

Síntesis verde y caracterización de los sistemas Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄ para la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos

Green synthesis and characterization of Ag/AgCl and Ag/AgCl-Fe₃O₄ systems for the photocatalytic degradation of organic dyes

M. L. Melgoza-Ramírez,¹ María José García Padilla,² Anais Sofía Contreras Rivera,² Emilio Eder Ramos Torres,² Nadia Elizabeth Perea Macías,² Xiadani González Velázquez,¹ Mario Rodríguez,¹

¹Grupo de Propiedades Ópticas de la Materia, Centro de investigaciones en Óptica A.C, Loma del Bosque 115, Col. Lomas del Campestre, León-Guanajuato

²División de Ciencias e Ingeniería, Universidad de Guanajuato, Loma del Bosque 113, Col. Lomas del Campestre, León-Guanajuato
mayral.melgoza@cio.mx, mrodr@cio.mx

Resumen

El trabajo presenta los resultados de la fabricación y caracterización para los sistemas Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄, mediante síntesis verde utilizando extractos de palo azul en agua o etanol como agente reductor. El espectro de absorción del extracto de palo azul acuoso y etanólico muestra una banda máxima en 280 nm con un hombro en los 320 nm. Las propiedades morfológicas y químicas de los compuestos híbridos fueron caracterizadas mediante técnicas como DLS, SEM-EDS y DRX. El análisis por difracción de Rayos X (DRX) mostró un patrón de difracción que corresponde a Ag/AgCl, con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). La presencia de magnetita en los materiales compuestos se confirmó con los patrones de difracción generados. La distribución de tamaño para las partículas fabricadas se evaluó usando la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS), usando suspensiones acuosas de los materiales compuestos, se determinaron diámetros desde 200 a 400 nm. Mediante el análisis químico por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) se confirmó la composición de los materiales fabricados, mientras que la morfología irregular de las partículas se corroboró por microscopía electrónica de barrido (SEM). Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas del material Ag/AgCl, y se observó la reducción de la intensidad de la banda de absorción del cristal violeta, lo cual demostró la degradación química del colorante.

Palabras clave: materiales compuestos, Ag/AgCl, Ag/AgCl-Fe₃O₄, contaminantes, fotodegradación

Introducción

En la actualidad, los contaminantes orgánicos no biodegradables en los cuerpos de agua se han convertido en un riesgo para la salud y bienestar de los seres humanos, los animales y las plantas. Los compuestos nitroaromáticos y los colorantes son los contaminantes orgánicos más comunes que se vierten en los efluentes residuales de las industrias textiles, impresión, cuero, cosméticos, y farmacéutica (Panchal et al., 2021; Singh et al., 2022). Esto puede provocar cambios ambientales y la alteración del equilibrio natural del ecosistema. Por lo que existe el interés científico de desarrollar procedimientos eficientes que permitan degradar este tipo de contaminantes presentes en las aguas residuales.

Entre los diversos métodos de tratamiento de agua, la fotocatálisis heterogénea es una metodología prometedora, ya que puede utilizar energía solar, el catalizador es fácil de recuperar y podría reutilizarse. En los últimos años, métodos de síntesis verde de fotocatalizadores basados en semiconductores metálicos utilizando como agentes reductores extractos de plantas ha ganado más atención debido a su naturaleza ecológica y su rentabilidad (Lopez-Miranda et al., 2018). Los principios activos presentes en el extracto de plantas actúan como agentes reductores y en ocasiones como estabilizador, además de que su uso ha resultado atractivo, ya que no se requieren condiciones especiales de síntesis. El uso de los extractos de plantas durante el proceso de fabricación de materiales compuestos reduce el uso de agentes químicos que contribuyan a generar contaminación.

En los últimos años, los materiales compuestos han crecido en interés debido al uso como catalizadores prometedores en diversas reacciones químicas, debido a sus atractivas propiedades catalíticas. Materiales como Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄ han atraído la atención por su alta actividad fotocatalítica para la degradación de contaminantes orgánicos debido a que la plata metálica presenta un efecto de resonancia plasmónica

superficial (SPR) lo que permite que el material también absorba luz visible y no solo absorban la luz UV como los catalizadores tradicionales (TiO_2 o SnO_2) (Gao *et al.*, 2022; Udomkun *et al.*, 2022). Estos nuevos sistemas fotocatalíticos ofrecen una solución segura y respetuosa con el medio ambiente para degradación de diversos colorantes orgánicos. Por lo que, en este trabajo, se utilizó el extracto de palo azul para sintetizar los materiales compuestos Ag/AgCl y $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Fe}_3\text{O}_4$, y evaluar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación del colorante cristal violeta.

Resultados

Los materiales compuestos estudiados en este trabajo fueron fabricados mediante síntesis verde, empleando el extracto de *palo azul* (*Eysenhardtia polystachya*). Los extractos fueron preparados utilizando dos disolventes: agua y etanol. En ambos casos la corteza del palo azul se cortó en trozos de tamaños menores a 0.5 cm y se mantuvieron dentro del disolvente a una temperatura de 60°C con agitación constante. El extracto se caracterizó por espectroscopia de absorción (Figura 1) mostrando una banda intensa de absorción en 280 nm con un hombro en 320 nm, las cuales confirman la presencia de moléculas orgánicas cuyas estructuras están relacionadas con polifenoles o flavonoides (Baran *et al.*, 2023; Singh *et al.*, 2022). El hombro en 320, podría ser el responsable de las propiedades reductoras del extracto, ya que presenta una mayor intensidad para el extracto obtenido con agua.

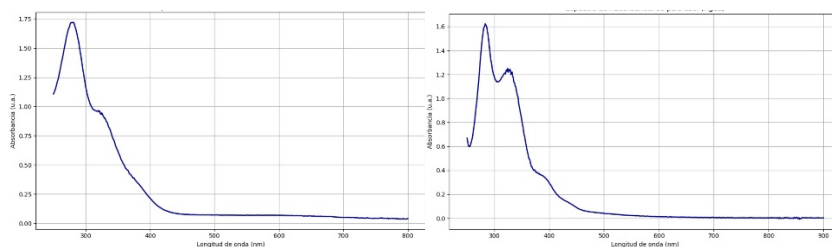


Figura 1. Espectros de absorción de los extractos de palo azul en agua (derecha) y etanol (izquierda).
Fuente: Elaboración propia.

Ambos extractos se evaluaron como agentes reductores para la fabricación de los sistemas Ag/AgCl y $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Fe}_3\text{O}_4$. El procedimiento para la obtención de Ag/AgCl consiste en la adición controlada de una solución de AgNO_3 mientras se mantiene en agitación ultrasónica el extracto (acuoso o etanólico) con cloruro de sodio (NaCl). Para el sistema $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ se añade también la magnetita (Fe_3O_4). Al terminar el tiempo de reacción, los productos fueron purificados usando centrifuga y lavados con EtOH , el polvo se deja secar en la estufa por 24 h, posteriormente se realizó la caracterización estructural, morfológica y fotocatalítica. Durante los procesos de fabricación se observó un cambio drástico de color desde un naranja oscuro del extracto a una solución incolora de aspecto lechoso. Este proceso se llevó a cabo un total de 2 veces obteniendo en total 5 mg de material que es necesario para los procesos de caracterización y los ensayos de fotodegradación. Cabe destacar que el extracto acuoso presentó mayores rendimientos en comparación al extracto etanólico.

Caracterización de las propiedades morfológicas

Las partículas fabricadas se dispersaron en agua para evaluar su distribución de tamaño usando la técnica de DLS. La comparación de los materiales fabricados usando los dos extractos investigados muestra que se generan partículas de Ag/AgCl con tamaño menor al emplear el extracto en agua. Al contrario, cuando se evaluó el uso de los extractos para fabricar $\text{Ag}/\text{AgCl}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ las partículas obtenidas presentaron diámetros muy similares para ambos. Al repetir el procedimiento, las partículas conteniendo magnetita los diámetros no fue posible determinarlos usando DLS, los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. DLS de los sistemas Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄, obtenidos con el extracto acuoso y etanólico. Fuente: Elaboración propia.

Lote	Extracto	Sistema	Z-average (nm)	Pdl
1	Acuoso	Ag/AgCl	385.53	0.396
	Etanólico	Ag/AgCl	608.75	0.251
	Acuoso	Ag/AgCl-Fe ₃ O ₄	223.73	0.432
	Etanólico	Ag/AgCl-Fe ₃ O ₄	200.06	0.276
2	Acuoso	Ag/AgCl	348.53	0.396
	Etanólico	Ag/AgCl	369.83	0.251
	Acuoso	Ag/AgCl-Fe ₃ O ₄	----	----
	Etanólico	Ag/AgCl-Fe ₃ O ₄	----	----

Los resultados obtenidos del análisis de distribución de tamaño de las muestras fabricadas confirman que no se obtuvieron diámetros en la escala de 5 a 100 nm, por lo cual, estas partículas no pueden ser consideradas como nanopartículas.

Difracción de rayos X

Las partículas de Ag/AgCl sintetizadas usando ambos extractos, se analizaron mediante difracción de rayos X, el difractograma muestra picos de difracción generados por los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400), localizados en $2\theta \approx 27.8^\circ$, 32.2° , 46.2° , 54.8° , 57.5° y 67.5° , respectivamente (Figura 2). Los cuales corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc), la cual es una característica del cloruro de plata (AgCl), y concuerdan con el patrón JCPDS 31-1238. En el difractograma se detectaron picos asociados a los planos (111), (200), (220) y (311) que corresponden a plata metálica en $2\theta \approx 38.1^\circ$, 44.3° , 64.4° y 77.4° , según el patrón JCPDS 04-0783. (Ver Figura 2). Estos resultados confirman la obtención de materiales compuestos del tipo Ag/AgCl que concuerda con lo reportado por Lopez-Miranda *et al.* (2025) y Singh *et al.* (2022), quienes explican que este tipo de transformación puede deberse a la capacidad de ciertos compuestos del extracto vegetal (como los fenoles y flavonoides) para actuar como reductores, las diferencias en la intensidad de los picos observados para AgCl y Ag entre los extractos acuoso y etanólico sugieren que el tipo y la cantidad de compuestos presentes en cada extracto pueden influir en la reducción química.

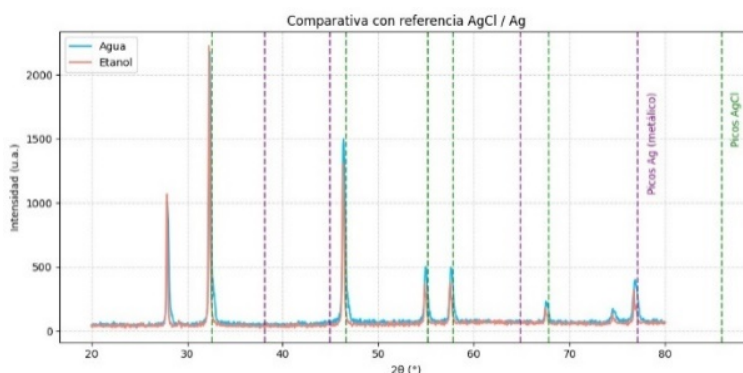


Figura 2. Comparación de los difractogramas de los sistemas Ag/AgCl sintetizados con extracto acuoso y etanólico. Se adjunta el patrón de referencia JCPDS 31-1238 (AgCl) y JCPDS 04-0783 (Ag⁰) como líneas punteadas.

Fuente: Elaboración propia.

Para las partículas de Ag/AgCl-Fe₃O₄, los difractogramas muestra picos correspondientes a las fases AgCl, Ag⁰ y Fe₃O₄ (Ver Figura 4). Los picos característicos de Fe₃O₄ se localizan en $2\theta \approx 30.1^\circ$, 35.5° , 43.1° , 53.4° , 57.0° y 62.6° , asociados a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440), y coinciden con el patrón de referencia JCPDS 19-0629. La presencia simultánea de estos picos, sin interferencias notables entre ellos, sugiere la presencia de los tres materiales. Este comportamiento es consistente con lo descrito por Liu *et al.* (2015), quienes señalan que la adición de materiales magnéticos, como Fe₃O₄, puede mejorar la dispersión del sistema y facilitar su recuperación, sin alterar significativamente su estructura cristalina.

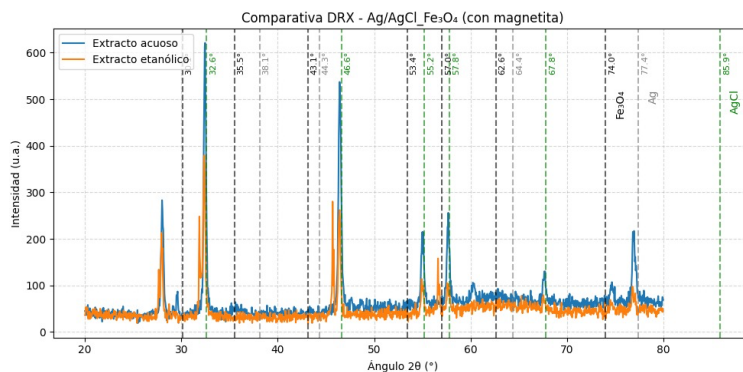


Figura 3. Difractogramas de las nanopartículas Ag/AgCl-Fe₃O₄ sintetizadas con extracto acuoso y etanólico de palo azul.
Fuente: Elaboración propia.

Las partículas se suspendieron en agua y se depositaron sobre un sustrato de sílice, con la finalidad de evaluar su morfología. En la Figura 3 se muestra la micrografía con una escala de 5 micrómetros de las partículas de Ag/AgCl fabricadas con el extracto de palo azul en agua. El análisis EDS mostró la presencia de oxígeno, carbono, plata y cloro. Además, se observó la presencia de hierro en un porcentaje alto, esto puede estar relacionado con la contaminación de las muestras.

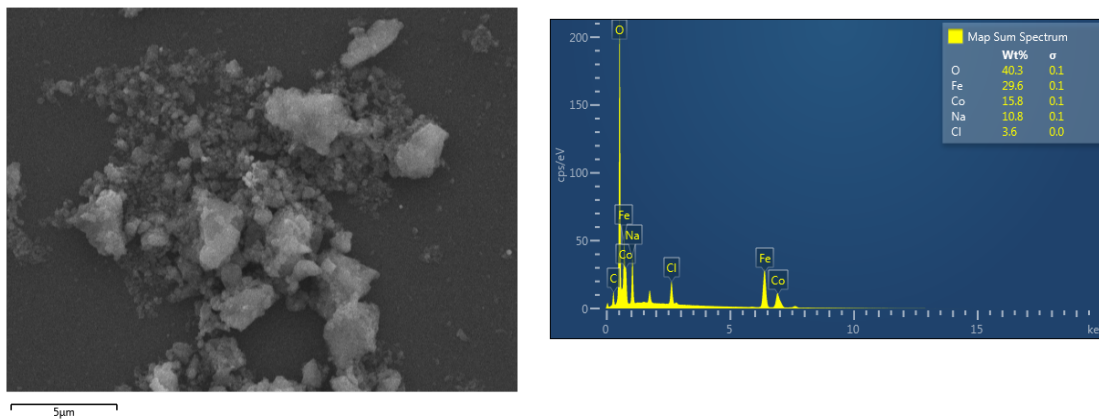


Figura 3. Micrografía de partículas de Ag/AgCl y análisis químico del material.
Fuente: Elaboración propia.

Con la finalidad de evitar posible contaminación, las muestras se analizaron nuevamente pero ahora en polvo y los resultados del análisis químico se muestran en la Figura 4. El resultado del análisis para el sistema Ag/AgCl presenta la composición química esperada lo cual confirma la obtención del material. Por el contrario, las partículas de Ag/AgCl-Fe₃O₄ presentan, además de los elementos esperados, un porcentaje importante de cobalto proveniente de la magnetita que se ocupó en la fabricación de las partículas de Ag/AgCl-Fe₃O₄.

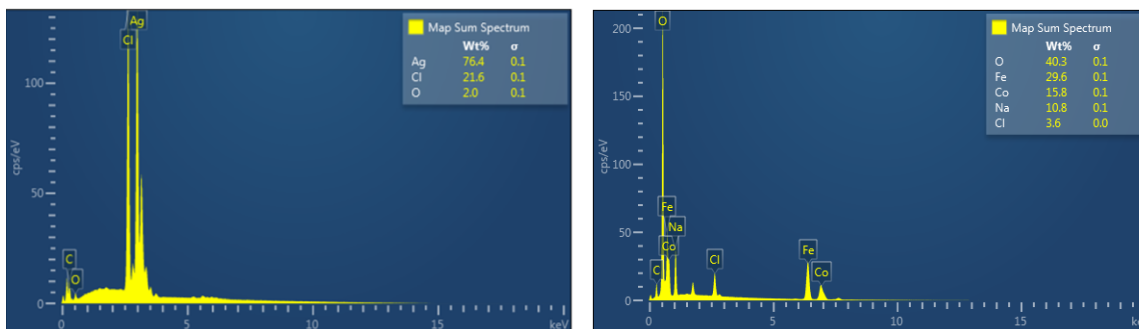


Figura 4. Análisis químico de los materiales Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄.
Fuente: Elaboración propia.

El análisis de los resultados de las espectroscopias empleadas confirmó la fabricación de materiales compuestos del tipo Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄. Dichos materiales se evaluaron para la fotodegradación del colorante comercial cristal violeta en solución acuosa, el cual presenta una banda de absorción en 590 nm (Figura5-CVED0). Para el experimento se suspendieron las partículas de Ag/AgCl en la solución de cristal violeta (CVE1-00), la mezcla se expuso a la luz visible y se tomaron los espectros de absorción cada 5 min (CVE1-05 al 30) hasta un total de 30 min. Los resultados confirman el efecto fotocatalítico de las partículas fabricadas, las fotografías de la Figura 5 muestra los cambios físicos observables de las mezclas.

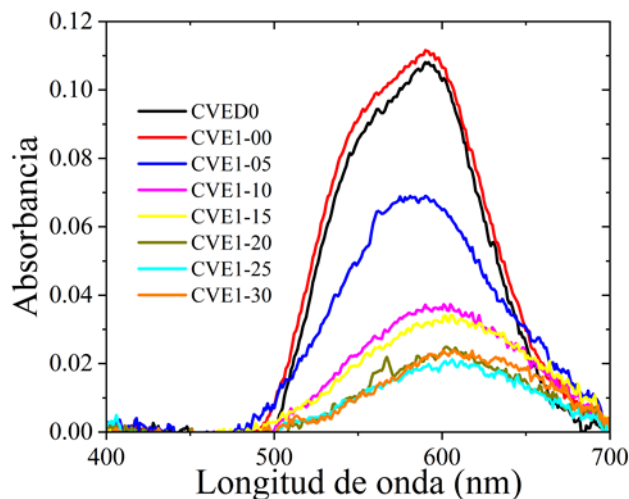


Figura 5. Espectro de absorción de la degradación de colorante. Fotografía de las suspensiones antes y después de 30 min.
Fuente: Elaboración propia.

Conclusiones

Se demostró el uso del extracto de palo azul como agente reductor en el proceso de fabricación de partículas del tipo Ag/AgCl y Ag/AgCl-Fe₃O₄. Para la síntesis de los materiales compuestos se empleó el método de síntesis verde empleando extractos acuosos y etanólicos de palo azul como agentes reductores. Los materiales compuestos se obtuvieron como partículas de morfología irregular y con diámetros mayores a 200 nm, mediante análisis químico se estableció la composición y la presencia de las fases cristalinas que corroboran este resultado. Las partículas con mejores características morfológicas y de composición fueron obtenidas usando el extracto acuoso del palo azul. Dichas partículas confirmaron sus propiedades fotocatalíticas al degradar el colorante cristal violeta en corto tiempo, corroborado por espectroscopia de absorción.

Bibliografía

- Baran, M. F., Keskin, C., Baran, A., Hatipoğlu, A., Yildiztekin, M., Küçükaydin, S., Kurt, K., Hoşgören, H., Sarker, Md. M. R., Sufianov, A., Beylerli, O., Khalilov, R., & Eftekhari, A. (2023). Green Synthesis of Silver Nanoparticles from *Allium cepa* L. Peel Extract, Their Antioxidant, Antipathogenic, and Anticholinesterase Activity. *Molecules*, 28(5), 2310. <https://doi.org/10.3390/molecules28052310>
- Gao, D., Yang, H., & Shu, Z. (2022). Synthesis of Ag@AgCl/CA and Visible-Light Photocatalytic Degradation of Oxtetracycline. *Computational Intelligence and Neuroscience*, 2022, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2022/8466272>
- Liu, J., Wu, W., Tian, Q., Yang, S., Sun, L., Xiao, X., Ren, F., Jiang, C., & Roy, V. A. L. (2015). Tube-like α -Fe₂O₃@Ag/AgCl heterostructure: Controllable synthesis and enhanced plasmonic photocatalytic activity. *RSC Advances*, 5(75), 61239-61248. <https://doi.org/10.1039/c5ra10247b>
- Lopez-Miranda, J. L., Hernandez-Rodriguez, B., Velázquez-Hernández, I., Serafín-Mancera, E., Mares-Briones, F., Esparza, R., & Estevez, M. (2025). Ag/AgCl nanoparticles: Biosynthesis, characterization, and evaluation of their photocatalytic properties. *MRS Advances*, 10(1), 24-29. <https://doi.org/10.1557/s43580-024-01044-3>
- Lopez-Miranda, J. L., Vázquez González, M. A., Mares-Briones, F., Cervantes-Chávez, J. A., Esparza, R., Rosas, G., & Pérez, R. (2018). Catalytic and antibacterial evaluation of silver nanoparticles synthesized by a green approach. *Research on Chemical Intermediates*, 44(12), 7479-7490. <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3568-9>
- Panchal, P., Meena, P., & Nehra, S. P. (2021). A rapid green synthesis of Ag/AgCl-NC photocatalyst for environmental applications. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4), 3972-3982. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11834-5>
- Singh, K. B., Gautam, N., Updhyay, D. D., & Pandey, G. (2022). Sonication-assisted synthesis of Ag@AgCl and Ag@AgCl-GO and their photocatalytic performances. *Journal of Molecular Structure*, 1269, 133756. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133756>
- Udomkun, P., Boonupara, T., Smith, S. M., & Kajitvichyanukul, P. (2022). Green Ag/AgCl as an Effective Plasmonic Photocatalyst for Degradation and Mineralization of Methylthionium Chloride. *Separations*, 9(8), 191. <https://doi.org/10.3390/separations9080191>