



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Fibras electrohiladas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$   
aplicadas en la degradación de naranja ácido 7**

**TESIS**

Que para obtener el grado de  
**LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA

**Alberto Martínez Pérez**

DIRECTOR DE TESIS

**Dr. Sergio Alberto Sabinas Hernández**

**AGOSTO 2024**



### Autorización de Impresión de Tesis

- Ingeniería Química (X)
- Ingeniería Ambiental ( )
- Ingeniería en Alimentos ( )
- Ingeniería en Materiales ( )

Matrícula: 201636068

Al C. Sustentante Alberto Martínez Pérez

De acuerdo a la **presentación y revisión** de la tesis:

Fibras electrohíbridadas de TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>  
aplicadas en la degradación de naranja ácido 7

se aprueba la impresión y empastado de la misma.

**Jurado de examen profesional:**

Presidente: Adar Loua Flores Firma [Signature]  
Secretario: Gamaliel Oro Galicia [Signature]  
Vocal: Sergio Alberto Sabinas Hernández [Signature]

Fecha de examen: 29 de Agosto de 2024

H. Puebla de Zaragoza a 8 de Julio de 2024.

*Con especial dedicación para*

*Mi papá Alberto, gracias por ser el pilar que siempre  
necesité, sin su apoyo nunca lo hubiera logrado.*

*A la Dra. María Elena Hernández Torrez, por su apoyo  
incondicional, por siempre confiar en mí y por adentrarme al  
mundo de la investigación.*

*Un fuerte abrazo a ambos hasta el cielo.*

## **AGRADECIMEINTOS**

A mis padres, por darme la vida, por todo el apoyo recibido, por darme la oportunidad de cumplir un sueño más y por nunca dejarme solo. Siempre estaré muy agradecido con ambos.

Gracias a mis hermanas Goyita, Lupita, Lety, Chely y Mary por su apoyo moral, por sus palabras de aliento y su cariño incondicionalmente. En especial a Goyita, por todo el apoyo brindado y por las palabras de aliento que siempre me dio, muchas gracias.

Al Dr. Sergio Alberto Hernández Sabinas, por permitirme trabajar con usted, su orientación durante la investigación, por compartir sus conocimientos y por el apoyo en todo momento en la realización de esta investigación.

Al cuerpo académico del IFUAP los doctores Nicolás Rutilo Silva González y Justo Miguel Gracia y Jiménez, por el uso del laboratorio, la prestación de equipos, la gestión de recursos y la dedicación por compartir sus conocimientos.

A los doctores Ulises Salazar Kuri y Laura Elvira Serrano de la Rosa, por la prestación de los equipos para la realización de las caracterizaciones.

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP) por el apoyo recibido durante el desarrollo de la tesis a través del proyecto "Crecimiento de materiales fotoactivos para su estudio en procesos de emisión y fotodegradación de colorantes y pesticidas" con ID 00303 en el 2022.

A todos los maestros que me ayudaron en mi formación universitaria en la Facultad de Ingeniería Química, gracias por compartir sus conocimientos y consejos durante toda la carrera.

A mis sinodales, Dr. Gamaliel Che Galicia y Dr. Adán Luna Flores, por sus comentarios y conocimientos; así como su tiempo y apoyo para finalizar esta tesis.

Finalmente, agradezco a todos mis compañeros y amigos que formé en la universidad, especialmente a Yesi, Luisa, Diana, Raúl, Archu gracias por todos los momentos de risas y alegría, así como los momentos de estudio que tuvimos. A a mis amigos de toda la vida José, Jeison y Odalíz por todos los buenos momentos que hemos pasado.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	10
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	12
JUSTIFICACIÓN .....	13
OBJETIVO GENERAL .....	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
HIPÓTESIS .....	16
CAPÍTULO I .....	17
1.1 El Agua .....	17
1.2 Contaminación del Agua.....	18
1.3 Industria Textil.....	18
1.4 Colorantes Textiles .....	19
1.5 Colorante Naranja Ácido 7 (AO7).....	20
1.6 Fotocatálisis Heterogénea .....	20
1.7 Propiedades y características del TiO <sub>2</sub> .....	21
1.8 Propiedades de las estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	21
1.9 Mecanismo del TiO <sub>2</sub> en Fotocatálisis .....	22
1.10 Propiedades y características del Au .....	24
1.10.1 Resonancia de Plasmón de Superficie.....	25
1.11 Efecto de la inclusión de NPs de Au en la actividad fotocatalítica del TiO <sub>2</sub> .....	26
1.12 Electrohilado .....	26
CAPITULO II.....	29
2.1 Síntesis y Caracterización de Nanofibras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	29
2.2 Técnicas de caracterización .....	33
2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	33
2.2.2 Espectroscopia de Energía de Rayos X (EDS).....	36
2.2.3 Difracción de Rayos X.....	37
2.2.2.1 Análisis por Refinamiento Rietveld .....	39
2.2.2.2 Criterios de ajuste para el Refinamiento.....	39
2.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible-cercano infrarrojo (UV-Vis-NIR DRS).....	40

2.2.5 Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) .....	43
2.2.6 Espectroscopía de absorción en la región ultravioleta-visible (UV-Vis).....	44
2.3 Evaluación Fotocatalítica.....	46
2.4 Curva de Calibración .....	47
CAPÍTULO III.....	50
3.1 Resultados de caracterización de las nanofibras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	50
3.1.1 Propiedades morfológicas y composición (SEM-EDS).....	50
3.1.2 Propiedades estructurales .....	57
3.1.2.1 Refinamiento Rietveld.....	59
3.1.3 Propiedades ópticas en el UV-Vis.....	62
3.1.4 Propiedades ópticas en el infrarrojo .....	65
3.2 Desempeño Fotocatalítico.....	66
3.2.1 Pruebas Fotocatalíticas con luz Visible.....	67
3.2.2 Pruebas Fotocatalíticas con luz UV .....	72
CONCLUSIONES .....	77
BIBLIOGRAFÍA .....	79

# ÍNDICE DE IMÁGENES

<b>Figura 1.1</b> Estructura del colorante naranja ácido 7 (AO7).....	20
<b>Figura 1.2</b> Celdas unitarias de las fases: a) anatasa, b) rutilo y c) brookita (Elaboración propia).....	22
<b>Figura 1.3</b> Mecanismo general de la fotocatalisis con $TiO_2$ .....	23
<b>Figura 1.4</b> Resonancia de plasmón de superficie.....	25
<b>Figura 1.5</b> Configuración básica para el electrohilado (Li, D. y Xia, Y, 2019).....	28
<b>Figura 2.1</b> a) Equipo de Electrohilado, b) colector, c) fuente de voltaje. Montaje experimental para la síntesis de $TiO_2$ y $Au/TiO_2$ por el método de electrohilado.....	31
<b>Figura 2.2</b> Horno tubular para el tratamiento térmico de las fibras de $TiO_2$ y $Au/TiO_2$ .....	32
<b>Figura 2.3</b> Muestras de las fibras tratadas térmicamente molidas para su posterior caracterización, a) $TiO_2$ , b) $Au/TiO_2-5$ , c) $Au/TiO_2-10$ , y d) $Au/TiO_2-15$ . ....	32
<b>Figura 2.4</b> Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (Inkson, BJ. 2016). ....	35
<b>Figura 2.5</b> Generación de Rayos-X característicos (elaboración propia). ....	37
<b>Figura 2.6</b> Diagrama que ilustra la Ley de Bragg.....	38
<b>Figura 2.7</b> Esquema de los dos tipos de reflectancia (especular y difusa).....	41
<b>Figura 2.8</b> a) Espectrofotómetro de doble haz, marca Agilent modelo Cary 5000. b) referencia.....	43
<b>Figura 2.9</b> a) Espectrofotómetro Bruker Equinox 55 b) porta muestras. Laboratorio de Fotoluminiscencia del IFUAP-BUAP. ....	44
<b>Figura 2.10</b> Solución del Naranja acido.....	46
<b>Figura 2.10</b> Montaje del equipo para la fotocatalisis, a) usando luz UV y b) usando luz visible (no se muestra el filtro). ....	47
<b>Figura 2.10</b> Espectros de absorción óptica de concentraciones del colorante AO7.....	48
<b>Figura 2.11</b> Curva de calibración.....	49

<b>Figura 3.1</b> Micrografías SEM de a) fibras de TiO <sub>2</sub> , b) Au/TiO <sub>2</sub> -5, c) Au/TiO <sub>2</sub> -10 y d) Au/TiO <sub>2</sub> -15 a diferentes concentraciones de Au.....	51
<b>Figura 3.2</b> Histogramas de distribución del tamaño de diámetro de las fibras de TiO <sub>2</sub> y compositos Au/TiO <sub>2</sub> .....	52
<b>Figura 3.3</b> Micrografías SEM con electrones retrodispersados .....	53
<b>Figura 3.4</b> Histogramas de distribución de tamaño del diámetro las NPs de Au de los compositos Au/TiO <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 3.5</b> Espectro de energía dispersiva de las muestras preparadas, el inserto muestra la región en la que fue obtenido el espectro .....	56
<b>Figura 3.6</b> Difractograma correspondiente a las nanofibras del TiO <sub>2</sub> .....	58
<b>Figura 3.7</b> Difractograma correspondiente a las nanofibras de los compositos de Au/ TiO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones de Au.....	59
<b>Figura 3.8</b> Refinamientos correspondientes de las muestras de TiO <sub>2</sub> y los compositos de Au/ TiO <sub>2</sub> .....	61
<b>Figura 3.9</b> Espectros de reflectancia difusa del fotocatalizador TiO <sub>2</sub> y los compositos Au/TiO <sub>2</sub> .....	63
<b>Figura 3.10</b> Estimación de la banda de energía para la muestra TiO <sub>2</sub> y los compositos Au/TiO <sub>2</sub> a diferentes concentraciones de Au.....	65
<b>Figura 3.11</b> Espectros de reflectancia difusa en la región del infrarrojo medio de la muestra TiO <sub>2</sub> y los compositos Au/TiO <sub>2</sub> con diferentes concentraciones de Au.....	66
<b>Figura 3.12</b> Espectros de absorción óptica de la evolución del colorante AO7 empleando luz visible como fuente de irradiación.....	67
<b>Figura 3.13</b> Curvas cinéticas para la degradación del colorante AO7 empleando los diferentes catalizadores irradiados con luz visible.....	68
<b>Figura 3.14</b> Cinética de reacción del AO7 .....	69

<b>Figura 3.15</b> Mecanismo de separación de cargas fotogeneradas del sistema AO7/Au/TiO <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 3.17</b> Curvas de decoloración del colorante AO7 empleando los diferentes catalizadores irradiados con luz UV. ....	73
<b>Figura 3.19</b> Mecanismo de reacción para la degradación del colorante AO7 usando luz UV .....	76

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1</b> Porcentaje de peso nominal de Au en los compositos .....	33
<b>Tabla 3.2</b> Composición atómica de las nanofibras de TiO <sub>2</sub> y Au/TiO <sub>2</sub> .....	57
<b>Tabla 3.1</b> Análisis cuantitativo de las fases presentes en la nanofibras obtenidas por refinamiento .....	62
<b>Tabla 3.2</b> Tamaño de grano de cada partícula .....	62
<b>Tabla 3.3</b> Cinéticas de reacción y eficiencias de la degradación del colorante AO7 .....	75
<b>Tabla 3.4</b> Constante de velocidad y coeficiente de correlación de la degradación del colorante AO7.....	70

# INTRODUCCIÓN

El crecimiento de la población junto con el desarrollo industrial ha sido exponencial lo que ha provocado un aumento en la demanda de los recursos naturales, especialmente de agua limpia. Por ejemplo, desde la invención de los tintes sintéticos en 1856, y luego de ser usados ampliamente en la industria textil, los recursos hídricos han estado en peligro por la amplia gama de agentes contaminantes que son desechados de dichas industrias (Yosefi, L., Haghghi, M. y Margan P. 2022). Consecuentemente, las aguas residuales presentan grandes problemas debido a la alta concentración de compuestos orgánicos no biodegradables, resultado de procesos industriales (Gadipelly *et al.*, 2014).

En México, una de las industrias que más contaminación genera es la industria textil, debido al alto consumo de agua y por las descargas residuales coloreadas que se realizan en diferentes procesos (Brañez *et al.*, 2018). Estas descargas contienen colorantes que a menudo tienen altas concentraciones de contaminantes orgánicos y sólidos en suspensión, por esta razón, se debe considerar el tratamiento de dichas aguas residuales (Al-Musawi *et al.*, 2021).

En este sentido, la investigación científica ha centrado la atención en la aplicación de procesos de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés). Uno de estos procesos es la fotocatalisis heterogénea que se basa en el uso de material semiconductor. Este proceso ha sido investigado durante varios años, debido a que es una tecnología verde, capaz de degradar contaminantes del agua como lo son los colorantes y otros compuestos orgánicos (Klavarioti *et al.*, 2009).

Hoy en día la fotocatalisis es considerada una de las tecnologías más importantes para el tratamiento de efluentes líquidos. Este proceso tiene la ventaja de absorber fotones de luz visible o ultravioleta (UV) por un semiconductor. Esto produce un estado de excitación que provoca la aparición de pares electrón-hueco que al interactuar con los contaminantes da como resultado su degradación (Estrada, R., 2020).

Existen diferentes óxidos semiconductores que se han utilizado como fotocatalizadores, algunos de estos son: ZnO, CdS, WO<sub>3</sub>, ZnS y TiO<sub>2</sub> (Murcia, J., 2014). Cuando un semiconductor es irradiado por una fuente de luz con una longitud de onda mayor o igual que la energía de banda prohibida, los electrones son excitados, lo que provoca una migración de éstos de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), generando pares electrón-

hueco. Éstos a su vez, reaccionan con moléculas de agua y/o oxígeno adsorbidas en la superficie del semiconductor generando especies reactivas de oxígeno capaces de oxidar compuestos orgánicos, con el fin de degradarlos y/o eliminarlos (Parka *et al.* 2012).

En este trabajo se sintetizarán fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  por el método de electrohilado con el fin de probar su actividad fotocatalítica en la degradación del colorante azoico naranja ácido 7 (AO7, por sus siglas en inglés). El  $\text{TiO}_2$  es un fotocatalizador ampliamente estudiado que presenta principalmente tres fases cristalinas, anatasa, brookita y rutilo; siendo la primera la más activa fotocatalíticamente. Estos óxidos tienen una banda prohibida que va desde 3.0 a 3.2 eV, lo que significa que solo pueden ser excitados con luz UV, lo que representa entre el 3-5% de la intensidad de la radiación solar que llega a la superficie del suelo (Nakata y Fujishimma, 2012, Robert, D. 2007). Esta propiedad se puede considerar como una limitante, ya que se desea que el  $\text{TiO}_2$  sea también activado con la luz visible, potenciando su actividad fotocatalítica con luz solar directa. Para lograr este efecto e incrementar la foto-eficiencia, es necesario el depósito de especies aceptoras de electrones sobre su superficie como lo es la adición de ciertos metales (Mancuso, A. 2020). En el presente estudio se incorporan nanopartículas de Au en la superficie del  $\text{TiO}_2$  con el objetivo de incrementar el tiempo de vida del par electrón-hueco y ampliar el intervalo de absorción del  $\text{TiO}_2$  a la región visible del espectro electromagnético, logrando así, superar las principales limitaciones que tiene este óxido en la fotocatalisis heterogénea (Murcia, J. 2014). Una vez sintetizadas las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  se estudiarán por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para estudiar la morfología de las nanofibras y nanopartículas. La espectroscopia dispersiva de Rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) servirá para determinar la composición elemental. Las propiedades estructurales se estudiarán mediante la difracción de rayos X (DRX) y el método Rietveld, con ello se obtendrá el porcentaje de cada fase presente en las nanofibras y el tamaño de cristalito en las fibras. La espectroscopia de reflectancia difusa (DRS-UV-Vis-NIR) se utilizará para estimar el valor de la energía de la banda prohibida. La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) se usará para la obtención de información estructural y química con base en los modos de vibración del sólido. Finalmente, se evaluará la actividad fotocatalítica de las nanofibras como fotocatalizadores en la degradación del colorante AO7 bajo irradiación de luz UV y luz visible.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La contaminación en nuestro planeta cada vez es más catastrófica, muchas de las actividades cotidianas que se realizan generan un cierto grado de contaminación. Solo en México, la industria textil es, después de la industria del petróleo, la segunda industria más contaminante del medio ambiente, generando impactos ambientales por el alto consumo de agua y por las descargas residuales generadas con alta carga de colorantes provenientes de los diversos procesos (Brañez *et al.* 2018). Dentro de este contexto, es necesario desarrollar un método para la purificación del agua puesto que es un líquido vital para la humanidad y las reservas de agua potable son cada vez más escasas.

Uno de los colorantes presentes en las descargas residuales es el naranja ácido 7, el cual es un colorante azoico, orgánico sintético, que debido a sus características se considera una sustancia tóxica, no biodegradable, resistente a tratamiento fisicoquímicos convencionales. Es usado en la industria textil, en la producción de papel, industria de alimentos y otras áreas (Sabre *et al.* 2014).

Para eliminar parte de la contaminación de las aguas con colorantes en la industria textil se han utilizado hasta la fecha diferentes tecnologías de tratamiento terciario, como son la nanofiltración, la microfiltración, la electrocoagulación y los procesos de oxidación avanzados, por ejemplo, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, la fotocátalisis homogénea y heterogénea. En muchos de los casos la aplicación de algunas de estas tecnologías ha disminuido la concentración de los colorantes en los efluentes tratados (Gárces *et al.* 2005).

Las aguas residuales coloreadas son mezclas complejas que contienen sustancias recalcitrantes difíciles de oxidar por métodos convencionales. La fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> en suspensión ha demostrado ser eficiente en la oxidación de sustancias por medio de fotoactivación del catalizador con luz artificial. El uso de la luz solar en el proceso reduce los costos de operación en una aplicación a escala real en este tipo de residuos (Manrique *et al.* 2017). Este escrito hace referencia a un problema actual como lo es la contaminación de agua por colorantes textiles; que con ayuda de un fotocatalizador sólido a base dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) nanoestructurado con partículas de oro (Au), permitirá la degradación del colorante naranja ácido 7 mediante un proceso fotocatalítico.

## JUSTIFICACIÓN

El sector industrial es el mayor contribuyente en la contaminación ambiental, debido a las diversas sustancias químicas usadas en las fábricas. Estas sustancias provocan un cambio negativo severo en el medio ambiente, ya que muchos de los residuos son liberados sin un proceso previo de tratamiento regresándolas a los lagos y ríos del país. Además, en concentraciones que suelen ser muy perjudiciales para la salud; sin embargo, esta industria es importante para la economía del país. Por esa razón, es necesario utilizar métodos y técnicas que favorezcan la degradación de compuestos orgánicos disueltos en el agua, ejemplo de ello son los procesos de oxidación avanzada. En este sentido la fotocatalisis heterogénea se presenta como una alternativa interesante (Salcedo, M. 2017).

La fotocatalisis heterogénea, utilizando un material semiconductor, ha demostrado ser un tratamiento efectivo para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes. La principal ventaja de la fotocatalisis heterogénea es la posibilidad de usar la energía solar en la fotoactivación del catalizador, por lo que el proceso de degradación adquiere un valor ambiental adicional significativo y se convierte en una técnica sostenible (Manrique *et al.* 2017).

Entonces, una estrategia interesante para tratar aguas contaminadas por colorantes es el empleo de un fotocatalizador para su degradación. Uno de los fotocatalizadores más estudiado es el dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) debido a su actividad fotocatalítica. Además, es un material no tóxico, químicamente inerte y presenta una gran fotoestabilidad (Nervárez, *et al.* 2017), (Herrmann, J., 2005). Por otra parte, una característica importante del dióxido de titanio es que, tiene una energía de banda prohibida que va de 3.0 a 3.2 eV en algunas de sus formas alotrópicas, lo que significa que le permite coleccionar fotones de la región de UV (Fernández *et al.* 2004). Sin embargo, para mejorar la fotoactividad del dióxido de titanio es posible el depósito de especiesceptoras de electrones en su superficie que permite alargar la vida de los portadores de carga fotogenerados. Para lograr este efecto se adicionan metales, como el oro (Au) un metal que presenta una gran conductividad térmica y eléctrica. Otra posibilidad de mejora se debe a que la excitación del plasmón de superficie en la nanopartícula metálica puede favorecer la fotoactividad del semiconductor. Este mecanismo se logra por la influencia de la resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de

Au, potenciando la inhibición de la recombinación de cargas dentro del material y mejorando el campo electromagnético local en la interfaz Au/TiO<sub>2</sub> facilitando la generación de pares electrón hueco (e<sup>-</sup> - h<sup>+</sup>) (Moreno, J., 2020).

Finalmente, este trabajo propone la obtención de fibras de dióxido de titanio con nanopartículas (NPs) de Au (Au/TiO<sub>2</sub>) utilizando la técnica de electrohilado para su aplicación en la degradación fotocatalítica de la molécula de colorante naranja ácido 7 (AO7).

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  por medio de la técnica de electrohilado para su aplicación en la degradación fotocatalítica del colorante naranja ácido 7 en disolución acuosa.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  mediante la técnica de electrohilado.
- Caracterizar los materiales obtenidos utilizando diferentes técnicas:
  - difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y el análisis de patrones de difracción por refinamiento Rietveld.
  - Espectroscopía ultravioleta-visible-cercano infrarrojo por reflectancia difusa (DRS UV-Vis-NIR).
  - Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).
  - espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos utilizando a la molécula de colorante naranja ácido 7 (AO7) como modelo de degradación.
- Comparar la actividad fotocatalítica de los materiales de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ .

## **HIPÓTESIS**

La presencia de las nanopartículas de oro (Au) soportadas en el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) modificará su actividad fotocatalítica comparada con la del TiO<sub>2</sub> en la degradación del naranja ácido 7 (AO7).

# CAPÍTULO I

## CONCEPTOS GENERALES

En este capítulo se habla sobre la importancia de los recursos hídricos, su uso en la industria textil, los colorantes textiles, así como el efecto negativo en el medio ambiente enfocándonos en el colorante naranja ácido 7. Posteriormente se habla de los materiales semiconductores en especial del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ , sus propiedades físicas y químicas y cómo éstos pueden ayudar con la degradación de colorantes textiles, la importancia del soporte de nanopartículas de metales con propiedades plasmónicas en el fotocatalizador. Finalmente, se presentan la técnica de síntesis que se usará para obtener las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ .

### 1.1 El Agua

El agua es uno de los recursos más importantes para la vida en nuestro planeta debido a que los seres vivos dependemos de su disponibilidad. Es indispensable en muchos de los fenómenos de la naturaleza e irremplazable para las actividades del hombre. Este líquido es vital para la flora y la fauna, para su crecimiento y desarrollo. Para nosotros como humanos para el consumo doméstico, funcionamiento y continuidad de actividades agrícolas e industriales, así como la generación de energía eléctrica (Rodríguez, J., 2005).

En las últimas décadas, con la finalidad de producir más alimentos y energía, así como proporcionar agua potable a toda la población cada vez más numerosa, la demanda por el líquido ha crecido significativamente. Otro aspecto importante es el grado de contaminación que ésta puede llegar a tener, ya que si no se tiene la calidad adecuada puede agravar en problemas de escasez para todos. Ya que, las aguas de los cuerpos superficiales y los subterráneos se contaminarán por las descargas sin tratamiento previo de aguas municipales

e industriales, así como las descargas que provienen de zonas que practican actividades agropecuarias (Semarnat, 2016).

Cabe mencionar que el uso del agua se ha centrado principalmente en las necesidades humanas; sin embargo, es indispensable destacar su importancia como elemento clave para el funcionamiento y mantenimiento de los ecosistemas naturales. Sin el agua estos ecosistemas se degradan, dejando de proveer los bienes y servicios que sostienen a la humanidad.

## **1.2 Contaminación del Agua**

Las aguas residuales son consideradas altamente dañinas tanto para el bienestar de las personas como de plantas y animales. Que de no ser tratadas adecuadamente provocarían una serie de impactos ecológicos que nos afectarían a todos.

En México las principales fuentes de contaminación son las descargas urbanas e industriales, de las cuales el volumen de aguas residuales provenientes de los centros urbanos fue de aproximadamente 7.2 hectómetros cúbico al año (equivalente a cerca de 228.7 m<sup>3</sup>/s), de las cuales se colectaron en los sistemas de alcantarillado 6.65 miles de hectómetros cúbicos al año (211 m<sup>3</sup>/s) y se trataron 3.51 miles de hectómetros cúbicos en el mismo periodo (111.3 m<sup>3</sup>/s) (Semarnat 2016). La mayor cantidad de descargas es proveniente de industrias como: la petrolera, textil, azucarera, química entre otras. Estas industrias aportan una gran cantidad de carga orgánica y residuos sólidos que han ido afectando la calidad del agua y generado diversos impactos medioambientales negativos, tales como el empobrecimiento de ecosistemas acuáticos y la escasez de agua para la agricultura y para el consumo humano (Rojas, C., 2011).

## **1.3 Industria Textil**

El sector textil en México se ha convertido en una de las industrias más importantes para el país debido al impacto que tiene en la economía de éste. Esta industria genera empleos que se relacionan con diferentes sectores de la población en materia de proveedores e insumos, lo que implica el uso de los recursos naturales del país (Maldonado, V., 2005).

La industria textil hace un consumo intensivo del agua, puesto que sus procesos de manufactura lo requieren, desde la limpieza de la materia prima, el proceso de teñido, hasta llegar al producto final. Debido al consumo de agua, hace que se generen grandes volúmenes de agua residual (Rodríguez, J. 2005). Dentro de los contaminantes del agua residual, se encuentran compuestos orgánicos de alta toxicidad. Algunos de ellos son fenoles, sulfuros, cromo y colorantes sintéticos; muchos de ellos considerados como agentes cancerígenos y responsables de efectos nocivos para la flora y fauna que los rodea (Bermeo, *et. al.* 2016).

Cabe mencionar que los colorantes son compuestos diseñados para ser altamente resistentes a la degradación microbiana (Cortázar, *et. al.* 2014). Por lo tanto, debido a su composición química, las descargas industriales desechadas directamente a los cuerpos de agua son muy inconvenientes y deben ser tratadas previamente.

#### **1.4 Colorantes Textiles**

Un colorante textil, es aquel capaz de dar color a una fibra textil, ya sea sintética o natural y son caracterizados por absorber la luz visible (en el intervalo de 400-700 nm). Estos colorantes pueden provenir de productos naturales, como plantas y/o animales, o bien de síntesis industrial. Sin embargo, la mayoría de los colorantes utilizados actualmente son de origen sintético y su producción a nivel mundial supera el millón de toneladas por año (Salcedo, L., 2017).

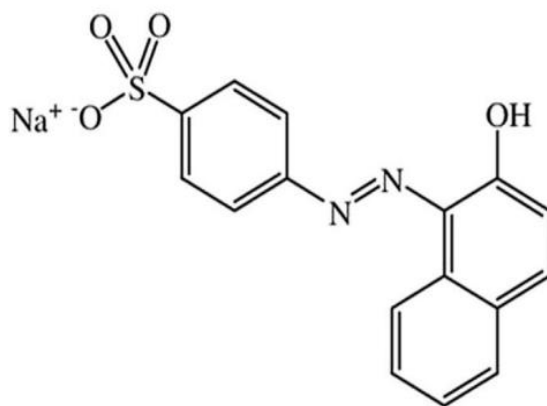
Los colorantes sintéticos son compuestos químicos que debido a la tecnología han permitido su producción a gran escala por medio de síntesis, teniendo como materia prima destilados del petróleo. Es importante mencionar que los colorantes sintéticos se consideran superiores a los colorantes naturales, pues poseen propiedades fisicoquímicas que son utilizadas en su aplicación en la rama textil (Evetex, 2014).

Desde el punto de vista ambiental, una desventaja que tienen los colorantes textiles es su resistencia a la degradación. Además, en la mayoría de los casos los efluentes de las fábricas que contienen pigmentos textiles en altas concentraciones son descargados en los cuerpos de agua más cercanos. Como consecuencia, tiene efectos adversos sobre el medio ambiente creando peligros para la salud de los seres humanos, así como para los animales y peces (Tasmin *et al.*, 2022).

## 1.5 Colorante Naranja Ácido 7 (AO7)

Los colorantes más usados comúnmente en la industria textil son de la clasificación azo o mejor conocidos como colorantes azoicos (Zaruma *et al.*, 2018). Estos colorantes son compuestos sintéticos caracterizados por enlaces azoicos, es decir, presentan un doble enlace entre átomos de nitrógeno (-N=N-), (ver figura 1.1). Este tipo de colorantes son usados en procesos textiles para el teñido de algodón, lana, poliéster, nylon, seda etcétera y representan el 60% del total de colorantes sintéticos producidos. Esta clase de compuestos, al igual que la gran mayoría de los colorantes sintéticos no se degradan con facilidad, sin embargo, se han encontrado diferentes alternativas de hacer posible su degradación (Kumar *et al.*, 2021).

Ejemplo de un colorante azoico es el naranja ácido 7 (AO7, por sus siglas en inglés), también conocido como Orange II. Es muy usado en procesos para el teñido de algodón, nylon, lana y seda. Este colorante azo es bien conocido por sus efectos tóxicos y cancerígenos en los seres humanos y el medio ambiente (Zhang *et al.*, 2019). De ahí el interés de usar al colorante AO7 como contaminante modelo para el estudio de su degradación mediante fotocátalisis heterogénea.



**Figura 1.1** Estructura del colorante naranja ácido 7 (AO7) (Zhang *et al.*, 2019).

## 1.6 Fotocatálisis Heterogénea

La fotocátalisis heterogénea es un fenómeno que se define como el cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de luz solar o artificial, en presencia de un material, generalmente, sólido (fotocatalizador), el cual absorbe la radiación. Comúnmente, el

fotocatalizador es un semiconductor de banda ancha (el cual se espera no sufra cambios químicos durante la reacción) y los reactivos se encuentran en medio acuoso (Verhoven, J. W., 1996). Entonces, es común que el sistema contenga un material sólido en suspensión acuosa o gaseosa.

El proceso fotocatalítico heterogéneo inicia cuando el semiconductor absorbe radiación electromagnética con una energía igual o mayor a la diferencia de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción. Entonces, se excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción de dicho material; generando un par electrón-hueco. Si el par migra a la superficie y especies químicas se encuentran adsorbidas en la superficie del material, el proceso óxido-reducción puede llevarse a cabo lo que permite la degradación de compuestos orgánicos (Hernandez Jiménez, N., Ramírez Castaño, Y., 2015).

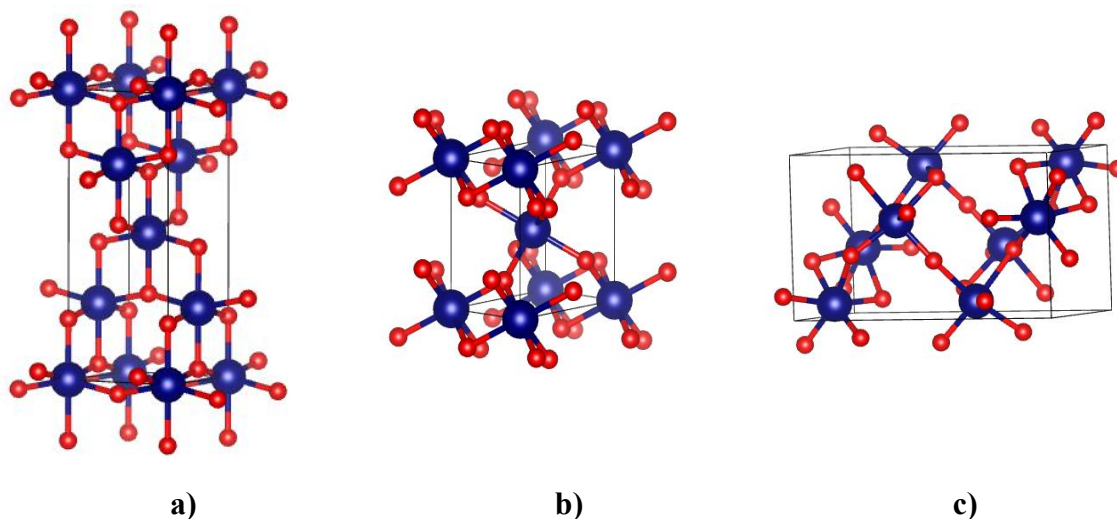
## **1.7 Propiedades y Características del TiO<sub>2</sub>**

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) se ha convertido en uno de los materiales más estudiados por sus propiedades tanto como semiconductor y fotocatalizador. Es un material bastante atractivo en fotocatálisis, debido a su estabilidad química, su buena actividad fotocatalítica, es un material no tóxico y es estable a la corrosión fotoquímica. Además, tiene una energía de banda prohibida (E<sub>g</sub>) que va desde 3.0 a 3.2 dependiendo de su fase cristalina y que puede ser excitado con luz UV-visible. (Nervárez *et al.*, 2017). Además, el TiO<sub>2</sub> es uno de los semiconductores más investigados en procesos de oxidación para la degradación de azo-colorantes. (Hernández, J., García, L., Zeifert, B. 2008).

## **1.8 Estructuras Cristalinas del TiO<sub>2</sub>**

El TiO<sub>2</sub> se presenta naturalmente en tres formas cristalinas, las cuales son: brookita (estructura ortorrómbica), anatasa y rutilo (estructuras tetragonales) cuyas celdas se muestran en la figura 1.2 (Vargas, M., Rodríguez, J. 2017). Estas dos últimas son las formas más usadas en la fotocatálisis heterogénea, sin embargo, la anatasa es la más estudiada en esta rama, por ser la fase más fotoactiva. Esta forma alotrópica presenta una menor velocidad de recombinación de los pares de electrón-huecos, además su estructura cristalográfica contiene

mayor cantidad de oxígeno superficial susceptible a formar radicales OH (Zarazúa *et al.*, 2017).



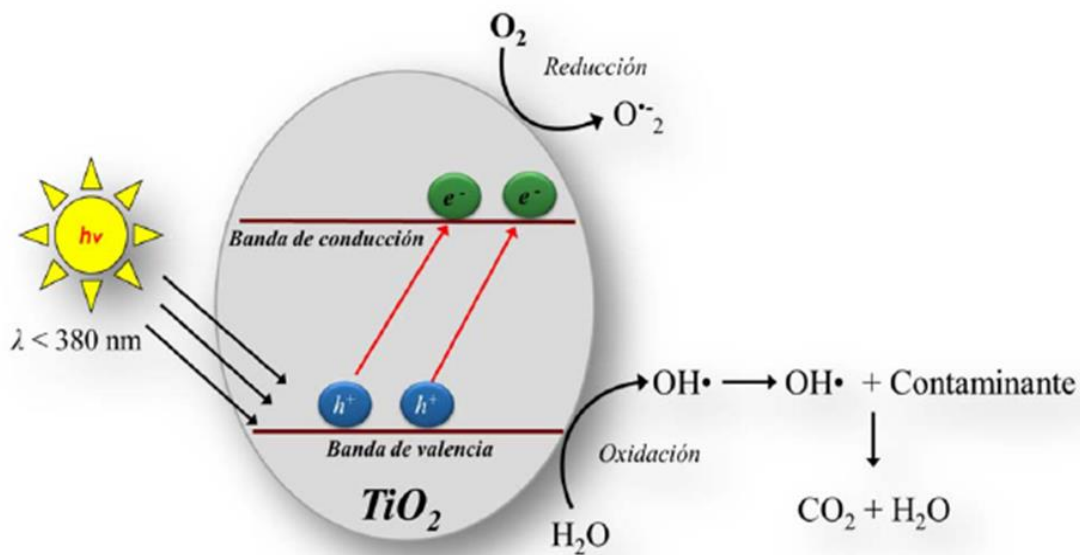
**Figura 1.2** Celdas unitarias de las fases: a) anatasa, b) rutilo y c) brookita (Elaboradas con Vesta).

La fase rutilo y anatasa poseen una banda prohibida (band gap,  $E_g$ ) de aproximadamente 3.0 eV y 3.2 eV, respectivamente. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas (<600°C), lo que explica su mayor superficie activa, así como la mayor densidad de sitios activos que pueden estar disponibles para la adsorción de efluentes en los procesos fotocatalíticos (Fernández, M., *et. al.* 2004).

Finalmente, la energía de banda prohibida de la fase anatasa, le permite coleccionar fotones en la región del UV cercano dando lugar a una superficie con un fuerte poder para la oxidación de moléculas orgánicas (Thomson, T.L., Yates Jr., 2006).

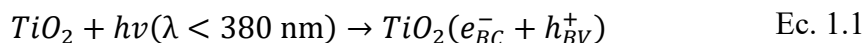
## 1.9 Mecanismo del TiO<sub>2</sub> en Fotocatálisis

El proceso general de la fotocatalisis heterogénea basada en TiO<sub>2</sub> para la eliminación de contaminantes orgánicos se representa en la figura 1.3 y es resumida en las siguientes ecuaciones químicas (Murcia, J., 2014).

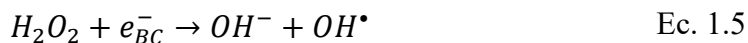
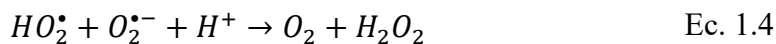


**Figura 1.3** Mecanismo general de la fotocatalisis con  $TiO_2$  (Murcia, J. 2013).

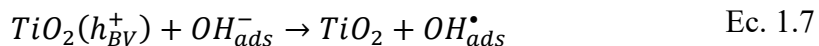
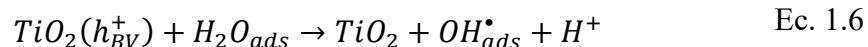
El mecanismo general de la fotocatalisis en  $TiO_2$  para la eliminación de contaminantes orgánicos comienza cuando el óxido es irradiado con radiación ultravioleta en el UV cercano ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ) generando pares electrón-hueco ( $e^-h^+$ )



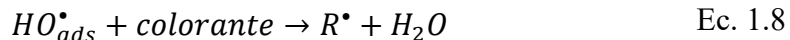
El proceso fotocatalítico se lleva a cabo en un ambiente aeróbico, por lo tanto, el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de los electrones:



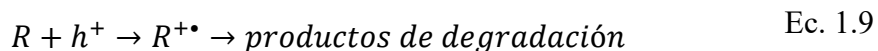
Los huecos, después de migrar hacia la superficie reaccionan con las sustancias adsorbidas, particularmente con moléculas de agua presentes en el sistema o con iones  $OH^-$  generando radicales hidroxilos  $OH^{\bullet}$ :



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas de  $TiO_2$  son oxidados por los radicales hidroxilos generados durante el proceso fotocatalítico



La degradación de las moléculas orgánicas también tiene lugar mediante la oxidación directa por acción de los huecos fotogenerados:



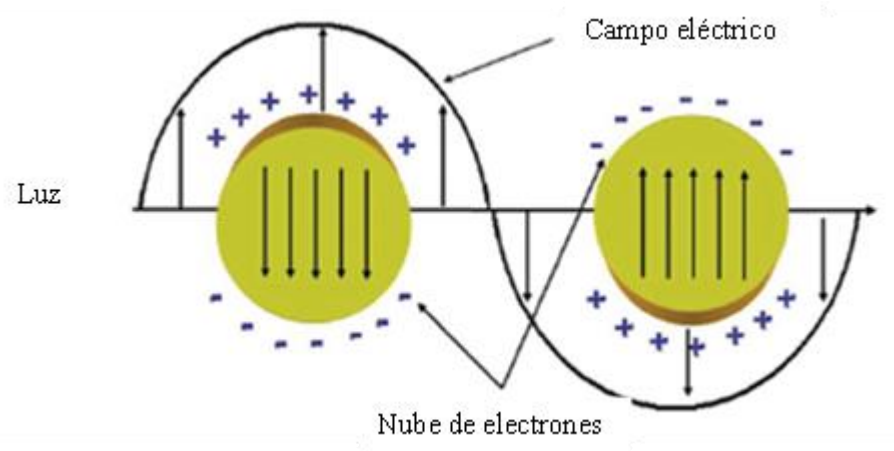
## 1.10 Propiedades y Características del Au

El oro ha sido un metal usado por la mayoría de las civilizaciones debido a su aspecto brillante y precioso. Tiene como características que es un metal muy dúctil, maleable que presenta una gran conductividad térmica y eléctrica, Por otro lado, el Au ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a su estudio a un nivel submicrométrico, es decir, como nanopartículas o nanoestructuras, dando lugar a un campo de estudio para entender sus propiedades y potenciales aplicaciones (Laguna, A. 2008).

Las nanopartículas metálicas (tamaños menores a 100 nm) resultan atractivas para aplicaciones como uso biomédico, distribución de medicamentos en el cuerpo, terapias para el tratamiento contra el cáncer y además han sido investigadas en el campo de la fotocatalisis heterogénea (Amendola, *et. al* 2017). Por tal motivo, unas de las razones por las que las nanopartículas destacan en el panorama de la nanotecnología es su gran estabilidad física, química y su biocompatibilidad, pero principalmente por las propiedades ópticas que surgen a partir de la escala nanométrica de este material y que se relaciona con los plasmones de superficie (Zeng, *et. al.* 2011).

### 1.10.1 Resonancia de Plasmón de Superficie

La presencia de electrones libres en la banda de conducción en la superficie de una nanopartícula metálica donde se hace incidir un haz de luz (con una energía correspondiente a la frecuencia de plasma) provoca una excitación de estos electrones que a su vez producen oscilaciones en la superficie de la nanopartícula, a este fenómeno se le conoce como plasmón de superficie, ver figura 1.4.



**Figura 1.4** Resonancia de plasmón de superficie que muestra oscilaciones de electrones debidas a ondas electromagnéticas (Bumajdad. A. 2014).

En el caso de las nanopartículas de oro, la resonancia es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético. Cabe resaltar que, el movimiento de las cargas en un plasmón de superficie, generado por un campo electromagnético incidente, crea un campo electromagnético que se opone al campo incidente dando lugar a la excitación y oscilación de los electrones que se conoce como plasmón de superficie localizado. Finalmente, la frecuencia de la resonancia del plasmón superficial, así como la anchura de absorción de la banda del plasmón, son dependientes tanto de la forma de las nanopartículas como del tamaño de estas (Bumajdad. A. 2014).

## **1.11 Efecto de Nanopartículas de Au Soportadas en la Actividad Fotocatalítica del TiO<sub>2</sub>**

El TiO<sub>2</sub> muestra buena actividad fotocatalítica, sin embargo, un problema es la recombinación de los pares electrón-hueco que representa una pérdida de energía limitando el rendimiento cuántico. Adicionalmente, el dióxido de titanio solo puede usar ~5% de la energía UV del espectro solar que llega a la superficie de la tierra debido a su energía de banda prohibida (3.0-3.2 eV). Una opción para resolver estos inconvenientes es el dopaje con elementos metálicos como Pd, Ag, Au entre otros (In, S., Orlov, A., García, F., 2007). Este procedimiento es muy efectivo pues permite incrementar el tiempo de vida del electrón y ampliar el intervalo de absorción del TiO<sub>2</sub> a la región visible, pudiendo superar las principales limitaciones que tiene este óxido en los procesos fotocatalíticos. La adición de este ion metálico provoca nuevos niveles de energía en la banda prohibida del dióxido de titanio ampliando la absorción del óxido en la región visible.

Por otra parte, dependiendo la concentración del metal se puede llevar a cabo la formación de nanopartículas de oro. Lo que daría paso a la formación de un fotocatalizador con nanopartículas metálicas soportadas en un óxido semiconductor. De esta manera los electrones excitados pueden ser transferidos de la banda de conducción hacia las partículas metálicas soportadas en la superficie del dióxido de titanio, donde actúan como un pozo de electrones fotogenerados, disminuyendo la recombinación del par electrón-hueco (Murcia, J., 2013).

Es importante reconocer que la eficiencia del fotocatalizador depende de sus propiedades físicas y químicas, que a su vez dependen del método de preparación.

## **1.12 Electrohilado**

El electrohilado es una técnica eficaz para la fabricación nanofibras tales como polímeros, cerámicos y/o composites, lo que la convierte en una técnica para la obtención y desarrollo de nanocompuestos (Huang *et al.*, 2003). La técnica permite la obtención de fibras de manera

continua con un diámetro uniforme, además, es de bajo costo y versátil, lo que puede permitir su aplicación tanto a nivel laboratorio como industrial (González *et al.*, 2010).

La primera vez que se habló de esta técnica fue en 1934, cuando Formals dio a conocer su técnica, que con ayuda de un aparato que aprovechaba las repulsiones electrostáticas de las cargas superficiales producía filamentos de polímeros. Sin embargo, fue hasta la década de los 90's cuando esta técnica fue estudiada más a fondo por varios grupos de investigación (Li, D. y Xia, Y. 2019).

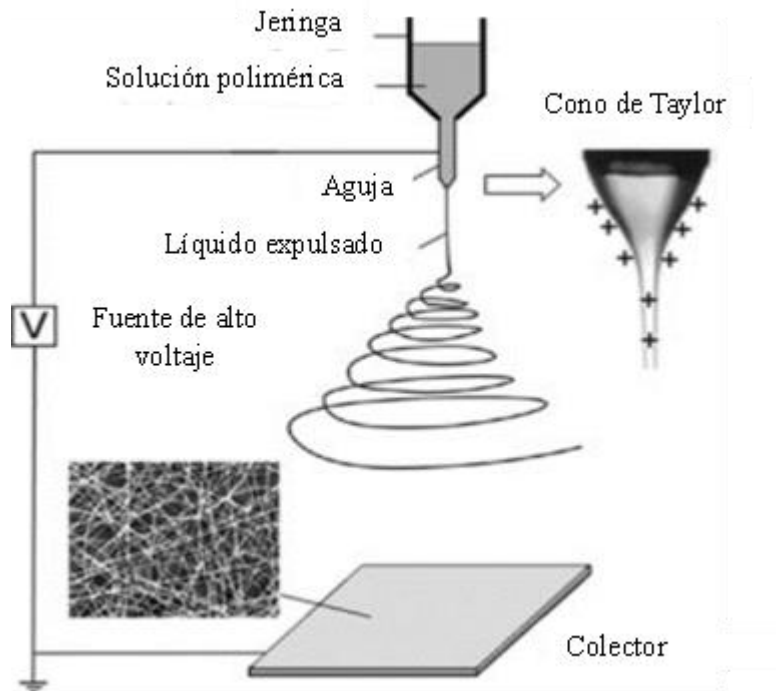
En la figura 1.5 se muestra la configuración básica para el electrohilado. Dicho proceso consiste en tres componentes esenciales: una fuente de alimentación de alto voltaje, una aguja metálica y un colector. En un proceso típico, una disolución polimérica es inyectada desde una pequeña boquilla a una velocidad constante, controlada mediante una bomba de infusión, bajo la influencia de un campo eléctrico del orden de kV/cm. El campo eléctrico induce cargas que eventualmente son distribuidas en la superficie de una gota de la disolución. Como resultado, la gota experimenta dos tipos de fuerza: la repulsión electrostática entre las cargas superficiales y una fuerza de Coulomb ejercidas por el campo eléctrico.

Bajo la interacción de estas interacciones electrostáticas, la gota del líquido se distorsiona en forma cónica, conocida como cono de Taylor. Una vez que la fuerza del campo eléctrico ha superado un valor umbral, las fuerzas electrostáticas superan la fuerza de tensión superficial de la gota de la disolución polimérica y fuerza la expulsión de un chorro de líquido desde la boquilla. El chorro electrificado es sometido a un proceso de estiramiento y batido, lo que lleva a la formación de una fibra delgada, continua y uniforme.

A medida que el chorro de líquido es alargado y el solvente es evaporado su diámetro es disminuido hasta alcanzar el orden de micrómetros o nanómetros. Atraída por el colector colocado bajo la boquilla, la fibra cargada es depositada de forma aleatoria y continua, formando una estera no tejida similar a una membrana. En un modo de alimentación continua, se pueden formar numerosas fibras en un periodo de tiempo corto. Finalmente, las fibras son recogidas de la superficie del colector (Li, D. y Xia, Y. 2019), (Li *et al.*, 2009).

Esta técnica puede ser desarrollada de forma horizontal y vertical. Si se realiza en posición horizontal, la salida de la solución puede estar determinada por la fuerza de gravedad ligada a la viscosidad de la solución, pero si es realizada verticalmente, es conveniente usar una

bomba de infusión para ir impulsando la solución cargada, y tener una velocidad más controlada. (Ruiz, R., 2016).



**Figura 1.5** Configuración básica para el electrohilado (Li, D. y Xia, Y, 2019).

# CAPITULO II

## METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

En este capítulo se describe la metodología para obtener las fibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  a partir de la técnica de electrohilado. A continuación, se habla de las técnicas de caracterización usadas en el trabajo y la manera en la que se usaron para caracterizar cada una de las muestras. Finalmente, se describen los pasos para realizar las pruebas fotocatalíticas usando el colorante naranja ácido 7.

### 2.1 Síntesis y Caracterización de Nanofibras de $\text{TiO}_2$ y $\text{Au/TiO}_2$

La síntesis de nanofibras de dióxido de titanio y dióxido de titanio con nanopartículas de oro, fueron obtenidas por medio de la técnica de electrohilado. Como primer paso se preparó la disolución homogénea polimérica, en donde se mezclaron 2.0 ml de etanol anhidro ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Sigma Aldrich,  $\leq 99.5\%$ ) y 0.8 ml de Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , Sigma Aldrich,  $\leq 99.9\%$ ). A esta solución se le agregaron 0.12 g de polivinilpirrolidona (PVP,  $[\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}]_n$  Sigma Aldrich, P.M.  $\approx 1,300,000$ ). Este material polimérico fue agregado para modificar la viscosidad de la mezcla. Dicha disolución se mantuvo en agitación por 20 minutos, con el fin de disolver completamente el PVP. Posteriormente, se tomaron 1.75 ml de la disolución y se mezclaron con 0.75 ml de butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ,  $\text{Bu}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Sigma Aldrich, 97%), la solución se agitó aproximadamente por 5 minutos hasta tener una solución homogénea.

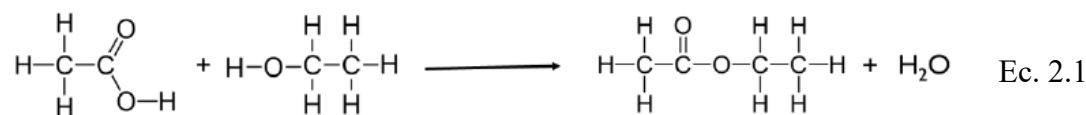
La disolución precursora se transfirió a una jeringa comercial de 3 ml (21G x 32) y fue montada en una bomba de infusión modelo KDS-100 (Fig. 2.1). La velocidad a la cual fue inyectada la disolución fue de 0.3 ml/h. Además, al realizar el proceso de electrohilado se utilizó una distancia de separación de 15 cm entre la punta de la jeringa y el colector y se

aplicó un voltaje de 15 kV, de esta forma se generó un campo eléctrico de 1 kV/cm, ver la figura 2.1.

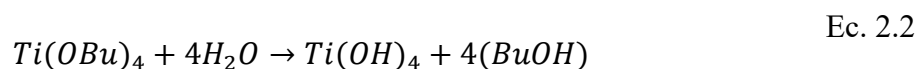
Finalmente, una fina gota sale de la jeringa la cual es electrificada y sometida a un estiramiento, formando un hilo largo y delgado el cual es depositado en el colector. El proceso de electrohilado se llevó a cabo durante 6 horas y las fibras de TiO<sub>2</sub> amorfo depositadas en el recolector fueron sometidas a un tratamiento térmico para obtener las fases cristalinas.

Para la obtención de los fotocatalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> el proceso es similar a lo antes descrito, sin embargo, a las disoluciones se agregó un precursor de oro, ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> al 30% wt. en disolución con HCl, Sigma-Aldrich). Se adicionaron 5, 10 y 15 µl de HAuCl<sub>4</sub>, lo que corresponde a los siguientes porcentajes en peso nominal de oro 0.78, 1.56 y 2.34 %, respectivamente.

La formación del TiO<sub>2</sub> (amorfo) se produce mediante las siguientes etapas (Zhu *et al.*, 2005), (Ivanda *et al.*, 1998). La primera es la reacción de esterificación, donde el ácido acético reacciona con el etanol, formando un éster y agua (Ec. 2.1).

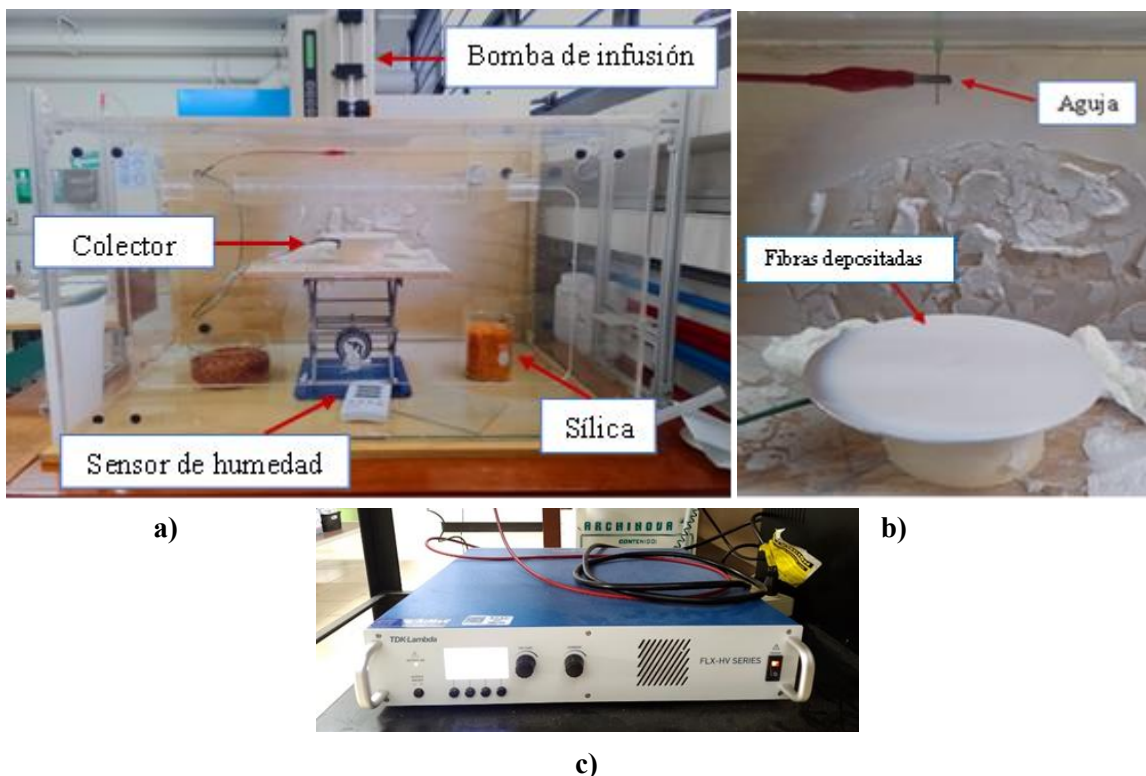


La segunda etapa, consiste en la hidrólisis de Ti(OBu)<sub>4</sub> donde se forma hidróxido de titanio (Ti(OH)<sub>4</sub>) y butanol (Ec. 2.2).



Y finalmente, está la tercera etapa, en donde el Ti(OH)<sub>4</sub> se condensa para formar una red amorfa de TiO<sub>2</sub> hidratada (Ec. 2.3)





**Figura 2.1** Montaje experimental para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  por el método de electrohilado: a) Equipo de Electrohilado, b) colector y c) fuente de voltaje.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno tubular a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas con una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un flujo de aire de  $\sim 100\text{ ml}/\text{min}$ , ver la figura 2.2. El flujo de aire facilita la eliminación de residuos orgánicos que se descomponen en de la muestra durante el tratamiento térmico. El material fue sometido a esta temperatura con dos fines, el primero para eliminar materia orgánica, así como el material polimérico (PVP) pues se ha reportado que su eliminación se encuentra entre  $380$  y  $430\text{ }^\circ\text{C}$  (Jun *et al.* 2014). Y segundo, para obtener las fases cristalinas de las fibras de  $\text{TiO}_2$ , esperando favorecer la fase anatasa.



<b>Tabla 2.1</b> Porcentaje de peso nominal de Au en los compositos.	
<b>Muestra</b>	<b>% de peso nominal de Au</b>
TiO <sub>2</sub>	0.00
Au/TiO <sub>2</sub> -5	0.78
Au/TiO <sub>2</sub> -10	1.56
Au/TiO <sub>2</sub> -15	2.34

## 2.2 Técnicas de Caracterización

La caracterización de los materiales es una disciplina de la Ciencia de los Materiales, que consiste en la obtención de información de un material bajo estudio (por ejemplo, composición, estructura, morfología etc.) a partir de la interacción que genera una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) al analizar una porción representativa de dicho material. El estudio de la respuesta del material permite conocer sus propiedades y establecer los parámetros para su potencial aplicación (Dalmau *et al.*, 2019), (Brundle *et al.*, 1992).

En una investigación, el estudio y la evaluación de propiedades en un material es importante para encontrar su posible aplicación, como en el presente estudio se sintetizaron nanofibras de TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> para su aplicación en la degradación fotocatalítica del AO7.

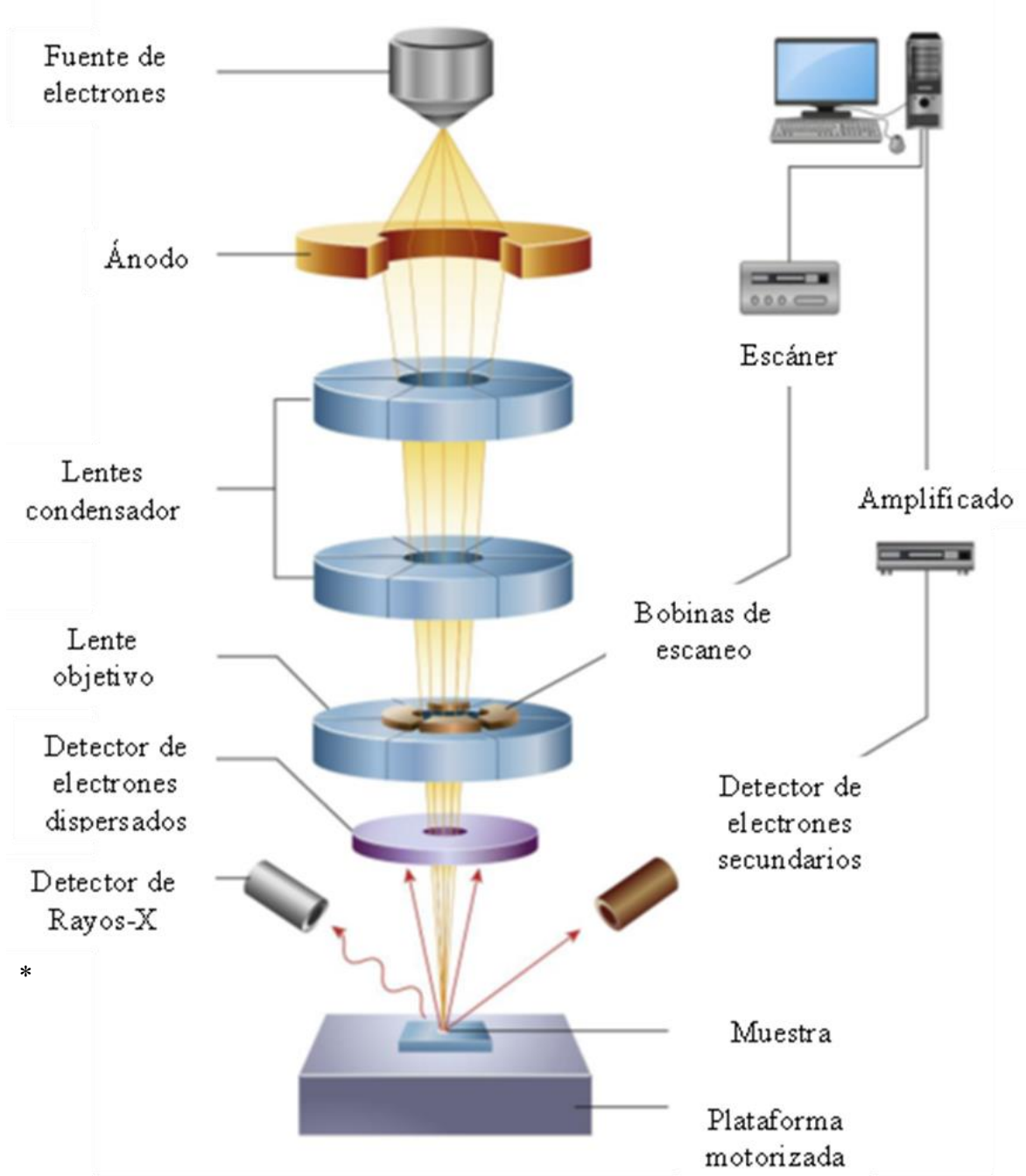
Para este trabajo las nanofibras de TiO<sub>2</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> fueron caracterizadas mediante: microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), espectroscopía de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés), difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) y espectroscopía de Reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS UV-Vis por sus siglas en inglés).

### 2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para observar una imagen ampliada de la superficie de un objeto para estudiar su morfología (forma y tamaño). Ese instrumento permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos bajo determinadas condiciones. Se pueden estudiar una amplia gama

de materiales, tales como: materiales nanoestructurados, polímeros, fibras, biomateriales, aleaciones metálicas, etc., (Estrada, R. 2020).

En la figura 2.4 se muestran los componentes del microscopio electrónico de barrido. Cuenta con un cañón de electrones (fuente de electrones, usualmente un filamento de tungsteno o un cristal de hexaboruro de lantano y un ánodo de aceleración), lentes electromagnéticas que ayudan a enfocar el haz de electrones, una cámara de vacío que alberga la plataforma de la muestra y una sección de detectores para recolectar las señales emitidas por la muestra. Entre los diversos detectores se encuentra el detector de electrones secundarios, los cuales son generados por mecanismos de dispersión inelástica en la superficie del material analizado, con el fin de obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image). Cabe resaltar que el número de electrones secundarios (SE) emitidos por la muestra dependerán del ángulo de incidencia del haz de electrones en la superficie, dando como resultado una mejor calidad de imágenes, pues regiones con crestas o cúmulos exhiben un incremento en la emisión de SE y se traducen en zonas brillantes en una imagen. El equipo también cuenta con un detector de electrones retrodispersados que permiten la obtención de imágenes (BEI, Backscattered Electron Image) de la morfología y la topografía de la superficie. Los electrones retrodispersados (dispersados elásticamente) son resultado de la interacción electrostática entre el núcleo de los átomos de la muestra y los electrones de la fuente, la técnica es muy útil debido a que permite el análisis químico de la superficie en conjunto con el análisis morfológico. Lo anterior se debe al diferente contraste que generan en la imagen los diferentes núcleos de los átomos presentes en la muestra debido a su número atómico. Finalmente, un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra, con el fin de ver la distribución de elementos. Para la preparación de la muestra, esta debe de cumplir con la característica de ser conductora, estar seca y que sea sólida para obtener una imagen convencional. En caso contrario, y si es necesario las muestras no conductoras son recubiertas con una capa fina de carbón o una capa delgada de metal como oro o platino para darles las propiedades conductoras. Lo anterior se realiza con el fin de hacer incidir el haz de electrones sobre la muestra y obtener una excelente imagen de la muestra (Pineda, N. 2015), (Labrada, G. & Peña, I. 2017), (Inkson, BJ. 2016).



**Figura 2.4** Diagrama de un microscopio electrónico de barrido (Inkson, BJ. 2016).

Para la caracterización los polvos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  se colocaron en un porta muestras con ayuda de una cinta de carbono para ser introducidas al microscopio electrónico de barrido y realizar la caracterización morfológica. En primera estancia se obtuvieron imágenes para

obtener el diámetro de las fibras sometiéndolas a un voltaje de aceleración de 15 kV, una amplificación de 50,000X y un detector de electrones secundarios. Para el estudio de las NPs de Au se usó un detector de electrones retrodispersados a una amplificación de 75,000X con el fin de poder apreciar mejor su tamaño y diámetro debido al contraste.

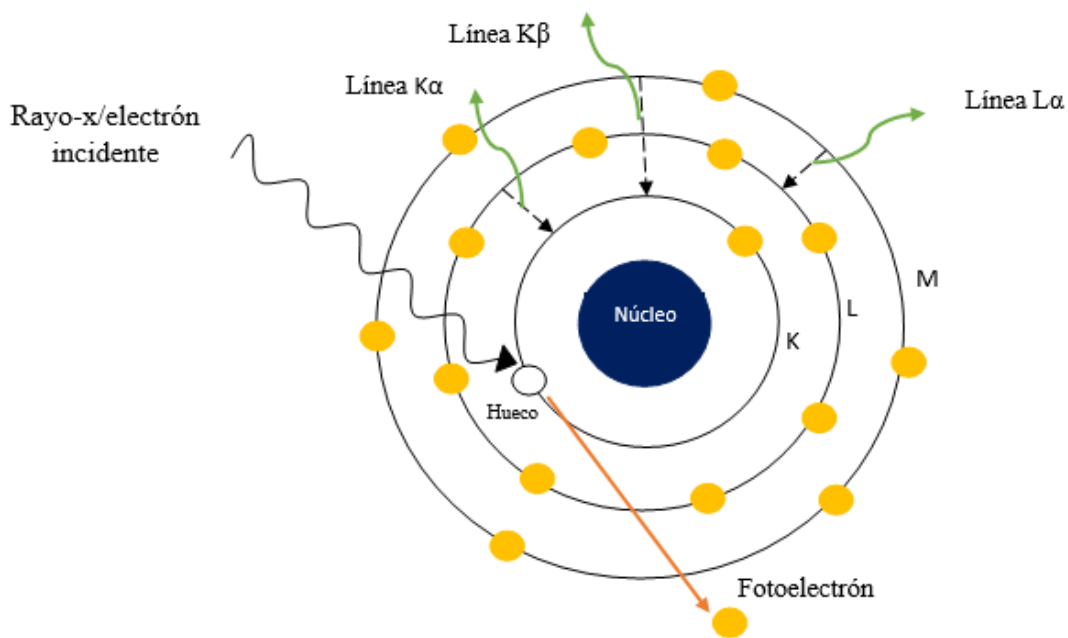
Las imágenes, así como los histogramas de la distribución de las fibras y de las nanopartículas de oro son mostrados más adelante.

### **2.2.2 Espectroscopia de Energía de Rayos X (EDS)**

La espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva (EDS), es una técnica analítica no destructiva que permite la caracterización química elemental de materiales, basada en el hecho de que todos los materiales generan rayos-X característicos bajo la incidencia de electrones a la muestra.

Consiste básicamente en incidir sobre la muestra un haz de electrones, para que los electrones de capas interiores de los átomos de la muestra sean desplazados al ser excitados con la energía incidente, la vacante del electrón expulsado es ocupado por otro electrón de capas más externas de mayor energía, liberando la diferencia de energía como un rayo-X característico. En pocas palabras, los rayos-X característicos se producen cuando los electrones primarios eliminan un electrón de un átomo, y la transición subsecuente de un segundo electrón entre los estados de energía hace generar un rayo-X de energía específica, como se observa en la figura 2.5.

Estos rayos-X son emitidos por los elementos específicos de la muestra, por lo que se usan para análisis químicos de la misma. Ya que los rayos-X característicos son únicos para cada elemento, debido a que sus transiciones están bien definidas por la estructura atómica particular (Inkson, BJ. 2016), (Moreno, J. 2020).



**Figura 2.5** Generación de Rayos-X característicos.

### 2.2.3 Difracción de Rayos-X

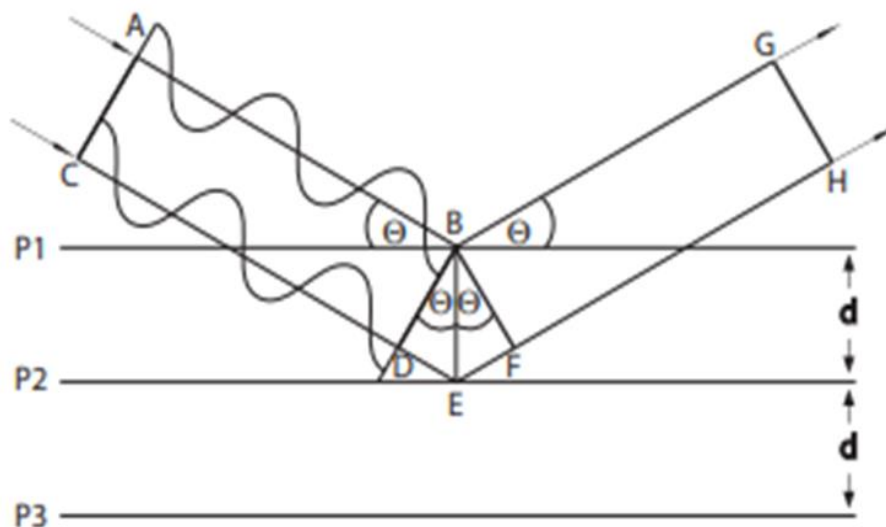
La difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para identificar de forma única las fases cristalinas presentes en los materiales y determinar características estructurales (parámetros de celda, tamaño de grano, fase, etc.). Además, la XRD es una técnica no destructiva, lo que la hace ideal para estudios *in situ* (Brundle *et al.*, 1992).

Por otra parte, las sustancias cristalinas que contienen una red cristalina de átomos pueden difractar los rayos X incidentes y generar un patrón de interferencia. El patrón resultante se puede analizar para obtener información sobre la estructura atómica o molecular de ese material, que resulta ser la identidad de la fase. Esta técnica es rápida y buena para identificar y caracterizar diferentes materiales, por esta razón es muy usada en centros de investigación de geociencias, ciencias físicas, ciencia de materiales y en la industria. Además, esta técnica requiere una cantidad de muestra mínima y la interpretación de los datos resulta sencilla (Alderton, D. 2021).

Los rayos-X son ondas electromagnéticas de alta energía con una longitud de onda de entre 0.001 y 10 nm. Cuando los rayos X viajan a través de una estructura cristalina, son difractados por la densidad electrónica de las diversas capas atómicas o moleculares dentro de ese cristal. Estos rayos difractados sufren dos tipos de interferencia, constructiva y destructiva. Cuando los rayos tienen una diferencia de fase de  $n\lambda$  (donde  $n$  es un número entero y  $\lambda$  la longitud de onda) las ondas se encuentran en fase y ocurre interferencia constructiva entre ellas. Sin embargo, cuando se tiene una diferencia de fase de  $n\lambda/2$ , las ondas se encuentran fuera de fase y se observa una interferencia destructiva, por lo tanto, la intensidad del haz de rayos X es demasiado baja. La geometría de esta condición especial se muestra en la figura 2.6 donde dos trayectorias de rayos X adyacentes se reflejan y emergen en fase. La geometría de esta condición se expresa mediante la fórmula (Moreno, J.2020) (Alderton, D. 2021):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde  $n$  es un número entero,  $d$  es el espacio interplanar de los átomos,  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. A esta ecuación se le conoce como Ley de Bragg.



**Figura 2.6** Diagrama que ilustra la Ley de Bragg. Dos ondas paralelas de rayos X (AB y CD) se dirigen a 3 planos idénticos de átomos (P1, P2 y P3); estos están separados por una distancia  $d$ . Los rayos golpean los planos de los átomos en un ángulo de  $\theta$  (Wiley, 2013).

Por lo tanto, la difracción de rayos-X es una técnica de caracterización que consiste en incidir un haz de luz sobre los materiales sólidos, donde parte de este haz se esparce en todas

direcciones a raíz de los electrones que se asocian a los átomos o iones que están localizados en el trayecto. El resto de este haz da origen a la difracción de rayos-X, en la que se relaciona la longitud de onda de los rayos-X, la distancia interplanar y el ángulo de incidencia. Esta técnica permite identificar y cuantificar las fases presentes en los materiales, ya que cada uno de los componentes presenta un patrón de difracción único (Lytle, F. 1964).

### **2.2.3.1 Análisis de los patrones de difracción rayos X de polvos por Refinamiento Rietveld**

El refinamiento Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, además es una herramienta que permite obtener con mayor precisión parámetros de celda, posiciones atómicas, tamaño de cristal y cuantificar las fases cristalinas presentes en las muestras, aunque haya una superposición de picos de difracción (Ramón, L. 2007), (Kniess, C. 2012).

El método consiste en ajustar un modelo teórico de un patrón experimental de difracción usando la técnica de mínimos cuadrados con el fin de obtener el mejor ajuste (Herrera, G., *et al.* 2021).

La función usada para el ajuste se denomina residuo, la cual está definida por  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde  $y_{i(obs)}$  es la intensidad experimental,  $y_{i(cal)}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$  del patrón de difracción,  $W_i$  es el peso en el punto de datos  $i$  del patrón observado, comúnmente  $T_i \cdot y_{i(obs)}^{-1}$  ( $T_i$  es el tiempo de conteo preseleccionado para el punto de datos  $i$  del patrón).

### **2.2.3.2 Criterios de Ajuste para el Refinamiento**

Existen criterios de ajuste para el refinamiento que indican si el modelo propuesto es correcto o no, por lo que es necesario tener indicadores para que de esta manera el usuario puede saber

si el refinamiento es satisfactorio. Los criterios de ajuste más utilizados son el residuo de patrón pesado ( $R_{wp}$ ) y el valor esperado ( $R_{exp}$ ) (Ramón, L. 2007), (Herrera, G., *et al* 2021).

El residuo del patrón pesado ( $R_{wp}$ ), muestra el progreso del refinamiento, debido a que el numerador contiene la función de residuo que se está minimizando en el refinamiento Rietveld. Es calculado por la siguiente ecuación:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 2.6}$$

El valor esperado ( $R_{exp}$ ), es el criterio que refleja la calidad de los datos obtenidos durante el refinamiento, a partir de la medición del patrón de difracción, la fórmula es la siguiente:

$$R_{exp} = \left[ \frac{(N - P)}{\sum W_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde N es el número de los datos observados, P el número de parámetros a refinar,  $W_i$  el peso asignado y  $y_{i(obs)}$  la intensidad observada en el paso  $i$ . Es importante mencionar que el  $R_{wp}$  siempre debe ser mayor que el  $R_{exp}$ , pues de lo contrario significaría que el refinamiento es incorrecto.

Finalmente, para la caracterización de las muestras se usó el equipo de difracción de rayos X (Panatycal-Empyrean) del Instituto de Física, que cuenta con una fuente de radiación de Cu ( $K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Por otra parte, los difractogramas que se obtuvieron se utilizaron para identificar y cuantificar las fases presentes en los materiales mediante softwares. QualX2 para la identificación de fases y con ayuda de un software BGMN versión 4.2.22 (Bergmann *et al.*, 1998) y la interfaz gráfica PROFEX (Doebelin, N. & Kleebery, R., 2015) se realizó el refinamiento Rietveld.

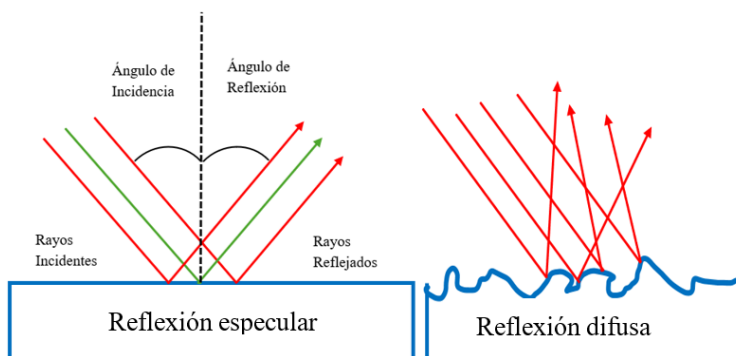
#### **2.2.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa en el Ultravioleta-Visible-Cercano Infrarrojo (UV-Vis-NIR DRS)**

La espectroscopía óptica estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia o, en otras palabras, estudia la cantidad de luz que absorbe, dispersa (refleja) o emite

un objeto. La espectroscopía estudia en concreto seis tipos de fenómenos ópticos: absorción, fluorescencia, fosforescencia, emisión, dispersión y quimioluminiscencia (Hollas, J. 2004).

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis es una técnica espectrofotométrica básica ampliamente utilizada para el análisis de polvos y superficies, que requiere una preparación de muestra mínima. Un espectro de reflectancia es obtenido mediante la recopilación y análisis de la radiación electromagnética reflejada en la superficie en función de la frecuencia (expresada en números de onda,  $\text{cm}^{-1}$ , o en longitud de onda dados en nm). Esta técnica consiste en la dispersión superficial de una fracción de la radiación UV-Vis que incide sobre la muestra. El haz de luz es incidido sobre la muestra con un cierto ángulo, el resultado es el conjunto de procesos ópticos que conducen a la reflexión de la radiación por la superficie de la muestra. Y por regla general, la radiación reflejada por una muestra puede considerarse como la suma de dos componentes: reflectancia regular (o especular) y difusa (o no direccional) (Torrent, J. & Barrón, V. 2008).

La reflectancia especular se produce cuando la radiación incidente incide en una superficie lisa y plana (sin asperezas) de la muestra, luego se refleja en un ángulo igual al ángulo de incidencia (ley de Fresnel). En cambio, la reflectancia difusa es una combinación de varios fenómenos ópticos, como reflexiones múltiples, dispersión y refracción, que dispersan la radiación en todos los ángulos del hemisferio de origen de la radiación incidente como se muestra en la figura 2.7 (Blitz, 1998).



**Figura 2.7** Esquema de los dos tipos de reflectancia (especular y difusa) Elaboración propia.

Así mismo, la medición de la reflectancia difusa ( $R$ ) no es directamente proporcional al coeficiente de absorción  $\alpha$ . Sin embargo, los espectros de reflectancia (medidos experimentalmente) se pueden transformar en espectros proporcionales a la absorbancia aplicando la función de Kubelka-Munk,  $F(R_\infty)$ : Ec. 2.8

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S}$$

donde  $S$  = Coeficiente de dispersión.

Si se supone que el coeficiente de dispersión es independiente de la longitud de onda, entonces  $F(R_\infty)$  es proporcional a  $\alpha$ .

De acuerdo con el método de Tauc, el coeficiente de absorción  $\alpha$ , de un semiconductor con banda prohibida indirecta está relacionada con la banda prohibida  $E_g$  mediante la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E_g)^2 \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón.

Sustituyendo la función de Kubelka-Munk (ecuación 2.8) en la ecuación (2.9), obtenemos la siguiente relación

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = C(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 2.10}$$

donde  $C$  es la constante de proporcionalidad, por lo tanto, graficando  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$  contra  $h\nu$ , la energía de banda prohibida de una muestra de polvo se puede determinar con exactitud. La caracterización de las fibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-Vis y la caracterización óptica de todas las muestras se llevó a cabo a través de Espectroscopía de Reflectancia difusa (DRS). Las muestras se midieron en un rango de 200-2500 nm para obtener el espectro de reflectancia.

La caracterización por reflectancia difusa se realizó con un espectrofotómetro de doble haz marca Agilent modelo Cary 5000 (ver figura 2.8a) equipado con una esfera integradora. Con el fin de observar el borde de absorción del  $\text{TiO}_2$  y el plasmón de superficie .

Para la medición se usó como referencia (ver figura 2.8b) el mismo tipo de material del que está hecha la esfera de integración. Posteriormente, las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  fueron molidas y pesadas con el objetivo de analizar la misma cantidad las cuales fueron colocadas en el porta muestras y medidas individualmente. Finalmente, los resultados fueron analizados posteriormente.



a)

b)

**Figura 2.8** a) Espectrofotómetro de doble haz, marca Agilent modelo Cary 5000. b) referencia. Laboratorio Central del IFUAP-BUAP.

### **2.2.5 Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa por Transformada de Fourier (DRIFTS)**

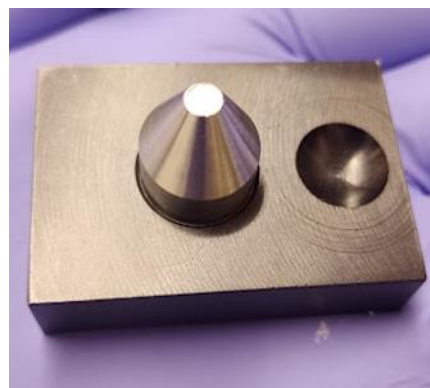
El componente principal es un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier es un interferómetro. La técnica permite la obtención de información estructural y química con base en los modos de vibración de una molécula o sólido. La radiación infrarroja (IR) se divide en tres regiones: IR lejano ( $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), IR medio ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) e IR cercano ( $4000\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$ ). Cuando una muestra es irradiada con una fuente de IR, la absorción de energía es el resultado de transiciones entre los niveles moleculares de energía vibracional

y rotacional, estas transiciones son muy sensibles a los detalles de la estructura molecular y produce espectros únicos, útiles para identificar compuestos orgánicos (Smith, B. 2011).

La caracterización de las muestras por espectroscopía infrarroja se realizó en la región de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  con el fin de observar las bandas asociadas a los grupos funcionales o vibraciones de red que se encuentran en las muestras.

La preparación de las muestras consistió en la molienda de las fibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  junto con KBr, material transparente en la región del infrarrojo, con una relación en peso de 1:20. Una vez obtenida la mezcla fueron secadas a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  para disminuir la humedad en las muestras.

Los espectros fueron obtenidos con un Espectrofotómetro Equinox55 (Fig. 2.9) de la marca Bruker. Los resultados son mostrados más adelante.



**Figura 2.9** a) Espectrofotómetro Bruker Equinox 55 b) porta muestras. Laboratorio de Fotoluminiscencia del IFUAP-BUAP.

## 2.2.6 Espectroscopía de Absorción en la Región Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible fue uno de los primeros métodos físicos que se aplicó a la determinación de estructuras moleculares y al análisis cuantitativo. Está basada en la absorción de la radiación ultravioleta-visible (entre  $200$  y  $800\text{ nm}$ ) de una

molécula, en ambas regiones se provoca la excitación de electrones a niveles de energía superiores. Por esta razón, para excitar a los electrones fuertemente unidos es necesario fotones energéticos (de longitud de onda corta), mientras que los electrones unidos débilmente (deslocalizados) son excitados con radiación de longitud de onda más larga. Por lo tanto, los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de moléculas (Universidad de Alicante, 2022). La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser evidenciadas. Para ello, un transductor convierte la señal procesada en una que puede ser entendida por un observador, dando así el espectro de absorción (Tom, J. 2021).

Esta técnica mide la intensidad de la luz ( $I$ ) que atraviesa la muestra respecto a la intensidad de luz incidente ( $I_0$ ). A esta relación se le conoce como transmitancia ( $I/I_0$ ) y suele ser expresada en porcentaje, %T, quedando la fórmula como:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad \text{Ec. 2.11}$$

Por otra parte, la absorbancia se relaciona con la cantidad de luz absorbida por la muestra y es definida como el logaritmo de  $1/T$ , dando lugar a:

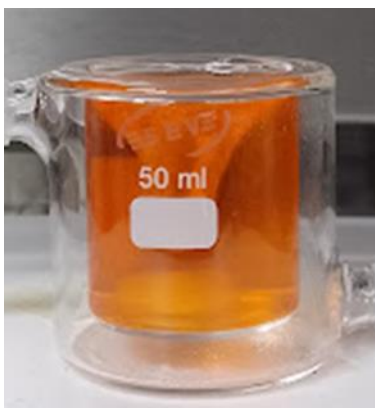
$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Ec. 2.12}$$

Finalmente, la espectroscopía UV-Vis encuentra aplicación para la determinación de grupos cromóforos y en la identificación de estructuras de compuestos orgánicos. Por otro lado, se ha encontrado se usa como instrumento analítico para el caso de la determinación de concentración como función de la absorbancia. Lo anterior permite hacer el seguimiento de la concentración de un reactivo o producto de una reacción química al transcurrir el tiempo (Olsen, D., 1990), (Estrada, R., 2020).

## 2.3 Evaluación Fotocatalítica

Los experimentos fotocatalíticos se realizaron en el laboratorio de Evaporación y preparación de muestras del Instituto de Física.

- 1) Para iniciar con la evaluación fotocatalítica, se preparó una solución madre del colorante AO7 con una concentración de 75 mg/L usándose para realizar la curva de calibración y realizar los experimentos fotocatalíticos.
- 2) Con ayuda de una probeta se midieron 50 ml de la solución madre y se vaciaron a un reactor tipo Batch enchaquetado, que cuenta con una entrada y salida de agua que ayuda a mantener constante una temperatura de 20 °C (ver figura 2.10) con agua recirculada.

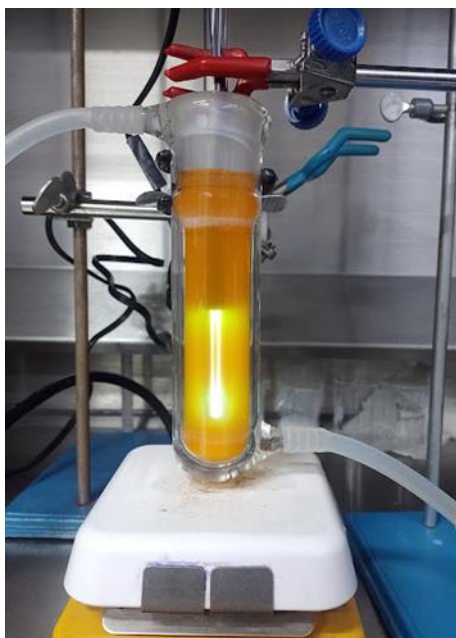


**Figura 2.10** Solución del Naranja ácido 7.

- 3) Posteriormente se suspendieron 25 mg de muestra de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Au/TiO}_2$  a la solución del colorante, manteniendo una agitación magnética constante.
- 4) A la suspensión anterior se le puso un flujo de aire de 60 ml/min dejándola en completa oscuridad durante 1 hora para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción de AO7 en la superficie del  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Au/TiO}_2$ .
- 5) A continuación, la solución se iluminó con luz UV o luz visible durante 4 horas (ver figura 2.11). Para el caso de la fotocatalisis con luz visible, se colocó un filtro a la

lámpara con el fin de que únicamente pasara luz con una longitud de onda mayor a 400 nm (luz visible).

- 6) Después de cada cierto tiempo de irradiación, se extrajeron alícuotas que fueron centrifugadas para separar los finos polvos del fotocatalizador de la disolución del colorante a 12,000 rpm durante 20 minutos.
- 7) Finalmente, las alícuotas se midieron en un espectrofotómetro para analizar las mediciones y conocer la concentración del colorante.



a)



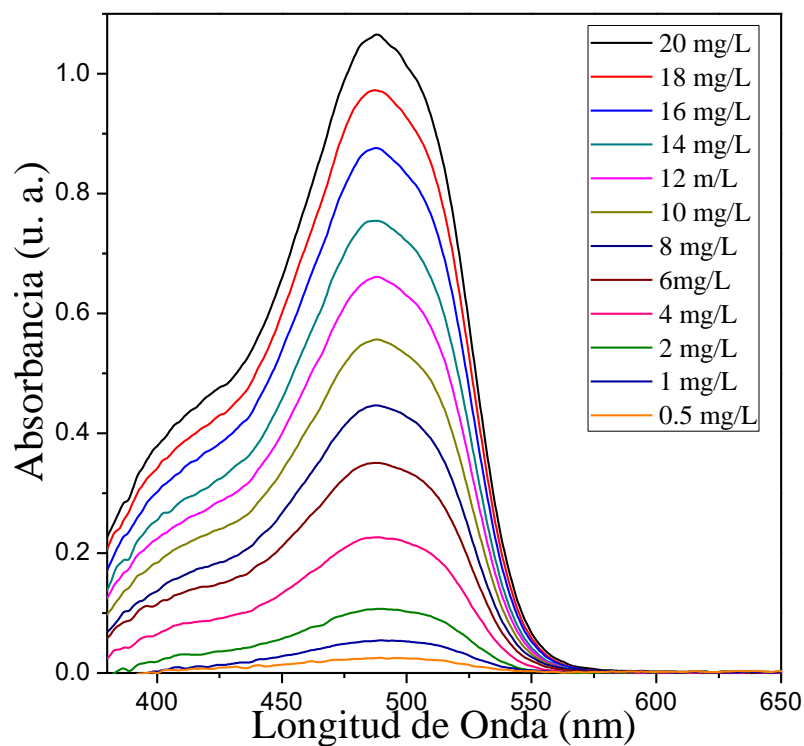
b)

**Figura 2.11** Montaje del equipo para la fotocatalisis, a) usando luz UV y b) usando luz visible (no se muestra el filtro que se coloca entre la fuente de luz y la disolución de colorante).

## 2.4 Curva de Calibración

Con el fin de conocer la relación entre la concentración y la absorbancia del colorante AO7, se obtuvieron curvas de calibración. Para ello se prepararon disoluciones con las siguientes concentraciones: 20, 18, 16, 14, 12, 10, 8, 6, 4, 2, 1 y 0.5 mg/L y se midió su absorbancia. A partir de las mediciones se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta que relaciona la absorbancia y la concentración del colorante.

La ecuación de la recta se usó para conocer la concentración de las alícuotas tomadas para la evaluación fotocatalítica de los fotocatalizadores. En la figura 2.12 se muestran las mediciones de la absorbancia tomando la banda de absorción característica del AO7 ubicadas a 487 nm y en la figura 2.13 la ecuación de la recta obteniendo un ajuste con un  $R^2 = 0.998$ . Cabe destacar que para cada experimento se obtuvo su propia grafica de absorbancia y ecuación de la recta.



**Figura 2.12** Espectros de absorción óptica de concentraciones del colorante AO7.

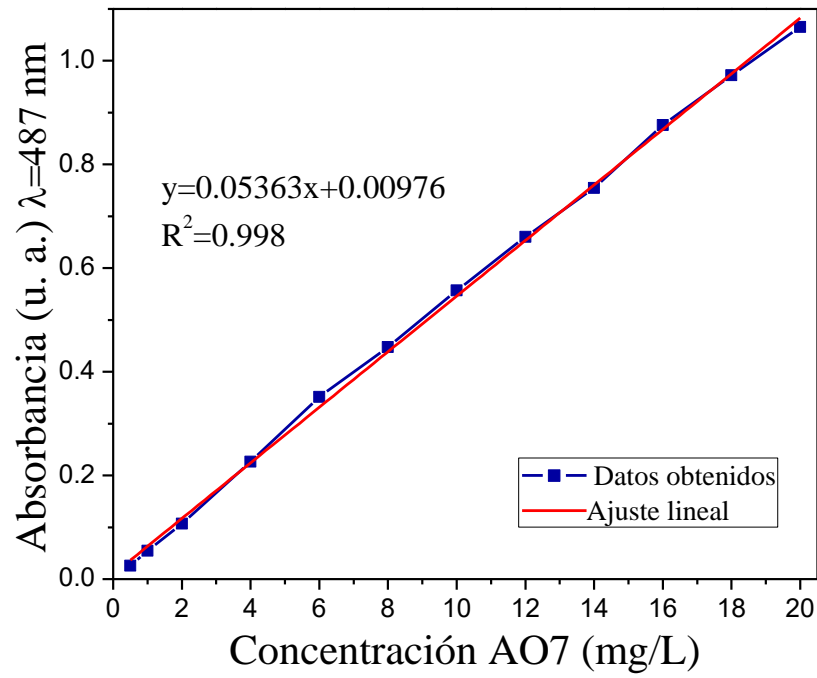


Figura 2.13 Curva de calibración.

# CAPÍTULO III

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

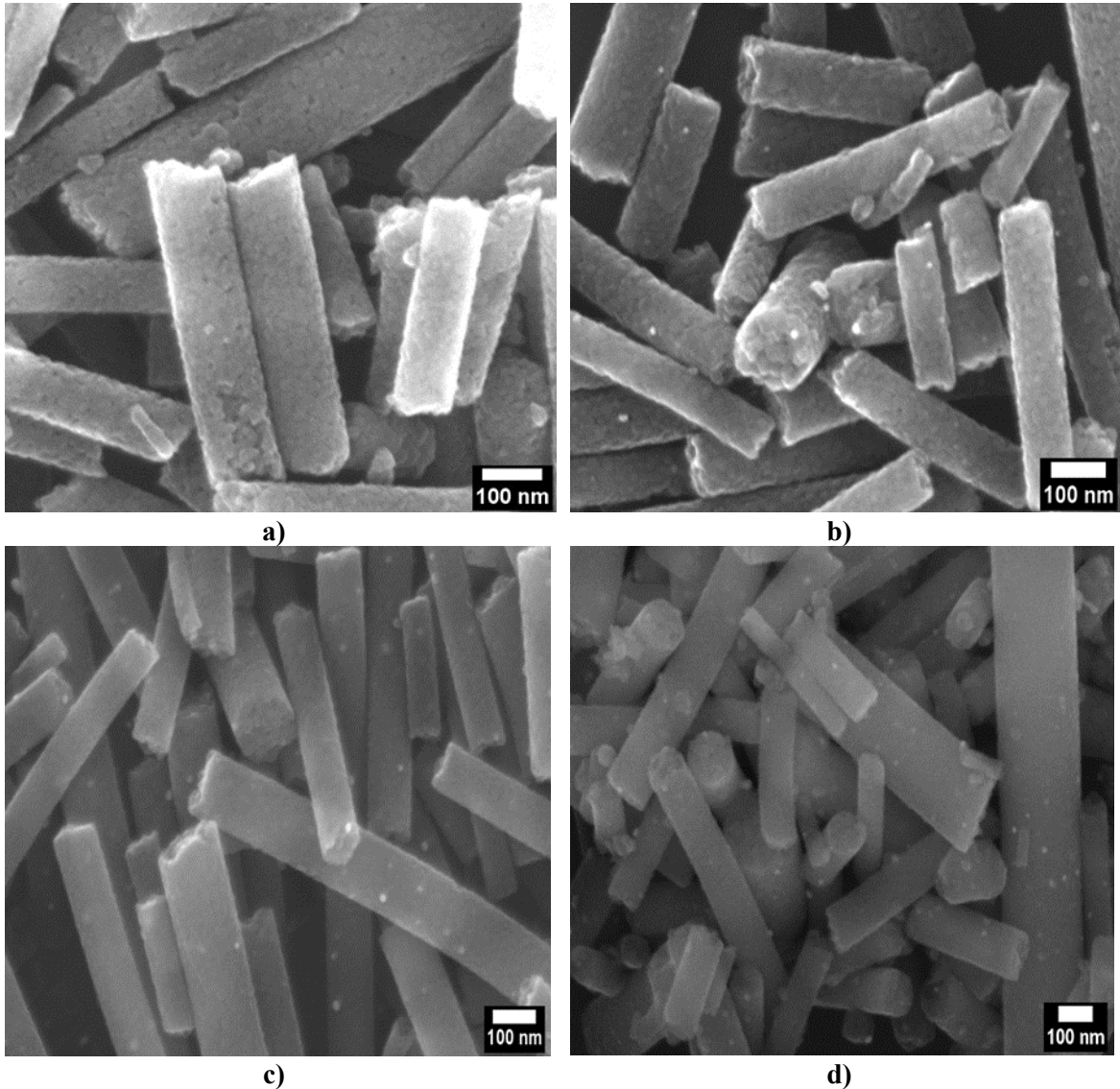
En este capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización con el fin de estudiar la morfología, como el diámetro y tamaño de las nanofibras y nanopartículas mediante SEM. La composición elemental de las nanofibras usando EDS. Las fases cristalinas y el tamaño de grano usando DRX. La posición del plasmón de superficie y la estimación de la  $E_g$  a partir de DRS-UV-Vis. El estudio de grupos funcionales por medio de DRIFT. Por último, se muestran los resultados la evaluación fotocatalítica de los fotocatalizadores usando como modelo de estudio el AO7.

### 3.1 Resultados de Caracterización de las Nanofibras de $TiO_2$ y $Au/TiO_2$

#### 3.1.1 Propiedades Morfológicas y Composición (SEM-EDS)

En la figura 3.1 se presentan imágenes generadas por electrones secundarios de las fibras, se puede observar que tienen diámetros nanométricos y, en general, presentan una forma similar. Así mismo, se puede apreciar que tienen un aspecto granular lo que significa que están compuestos por pequeños granitos de  $TiO_2$ , además tienen aspecto poroso debido a que durante la calcinación es eliminado el material orgánico, como lo es el PVP. Esta característica hace que aumente el área superficial del material ocasionando una mejora en la actividad fotocatalítica del catalizador.

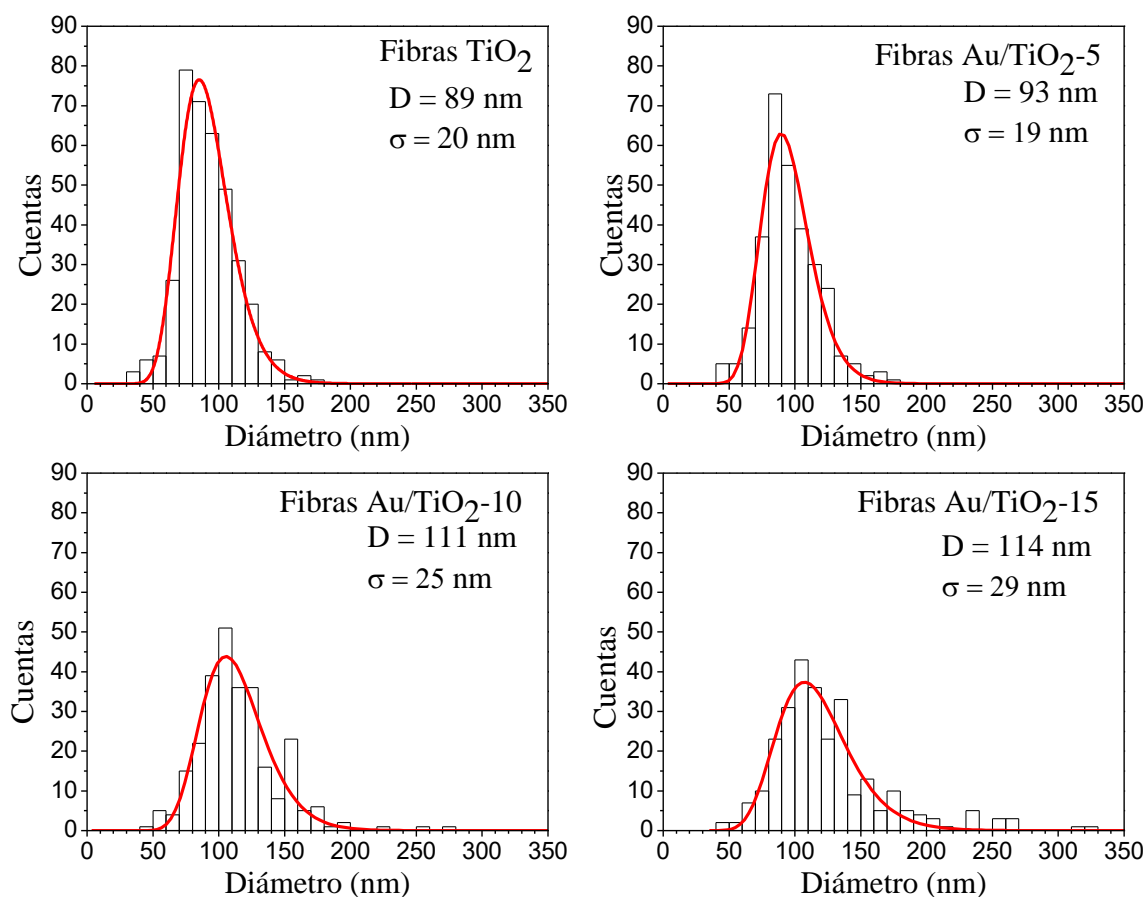
Por lo tanto, para conocer más a detalle esta información se obtuvieron micrografías en diferentes regiones de las muestras y con ayuda del software ImageJ se analizaron las imágenes para para construir los histogramas de distribución de tamaño del diámetro de las nanofibras.



**Figura 3.1** Micrografías SEM de las muestras de a)  $\text{TiO}_2$ , b)  $\text{Au/TiO}_2\text{-5}$ , c)  $\text{Au/TiO}_2\text{-10}$  y d)  $\text{Au/TiO}_2\text{-15}$  preparadas a diferentes concentraciones de Au.

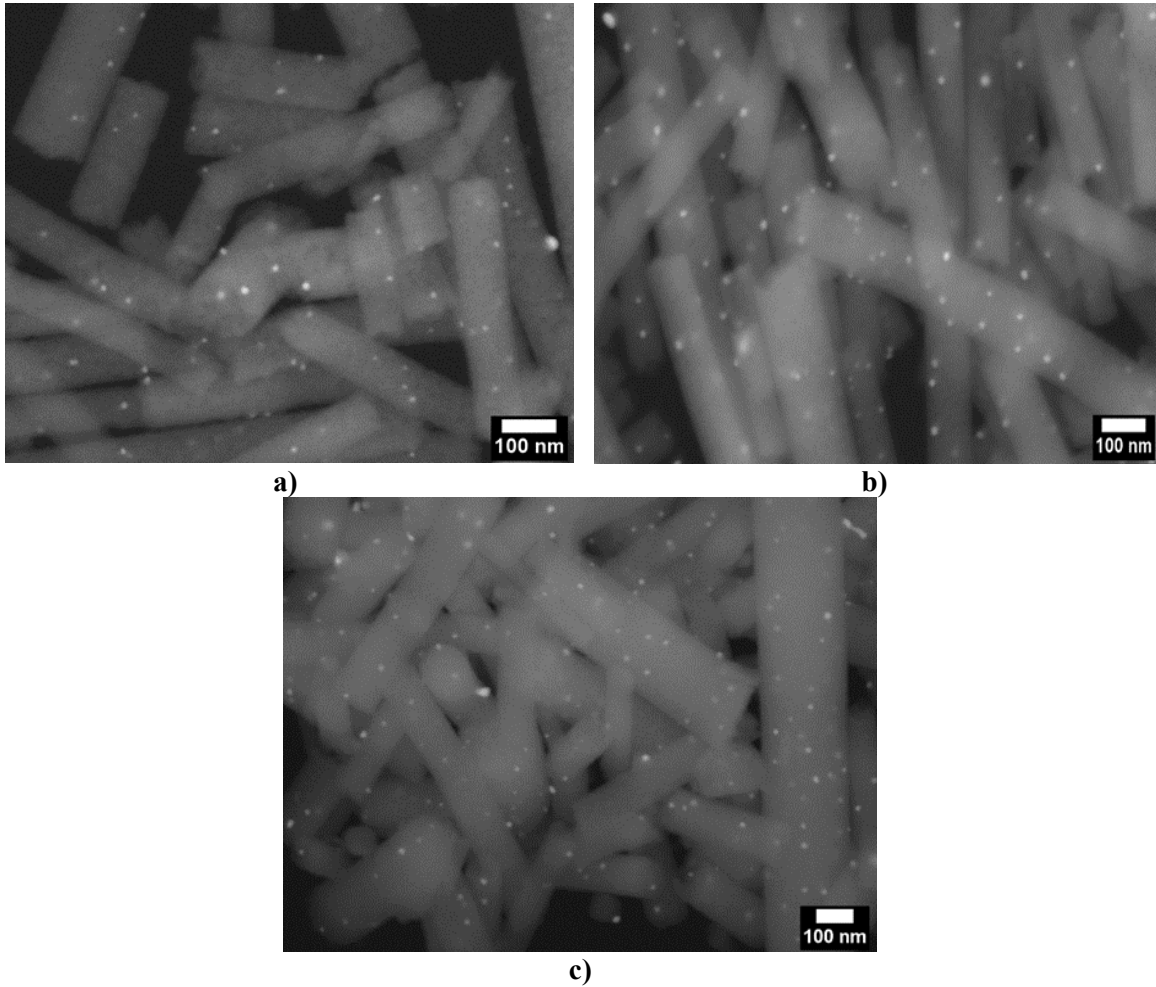
En la figura 3.2, se muestran los histogramas de la distribución de tamaño del diámetro de las fibras que fueron ajustadas con una función log-normal debido a la forma que tiene la distribución. En general, se observa que la síntesis de nanofibras por electrohilado es reproducible, ya que la distribución de diámetros para las muestras  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2\text{-5}$  son similares presentando una desviación estándar similar. Sin embargo, para las muestras  $\text{Au/TiO}_2\text{-10}$  y  $\text{Au/TiO}_2\text{-15}$  el diámetro promedio es mayor. Esto podría deberse al aumento de la cantidad del precursor del Au ( $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) utilizado en las respectivas síntesis. El precursor del Au se encuentra en una disolución ácida (HCl) acuosa que aumenta la cantidad

de agua en la mezcla precursora de las fibras provocando que las fibras resultantes tengan un diámetro promedio mayor y una distribución más amplia. Efecto similar es mencionado como resultado de la humedad presente durante el proceso de electrohilado (Nezarati *et al.*, 2013).



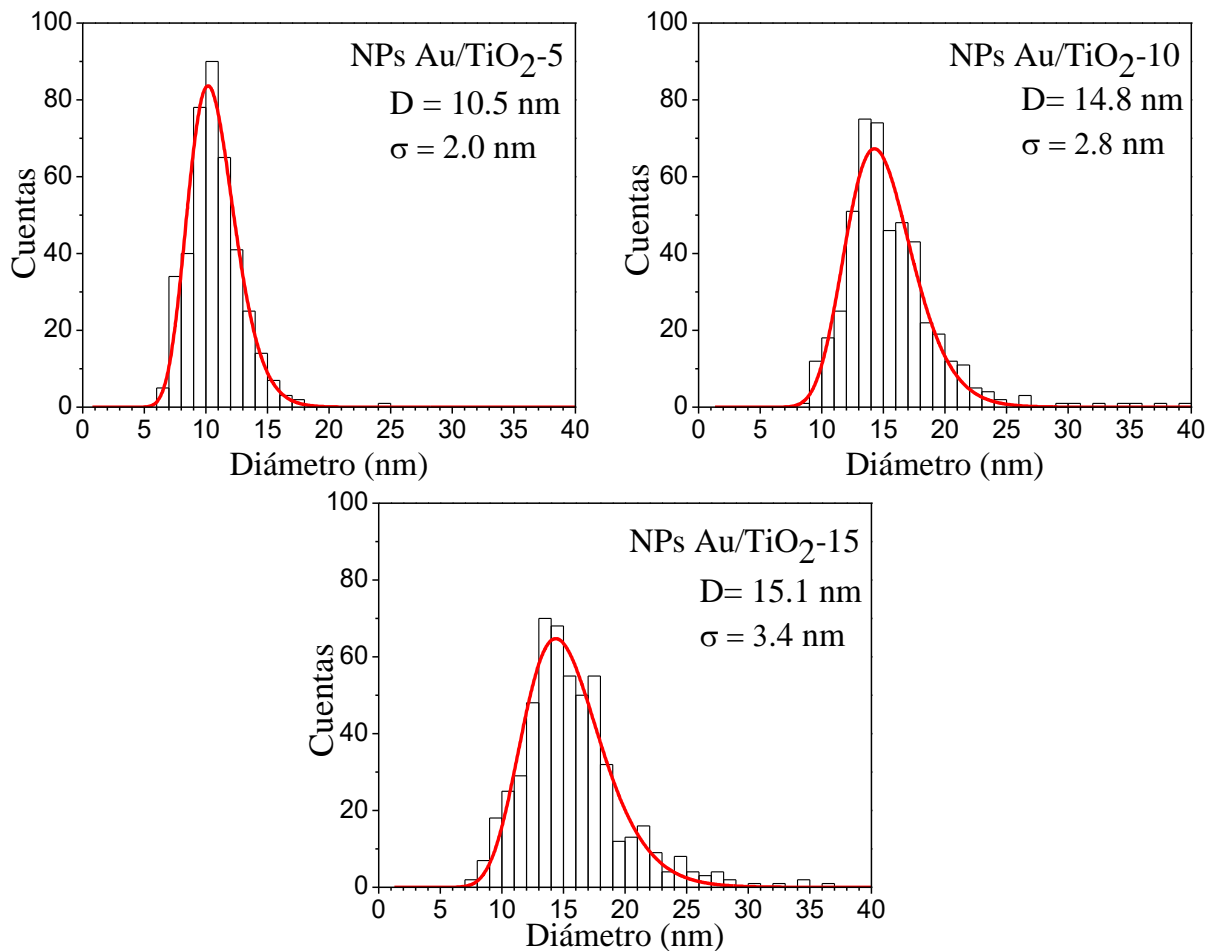
**Figura 3.2** Histogramas de distribución del tamaño de diámetro de las fibras de TiO<sub>2</sub> y composites Au/TiO<sub>2</sub>

Para estudiar las NPs de Au, se tomaron micrografías con el detector de electrones retrodispersados lo que permite la diferenciación de elementos debido al número atómico a través del contraste en la imagen, ver figura 3.3.



**Figura 3.3** Micrografías SEM con electrones retrodispersados de a) Au/TiO<sub>2</sub>-5, b) Au/TiO<sub>2</sub>-10 y c) Au/TiO<sub>2</sub>-15 que tienen diferentes concentraciones de Au.

En la figura 3.3 se muestran las imágenes de las NPs de Au soportadas en las fibras del TiO<sub>2</sub>. Las NPs presentaron una forma cuasi-esférica y se nota una cantidad mayor al aumentar la cantidad de HAuCl<sub>4</sub>. Por otro lado, se realizó un análisis para conocer con mayor precisión el tamaño de las NPs con ayuda del software Image J, como resultado se obtuvieron las diferentes distribuciones de tamaño como se muestran en la figura 3.4.



**Figura 3.4** Histogramas de distribución de tamaño del diámetro las NPs de Au de los composites Au/TiO<sub>2</sub>.

El análisis mostró que la forma de las NPs en su mayoría es cuasi-esférica y algunas un poco más ovaladas. Se observó que la muestra Au/TiO<sub>2</sub>-5 tiene un diámetro promedio de 10.70 nm, mientras que para las muestras Au/TiO<sub>2</sub>-10 y Au/TiO<sub>2</sub>-15 oscilan entre 15 a 16 nm e incluso existen NPs con un diámetro de 35 nm. Este incremento del tamaño puede atribuirse al aumento en la cantidad del precursor del oro y la probable coalescencia de nanopartículas pequeñas.

Por otro lado, para el estudio de composición de las muestras, se realizó un análisis elemental mediante la técnica EDS (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X por sus siglas en inglés) para determinar la cantidad de Ti, O y Au en porcentaje atómico.

En la figura 3.5 se presentan los espectros representativos de EDS correspondientes a las muestras TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub>-5, 10 y 15, respectivamente. En los recuadros rosas se enmarca la

región donde se realizó el análisis. En el espectro se observan las líneas características de rayos-X del titanio, oxígeno y oro, por lo tanto, el tratamiento térmico fue efectivo pues únicamente muestra los elementos de interés y no se observó, por ejemplo, la presencia de cloro o una presencia de residuos orgánicos importante. Sin embargo, es importante mencionar que aparecen líneas características de carbono (0.2-04 keV) pues para poder realizar esta técnica se usa una cinta de carbón para sostener las muestras.

Por otro lado, los compositos de Au/TiO<sub>2</sub> tienen un crecimiento en las bandas de emisión correspondientes al Au, debido al aumento del precursor del oro utilizado en cada muestra.

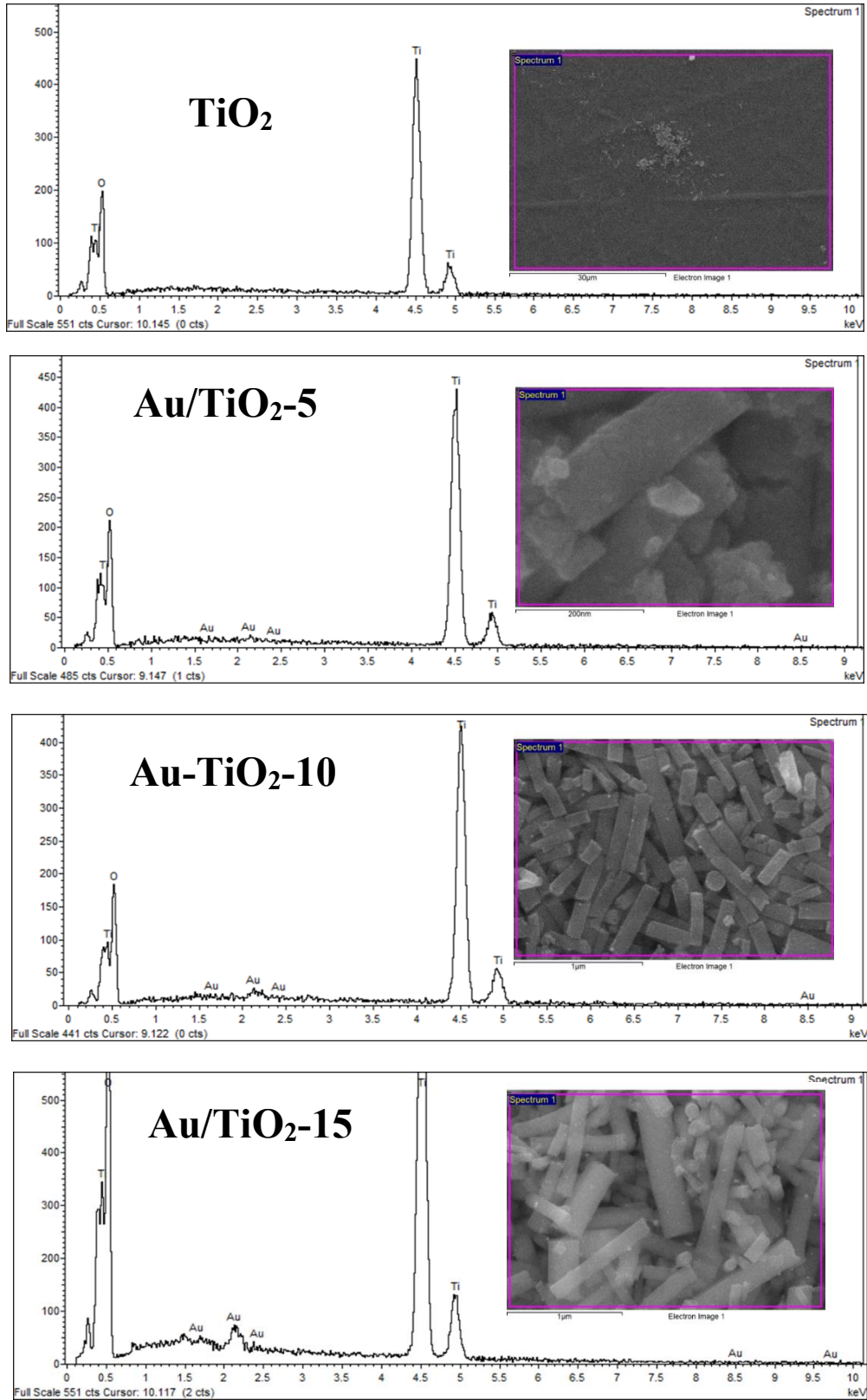


Figura 3.5 Espectro de energía dispersiva de las muestras preparadas, el inserto muestra la región en la que fue obtenido el espectro.

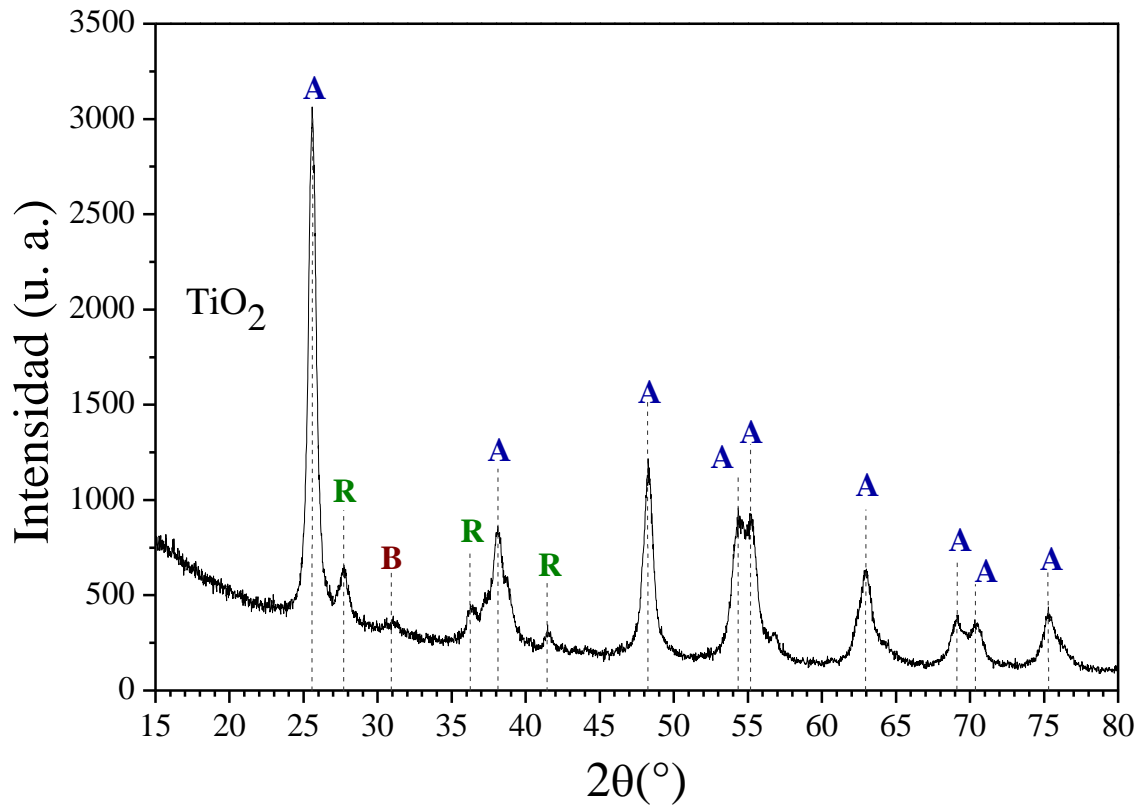
La composición atómica de las muestras se resume en la tabla 3.1. Los porcentajes atómicos de cada elemento se obtuvieron usando el método de estequiometría, una opción que proporciona el software del equipo. Con la obtención de datos se tiene que, la muestra de  $\text{TiO}_2$  tiene una relación de 1 a 2.6% aproximadamente, mientras que los compositos presentan una relación que van de 1 a 2.8%, 1 a 2.7% y 1 a 3.7% para  $\text{Au/TiO}_2$ -5,10 y 15, respectivamente.

<b>Tabla 3.1 Composición atómica de las nanofibras de <math>\text{TiO}_2</math> y <math>\text{Au/TiO}_2</math>.</b>			
<b>Muestra</b>	<b>Composición en % atómico de cada elemento</b>		
	<b>O</b>	<b>Ti</b>	<b>Au</b>
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	72.64	27.36	0.00
<b><math>\text{Au/TiO}_2</math>-5</b>	74.05	25.84	0.10
<b><math>\text{Au/TiO}_2</math>-10</b>	73.46	26.37	0.17
<b><math>\text{Au/TiO}_2</math>-15</b>	78.53	21.20	0.27

### **3.1.2 Propiedades Estructurales**

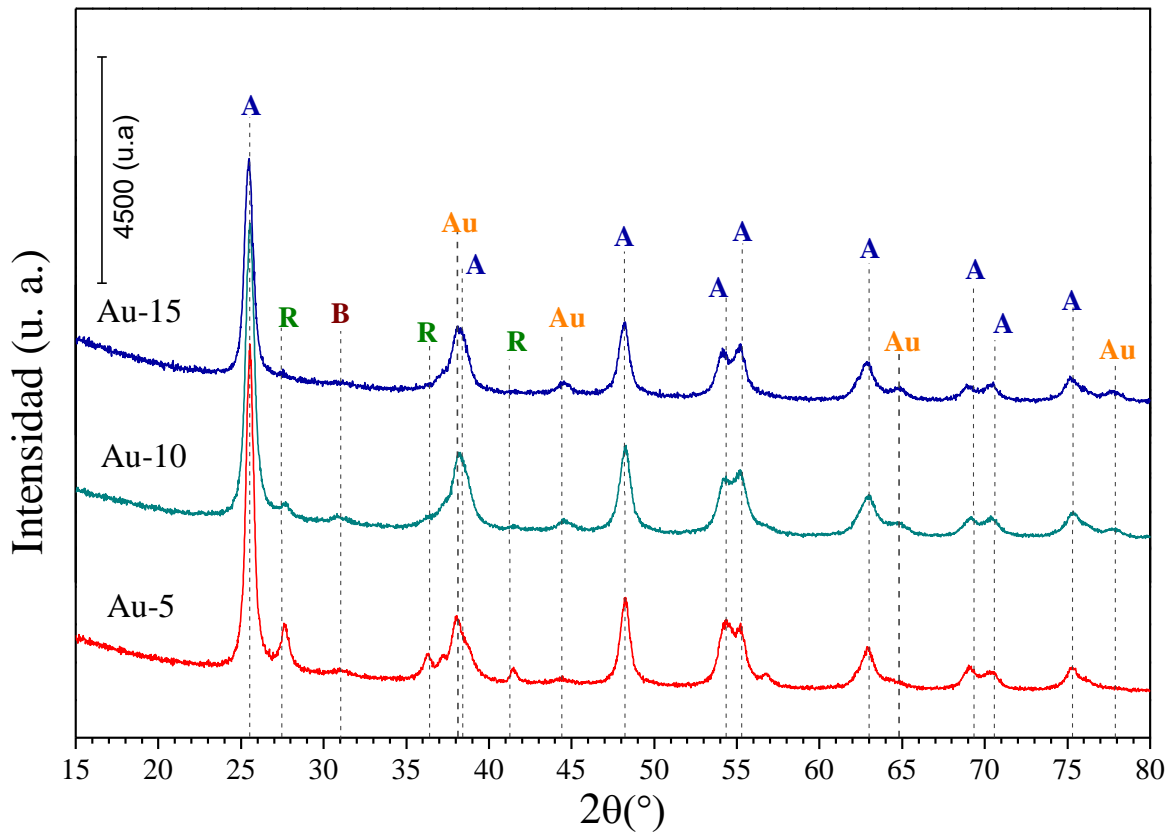
Los patrones de difracción fueron analizados con QUALX2 y se identificó la presencia de tres fases de  $\text{TiO}_2$  y una del Au en las diferentes muestras. Las correspondientes fichas son: para la fase anatasa COD 901-5929, para la fase rutilo COD 901-5662, para la fase brokita amcds 000-5160 y para la identificación de las partículas de Au COD 901-2430.

En la figura 3.6 y 3.7 se observan los picos característicos a la fase anatasa correspondiente a los planos (101), (112), (200), (105), (211), (213), (116), (220), (107); cuyas reflexiones en  $2\theta$  se encuentran a 25, 39,48, 54, 55, 63, 69, 70 y  $75^\circ$ , respectivamente. Además, también se observan los picos característicos a la fase rutilo, en los planos (110) y (111) con reflexiones en  $2\theta$  a 27 y  $41^\circ$ , respectivamente. Perteneciente a la fase brookita en el plano (211) cuya flexión en  $2\theta$  está en  $31^\circ$ . Las nanofibras calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ ) contienen mayoritariamente a la fase anatasa, por lo que la temperatura de tratamiento térmico favoreció la presencia de esta fase.



**Figura 3.6** Difractograma correspondiente a las nanofibras del TiO<sub>2</sub>

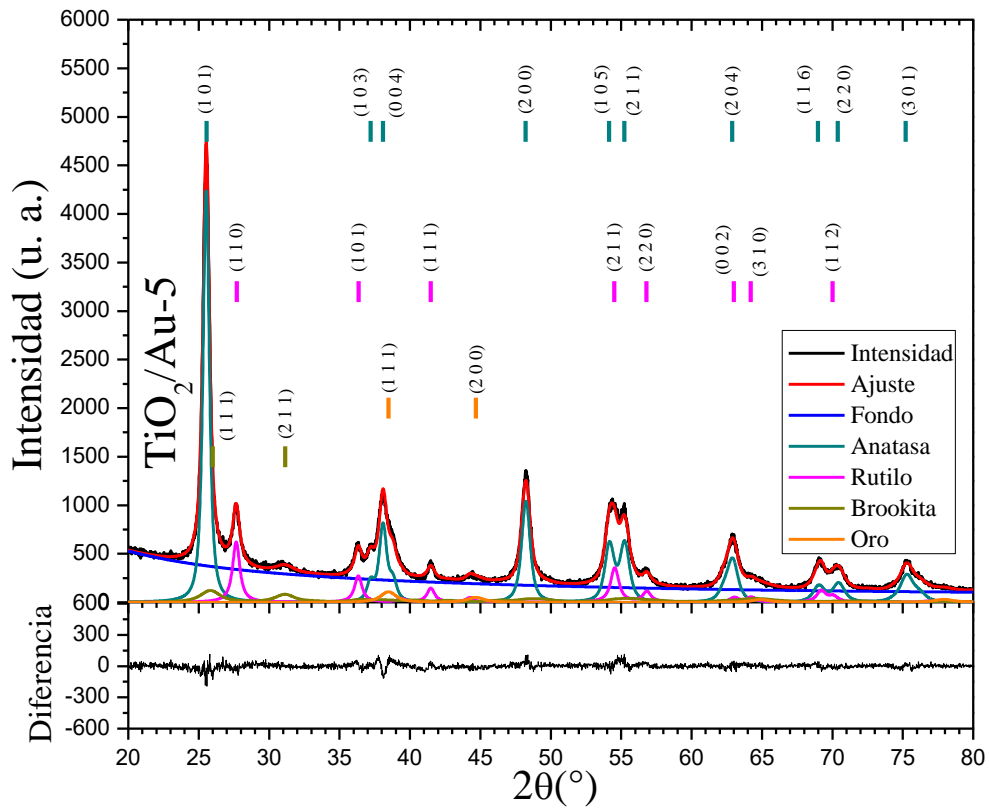
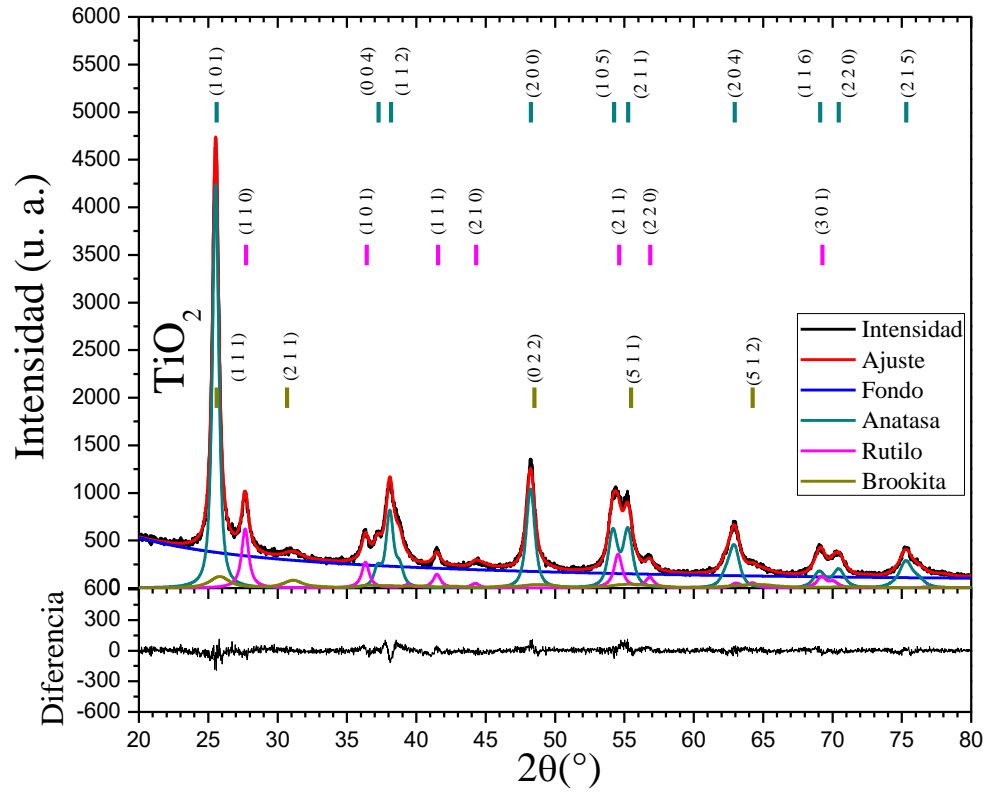
Por otra parte, en la figura 3.7 se muestran los difractogramas de los composites con Au, para la identificación de los picos característicos de la fase metálica, se identificó con la ficha COD 900-8463, mostrando los planos principales (111), (200), (220) y (311), con reflexiones en  $2\theta$  correspondientes a 38, 44, 64 y 77°, respectivamente, propios del Au en fase cúbica. Examinando cuidadosamente, se puede observar un ligero incremento de la intensidad de estos picos para los composites Au/TiO<sub>2</sub>-10 y Au/TiO<sub>2</sub>-15 atribuyéndose a las diferentes concentraciones de Au. Para el caso del composite Au/TiO<sub>2</sub>-5 se observó la reflexión correspondiente a Au (~44.5 °) con una intensidad muy pequeña, debido a la baja concentración de Au. Además, es posible notar la presencia del metal por el hecho de que la nanofibras de TiO<sub>2</sub> al tener partículas de oro cambia su color de blanco característico a azul, lo que evidencia la presencia de NPs de Au, como se observa en la figura 3.3.



**Figura 3.7** Difractograma correspondiente a las nanofibras de los composites de Au/ TiO<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de Au.

### 3.1.2.1 Refinamiento Rietveld

Con el fin de conocer detalladamente la presencia de las diferentes fases cristalinas presentes en las nanofibras se realizó un análisis cuantitativo de los difractogramas mediante el método de refinamiento Rietveld. El análisis se realizó con el software BGMN con la interfaz gráfica PROFEX, permitiendo calcular el porcentaje en peso en cada una de las fases en las muestras. A continuación, en la figura 3.8 se muestran los refinamientos obtenidos con el software.





Como se puede observar en la figura 3.8, las muestras presentan tres fases del TiO<sub>2</sub>: anatasa, rutilo y brookita; además, se hacen presentes las reflexiones características del Au en los compositos. En la tabla 3.2 y 3.3 se resumen los resultados de los refinamientos.

<b>Tabla 3.2 Análisis cuantitativo de las fases presentes en la nanofibras obtenidas por refinamiento.</b>						
<b>Muestras</b>	<b>Composición (% en peso)</b>				<b>FoM*</b>	
	Anatasa	Rutilo	Brookita	Au (cúbico)	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	72.10±0.63	17.30±0.33	10.61±0.69	-	7.79	5.08
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-5</b>	68.50±0.83	18.44±0.29	12.3±1	0.79±0.03	5.32	4.81
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-10</b>	71.75±0.44	11.13±0.28	15.45±0.49	1.67±0.02	5.32	4.63
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-15</b>	80.58±0.81	7.54±0.48	9.57±0.84	2.31±0.04	6.40	5.12

\* Figuras de mérito.

<b>Tabla 3.3 Tamaños de grano de las fases presentes en las muestras.</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Tamaño de grano (nm)</b>			
	Anatasa	Rutilo	Brookita	Au
<b>TiO<sub>2</sub></b>	15.24 ± 0.17	9.94 ± 0.26	7.45 ± 0.59	--
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-5</b>	19.92 ± 0.22	13.47 ± 0.21	5.11 ± 0.37	6.68 ± 0.35
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-10</b>	16.99 ± 0.15	7.01 ± 0.23	6.65± 0.21	8.45 ± 0.17
<b>Au/TiO<sub>2</sub>-15</b>	15.39 ± 0.15	6.25 ± 0.48	6.18 ± 0.62	10.08 ± 0.25

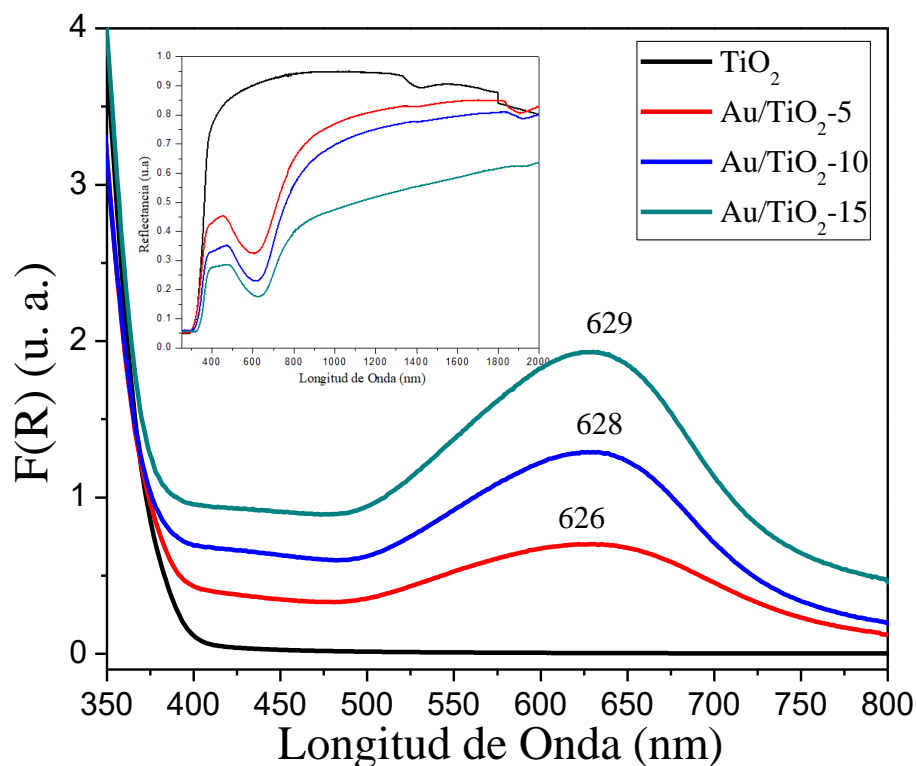
### 3.1.3 Propiedades Ópticas en el UV-Vis

Las propiedades ópticas de las muestras se caracterizaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS por sus siglas en inglés). En la figura 3.9 se muestran los espectros de reflectancia difusa del TiO<sub>2</sub> y de los compositos Au/TiO<sub>2</sub>-5,10 y 15 expresados como

$F(R_{\infty})$ . Para la muestra del  $\text{TiO}_2$ , se puede observar un borde de absorción alrededor de los 400 nm, asociado por la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC).

Por otra parte, los espectros de reflectancia difusa correspondientes a las muestras  $\text{Au/TiO}_2$ -5,  $\text{Au/TiO}_2$ -10 y  $\text{Au/TiO}_2$ -15 presentan una banda en la región visible comparado con el espectro del  $\text{TiO}_2$ . Este fenómeno es atribuido a la absorción por la resonancia del plasmón de superficie (SPR, por sus siglas en inglés) y se debe a que la frecuencia de la radiación es resonante con las excitaciones colectivas de los electrones en las NPs de Au.

Para el caso de las muestras  $\text{Au/TiO}_2$ -5,  $\text{Au/TiO}_2$ -10 y  $\text{Au/TiO}_2$ -15, el aumento en la concentración del precursor de oro dio como resultado un pequeño cambio en la posición de las bandas de SPR, incrementándose ligeramente de 626 nm a 628 nm y 629 nm, respectivamente. Además, también se observó un aumento en la absorbancia de los compositos. Se debe tener en cuenta que la posición de la banda del SPR depende del tamaño de las nanopartículas metálicas, ya que se recorren longitudes de onda mayores conforme el tamaño de las NP's incrementa. Lo anterior se puede corroborar con los resultados obtenidos mediante las imágenes SEM.

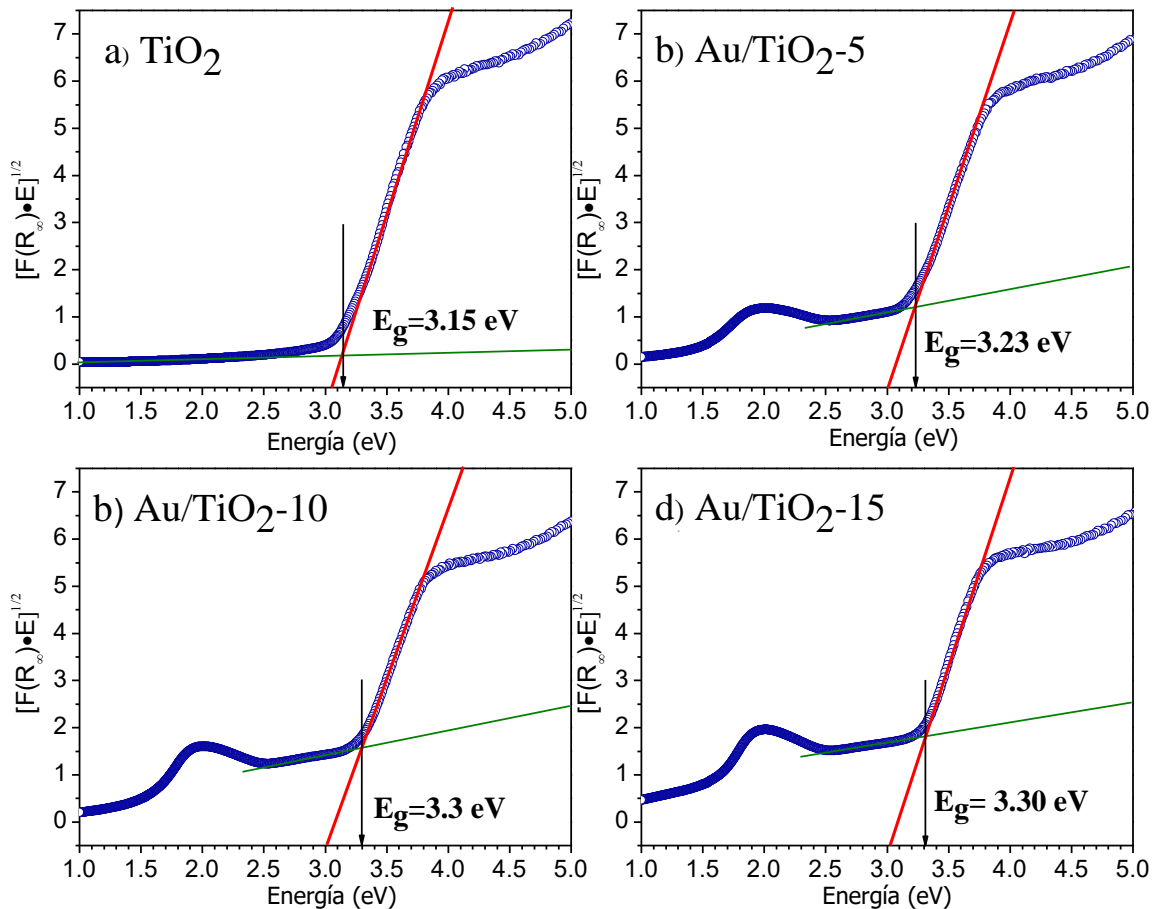


**Figura 3.9** Espectros de reflectancia difusa del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  y los compositos  $\text{Au/TiO}_2$ .

Por otro lado, el tamaño de las partículas, la anchura y el perfil de las bandas de SPR proporcionan información con respecto a la distribución y forma de las NPs de Au soportadas en TiO<sub>2</sub>. Por consiguiente, si la distribución de partículas es amplia, se presentará una banda del SPR ancha, y si la banda es estrecha, la distribución será angosta. Con esta información se puede concluir que, para el presente caso, la distribución de las NPs en el composito Au/TiO<sub>2</sub>-5 la distribución es amplia, debido a que se tiene una menor concentración de Au en la superficie del catalizador. En cambio, para el composito Au/TiO<sub>2</sub>-15 se observa una banda más estrecha a diferencia de Au/TiO<sub>2</sub>-10 debió al efecto de la concentración del Au. Por su parte, el tener un perfil gaussiano mostrado en las bandas de absorción, indican una forma cuasi-esférica de las NPs de Au. Lo anterior se corrobora con las imágenes de SEM. Finalmente, con las ecuaciones de Kubelka-Munk y el gráfico de Tauc se realizó la estimación de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ). Es importante mencionar que la naturaleza de la transición para la fase anatasa es indirecta, esto considerando los resultados DRX, donde se observa que la fase dominante es la anatasa, por lo tanto, se optó por evaluar a  $E_g$  utilizando  $n = 2$  (transición indirecta) en la ecuación:

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/n} = C_2(hv - E_g) \quad \text{Ec. 3.1}$$

de esta forma, graficando  $[F(R_{\infty})hv]^{1/n}$  vs  $hv$  una estimación del valor de  $E_g$  puede ser hecha. En la figura 3.10 se muestra la gráfica con el valor de  $E_g$

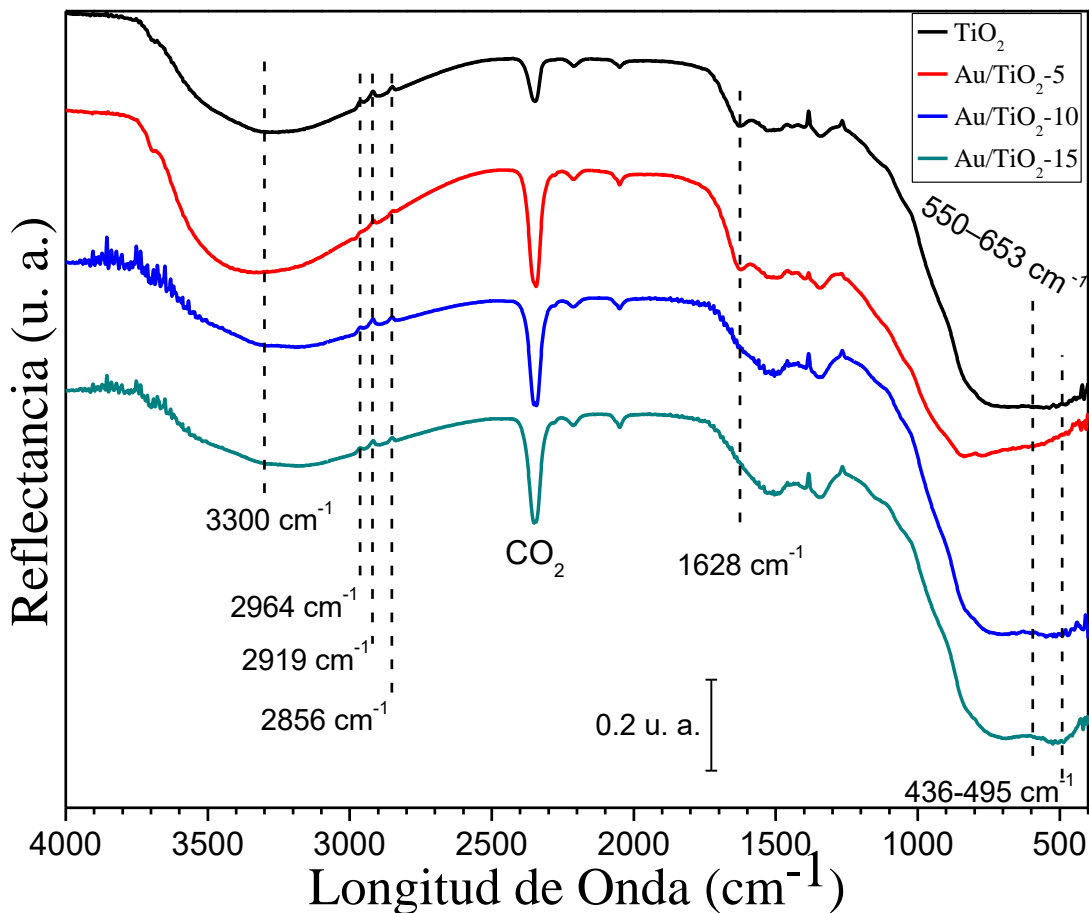


**Figura 3.10** Estimación de la banda de energía para la muestra  $\text{TiO}_2$  y los composites  $\text{Au/TiO}_2$  con diferentes concentraciones de Au

### 3.1.4 Propiedades ópticas en el infrarrojo medio

Las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  con diferentes concentraciones de Au fueron analizadas por espectroscopía de infrarrojo. Todos los espectros se adquirieron en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , ver figura 3.11. Se observó una pequeña disminución de intensidad de la banda que aparecen en la región de 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$  asociada con la banda vibracional del  $\text{TiO}_2$  en los materiales composites comparadas con la del  $\text{TiO}_2$ . En la figura también se observa una banda muy pequeña a 1628  $\text{cm}^{-1}$  asignada a los modos de flexión de los enlaces -OH que se asignan a agua fisisorbida (Yang, Z. & Zhou, A. 2007). Las bandas en 2919 y 2856  $\text{cm}^{-1}$  fueron asignados a vibraciones de estiramiento de grupos C-H indicando la presencia de materia orgánica relacionada con residuos de los compuestos orgánicos de la síntesis o

proveniente del medio ambiente. La banda ancha presente en todas las muestras alrededor de 3300 nm se debe a vibraciones de tensión de los grupos OH del TiO<sub>2</sub> (Pavía *et al.*, 2009).



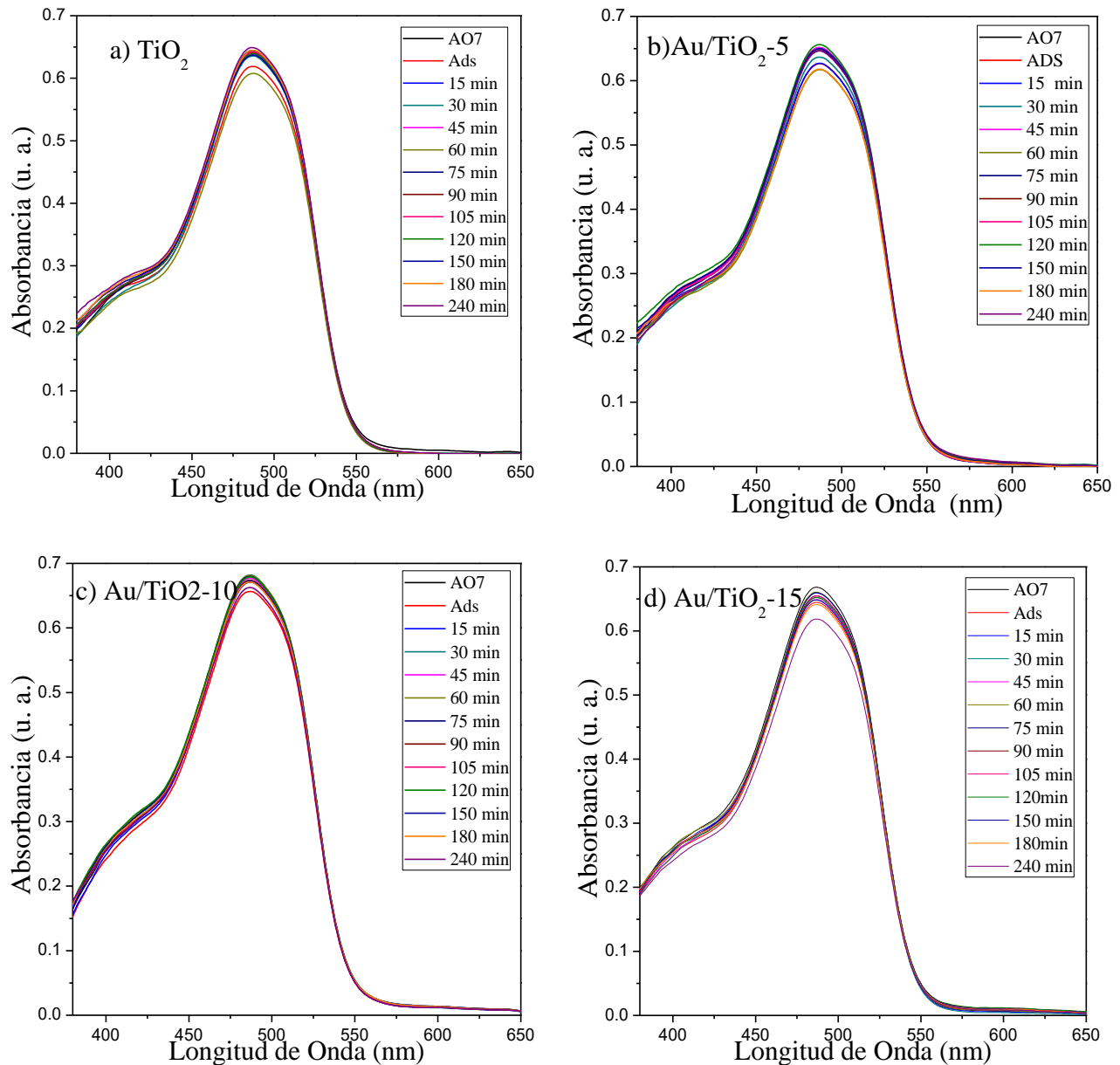
**Figura 3.11** Espectros de reflectancia difusa en la región del infrarrojo medio de la muestra TiO<sub>2</sub> y los composites Au/TiO<sub>2</sub> con diferentes concentraciones de Au.

### 3.2 Desempeño Fotocatalítico

La actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> y los composites Au/TiO<sub>2</sub> fue evaluada con la degradación fotocatalítica del colorante AO7 y mediante la espectroscopía de absorción fue posible estudiar el comportamiento de los fotocatalizadores bajo la acción de luz visible y UV.

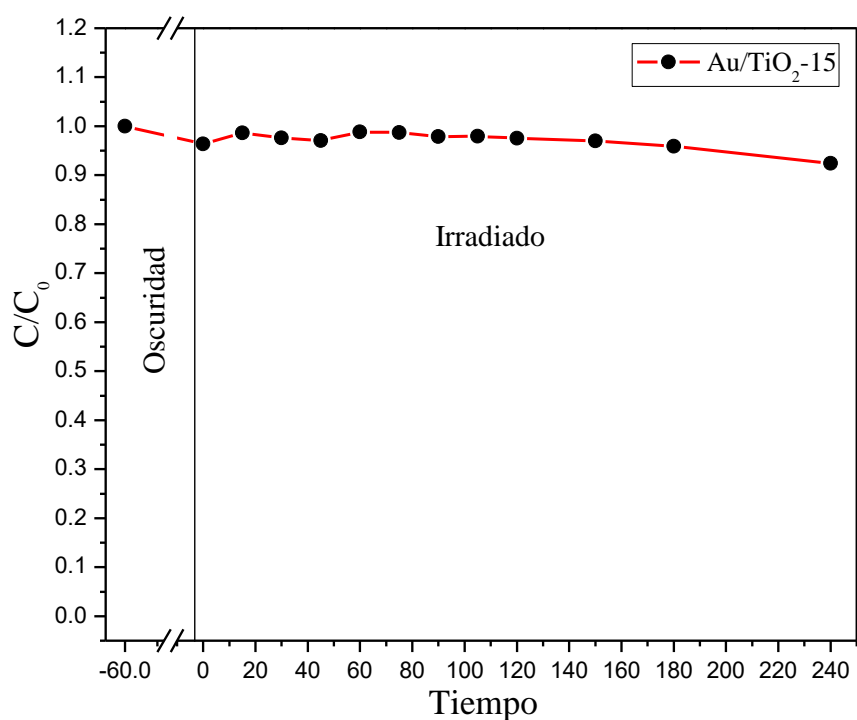
### 3.2.1 Pruebas Fotocatalíticas con luz Visible

Los espectros de absorción óptica UV-Vis de las disoluciones de colorante AO7 de las cinéticas llevadas a cabo con luz visible son mostrados en la figura 3.12 para las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$ .



**Figura 3.12** Espectros de absorción óptica de la evolución temporal del colorante AO7 empleando luz visible como fuente de irradiación.

Usando el  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, el AO7 no presenta una disminución en la banda de absorbancia debido a que la  $E_g$  de la anatasa es 3.2 eV restringiendo su aplicación fotocatalítica al rango UV. Esta restricción descarta la posibilidad del uso de luz solar para la fotocatalisis, pues contiene entre un 3% y un 4% de luz UV y un 43% de luz visible (Sahu, N., & Parida KM., 201). Usando los compositos ( $\text{Au}/\text{TiO}_2$ ) el único que mostró una pequeña degradación fue la muestra  $\text{Au-TiO}_2$ -15, por esta razón en la figura 3.13 se muestra únicamente su comportamiento de concentración vs tiempo, ya que las demás muestras no presentaron una degradación significativa para su análisis.



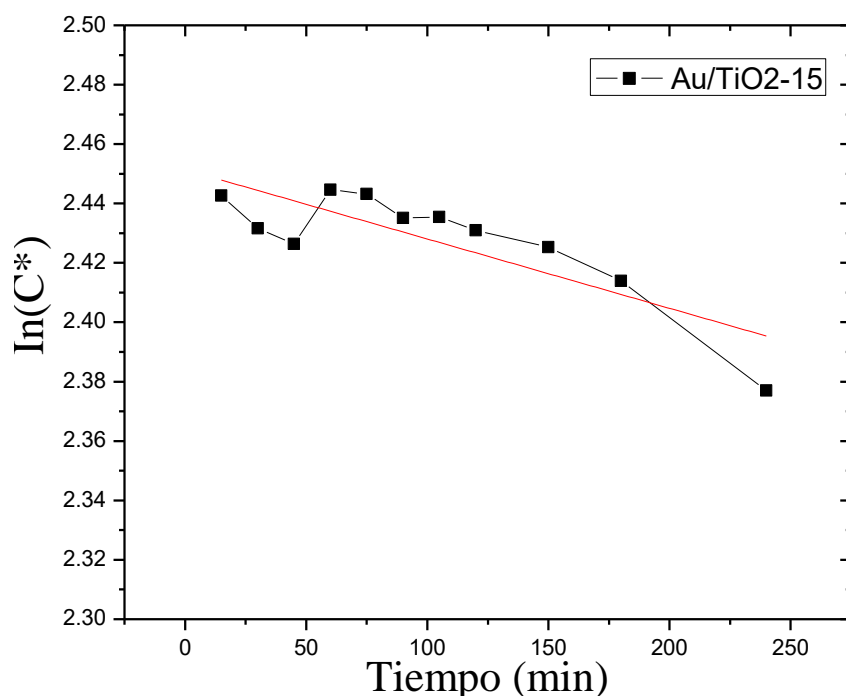
**Figura 3.13** Curvas cinéticas para la degradación del colorante AO7 empleando los diferentes catalizadores irradiados con luz visible.

Se observa que a medida que pasas el tiempo, la concentración del colorante disminuye para el caso de la muestra  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ -15, sin embargo, la disminución en la concentración es pequeña. A pesar de la presencia de las NPs de Au y el plasmón de superficie, la actividad del fotocatalizador con luz en la región visible ( $> 400 \text{ nm}$ ) no es muy efectiva.

Empleando el modelo de Langmuir-Hinshelwood se estudia la cinética de degradación del colorante AO7 para cada catalizador. Esta ecuación corresponde a una reacción de pseudo primer orden ( $dC/dt=-kt$ ) y está determinada por la ecuación 3.2.

$$\ln(C) = -kt \quad \text{Ec. 3.2}$$

Esta ecuación tiene la forma de una línea recta al graficar  $[\ln(C)]$  vs  $t$ , el valor de la pendiente corresponde a la constante de velocidad aparente  $k$ . Donde  $C$  es la concentración del colorante en un lapso del tiempo (después del equilibrio adsorción-desorción),  $k$  es la constante de velocidad para una reacción de primer orden. En la figura 3.14 se muestra la curva de la cinética de reacción para la muestra Au/TiO<sub>2</sub>-15.



**Figura 3.14** Cinética de reacción del AO7.

El valor de la constante de velocidad y el coeficiente de correlación son mostrados en la tabla 3.4. Se observa que para la muestra Au/TiO<sub>2</sub>-15 la degradación del colorante con luz visible no es evidente (figura 3.12), teniendo en cuenta el coeficiente de correlación los datos no se ajustan al modelo lineal. Por tal motivo se considera que la fotoactividad no fue efectiva. Adicionalmente, hay que considerar los errores experimentales.

**Tabla 3.4 Constante de velocidad y coeficiente de correlación de la degradación fotocatalítica del colorante AO7.**

Muestra	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Au/TiO <sub>2</sub> -15	23.35 x10 <sup>-4</sup>	0.65

En diferentes estudios se ha propuesto que el proceso fotocatalítico con catalizadores Au/TiO<sub>2</sub> se atribuye al mecanismo donde, la generación de los electrones excitados en las NPs de Au debido a la SPR (Resonancia de Plasmón de Superficie) por la iluminación de luz visible transfiere estos electrones a la BC del TiO<sub>2</sub> con el fin de generar radicales hidroxilos (hueco en BV) y/o radicales superóxido (e<sup>-</sup> en BC), con la interacción de estos iones hidroxilo y moléculas de oxígeno descomponen a la molécula del colorante por la acción de dichas especies redox, provocando una decoloración en presencia de luz visible.

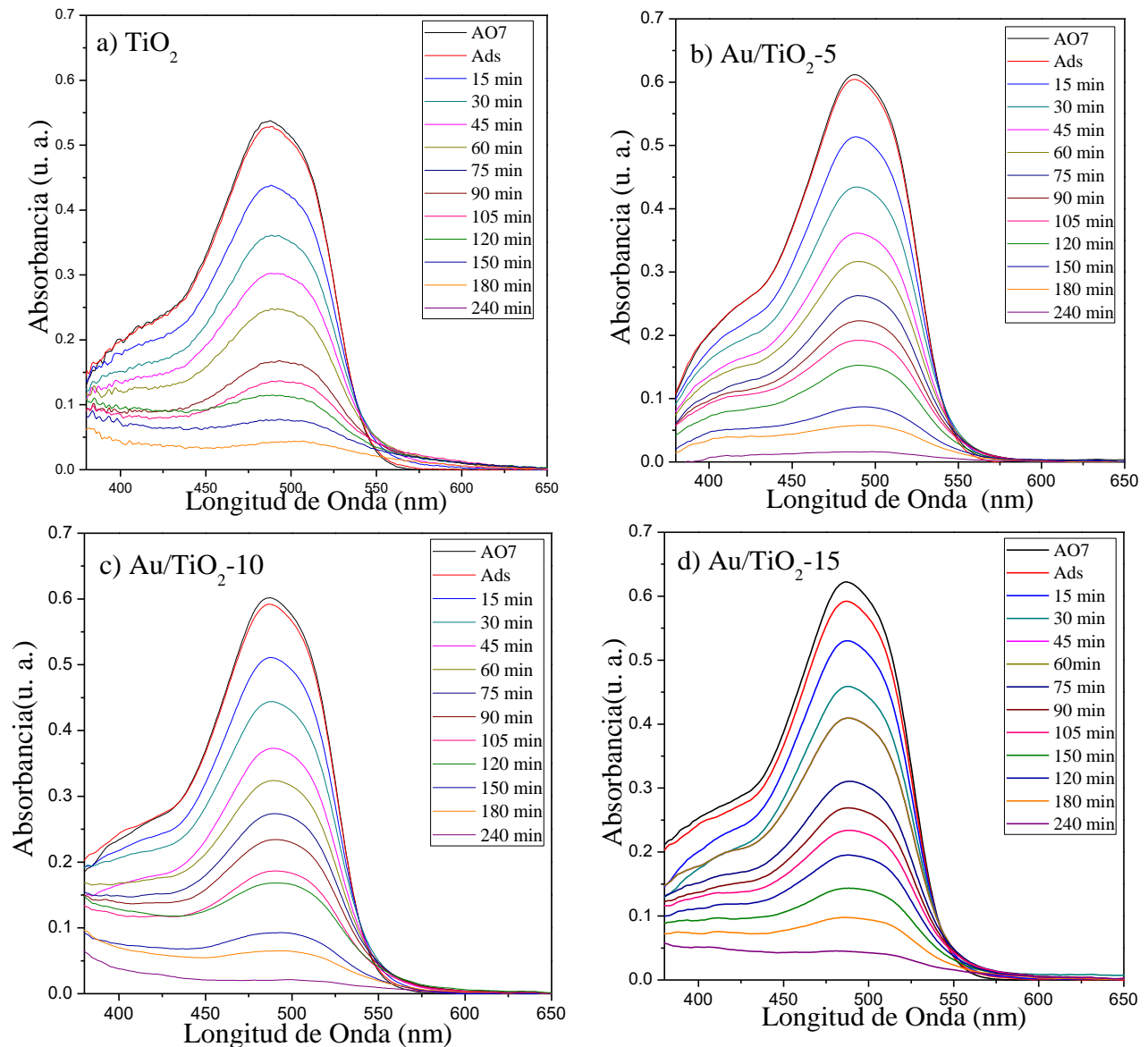
Por lo tanto, las NPs de Au sobre las nanofibras del TiO<sub>2</sub> sirven como una fuente de electrones actuando como un pozo de electrones fotogenerados, reduciendo la tasa de recombinación de estos electrones, provocando un aumento en la actividad fotocatalítica. Sin embargo, en el presente trabajo no se observó una degradación efectiva, si bien la degradación del colorante usando TiO<sub>2</sub> no ocurre bajo luz visible, los compositos Au/TiO<sub>2</sub> tampoco mostraron una actividad fotocatalítica buena. Sarkar y colaboradores obtuvieron resultados similares, sugiriendo que la transferencia de los electrones excitados de las NPs del Au no puede migrar directamente a la banda BC del TiO<sub>2</sub> debido a la barrera que existe entre el metal y semiconductor, mejor conocido como barrera Schottky, pues para superar esta barrera los electrones necesitan de una energía mayor que la tensión incorporada. En cambio, sugirieron que la formación de heterouniones metal-semiconductor influye en las reacciones redox que dan lugar en el proceso fotocatalítico y la activación de este depende únicamente de la excitación del semiconductor (Sarkara *et al.* 2011).

Por otra parte, aunque no se observa una eficaz degradación usando los compositos Au/TiO<sub>2</sub> empleando luz visible, si ocurre una pequeña disminución de la concentración del AO7, este proceso se asocia a la fotosensibilización del colorante. Las moléculas de los colorantes y compuestos orgánicos también son excitadas por luz visible, en el proceso los electrones del orbital molecular más alto (HOMO) del AO7 son promovidos al orbital molecular



### 3.2.2 Pruebas Fotocatalíticas con luz UV

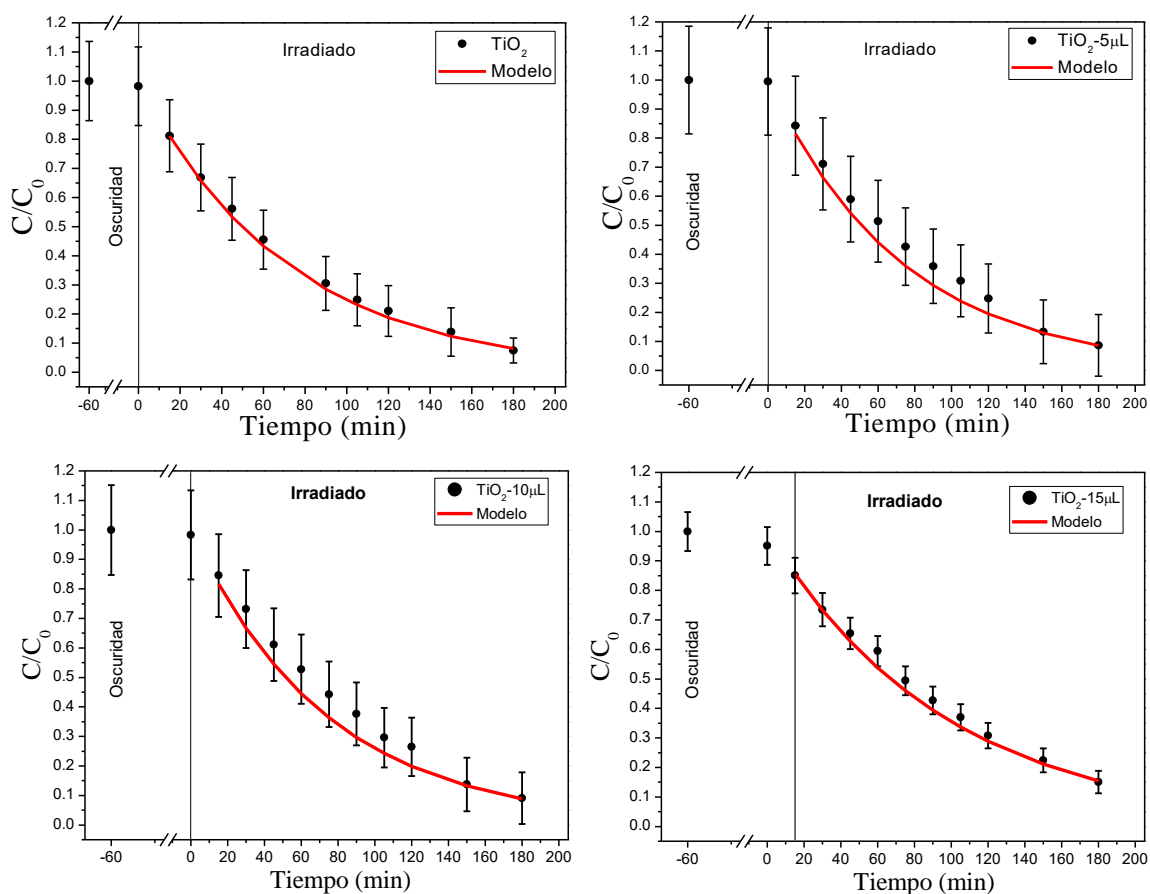
Los espectros de absorción óptica UV-vis de la disolución de AO7 en presencia de la muestra  $\text{TiO}_2$  y los compositos  $\text{Au/TiO}_2$  irradiadas con luz UV se observan en la figura 3.16.



**Figura 3.16** Espectros de absorción óptica de la evolución temporal del colorante AO7 empleando luz UV como como fuente de irradiación

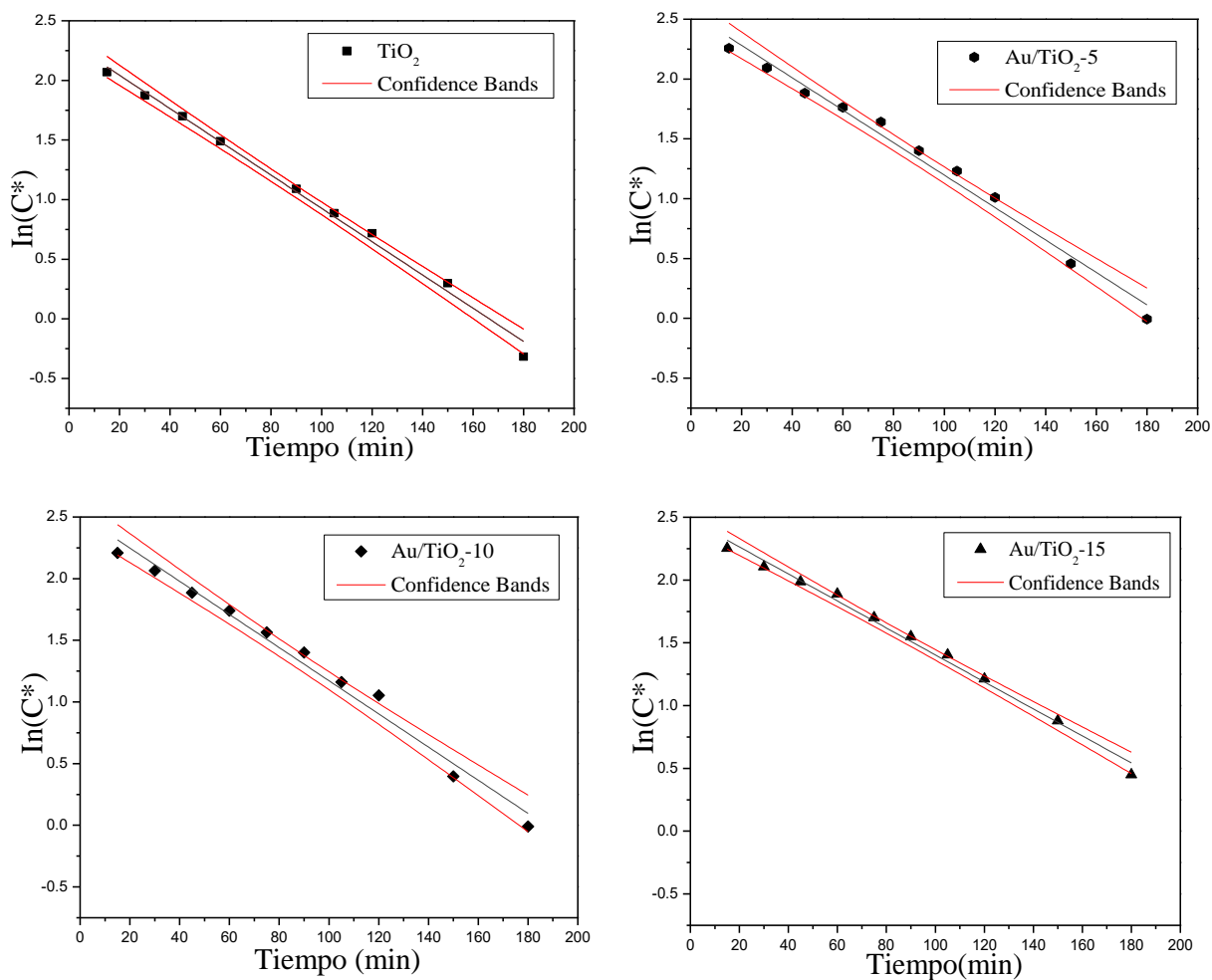
Existe una disminución de la absorbancia indicando una disminución de la concentración del colorante, dada por la presencia de los fotocatalizadores. Indicando que las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  obtenidas por electrohilado son eficientes en el proceso de la degradación del colorante. Sin embargo, las nanofibras de la muestra  $\text{Au/TiO}_2$  muestran que la intensidad en las bandas de absorción de AO7 no disminuyen más rápido, indicando una menor actividad fotocatalítica en comparación con el  $\text{TiO}_2$ .

En la figura 3.17 se muestran las curvas de concentración con respecto al tiempo. Se aprecia que las curvas de decoloración empleando únicamente el catalizador  $\text{TiO}_2$  tiene una disminución significativa en comparación con los composites de  $\text{Au/TiO}_2$ .



**Figura 3.17** Curvas de decoloración del colorante AO7 empleando los diferentes catalizadores irradiados con luz UV.

Al igual que en los experimentos con luz visible empleando el modelo de Langmuir-Hinshelwood se estudia la cinética de degradación del colorante AO7. En la figura 3.18 se muestran los ajustes en forma lineal de las cinéticas de reacción.



**Figura 3.18** Cinética de reacción del AO7

Se puede mencionar que, para los experimentos, la actividad fotocatalítica está relacionada con el hecho de que el  $\text{TiO}_2$  reacciona únicamente con luz UV, debido a su banda prohibida (3.2 eV) restringiendo ser activo bajo luz visible (Akansha, *et. al 2016*); además, se puede concluir que las nanofibras del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Au/TiO}_2$  sintetizadas por electrohilado son efectivas en el proceso de fotocatalisis.

En la tabla 3.5 se observa que los experimentos de fotocatalisis, la velocidad de reacción del TiO<sub>2</sub> fue superior a comparación con los compositos de Au/TiO<sub>2</sub>. Probablemente esto se deba al exceso de NPs de Au que cubren los sitios activos del TiO<sub>2</sub> y que también actúan como centros de recombinación para pares electrón-hueco. Además, las NPs de Au excesivas se pueden aglomerar parcialmente, cubriendo los sitios activos del soporte del TiO<sub>2</sub>, lo que dificulta la fotocatalisis (Cong Feng, *et al.* 2017). Ya que una mayor densidad numérica de NPs de Au en presencia de las fibras de TiO<sub>2</sub>, conducen a una baja actividad fotocatalítica y pueden servir de manera dual, como centros de recombinación de fotoelectrones y huecos. Sin embargo, existe también la probabilidad de que, para nanocompuestos con nanopartículas de Au grandes, la densidad numérica de las nanopartículas se reduce drásticamente, lo que explica la baja eficiencia de las NPs de Au, bajando la eficiencia global de las NPs en la producción de fotoelectrones y agujeros para la fotocatalisis (Dawei, *et al.* 2014).

**Tabla 3.5 Constante de velocidad y coeficiente de correlación de la degradación del colorante AO7.**

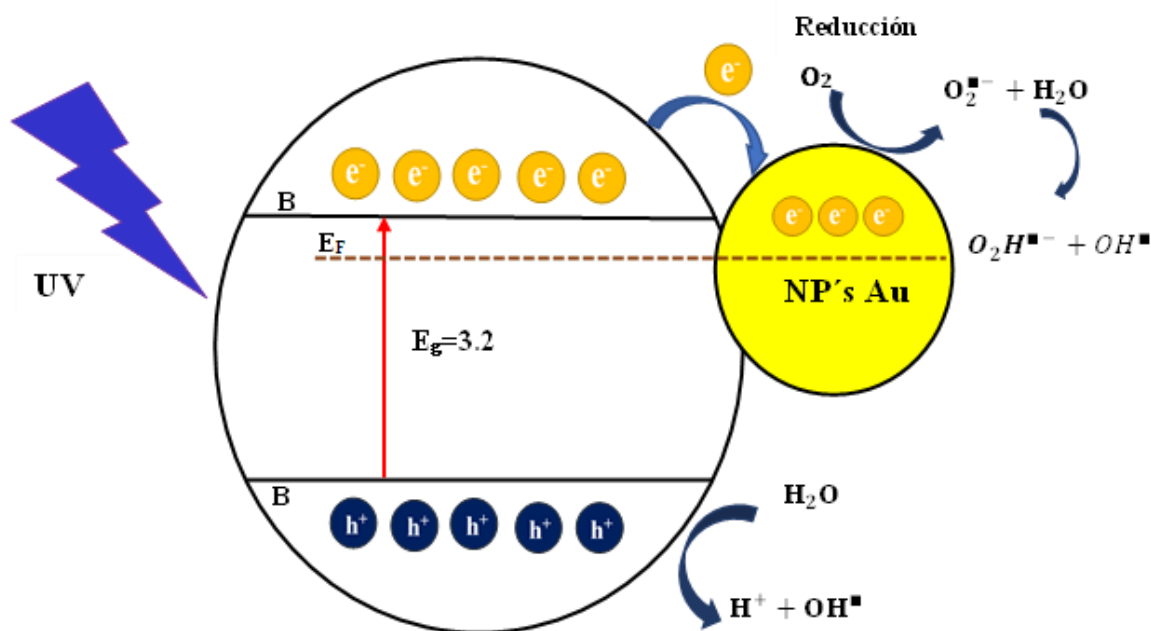
Muestra	k (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub>	13.95 x10 <sup>-3</sup>	0.992
Au/TiO <sub>2</sub> -5	13.64 x10 <sup>-3</sup>	0.983
Au/TiO <sub>2</sub> -10	13.49 x10 <sup>-3</sup>	0.981
Au/TiO <sub>2</sub> -15	10.36 x10 <sup>-3</sup>	0.990

Si bien, todos los catalizadores del Au/TiO<sub>2</sub> muestran una actividad fotocatalítica efectiva de degradación, los resultados obtenidos no sugieren ninguna correspondencia entre la actividad fotocatalítica y la cantidad de % de Au depositada en cada muestra, de hecho, la muestra Au/TiO<sub>2</sub>-5 (0.78 % en peso) fue la que presentó una mejor actividad fotocatalítica en comparación con los demás compositos. Pues en otros estudios han demostrado la dependencia de la actividad fotocatalítica con el tamaño de las NPs de Au, debido a que, al

aumentar el tamaño de las NPs de Au, las partículas son más grandes que los poros del TiO<sub>2</sub>, produciendo un bloqueo sobre la superficie del catalizador (Bumajdad, *et al* 2013).

Por otro lado, es importante mencionar que el tamaño de las NPs determina características ópticas, como la relación entre la absorción y la dispersión de la luz, el número de modos de plasmones de superficie, la posición de los picos del modo platónico etc. Además, el tamaño del radio de una NPs es mucho menor a la longitud de onda de la luz ( $2\pi R \ll \lambda$ ), las secciones eficaces de absorción y dispersión son directamente proporcionales a  $R^3$  y  $R^6$ , respectivamente. Por lo tanto, las partículas más pequeñas absorben más luz pues la ser más grades, preferentemente se dispersan (Rycenga *et al.*, 2011).

A continuación, en la figura 3.19 se muestra una representación gráfica del sistema nanocompuesto Au/TiO<sub>2</sub>



**Figura 3.19** Mecanismo de reacción para la degradación del colorante AO7 usando luz UV.

# CONCLUSIONES

- Se sintetizaron con éxito las nanofibras de  $\text{TiO}_2$  y los compositos de  $\text{Au/TiO}_2$  con el método de Electrohilado, las cuales fueron usadas para la degradación del colorante AO7.
- El análisis Rietveld nos mostró que en las 4 muestras coexisten 3 fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$ , siendo en mayor proporción la fase Anatasa. Lo que significa que el tratamiento térmico que se les dio fue el adecuado. Por otra parte, la intensidad de las reflexiones características del Au fueron intensificándose más conforme la concentración del precursor fue aumentando.
- El diámetro de las nanofibras del  $\text{TiO}_2$  se ven afectadas por el incremento de concentración del precursor del Au; al aumentar la concentración, aumentó el diámetro. Esto se confirma mediante imágenes SEM.
- Al aumentar el porcentaje de precursor de Au en los compositos, el diámetro de las NP's aumentó; así como la intensidad del color azul.
- Las muestras presentaron actividad fotocatalítica únicamente cuando fueron irradiadas con luz UV.
- Los experimentos fotocatalíticos con luz UV indican que la muestra de  $\text{TiO}_2$  presentan una mayor actividad en comparación con los compositos de  $\text{Au/TiO}_2$ .
- La muestra con NPs de Au con diámetro menor (10.5 nm) son las que presentaron una actividad fotocatalítica mayor. Por lo tanto, se puede decir que el hecho de tener una mayor concentración de Au no significa que aumentará la actividad fotocatalítica.
- Los experimentos demostraron que las muestras irradiadas con luz UV, presentan una actividad fotocatalítica mejor, a diferencia de las muestras irradiadas con luz visible. Contrariamente a la mayoría de literatura reportada en las que se emplea

nanopartículas metálicas (SPR) para sensibilizar a semiconductores y ampliar su rango a luz visible, en el presente caso, la impregnación con NPs metálicas de Au produce una disminución de actividad fotocatalítica, por lo que se intuye que la degradación del AO7 se puede atribuir a un mecanismo de sensibilización del colorante.

- Los resultados indican que las NPs de Au con diámetros (14.8 nm y 15.1 nm) favorece la dispersión de la luz en lugar de la absorción provocando una disminución de la actividad fotocatalítica de los compositos.
- Finalmente, es importante mencionar la relación que tiene el tamaño de NPs de Au en la actividad fotocatalítica, pues en este estudio se obtuvo que las NPs pequeñas (Au/TiO<sub>2</sub>-5) fue la que obtuvo un mejor rendimiento fotocatalítica en comparación con las demás muestras. Además, en estudios anteriores, hacen mención en la relación de la concentración de precursores de Au y el tamaño de partícula obtenidas.

# BIBLIOGRAFÍA

- Yosefi L., Haghghi M. & Margan P. (2022). *Novel Flowerlike nanoheterojunction design of p-BiOBr-p-NiO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of acid Orange 7 and methylene blue*. Revista Materials Today Sustainability. Volumen 19.
- Gadipelly C., Pérez A., Yadav G., Ortiz I., Ibañez R., Rathod V & Marathe K. (2014). *Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse*. ACS Publications .
- Brañez Sánchez, M., Gutiérrez, R., Pérez, R., Uribe, C., & Valle, P. (2018). *Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil*. Revista Campus, 23(26), 129–143. <https://www.proxydgb.buap.mx:2168/10.24265/campus.2018.v23n26.03>
- Al-Musawi, Rajiv P., Mengelzadeh N., Mohammed I. & Balarak D. (2021). *Development of sonophotocatalytic Process for degradation of acid Orange 7 dye by using titanium dioxide nanoparticles/graphene oxide nanocomposite as a catalyst*. Journal of Environmental Managemen.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. & Kassinos, D. (2009). *Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes*. Environment International.
- Estrada, R. (2020). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/Ag y su aplicación en el tratamiento de agua residual*. Tecnológico Nacional de México. Tesis de Maestría.
- Murcia, J. (2013). *Control de Nanoestructura de sistemas M-TiO<sub>2</sub> (M= Pt y Au) Preparados por Fotodeposición con Propiedades Fotocatalíticas Optimizadas*. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Tesis Doctoral.
- Parka, H., Park, Y., Kimb, W. & Choi, W. (2012). *Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst environmental applications*. Photochemistry and Photobiology.
- Nakata, K y Fujishimma, A. (2012). *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications*. Journal of Photobiology and Photochemistry Reviews.
- Robert, D. (2007). *Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by MxOy and MxSy nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications*. Science Direct.
- Mancuso, A., Sacco, O., Sannino, D., Pragliola, S. & Vaiano. V. (2020). *Enhanced visible-light-driven photodegradation of Acid Orange 7 azo dye in aqueous solution using Fe-N co-doped TiO<sub>2</sub>*. Arabian Journal of Chemistry. Vol. 13.
- Sabre E., Elías V., Eimer G. & Casuscelli S. (2014). *Estudio de los Parámetros de Reacción que Influyen en la Degradación Fotocatalítica de Ácido Naranja 7 (AO) empleando Materiales MCM-1 modificados con Cr y Ti*. Revista Tecnología y Ciencia. <https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/35302>
- Garcés L. F., Hernández, M. L., Peñuela, G. A., Rodríguez, A. & Salazar, J. (2005). *Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocátalisis*. Revista Lasallista de Investigación. <https://www.redalyc.org/pdf/695/69520103.pdf>
- Manrique Losada, L., Laguna Castillo, E. J., Osorio Restrepo, E. A., Serna Galvis, E. A., & Torres Palma, R. A. (2017). *Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocátalisis con TiO<sub>2</sub> usando luz artificial y solar*. Producción Más Limpia, 12(2), p.50.
- Salcedo L. (2017). *Degradación del colorante azoico textil naranja ii por el método de fotocátalisis heterogénea*. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Perú.
- Nervárez, M., Espinoza, P., Quiroz, F., & Ohtani, B. (2017). *Fotocátalisis: inicio, actualidad y perspectiva a través del TiO<sub>2</sub>*. Revista Avances en Química.

- Herrmann, J. (2005). *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present application*. Topics in Catalysis Vol. 34,
- M. Fernandez-García, A. Martínez-Arias, J.C. Hanson, J.A. Rodríguez.(2004) *Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties*. Chemical Reviews. 104 4063–4104.
- Moreno J. (2020). *Síntesis y Caracterización de compositos de Au/TiO<sub>2</sub> crecidos por los métodos de electrohilado e impregnación húmeda*. Tesis de Maestría. Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”. BUAP.
- Rodríguez J. (2005). *Sistema de recuperación de agua residual textil mediante nanofiltración y ozonación para reúso en teñido*. Tesis de Maestría, Tecnológico de Monterrey.
- SEMARNAT.(2018). “El agua”. En línea. México. Disponible en: [https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap6\\_Agua.pdf](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe15/tema/pdf/Cap6_Agua.pdf). Consultado el día 29 de septiembre de 2022).
- Rojas C. (2011). *Estudios de la contaminación de los recursos hídricos en la cuenca del río San Pedro, previos a la construcción de una Hidroeléctrica (P.H. Las Cruces) en Nayarit*. Tesis.
- Maldonado V. (2005). *Diseño de estrategias para utilizar un plan de exportación para micro y pequeñas empresas del sector textil*. Tesis de Maestría, IPN, Ciudad de México.
- Bermeo M. & Tinoco O. (2016). *Remoción de colorantes de efluente sintéticos de industria textil aplicando tecnología avanzada de electrocoagulación*. Revista del Instituto de Investigación, FIGMMG-UNMSM. Vol. 19 pp.125-128. <https://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/iigeo/article/view/13578/11989>
- Cortazar Martínez, A., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, A., & González Ramírez, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica Boletín Científico De La Escuela Preparatoria No. 4*, 2(3).
- EVETEX.(2014). *Colorantes Sintéticos*. En línea México. Disponible en: <https://evete2.wixsite.com/evetex/colorantes-sintticos>
- Tasmin, N., Afrin, S., Biswas, B., Anye, A. & Khan, R. (2022). *Automatic classification of textile visual pollutants using deep learning networks*. Revista Alexandria Engineering Journal. Vol. 62 pp 391-402. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.07.039>
- Zaruma, P., Proal, J., Chaires, I. & Sala, H. (2018). *Textile industrial dyes and optimal wastewater effluents treatments: A short review*. Revista de la Facultad de Ciencias Químicas. IPN. No. 19 pp 38-47.
- Kumar, R., Pandey, S., Kumar, S., Shekhar, B., Katiyar, V., Sharan, R. & Nath, B. (2021). *Construction of integrated system for the treatment of Acid Orange 7 dye form wastewater: Optimization and growth kinetic study*. Revista Bioresource Technology . Vol, 13. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100620>
- Zhang, F., Guo, X., Qian, D., Sun, T., Zhang, W., Dai, K. & Zeng, R. (2019). *Decolorization of acid Orange 7 by extreme-thermophilic mixed culture*. Revista Bioresource Technology. Vol. 291. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121875>
- J.W. Verhoven. *Glossary of terms used in photochemistry*. Pure and Applied Chemistry. 68 (1996) 2223–2286.
- Hernández Jiménez N., Ramírez Castaño Y. (2015). *Evaluación de la Fotodegradación del colorante Naranja II reutilizando sulfuro de cadmio (CsS) obtenido como residuo*. (Tesis de licenciatura) Universidad Tecnológica de Pereira.
- Hernández, J., García, L. & Zeifert, B. (2008). *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub>-Anatasa*. Superficies y Vacío 21(4) 1-5.
- Vargas, M. & Rodríguez, J. (2017). *Amorphous TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity*. Journal of Non-Crystalline Solids.

- Zarazúa, A., Paredes, S., Sánchez, J., Avendaño, J. & Flores, S. (2017). *Influencia de la irradiación microondas/ultrasonido en la síntesis sol-gel de nanopartículas de dióxido de titanio para su aplicación en fotocatalisis*. Revista Mexicana de Ingeniería Química.
- Fernández, M., Martínez, A., Hanson, J., & Rodríguez, J. (2004). *Nanostructured oxides in chemistry: Characterization and properties*. Chemical Review. 4063-4104.
- Thomson, T. & Yates, J.(2006). *Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>-New photochemical Process*. Chemical Review. 44428-4453.
- Laguna, A. (2008). *Modern Supramolecular Gold Chemistry*, 1st ed. (Wiley, Zaragoza).
- V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Maragò, and M.A. Iati, J. Phys. (2017). Condens. Matter **29**, 203002
- Zeng, Matthew Rycenga, Claire M. Cobley, Jie Weiyang Li, Christine H. Moran, Qiang Zhang, Dong Qin, and Younan Xia.(2011). Controlling the synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for plasmonic Applications. Chemical Reviews.
- Bumajdad A. (2014). Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified Titania under UV and visible light irradiation. Physical Chemistry Chemical Physics.
- In, S. A. Orlov, R. Berg, F. Garcia, S. Pedrosa-Jimenez, M. S. Tikhov, D. S. Wright, R. M. (2017). Lambert effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Journal of the American Chemical Society. 129.
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites science and technology, 63(15), 2223-2253.
- González, N., García Hipólito, M. & Zapata Torres, N. (2010). *Caracterización de nanofibras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>:R.E. fabricadas por la técnica de electrospinning*. V Simposio de Tecnología Avanzada.
- Li, D. y Xia, Y. (2019). *Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel*. Advanced Materials.
- Li, D., MacCann, J., & Xia, Y. (2009). *Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes*. The American Ceramic Society.
- Ruiz, R. (2016). *Desarrollo y Caracterización de Nanocompuesto PVA/HAP por Electrohilado y su Respuesta Biológica*. (Tesis Doctoral) Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C, (CIMAV).
- Zhu, J., Zhang, J., Chen, F. & Anpo M., (2005). *Preparation of high photocatalytic activity TiO<sub>2</sub> with bicrystalline phase containing anatase and TiO<sub>2</sub> (B)*. Materials Letters 59, 3378-3381.
- Ivanda, M., Music, S., Popovic, S & Gotic, M. (1998). *XDR, Raman and FT-IR spectroscopic observations of nanosized TiO<sub>2</sub> synthesized by sol-gel method base on an esterification reaction*. Journal of Molecular Structure 480-481.
- Jun, Y., Wang, M., Zhang, X., Wu, J., Zhang, T. (2014). Investigation on the role the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of high-yield silver nanospheres and nanowires. Nanoscales Research Letters.
- Dalmau, A., Vega, J., Vara, G. & Díaz, J.(2019). Caracterización de materiales y recubrimientos. CIDETEC Surface Engineering.
- Brundle, R., Evans, C. & Wilson, S. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization*. Lee E. Fitzpatrick.
- Pineda Aguilar, N. (2015). *Microscopía Electrónica de Barrido*. CIMAV Unidad Monterrey.
- Labrada G. (2017). *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*. LINAN. Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología.
- B.J. Inkson, in *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods*, 1st ed. (Elsevier, Sheffield, 2016), pp. 17–43.

- Alderton, D. (Segunda edición)(2021). Enciclopedia of Geology. pág.520-531.
- W.D. Callister and D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th ed. (Wiley, 2013).
- Lytle, F. (1964). *X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate*. Journal of Applied Physics 35,2212.
- Ramón, M.L. (2007). *Introducción Al Método de Rietveld*. UNAM.
- Kniess, J. C. (2012). *The quantification of crystalline phases in materials: Applications of Rietveld Method*. INTECH.
- Herrera, G., Landeros, V., Vargas, R., & Ramos, E. (2021). *Aplicación del refinamiento Rietveld para la identificación de fases del ZnO obtenida por precipitación química*. UAEH. Vol. 9. Pp 90-96.
- Bergemann, J. Monecke, T. (1998). *Alternative algorithm for the correction of preferred orientation in Rietveld análisis*.
- Doebelin N., Kleebery, R. (2015), *PROFEX: a graphical user interfase for the Rietveld refinement program BGMN. Pub Med*.
- J.M. Hollas.(2004).*Modern Spectroscopy*, 4th ed. (John Wiley and Sons)
- Torrent, J. & Barrón, V.(2008). *Diffuse Reflectance Spectroscopy*. University of Córdoba, Spain.
- Blitz, JP.(1998). *Espectroscopía de reflectancia difusa*. Técnicas modernas en espectroscopía molecular aplicada.
- Smith, B. (2011). Fundación de la espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier. 2da edición. <https://doi.org/10.1201/b10777>
- UA.(2022). *Espectroscopía ultravioleta visible*. Universidad de Alicante. España.
- Tom, J. (2021). *Espectroscopía UV-Vis: principio, fortalezas, limitaciones y aplicaciones*. News Courier.
- Olsen, D.(1990). *Métodos ópticos de análisis*.Reverté. Cap. 2.
- Nezarati, RM., Michelle, BS. & Crosgriff, E.(2013). *Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology*. Tissue Engineering. Parte C. <https://10.1089/ten.tec.2012.0671>
- Yang, Z. & Zhou, A. (2007). *Effects of nitrogen doping on microstructure and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders*. J. Wuhan Univ. Technol. 22, 457–461 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11595-006-3457-8>
- Pavía, DL; Lampman, GM; Kriz, GS; Vyvyan, JR(2009). *Introducción a la espectroscopia* , 4ª ed.; Brooks/Cole, Cengage Learning: Belmont, CA, EE. UU.
- Sahu, N., & Parida KM. (2010). *Photocatalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> nanocomposites for the degradation of azo dyes*. Cinética y Catálisis, Vol. 53. Pp 197-205.
- Sakarka, S. Makhala, A., Borab, T., *et al* (2011). *Photoselective excited state dynamics in ZnO-Au nanocomposites and their implication in photocatalysis and dye-sensitized solar cell*. Phys. Chem.
- Patil, S., Mali, M., Tamboli, M., *et al* (2015). *Green approach for hierarchical nanostructured Ag-ZnO an their photocatalytic performance under sunlight*. Catalysis Today. ELSEVIR
- Akansha, M., Manu, S., Ashish, K., Soumen, B., (2016). *Effect of Au content on the enhanced photocatalytic efficiency of mesoporous Au/TiO<sub>2</sub> nanocomposites in UV and sunlight*. Springer. DOI. 10.1007/s13404-016-0191-7
- Cong Feng, Zhicaho Yu, Hongjing Liu, *et al*. (2017). *Enhanced photocatalytic performance of Au/TiO<sub>2</sub> nanofibers by precisely manipulating the dosage of uniform-sized Au nanoparticles*. Appl. Physics. Materials Science & Processing.

- Dawei, D., Liu, K., Shengman, Gao, C., Yin, Yadong., (2014). Ligand-Exchange Assisted Formation of Au,TiO<sub>2</sub> Schottky Contact for Visible-Light Photocatalysis. Nano Letters.
- Bumajdad, A. (2013). Nanostructured mesoporous Au/TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of textile dye: the effect of size similarity of the deposited Au with that of TiO<sub>2</sub> pores.
- M. Rycenga *et al* (2011). Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. Chem. Rev., vol. 111, no. 6, pp. 3669–712.