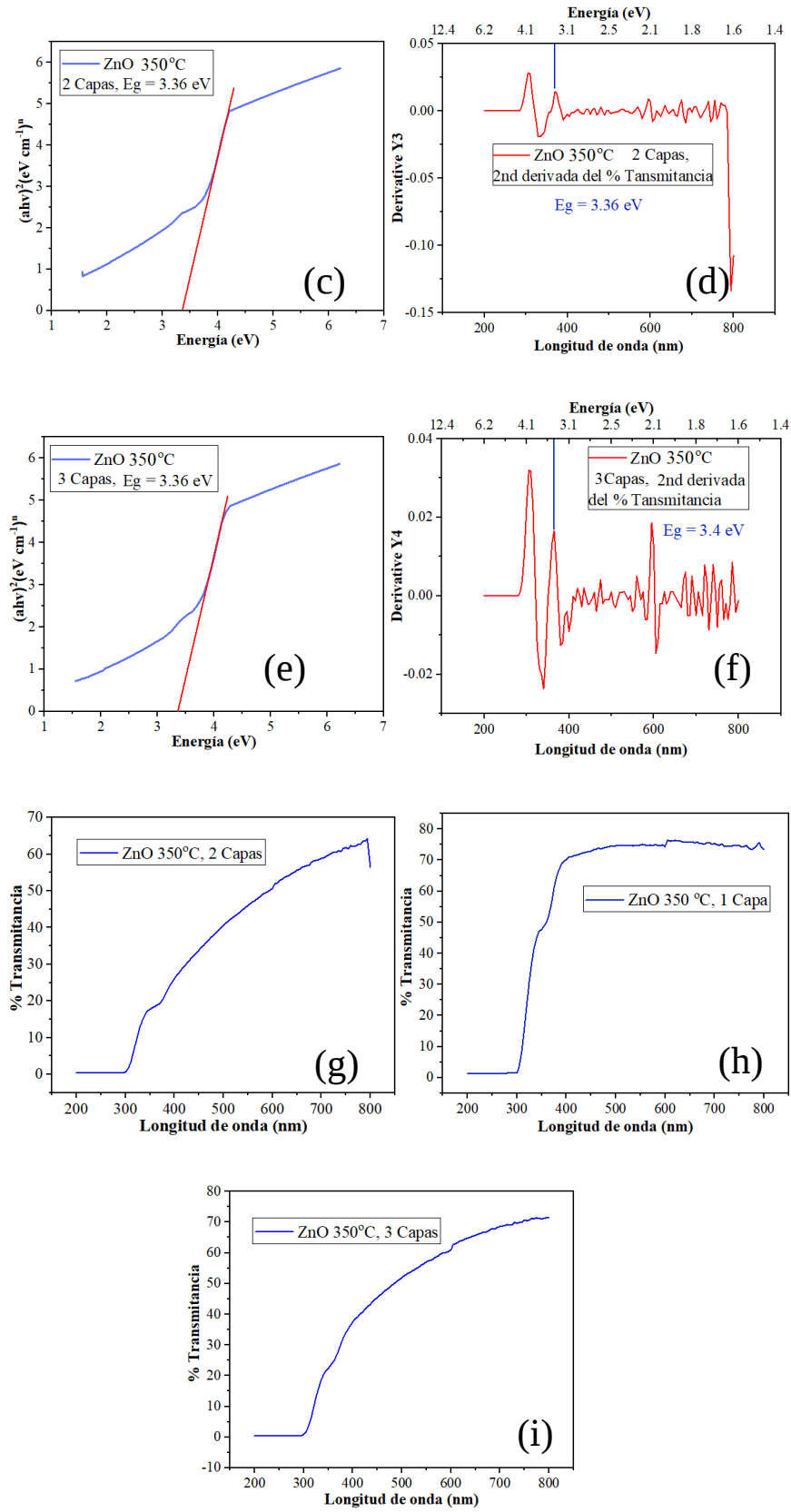
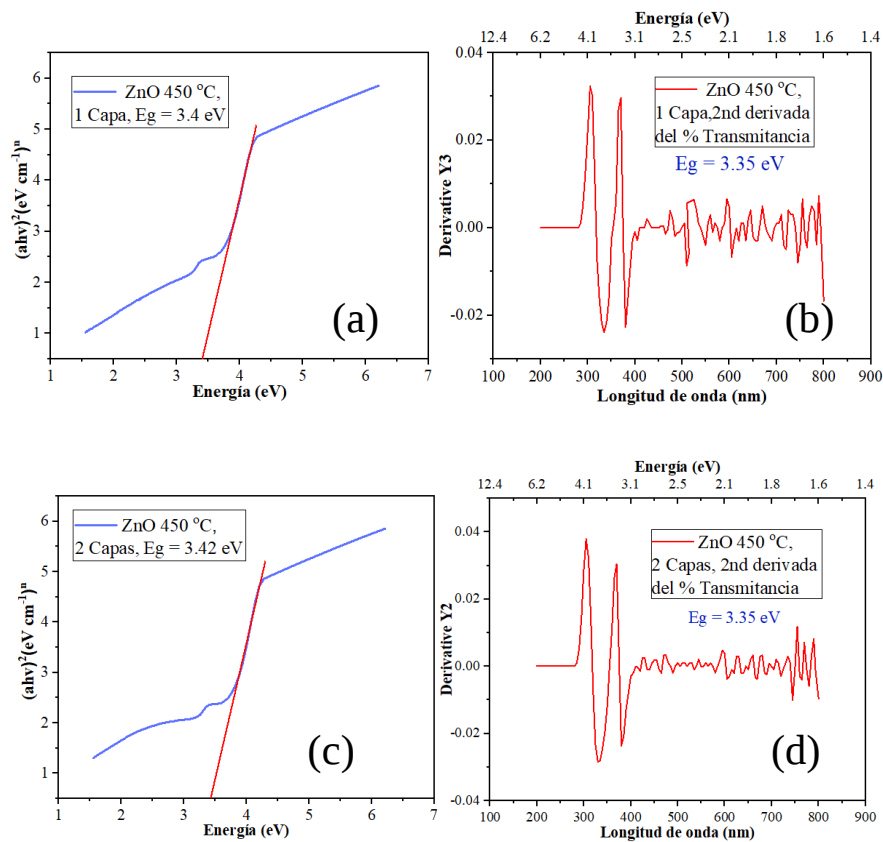


Figura 15. Transmitancia (g-i) y banda prohibida de las películas (a-f) depositadas y recocidas a 350

En las películas recocidas a 450 °C A medida que aumentaba el espesor de la película de ZnO, la energía de banda prohibida óptica de las películas de ZnO aumentó. Los pequeños cambios en la brecha de energía están asociados con el tamaño de las nanopartículas; cuanto más pequeña es la partícula, mayor es la brecha de banda [108], también el aumento del material depositado, produce un aumento en el tamaño de partícula, haciendo mayor la rugosidad de la superficie [77].

La transmitancia cambió solo en un 10% en el rango del visible entre las películas de una y tres capas, sin embargo, la transmitancia promedio en el rango del visible para la película de dos capas tiene una diferencia del 21%, con respecto de la película de tres capas. La diferencia en la transmitancia, puede ser consecuencia de inhomogeneidades en la película, introducidas durante el depósito y que crecen, junto con el incremento del número de capas. H. Colack y colaboradores [76], atribuyen el descenso en la transmitancia con el incremento en el tamaño de cristalitas en películas más gruesas, esto se comprueba más adelante con los resultados de DRX.



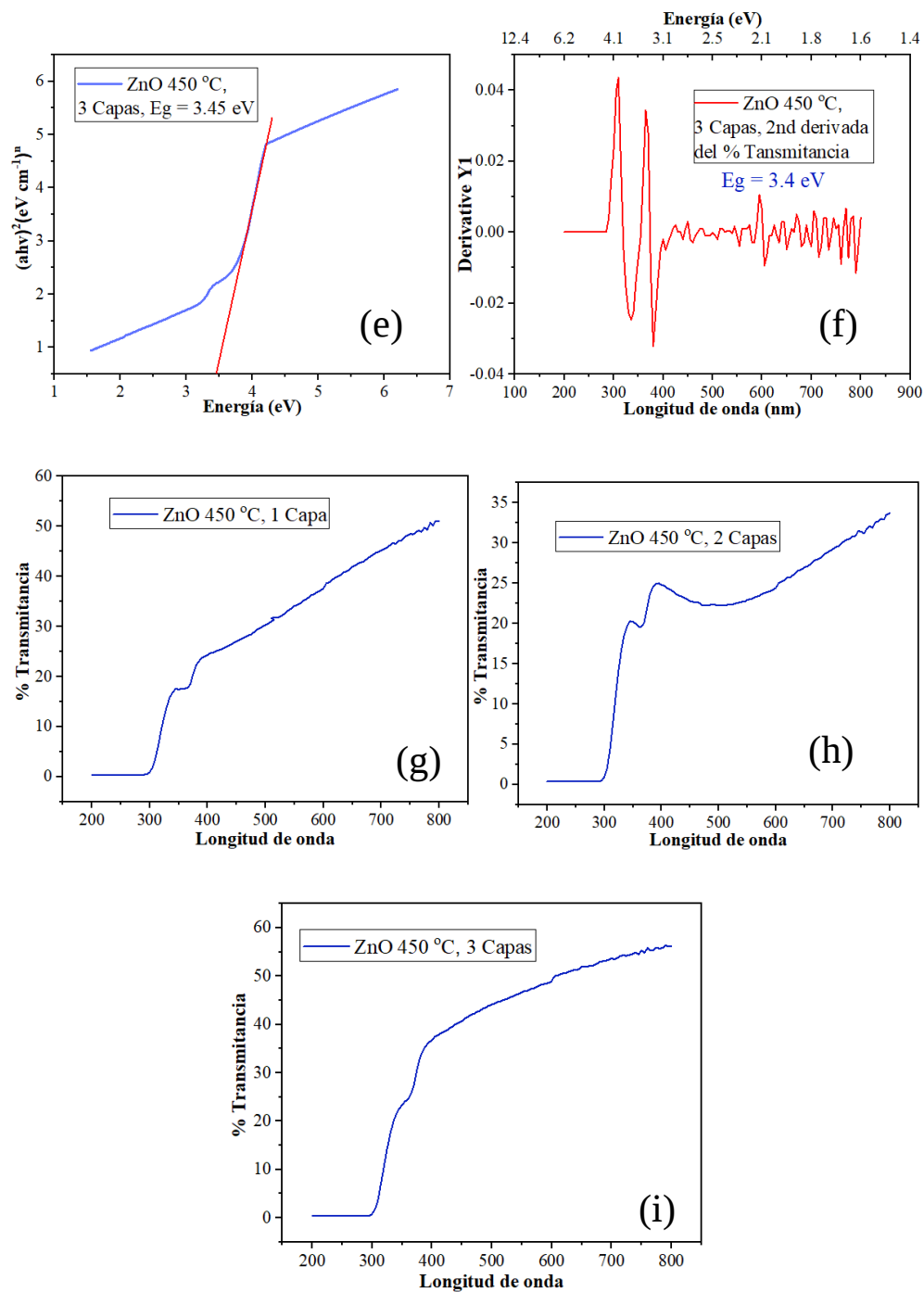


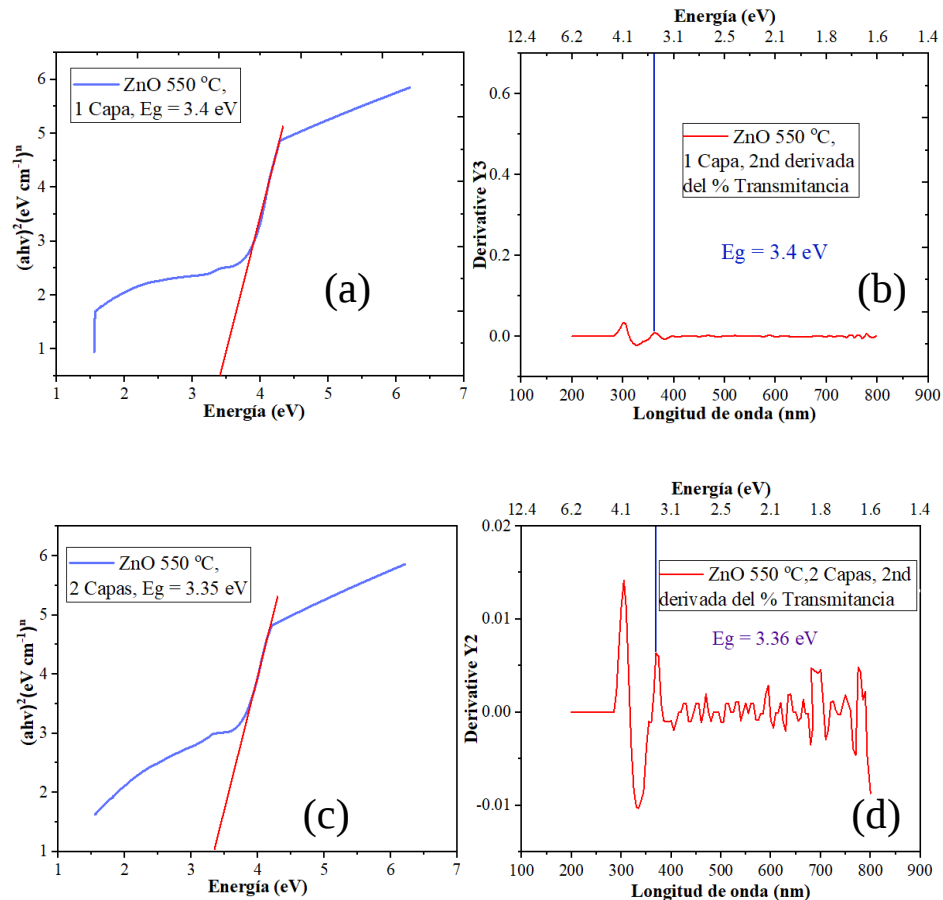
Figura 16. Transmitancia (g-i) y banda prohibida de las películas (a-f) depositadas y recocidas a 450 °C

En las películas calcinadas a 500 °C, no se observaron cambios mayores en la transmitancia. La diferencia en el porcentaje de transmitancia entre las películas de una y tres capas es de

solo un 1%, la brecha energética entre bandas tampoco cambia en gran medida, pues solo hay una diferencia de 0.01 unidades entre las películas de una y tres capas.

En la tabla 6, se muestra que no hubo cambios mayores en los valores de la brecha energética ni por la diferencia en la temperatura de recocido o por la cantidad de capas depositadas, pues de acuerdo con la regla empírica más del 68% (88.88% para nuestro caso) de los resultados se encuentran a no más de una desviación estándar de la media [113]. Se ha reportado que el espesor de la película no afecta de forma significativa la absorbancia óptica de las películas [114].

Estos valores de banda prohibida o brecha energética, indican que las longitudes de onda con energía suficiente para transferir electrones desde los niveles llenos en la banda de valencia hasta los niveles desocupados en la banda de conducción, se encuentran en el rango del ultravioleta, por lo que se espera que estas películas sean activadas bajo radiación ultravioleta [10].



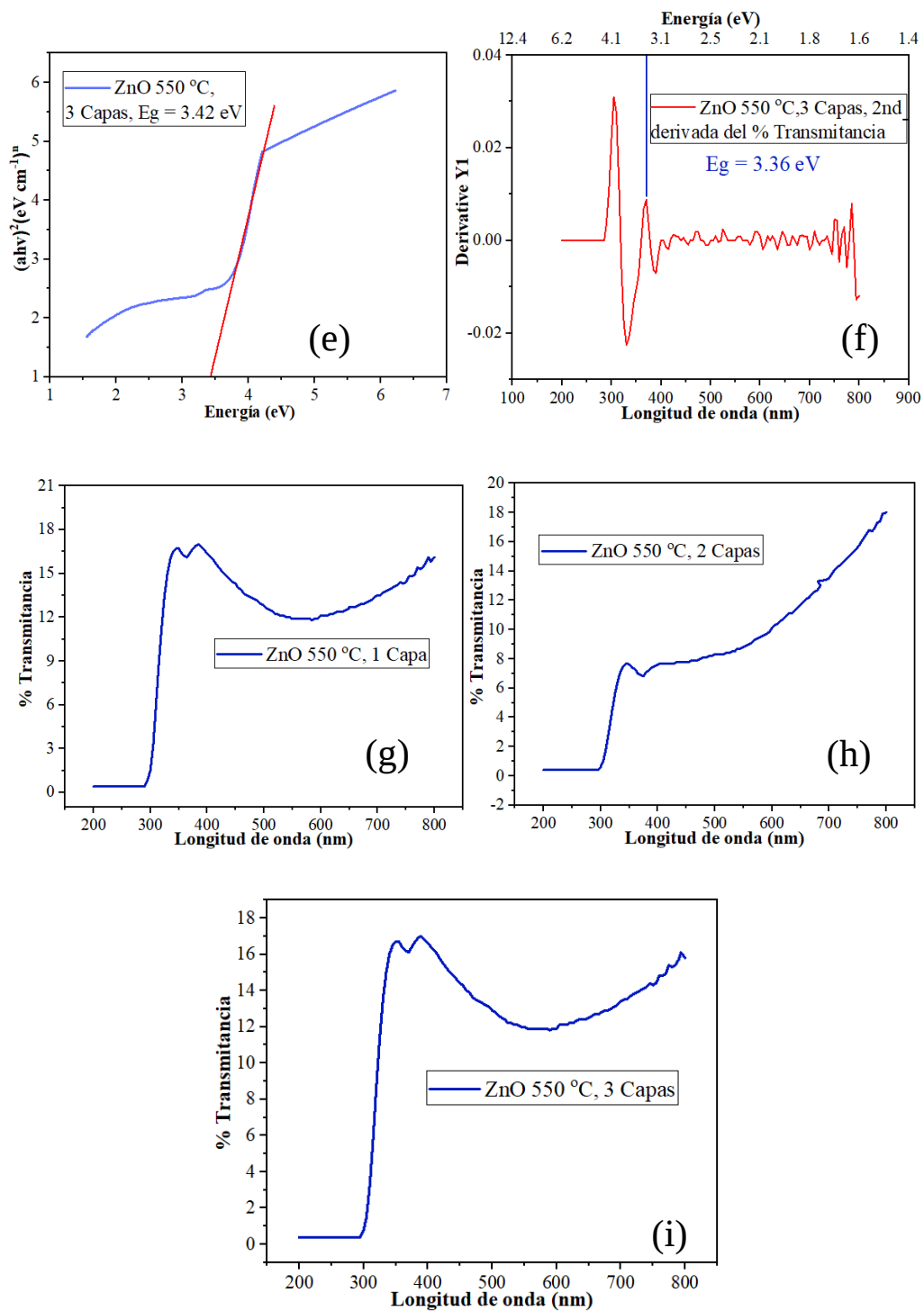


Figura 17. Transmitancia (g-i) y banda prohibida de las películas (a-f) depositadas y recocidas a 550 °C

Tabla 6. Valores de la brecha energética por el método de Tauc y la segunda derivada del porcentaje de transmitancia.

Películas		Brecha energética (eV)					
		Tauc	Segunda derivada	Desviación estándar	Promedio	Diferencias entre 1 y 3 capas	Brecha energética promedio por temperaturas
350 °C	1 capa	3.47	3.40	0.03	3.44	0.06	3.39
	2 capas	3.36	3.36	0.02	3.36		
	3 capas	3.36	3.40	0.01	3.38		
450 °C	1 capa	3.40	3.35	0.01	3.38	0.05	3.40
	2 capas	3.42	3.35	0.00	3.39		
	3 capas	3.45	3.40	0.02	3.43		
550 °C	1 capa	3.40	3.40	0.01	3.40	0.01	3.38
	2 capas	3.35	3.36	0.02	3.36		
	3 capas	3.42	3.36	0.00	3.39		
Desviación estándar de la media				0.03	Promedio 3.39		

Fuente: elaboración propia.

4.2 Resultados: DRX

En la figura 18, se muestran los difractogramas de las películas depositadas a diferentes temperaturas y en la tabla 7, se muestran los tamaños de cristalitos calculados por medio de la ecuación de Scherrer, para cada plano y el tamaño promedio para las películas policristalinas. No se observaron picos que no fueran pertenecientes a la fase hexagonal wurtzita del ZnO.

De las películas delgadas calcinadas a 350 °C, solo se observó un carácter cristalino en las películas de dos y tres capas, la película de una capa se midió por ambos lados, pues al tratarse de un material transparente y al tratarse de una de las películas con menos material depositado (tabla 5), existía el riesgo de que se hubiese caracterizado el sustrato en lugar de la película, sin embargo, al caracterizar la muestra por ambos lados no se obtuvieron resultados diferentes, se atribuye el comportamiento amorfo a que la película se haya dañado antes de las mediciones y por lo mismo los rayos X incidieran en el sustrato y no en ZnO depositado.

Las películas de dos y tres capas calcinadas a 350 °C presentaron un carácter policristalino con tres planos pertenecientes a la fase hexagonal wurtzita, (010), (002) y (012) para valores 2Θ de 31.84°, 34.49° y 47.49° respectivamente. Las películas de calcinadas a 450 °C presentaron al menos dos de los mismos planos que para las películas calcinadas a 350 °C, solo la película de dos capas calcinada a 450 °C presentó un pico no mostrado antes en la posición 2Θ 56.64°, correspondiente al plano (122).

Las películas calcinadas a 550 °C presentaron un único plano (010) en la posición 2Θ de 31.84°, perdiendo el carácter policristalino, presente en las películas calcinadas a menor temperatura, también se muestra un desfase en el pico del difractograma la película de dos capas que ubica el plano (010) en 31.795° de 2Θ a diferencia de la tarjeta ICSD: 98-005-7478 que lo ubica en 31.928° de 2Θ . Esto podría atribuirse a estequiometría imperfecta, deposición no isométrica de los cristalitas o a la presencia de macro – deformación [115]. Esto se interpreta en términos de cambio en las distancias interatómicas y disminución de los parámetros de red, varias razones son responsables de esta disminución, por ejemplo la eliminación de defectos y la relajación estructural [116].

El tamaño del cristalito se calculó para cada pico de cada una de las películas, así por ejemplo para la película de 2 capas, se calculó el tamaño de cristalito de los picos en posiciones 31.84°, 34.49° y 47.49°, obteniendo tamaños de 34.86 nm, 33.95 nm y 37.41 nm, con un tamaño promedio de 34.41, tal como se muestra en la tabla 7.

Se observa que el tamaño del cristalito crece conforme aumenta la temperatura de recocido, pues como se observó, las películas calcinadas a 350 °C tienen un tamaño promedio de 36.44 nm mientras que el tamaño promedio de los cristalitas para las películas calcinadas a 550°C es de 45.52 nm. Esto se debe a que el aumento de la temperatura de recocido hará que aumente la compactación y crezca un gránulo grande debido a la incorporación de granos pequeños [117]–[120].

También se puede observar que el tamaño de cristalito crece en función del número de capas y por tanto de material depositados de acuerdo con la tabla 5, figura 19, donde si bien en la película calcinada a 450 °C con dos capas presenta un tamaño de cristalito menor que el de la película de una capas calcinada a la misma temperatura, se cumple que la película con más

material (película de 3 capas), es la que presenta un mayor tamaño de cristalito en las tres temperaturas de calcinación o recocido.

Cuando el tamaño de grano es grande, hay más átomos en orden y hay menos límites de grano. Por lo tanto, los átomos se mueven fácilmente de un grano a otro y se mejoran algunas propiedades, como las propiedades eléctricas.

En estas películas delgadas multicapa de ZnO, el tamaño de grano aumenta con las capas debido a que se incrementó la intensidad relativa promedio de los picos en más 1400 unidades para las películas calcinadas a 350 °C, con respecto de las calcinadas a 550 °C [121]. Esto indica que la calidad de la cristalinidad de las películas de ZnO se cultiva con un aumento del número de ciclos o capas [122]–[126].

Esto puede ser debido a que, en películas con más capas, las películas aparecen con un estado más relajado o menos tenso, ya que el número de defectos de la película disminuye y mejora la cristalinidad [127].

En la tabla 7, se muestra la densidad de dislocación, donde los valores δ más altos especifican niveles de cristalinidad inferiores para las películas, porque δ , es inversamente proporcional al cuadrado del tamaño, Ec. 19.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{Ec. 19}$$

Donde D es el tamaño del cristalito. Como se puede ver en la tabla 7, la densidad de dislocaciones de las películas calcinadas a 350 °C de ZnO es mayor en comparación con las otras películas. El fenómeno de la deformación se manifiesta como una ligera contracción o expansión de los parámetros de la red [122], [128].

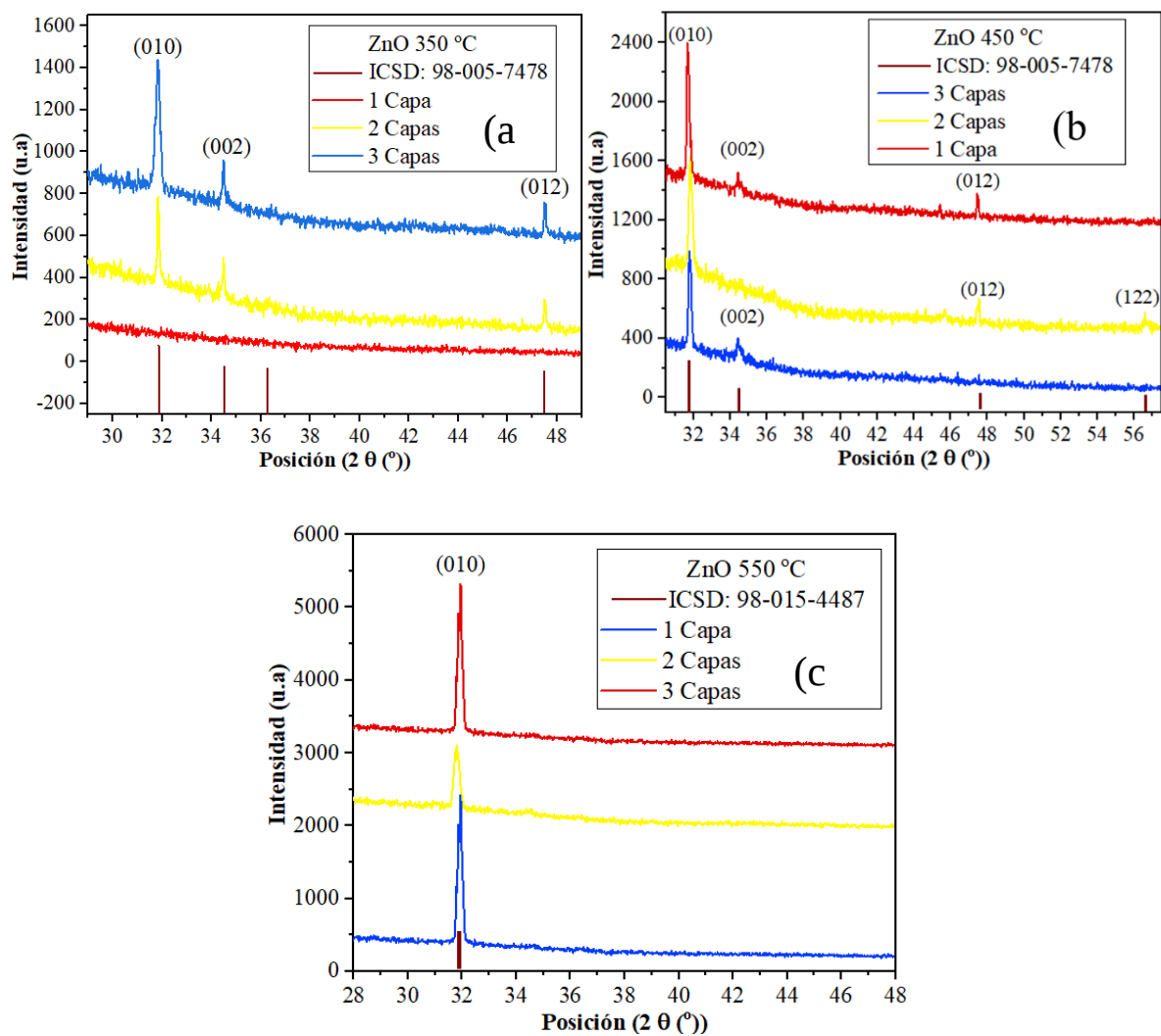


Figura 18. Patrones de difracción de las películas depositadas.

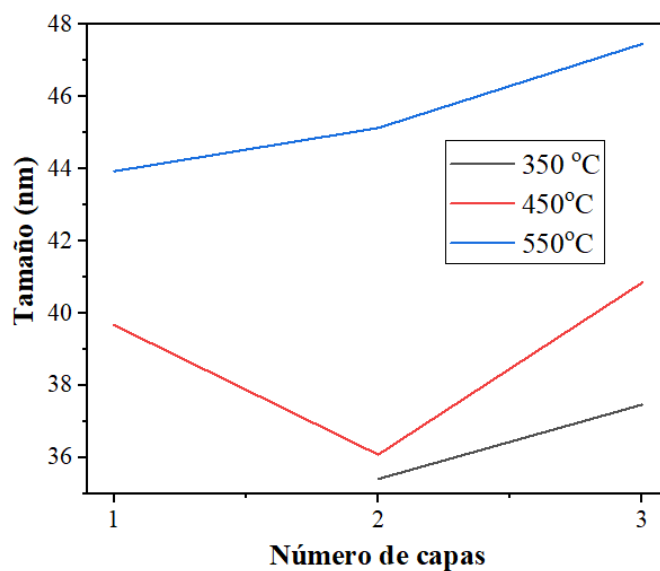


Figura 19. Incremento del tamaño del cristalito en función de la cantidad de material o capas depositadas.

Tabla 7. Tamaño de los cristalitos, tamaño promedio y densidad de dislocación (δ).

ZnO 350 °C							
λ (nm)	K	Posición (2 θ)	FWMH	Tamaño (nm)	Desviación estándar	δ	Película
0.15406	0.9	31.84	0.24	34.86	1.79	8.23E-04	2 capas
0.15406	0.9	34.49	0.25	33.95		8.67E-04	
0.15406	0.9	47.49	0.23	37.41		7.15E-04	
Tamaño promedio				35.41		7.98E-04	
0.15406	0.9	31.84	0.21	38.60	1.80	6.71E-04	3 capas
0.15406	0.9	34.47	0.24	35.39		7.98E-04	
0.15406	0.9	47.51	0.23	38.41		6.78E-04	
Tamaño promedio				37.47		7.12E-04	
ZnO 450 °C							
0.15406	0.9	31.70	0.21	38.77	0.82	6.65E-04	1 capa
0.15406	0.9	34.40	0.21	40.37		6.14E-04	
0.15406	0.9	45.47	0.22	39.88		6.29E-04	
Tamaño promedio				39.67		6.35E-04	
0.15406	0.9	31.84	0.20	40.50	4.65	6.10E-04	2 capas
0.15406	0.9	45.57	0.24	36.51		7.50E-04	
0.15406	0.9	56.64	0.29	31.23		1.03E-03	
Tamaño promedio				36.08		7.68E-04	
0.15406	0.9	31.79	0.20	41.72	1.22	5.75E-04	3 capas
0.15406	0.9	34.47	0.21	39.99		6.25E-04	
Tamaño promedio				40.85		5.99E-04	
ZnO 550 °C							
0.15406	0.9	31.92	0.19	43.95	N/A	5.18E-04	1 capa
0.15406	0.9	31.73	0.18	45.13	N/A	4.91E-04	2 capas
0.15406	0.9	31.72	0.17	47.46	N/A	4.44E-04	3 capas

4.3 Resultados: Actividad fotocatalítica

En la figura 20 (a-f), se muestra la actividad fotocatalítica y la cinética de reacción de las películas, mediante la degradación de una solución de azul de metileno con concentración de 10 ppm, bajo irradiación de luz ultravioleta, la evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas se realizó dos veces para cada película, en igualdad de condiciones y los resultados se muestran como (Experimento 1 = E1 y Experimento 2 = E2), para cada una de las películas.

Como se puede ver en la figura 18 (“a”, “c” y “e”), las películas no degradaron al colorante azul de metileno en condiciones de oscuridad, lo que indica la dependencia del material fotocatalizador de una fuente luminosa [56]. De acuerdo con los valores de la brecha energética calculados para las películas delgadas depositadas, se requerirá una fuente luminosa con longitudes de onda de al menos 366 nm para promover la migración de e^- , de la banda de valencia a la banda de conducción. Para los experimentos de degradación del colorante azul de metileno se utilizó una lámpara UV con longitud de onda de 254 nm.

La película que mostró una mejor actividad fotocatalítica y una constante de velocidad más alta fue la película con tres capas depositadas y calcinada a 350 °C que alcanzó 96.45% de degradación del colorante azul de metileno en 180 minutos en el primer experimento y un 95.92 % de degradación en el segundo experimento en el mismo tiempo (solo un 0.53% menos).

Las películas con una y dos capas calcinadas a 350 °C mostraron una actividad fotocatalítica mucho menor que la película de tres capas con un 51% y 57%, respectivamente, similar al trabajo de Singha y colaboradores [129] y al de Guedri y colaboradores [11], donde realizaron experimentos cambiando la concentración de sal precursora (Singha) o cambiando el contenido de ZnO en una matriz polimérica (Guedri), obteniendo películas con diferente concentración de material depositado, lo que derivó en una mayor actividad fotocatalítica para la película con más material depositado, atribuido a una mayor cantidad de sitios de contacto entre el material fotocatalizador y el colorante, auxiliado también por mejoras en la morfología (Singha) y en la porosidad de la matriz polimérica (Guedri). De acuerdo con las 3 diferentes temperaturas de tratamiento térmico que recibieron las películas en los tres casos las películas de 3 capas (con más material depositado), mostraron mejores resultados. A pesar

de que la reacción fotocatalítica es fundamentalmente una reacción superficial, la dependencia de la actividad fotocatalítica del espesor de la película ha sido observada y reportada para diferentes materiales como el dióxido de titanio, óxido de indio y estaño, hematita, y óxido de zinc. En la mayoría de los casos, se muestra que el rendimiento fotocatalítico depende en gran medida del espesor de la película [111].

En general para las películas calcinadas a diferentes temperaturas se cumple que en cada caso (cada temperatura de recocido o calcinación), la película con más material depositado es la que tiene una mejor actividad fotocatalítica, atribuido por A. Durmus y colaboradores [77] al deterioro de la superficie de la película, que se traduce también en un aumento en la porosidad y rugosidad producido por un aumento del contenido de ZnO-NPs. Un aumento en el espesor de la película resulta en un aumento en el volumen de carga de la película asociado con una mayor generación de pares electrón – hueco y el subsiguiente aumento en la concentración de radicales hidroxilo, que promueven la eficiencia fotocatalítica [51].

A pesar de que en todas las películas se muestra el plano cristalino (010), solo en las películas calcinadas a 350°C y 450°C se observa el plano (002), correspondiente a terminaciones superficiales polares Zn [0001] y O [000 $\bar{1}$] de la estructura wurtzita del ZnO [110], la cuales favorecen la actividad fotocatalítica debido a la fácil generación de H₂O₂, tal como se muestra en la tabla 8, donde el incremento en la intensidad del plano (002) (para las películas donde se observa) asociado con terminaciones polares, coincide con un incremento en la actividad fotocatalítica de las películas (esto también coincide con que: de las películas crecidas a una misma temperatura, las de más capas son también las que presentan una mayor intensidad en el plano (002)), para eliminar el efecto que la cantidad de material (o espesor de las películas) pueda tener en la intensidad de rayos x difractados, se calculó la orientación preferencial del material depositado, como se observa en la tabla 8, y donde la que tenga un menor porcentaje de orientación preferencial, es decir mayor variedad de planos expuestos es la que expresa mayor actividad fotocatalítica [130], la película con una mejor actividad fotocatalítica fue la que presentó un menor porcentaje de orientación preferencial, comparada con la película calcinada a la misma temperatura pero con más capas y las dos películas con una y tres capas calcinadas a 450 °C, sin embargo, en las películas calcinadas a 450 °C, la película con más capas y con mejor actividad fotocatalítica, presenta un porcentaje de orientación superficial

mayor, para este caso la mejora en la actividad fotocatalítica es atribuida a un incremento en la cantidad de material depositado y un aumento en el tamaño del cristalito.

Estas terminaciones están cargadas positivamente, por lo que los iones OH^- se adsorberían preferentemente, provocando una mayor producción de radicales $\text{OH}^\bullet$ [51]. Jang, E. y colaboradores [131], informaron la síntesis de nanomateriales donde las nanoestructuras sintetizadas con terminaciones no polares $[11\bar{2}0]$ y $(10\bar{1}0)$ tienen igual número de átomos de Zn y O, que las nanoestructuras con terminaciones polares Zn $[0001]$ y O $[000\bar{1}]$ a lo largo del eje c, donde las nanoestructuras con terminaciones polares, tuvieron una mejor actividad fotocatalítica debido a una mayor producción de $\text{OH}^\bullet$, mediante la formación de H_2O_2 .

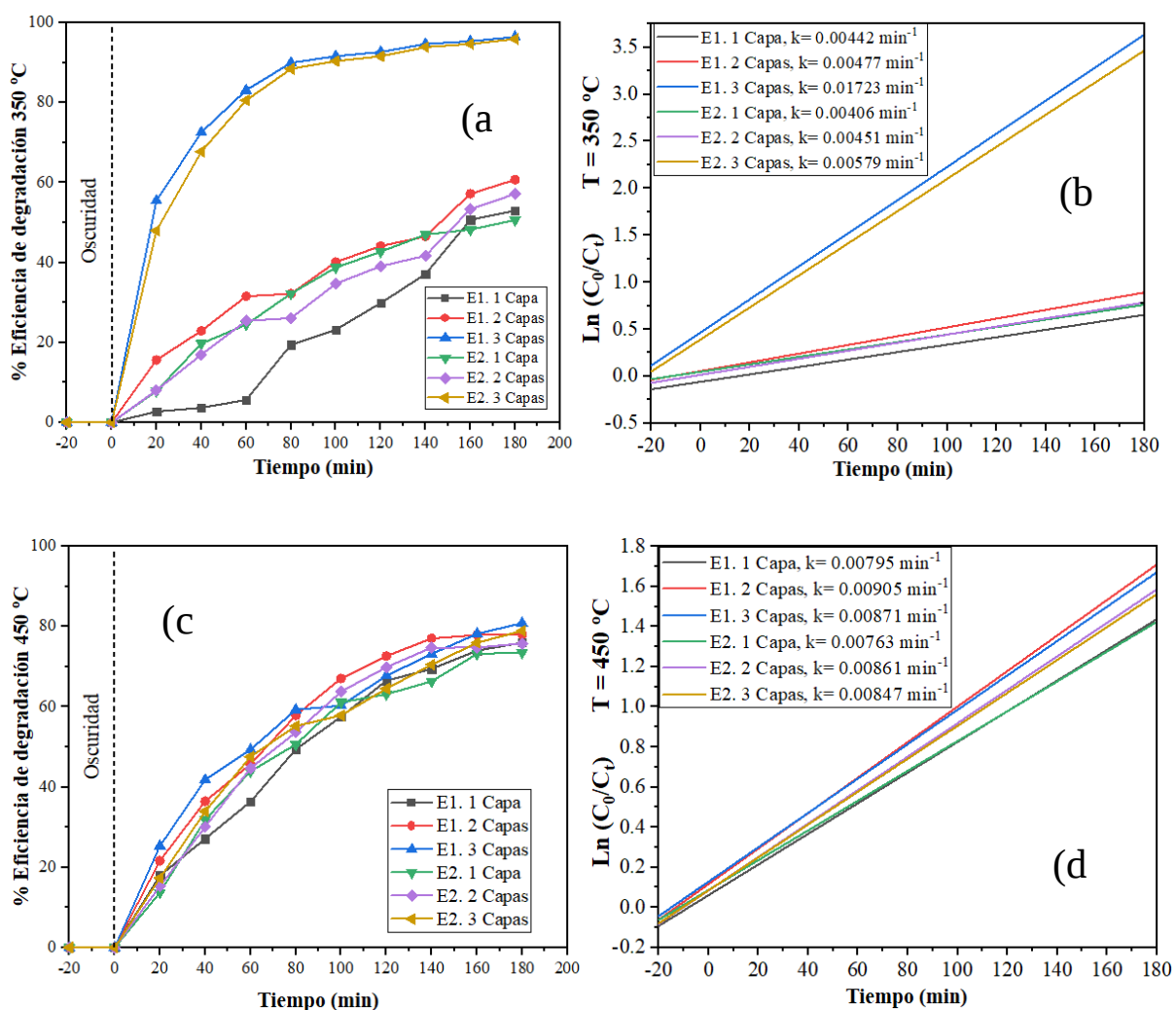
Las películas con tratamiento térmico a 450°C mostraron, las tres, una actividad similar (entre 73.5% y 80%) de degradación del colorante en un tiempo de 3 horas, lo cual es superior a las películas con tratamiento a 550°C que degradaron al colorante azul de metileno (entre un 49% y 69 %) para un tiempo de 3 horas. Esto debido a que el rendimiento fotocatalítico de las películas de ZnO con orientación múltiple es mejor que el de las películas con orientación única [54].

Tabla 8. Películas donde se observó el plano (002), asociado a terminaciones polares.

Película	Intensidad (u.a), del plano (002)	Intensidad (u.a), del plano (010)	Orientación preferencial $\text{OP} = \text{I}(010)/\text{I}(002)$	% de degradación en 3 horas
3 capas calcinada a 350°C	201.67	518.28	2.57	96.45
2 capas calcinada a 350°C	197	616.68	3.13	60.71
3 capas calcinada a 450°C	180.7	925.16	5.12	80.85
1 capas calcinada a 450°C	167.99	651.44	3.88	75.77

Zhang y colaboradores [59], crecieron películas delgadas de ZnO, donde se midió la actividad fotocatalítica de películas delgadas crecidas por medio de la electro – deposición, consiguiendo un porcentaje máximo de degradación del colorante azul de metileno, del 85% en un tiempo de seis horas, atribuido a un aumento en el área superficial por deformaciones en la superficie de la película. Chen y colaboradores [132], crecieron películas delgadas de ZnO/NiO donde la actividad fotocatalítica de las películas se vio influenciada por el tamaño de cristalito (dependiente de la temperatura de recocido) y la cantidad del dopante (NiO), degradando en un 70% una solución de azul de metileno 10 ppm. Zarei y colaboradores

[133], reportaron la mejora en la tasa de fotodegradación de las películas crecidas atribuida, a una mejora en la cristalinidad, que produce un mayor número de pares electrón-hueco. El aumento de la absorción de luz ultravioleta, los tamaños de partículas pequeños y la aparente separación de fases a través de la formación de hetero – uniones ZnO/SnO₂, consiguiendo una máximo de degradación del colorante azul de metileno del 70% en un tiempo de 4 horas.



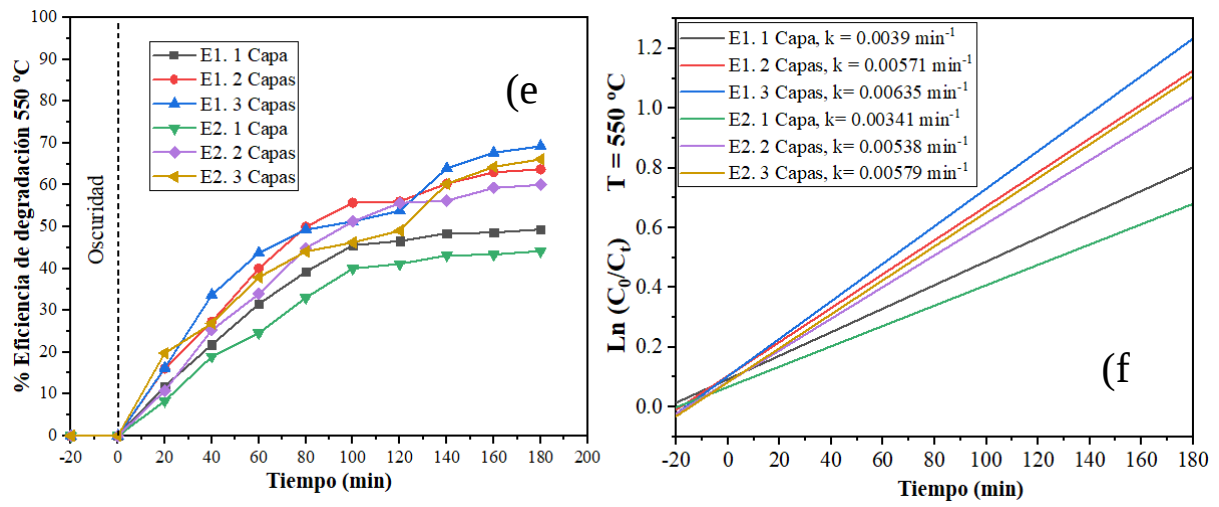


Figura 20. % De eficiencia de degradación y cinética de reacción de las películas

5 Capítulo 5. Conclusiones, trabajo futuro y referencias.

5.1 Conclusiones

En este trabajo se describe a detalle el crecimiento de películas delgadas de ZnO a través de la técnica recubrimiento por rotación, mediante el uso de una solución obtenida por una síntesis verde, empleando como precursor vegetal la cáscara de *Prunus salicina*.

Se prepararon soluciones precursoras con diferentes tiempos de espesamiento, y se probaron diferentes condiciones de depósito como las revoluciones por minuto y la cantidad de material depositado por capa. Se encontró que las condiciones óptimas fue partir de una solución de 50 ml, envejecida hasta reducir su volumen hasta un 25% y depositar 1.5 ml de solución por cada capa a 2000 rpm, lo que derivó en películas homogéneas que cubren casi la totalidad de los sustratos utilizados.

Los valores de transmitancia de las películas tuvieron leves descensos conforme aumentó el número de capas, mientras que los valores de la brecha energética entre bandas no tuvieron cambios significativos, pues la diferencia máxima entre la película con la brecha más grande y la película con la brecha energética más pequeña es de solo 0.08 unidades. El valor de la brecha energética promedio de todas las películas fue de 3.39 eV, solo alejado en 0.02 unidades del valor reportado del ZnO prístino.

La caracterización de las películas por difracción de rayos X, permitió conocer que las películas con temperaturas de recocido a 350 °C y 450 °C son de carácter policristalino, presentado terminaciones polares y apolares, mientras que las películas recocidas a 550 °C, lo cual afectó la actividad fotocatalítica de las películas. La actividad fotocatalítica de las películas también se vio afectada por la temperatura de recocido, pues a su vez la temperatura de recocido produjo incremento en el tamaño del cristalito y un aumento en la intensidad del pico correspondiente al plano (010) disminuyendo así la actividad fotocatalítica de las películas.

La cantidad de material depositado se calculó pesando los sustratos antes y después de depositar la solución precursora. Se encontró que las películas de tres capas (con mayor material depositado), presentaron una mejor actividad fotocatalítica que las películas con menos capas y recocidas a la misma temperatura.

Estos materiales presentaron actividad fotocatalítica, degradando el 96.45% de azul de metileno en 180 minutos, para la película de 3 capas y recocida a 350 °C. La mejora en la actividad fotocatalítica de esta película se atribuye al carácter policristalino y la presencia de terminaciones polares y apolares de la estructura hexagonal wurtzita, donde las terminaciones polares favorecen la formación de radicales hidroxilos, también es una de las películas con menor tamaño de cristalito (la número 3) y cuando el tamaño de cristalito se vuelve más pequeño, la distancia que los electrones y los huecos fotogenerados tienen que recorrer a los sitios de reacción en la superficie se vuelve más corta y esto resulta en la disminución de la probabilidad de la recombinación, además de ser la película con mayor material depositado 22.63 mg contra 5.64 mg de la película con menor actividad fotocatalítica.

Las películas se probaron por duplicado. La diferencia entre el primer y segundo experimento fue de solo 0.53%, demostrando que el material depositado en el sustrato puede ser utilizado más de una vez. Es importante tener en cuenta que los engorrosos pasos de centrifugado y filtrado de catalizadores de nanopartículas para su reutilización se evitaron al utilizar el fotocatalizador en forma de película delgada.

Se puede concluir que este método de síntesis requiere menos tiempo y es menos tóxico, que los procedimientos de CVD y PVD ya que se reducen los desechos y contaminantes durante el proceso, además de requerir un menor consumo energético al no emplearse complejos sistemas de vacío.

5.2 Trabajo futuro.

- Una de las posibles mejoras o líneas de continuidad para el presente trabajo podría explorar el número de capas que se pueden depositar hasta lograr una actividad fotocatalítica máxima.
- Realizar caracterizaciones de la superficie de las películas por medio de un microscopio de fuerza atómica, medir el área superficial de las películas mediante isothermas de adsorción , para conocer el efecto de la rugosidad y la cantidad de área disponible en la actividad fotocatalítica de las películas. Realizar mediciones sobre el grosor de las películas y caracterizar la morfología de las partículas depositadas, mediante la microscopía electrónica de barrido.
- Explorar el crecimiento de películas delgadas de ZnO/ CuO, ZnO/TiO₂, ZnO/SnO₂ u ZnO/NiO, con el recubrimiento por rotación, por medio de una solución precursora sintetizada por una metodología verde, pues se ha demostrado que los dopantes como el CuO y SnO₂, pueden modificar la brecha energética entre bandas sensibilizando el material a longitudes de onda en el espectro solar. Además, hasta el momento no hay reportes de películas con estos dopantes, crecidas por esta metodología.

Probar la actividad fotocatalítica de las películas con diferentes contaminantes orgánicos, pues una de las principales ventajas de la fotocatálisis es su escasa o nula selectividad. Si bien el proceso se puede usar para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas comparativas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas.

5.3 Referencias.

- [1] S. Haq *et al.*, “Green synthesis and characterization of tin dioxide nanoparticles for photocatalytic and antimicrobial studies,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 2, p. 25012, 2020.
- [2] N. P. Radhika, R. Selvin, R. Kakkar, and A. Umar, “Recent advances in nano-photocatalysts for organic synthesis,” *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 8, pp. 4550–4578, 2019.
- [3] S. F. Blaskiewicz, L. L. Soares, and L. H. Mascaro, “A HOMEMADE SPIN COATER BASED ON ELECTRONIC WASTE: A VERSATILE AND LOW COST ALTERNATIVE,” *Quim. Nova*, vol. 44, no. 9, pp. 1180–1183, 2021.
- [4] M. Amina *et al.*, “Biogenic green synthesis of MgO nanoparticles using *Saussurea costus* biomasses for a comprehensive detection of their antimicrobial, cytotoxicity against MCF-7 breast cancer cells and photocatalysis potentials,” *PLoS One*, vol. 15, no. 8, p. e0237567, 2020.
- [5] H. Matsui and H. Tabata, “Lateral Surface Nanowires and Quantum Structures Based on ZnO,” *Nanowires*, p. 133, 2010.
- [6] M. Rivera Mosqueda, *Uso del ZnO en la degradación del triclosan mediante irradiación de la luz UV (Tesis de maestría)*. México: Instituto potosino de investigación científica y tecnológica A.C., 2011.
- [7] A. A Barzinjy, “Structure, Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles: A Review,” *Jordan J. Phys.*, vol. 13, no. 2, pp. 123–135, 2020.
- [8] A. A. Gujel *et al.*, “Evaluation of vulcanization nanoactivators with low zinc content: characterization of zinc oxides, cure, physico-mechanical properties, Zn²⁺ release in water and cytotoxic effect of EPDM compositions,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 10, pp. 1800–1809, 2018.
- [9] K. M. Sandeep, S. Bhat, and S. M. Dharmaprakash, “Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 104, pp. 36–44, 2017.
- [10] R. Ahumada Lazo, *Crecimiento Y Caracterización De Películas De Óxido De Zinc Por “Sputtering” Para Su Potencial Aplicación En Fotocatálisis (Tesis de maestría)*. México: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2014.
- [11] A. Guedri, M. Zaabat, B. Boudine, and A. Hafdallah, “Synthesis, Characterization, Structural, and Optical Properties of Polyvinyl Chloride/Zinc Oxide Nanocomposite Films for Photocatalysis Application,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 30, pp. 4884–4894, 2020.
- [12] J. Varghese and R. Vinodkumar, “Effect of CuO on the photoluminescence quenching and photocatalytic activity of ZnO multilayered thin films prepared by sol-gel spin coating technique,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, p. 106405, 2019.
- [13] E. G. Goh, X. Xu, and P. G. McCormick, “Effect of particle size on the UV

absorbance of zinc oxide nanoparticles,” *Scr. Mater.*, vol. 78, pp. 49–52, 2014.

- [14] M. Bandeira, M. Giovanela, M. Roesch-ely, D. M. Devine, and S. Crespo, “Green synthesis of zinc oxide nanoparticles : A review of the synthesis methodology and mechanism of formation,” *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 15, no. June 2019, p. 100223, 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100223.
- [15] V. A. Coleman and C. Jagadish, “Basic properties and applications of ZnO,” in *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*, Elsevier, 2006, pp. 1–20.
- [16] E. M. Palacios, J. V. Sánchez, and C. T. Segundo, “Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación,” *Inven. La génesis la Cult. Univ. en Morelos*, 2019.
- [17] G. Bayramoğlu and M. Y. Arıca, “Biosorption of benzidine based textile dyes ‘Direct Blue 1 and Direct Red 128’ using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. 1–2, pp. 135–143, 2007.
- [18] K. M. Anaya, “Actividad fotocatalítica de una heteroestructura de TiO₂/SnO₂: F/Sustrato en una solución de azul de metileno (Tesis de licenciatura),” *Univ. Tecnológica la Mix.*, 2012.
- [19] Y. O. Mezhev et al., “Chemical Oxidative Polymerization of Methylene Blue: Reaction Mechanism and Aspects of Chain Structure,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 13, p. 2188, 2021.
- [20] A. Balcha, O. P. Yadav, and T. Dey, “Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 23, no. 24, pp. 25485–25493, 2016.
- [21] J. Singh, Y.-Y. Chang, J. R. Koduru, and J.-K. Yang, “Potential degradation of methylene blue (MB) by nano-metallic particles: A kinetic study and possible mechanism of MB degradation,” *Environ. Eng. Res.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [22] “Methylene blue,” *Drugs.com. Know more. Be sure.* <https://www.drugs.com/monograph/methylene-blue.html> (accessed Apr. 02, 2021).
- [23] E. M. Palacios, J. V. Sánchez, and C. T. Segundo, “Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación,” *Inven. la génesis la Cult. Univ. en Morelos*, vol. 13, no. 31, pp. 35–42, 2017.
- [24] Y. Yang, Y. S. Ok, K.-H. Kim, E. E. Kwon, and Y. F. Tsang, “Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 596, pp. 303–320, 2017.
- [25] J. P. Clemente, *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatálisis solar) para el tratamiento y reutilización de efluentes textiles (Tesis de doctorado)*. España: Universidad politécnica de Valencia, 2008.
- [26] S. C. Ameta, “Chapter 1 - Introduction,” S. C. Ameta and R. B. T.-A. O. P. for W. W. T. Ameta, Eds. Academic Press, 2018, pp. 1–12. doi:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00001-2>.

- [27] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Chapter 6 - Photocatalysis," S. C. Ameta and R. B. T.-A. O. P. for W. W. T. Ameta, Eds. Academic Press, 2018, pp. 135–175. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>.
- [28] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [29] S. A. Younis and K.-H. Kim, "Heterogeneous photocatalysis scalability for environmental remediation: Opportunities and challenges," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, p. 1109, 2020.
- [30] K. C. Suresh, S. Surendhiran, P. M. Kumar, E. R. Kumar, Y. A. S. Khadar, and A. Balamurugan, "Green synthesis of SnO₂ nanoparticles using *Delonix elata* leaf extract: Evaluation of its structural, optical, morphological and photocatalytic properties," *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 10, pp. 1–13, 2020.
- [31] R. Portela, *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. (Tesis doctoral)*. Chile: Universidad de Santiago de Compostela, 2008. [Online]. Available: <https://books.google.com/books?id=WVPnJ07PbUMC&pgis=1>
- [32] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental applications of semiconductor photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [33] U. Alam, A. Khan, D. Ali, D. Bahnemann, and M. Muneer, "Comparative photocatalytic activity of sol–gel derived rare earth metal (La, Nd, Sm and Dy)-doped ZnO photocatalysts for degradation of dyes," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 31, pp. 17582–17594, 2018.
- [34] C. Belver, J. Bedia, A. Gómez-Avilés, M. Peñas-Garzón, and J. J. Rodriguez, "Semiconductor photocatalysis for water purification," in *Nanoscale Materials in Water Purification*, Elsevier, 2019, pp. 581–651.
- [35] M. Watanabe, "Dye-sensitized photocatalyst for effective water splitting catalyst," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 18, no. 1, pp. 705–723, 2017.
- [36] N. Wang, Y. Yang, and G. Yang, "Great blue-shift of luminescence of ZnO nanoparticle array constructed from ZnO quantum dots," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–6, 2011.
- [37] K. Kaviyarasu *et al.*, "Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method," *J. Photochem. Photobiol. B Biol.*, vol. 173, pp. 466–475, 2017.
- [38] B. Pal and M. Sharon, "Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol–gel process," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, pp. 82–87, 2002.

- [39] H. Anwer, A. Mahmood, J. Lee, K.-H. Kim, J.-W. Park, and A. C. K. Yip, "Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges," *Nano Res.*, vol. 12, no. 5, pp. 955–972, 2019.
- [40] D. S. Bhattachande, V. G. Pangarkar, and A. A. C. M. Beenackers, "Photocatalytic degradation for environmental applications—a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.*, vol. 77, no. 1, pp. 102–116, 2002.
- [41] B. V. Gómez Muñoz, *Remoción de azul de metileno mediante fotocatálisis heterogénea (Tesis - licenciatura)*. Mé: Facultad de Ingeniería-Ingeniería Ambiental-UNICACH, 2017.
- [42] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, and S.-P. Chai, "Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 12, pp. 7159–7329, 2016.
- [43] A. S. Mestre and A. P. Carvalho, "Photocatalytic degradation of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, and sulfamethoxazole by semiconductor and carbon materials: a review," *Molecules*, vol. 24, no. 20, p. 3702, 2019.
- [44] N. H. Mohd Kaus, A. F. Rithwan, R. Adnan, M. L. Ibrahim, S. Thongmee, and S. F. Mohd Yusoff, "Effective Strategies, Mechanisms, and Photocatalytic Efficiency of Semiconductor Nanomaterials Incorporating rGO for Environmental Contaminant Degradation," *Catalysts*, vol. 11, no. 3, p. 302, 2021.
- [45] L. Znaidi, "Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 174, no. 1–3, pp. 18–30, 2010.
- [46] R. S. Richter, A. Yaya, D. Dodoo-Arhin, B. Agyei-Tuffour, R. J. Musembi, and B. Onwona-Agyeman, "Preparation and characterization of indium and gallium doped transparent ZnO films for Solar Cell Applications," 2018.
- [47] S. C. Sharma, "ZnO nano-flowers from Carica papaya milk: degradation of Alizarin Red-S dye and antibacterial activity against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus*," *Optik (Stuttg)*, vol. 127, no. 16, pp. 6498–6512, 2016.
- [48] N. Laid, N. Bouanimba, A. Ben Ahmede, A. Toureche, and T. Sehili, "Characterization of ZnO and TiO₂ Nanopowders and their Application for Photocatalytic Water Treatment.," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 137, no. 3, 2020.
- [49] G. E. Lau, C. A. Che Abdullah, W. A. N. Wan Ahmad, S. Assaw, and A. L. T. Zheng, "Eco-Friendly Photocatalysts for Degradation of Dyes," *Catalysts*, vol. 10, no. 10, p. 1129, 2020.
- [50] R. Srihari Naidu and G. Swaminathan, "Fabrication and characterization of dye sensitized solar cell with ZnO nanoflowers as photoelectrode," *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 637–641, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.048>.
- [51] R. Ahumada-Lazo, L. M. Torres-Martínez, M. A. Ruíz-Gómez, O. E. Vega-Becerra, and M. Z. Figueroa-Torres, "Photocatalytic efficiency of reusable ZnO thin films

deposited by sputtering technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 322, pp. 35–40, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.049>.

- [52] S. Rehman, R. Ullah, A. Butt, and N. D. Gohar, “Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 560–569, 2009.
- [53] M. A. Fagier, “Plant-Mediated Biosynthesis and Photocatalysis Activities of Zinc Oxide Nanoparticles: A Prospect towards Dyes Mineralization,” *J. Nanotechnol.*, vol. 2021, 2021.
- [54] D. Aryanto *et al.*, “Characteristics and photocatalytic activity of highly c-axis-oriented ZnO thin films,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 96, no. 1, pp. 226–235, 2020.
- [55] Y. M. Hunge, M. A. Mahadik, A. V. Moholkar, and C. H. Bhosale, “Photoelectrocatalytic degradation of phthalic acid using spray deposited stratified WO₃/ZnO thin films under sunlight illumination,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 420, pp. 764–772, 2017.
- [56] D. Aryanto, E. Hastuti, N. Husniya, T. Sudiro, and B. W. Nuryadin, “Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of nanocrystalline NZO thin films,” in *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, vol. 985, no. 1, p. 12025.
- [57] A. Jiamprasertboon *et al.*, “Photocatalytic and electrically conductive transparent Cl-doped ZnO thin films via aerosol-assisted chemical vapour deposition,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 26, pp. 12682–12692, 2018.
- [58] M. M. Nadareishvili, G. Mamniashvili, D. Jishiashvili, G. Abramishvili, C. Ramana, and J. Ramsden, “Investigation of the Visible Light-Sensitive ZnO Photocatalytic Thin Films,” *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.*, vol. 10, no. 2, pp. 5524–5527, 2020.
- [59] F. Zhang, W. Zhang, X. Luo, G. Feng, and L. Zhao, “Electrodeposition of ZnO film with enhanced photocatalytic activity towards methylene blue degradation,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, pp. 3756–3764, 2017.
- [60] Q. Zhou, J. Z. Wen, P. Zhao, and W. A. Anderson, “Synthesis of vertically-aligned zinc oxide nanowires and their application as a photocatalyst,” *Nanomaterials*, vol. 7, no. 1, p. 9, 2017.
- [61] M. R. A. Cruz, O. Ceballos-Sanchez, E. Luévano-Hipólito, and L. M. Torres-Martínez, “ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 22, pp. 10301–10310, 2018.
- [62] A. Boughelout *et al.*, “Rhodamine (B) photocatalysis under solar light on high crystalline ZnO films grown by home-made DC sputtering,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 174, pp. 77–85, 2018.
- [63] J. Rashid, M. A. Barakat, N. Salah, and S. S. Habib, “ZnO-nanoparticles thin films synthesized by RF sputtering for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in synthetic wastewater,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 23, pp. 134–139, 2015.
- [64] M. Laurenti and V. Cauda, “Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and

applications,” *Coatings*, vol. 8, no. 2, p. 67, 2018.

- [65] N. Abundiz Cisneros, *Diagnóstico óptico de plasmas aplicado al depósito de películas delgadas. Tesis de Doctorado en Ciencias*. México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2013.
- [66] X. Wen, Q. Zhang, and Z. Shao, “Magnetron sputtering for ZnO: Ga scintillation film production and its application research status in nuclear detection,” *Crystals*, vol. 9, no. 5, p. 263, 2019.
- [67] R. R. LOPEZ, “*Diseño y desarrollo de filtros ópticos por erosión iónica con doble cañón*” (tesis de maestría). México: Centro de investigación científica y educación superior de Ensenada, 2018.
- [68] M. Peralta Arriola, “*Crecimiento de películas delgadas de baja emisividad térmica sobre vidrio plano*” (tesis licenciatura). México, 2017.
- [69] P. Prepelita, F. Garoi, and V. Craciun, “Structural and optical characteristics determined by the sputtering deposition conditions of oxide thin films,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 1, pp. 354–365, 2021.
- [70] A. Majid and M. Bibi, “Vapor Deposition Synthesis,” in *Cadmium based II-VI Semiconducting Nanomaterials*, Springer, 2018. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-68753-7_4.
- [71] O. A. Romo Jimenez, *Fabricación de un fotocatalizador TiO₂/ZnO anclado sobre nanotubos de carbono verticalmente alineados. Tesis de Maestría en Ciencias*. México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2018.
- [72] S. M. Dezfuli and M. Sabzi, “Deposition of self-healing thin films by the sol–gel method: a review of layer-deposition mechanisms and activation of self-healing mechanisms,” *Appl. Phys. A*, vol. 125, no. 8, pp. 1–8, 2019.
- [73] M. B. Tahir, K. N. Riaz, M. Hafeez, and S. Fidous, “Review of morphological, optical and structural characteristics of TiO₂ thin film prepared by sol gel spin-coating technique,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 55, no. 10, pp. 716–721, 2017.
- [74] R. Nistico, D. Scalarone, and G. Magnacca, “Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 248, pp. 18–29, 2017.
- [75] Y. Valero, J. Colina, and E. Ineichen, “Efecto del procesamiento sobre la capacidad antioxidante de la ciruela criolla (*Prunus domestica*),” *Arch. Latinoam. Nutr.*, vol. 62, no. 4, pp. 363–369, 2012.
- [76] H. Çolak and E. Karaköse, “Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using *Citrus aurantifolia* (lemon) peel extract by spin-coating method,” *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 658–662, 2017.
- [77] A. Durmuş, H. Çolak, and E. Karaköse, “Production and examination of ZnO thin

film for first time using green synthesized method from aqueous *Citrus reticulata* peel extract,” *J. Alloys Compd.*, vol. 809, p. 151813, 2019.

- [78] C. Soto Robles, *Biosíntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de zinc, utilizando extractos de Hibiscus Subdariffa, para la degradación de colorantes. (Tesis doctoral)*. México: Universidad Autónoma de Baja California, 2020.
- [79] P. A. L. J. Nava, C.A. Soto-Robles, C.M. Gomez-Guterrez, A.R. Vilchis Nestor, A. Castro-Beltran, A. Olivas, “Fruit peel extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles,” vol. 1147, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.molstruc.2017.06.078.
- [80] I. Ngom, B. D. Ngom, J. Sackey, and S. Khamlich, “Biosynthesis of zinc oxide nanoparticles using extracts of Moringa Oleifera: Structural & optical properties,” *Mater. Today Proc.*, vol. 36, pp. 526–533, 2021.
- [81] S. Wilson, B. Olusola, O. James, Y. Kolawole, S. Oyeshola, and H. Olayinka, “Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using bashful (*Mimosa pudica*), leaf extract : a precursor for organic electronics applications,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2127-3.
- [82] I. O. P. C. Series and M. Science, “Green Synthesis , characterization of Zinc oxide nanoparticles using Chromolaena odorata extract and evaluation of its properties for photoanode of solar cells,” 2020, doi: 10.1088/1757-899X/805/1/012003.
- [83] M. Bakayoko *et al.*, “Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) in powder and in thin film using corn husk extract via green chemistry,” *MRS Adv.*, vol. 5, no. 21, pp. 1083–1093, 2020.
- [84] A. Taşdemir *et al.*, “A green approach for the preparation of nanostructured zinc oxide: Characterization and promising antibacterial behaviour,” *Ceram. Int.*, 2021.
- [85] A. A. Barzinjy, S. M. Hamad, M. M. Esmael, S. K. Aydın, and F. H. S. Hussain, “Biosynthesis and characterisation of zinc oxide nanoparticles from Punica granatum (pomegranate) juice extract and its application in thin films preparation by spin-coating method,” *Micro Nano Lett.*, vol. 15, no. 6, pp. 415–420, 2020.
- [86] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, and M. C. M. Gómez, *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill, 2000. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=ykvOAAAACAAJ>
- [87] P. Y. Bruice, *Química orgánica*. Pearson Educación, 2008. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=pDH-PAAACAAJ>
- [88] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, and J. Popp, “The Bouguer-Beer-Lambert law: Shining light on the obscure,” *ChemPhysChem*, vol. 21, no. 18, p. 2029, 2020.
- [89] L. Arce, *Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno. (Tesis de maestría)*. México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, 2018.
- [90] P. A. Luque *et al.*, “Improved photocatalytic efficiency of SnO₂ nanoparticles through green synthesis,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 206, p. 164299, 2020.

- [91] J. E. Moreno Orea, *Determinación de la energía de brecha prohibida de compuestos presentes en mezclas de polvos: sistemas bifásicos. (Tesis licenciatura)*. México: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2018.
- [92] U. V Spectrometers, “UV SPECTROMETERS L AMBDA 365 Users Guide.” <https://www.manualslib.com/manual/1783219/Perkinelmer-Lambda-365.html?page=59#manual> (accessed Mar. 14, 2021).
- [93] T. E. Crowley, “Chapter 8 - X-ray crystallography,” T. E. B. T.-P. and C. of S. M. Crowley, Ed. Academic Press, 2020, pp. 79–84. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813942-4.00008-5>.
- [94] P. A. Luque Morales, *Síntesis de de sulfuros de W - Ni por el método solotérmico y su caracterización. (Tesis de maestría)*. México: Centro de nanociencia y nanotecnología CNyN - UNAM, 2009.
- [95] E. Vargas Viveros, *Estudio de catalizadores de oro soportados sobre materiales nanoestructurados en reacciones de oxidación de CO y reducción de NO (Tesis doctoral)*, vol. 53, no. 9. México: Universidad Autónoma de Baja California, 2013.
- [96] C. P. Marín, M. L. L. García, and M. L. V. Blanco, *Cristaloquímica de Materiales: De la Estructura aa Las Propiedades de Los Sólidos Inorgánicos*. Síntesis, 2007.
- [97] H. Ben Saâd, M. Ajili, S. Dabbabi, and N. T. Kamoun, “Investigation on thickness and annealing effects on physical properties and electrical circuit model of CuO sprayed thin films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 142, p. 106508, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106508>.
- [98] Z. N. Melendez and M. A. Navarro Ramírez, *Evaluación de la degradación de azul de metileno mediante la técnica de oxidación de aire húmedo con peróxido de hidrógeno empleando óxidos mixtos de Mn, Cu y/o Fe como catalizador para el tratamiento de aguas residuales provenientes del laboratorio de mi*. Colombia: Universidad Pontificia Javeriana, 2019. [Online]. Available: <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7394/1/6132170-2019-1-IQ.pdf>
- [99] F. Moradnia, S. T. Fardood, A. Ramazani, S. Osali, and I. Abdolmaleki, “Green sol–gel synthesis of CoMnCrO4 spinel nanoparticles and their photocatalytic application,” *Micro Nano Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 674–677, 2020.
- [100] M. Khan, P. Ware, and N. Shimpi, “Synthesis of ZnO nanoparticles using peels of *Passiflora foetida* and study of its activity as an efficient catalyst for the degradation of hazardous organic dye,” *SN Appl. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 1–17, 2021.
- [101] X. Yu *et al.*, “Ag-Cu2O composite films with enhanced photocatalytic activities for methylene blue degradation: Analysis of the mechanism and the degradation pathways,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 106161, 2021.
- [102] O. D. Sparkman, Z. Penton, and F. G. Kitson, *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. Academic press, 2011.
- [103] T. Wang and R. Lenahan, “Determination of volatile halocarbons in water by purge-

- closed loop gas chromatography,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 32, no. 1, pp. 429–438, 1984.
- [104] G. A. Ashraf, M. Hassan, R. T. Rasool, W. Abbas, and L. Zhang, “Mesoporous SnMgNd substituted M-hexaferrite catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like activity for degradation of methylene blue,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 557, pp. 408–422, 2019.
- [105] D. Žvorc, M. P.-H. Purić-Hranjec, A. V. Varga, and L. P. Pintarić, “Instrumentizacija u analitici održivoga razvoja-Plinska kromatografija-masena spektrometrija GC-MS,” *Zb. Rad. Međimurskog veleučilišta u Čakovcu*, vol. 12, no. 1, pp. 193–204, 2021.
- [106] C. Manach, A. Scalbert, C. Morand, C. Rémésy, and L. Jiménez, “Polyphenols : food sources and bioavailability . Am J Clin Nutr,” *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 79, no. October 2015, pp. 727–747, 2004.
- [107] “U.S. DEPARTMENT OF AGRICULTURE Agricultural Research Service,” 2022. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/169949/nutrients> (accessed Jun. 10, 2022).
- [108] C. A. Soto-Robles *et al.*, “Biosynthesized zinc oxide using Lycopersicon esculentum peel extract for methylene blue degradation,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 5, pp. 3722–3729, 2018.
- [109] E. Karak, “Green synthesis and characterization of nanostructured ZnO thin films using Citrus aurantifolia (lemon) peel extract by spin-coating method,” vol. 690, pp. 658–662, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.090.
- [110] G. S. Grinblat, “Nanoestructuras semiconductoras de ZnO: fabricación, estudio y optimización de propiedades ópticas lineales y no lineales,” 2015.
- [111] H. Ennaceri *et al.*, “Influence of stress on the photocatalytic properties of sprayed ZnO thin films,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 201, p. 110058, 2019.
- [112] X. He *et al.*, “Effects of structure and surface properties on the performance of ZnO towards photocatalytic degradation of methylene blue,” *Appl. Surf. Sci.*, p. 153898, 2022.
- [113] W. Mendenhall, R. J. Beaver, B. M. Beaver, and J. H. R. Muñoz, *Introduccion a la Probabilidad y Estadistica*. Cengage Learning, 2010. [Online]. Available: <https://books.google.com.mx/books?id=IXtepWAACAAJ>
- [114] S.-S. Lin, J.-L. Huang, and D.-F. Lii, “The effects of rf power and substrate temperature on the properties of ZnO films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 176, no. 2, pp. 173–181, 2004.
- [115] C. Besleaga, G. E. Stan, A. C. Galca, L. Ion, and S. Antohe, “Double layer structure of ZnO thin films deposited by RF-magnetron sputtering on glass substrate,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 22, pp. 8819–8824, 2012.
- [116] A. Samavati, Z. Othaman, S. K. Ghoshal, and M. K. Mustafa, “The influence of

- growth temperature on structural and optical properties of sputtered ZnO QDs embedded in SiO₂ matrix,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 86, pp. 134–142, 2015.
- [117] N. Siregar and J. H. Panggabean, “Effect of Post-Heating Temperature on Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cell with ZnO: Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin Coating,” *J. Phys. Sci.*, vol. 32, no. 02, pp. 57–70, 2021.
- [118] F. Bittau, A. Abbas, K. L. Barth, J. W. Bowers, and J. M. Walls, “The effect of temperature on resistive ZnO layers and the performance of thin film CdTe solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 633, pp. 92–96, 2017.
- [119] M. A. Ciolan and I. Motrescu, “Pulsed Laser Ablation: A Facile and Low-Temperature Fabrication of Highly Oriented n-Type Zinc Oxide Thin Films,” *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 2, p. 917, 2022.
- [120] O. O. Apeh *et al.*, “Properties of nanostructured ZnO thin films synthesized using a modified aqueous chemical growth method,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 5, p. 56406, 2019.
- [121] M. I. Khan, K. A. Bhatti, R. Qindeel, N. Alonizan, and H. S. Althobaiti, “Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique,” *Results Phys.*, vol. 7, pp. 651–655, 2017.
- [122] G. Yergaliuly, B. Soltabayev, S. Kalybekkyzy, Z. Bakenov, and A. Mentbayeva, “Effect of thickness and reaction media on properties of ZnO thin films by SILAR,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–13, 2022.
- [123] S.-H. Baek, H.-J. Lee, and S.-N. Lee, “Thickness dependence of crystal and optical characterization on ZnO thin film grown by atomic layer deposition,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 6, p. 65306, 2018.
- [124] A. K. Jazmati and B. Abdallah, “Optical and structural study of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering at different thicknesses: a comparison with single crystal,” *Mater. Res.*, vol. 21, 2018.
- [125] P. Carvalho *et al.*, “Influence of thickness and coatings morphology in the antimicrobial performance of zinc oxide coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 548–557, 2014.
- [126] M. Z. Toe, S.-Y. Pung, K. A. B. Yaacob, and S. S. Han, “Effect of dip-coating cycles on the structural and performance of ZnO thin film-based DSSC,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 46, no. 7, pp. 6741–6751, 2021.
- [127] M. Obaida, I. Moussa, S. Hassan, H. Afify, and A. Abouelsayed, “Enhancement of Photocatalytic Activity for Nanostructured ZnO Thin Film Prepared by Pulsed Spray Pyrolysis,” *Egypt. J. Chem.*, vol. 63, no. 6, pp. 2331–2344, 2020.
- [128] A. Samavati *et al.*, “Influence of ZnO nanostructure configuration on tailoring the optical bandgap: Theory and experiment,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 263, p. 114811, 2021.
- [129] M. K. Singha, A. Patra, V. Rojwal, and K. G. Deepa, “Single-step fabrication of

ZnO microflower thin films for highly efficient and reusable photocatalytic activity,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 16, pp. 13578–13587, 2020.

- [130] C. F. Holder and R. E. Schaak, “Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials,” *Acs Nano*, vol. 13, no. 7. ACS Publications, pp. 7359–7365, 2019.
- [131] E. S. Jang, J. Won, S. Hwang, and J. Choy, “Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity,” *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 24, pp. 3309–3312, 2006.
- [132] Z. Chen *et al.*, “ZnO/NiO heterostructures with enhanced photocatalytic activity obtained by ultrasonic spraying of a NiO shell onto ZnO nanorods,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, p. 129366, 2022.
- [133] S. Zarei, M. Hasheminasari, S. M. Masoudpanah, and J. Javadpour, “Photocatalytic properties of ZnO/SnO₂ nanocomposite films: role of morphology,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 17, pp. 2305–2312, 2022.