



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**DECORADO DE TiO₂ CON NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS
DE Au Y Ag, Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS**

PRESENTA

M.I. FRIDA KAREM RIVAS MORENO

DIRECTORA

DRA. NANCY TEPALE OCHOA

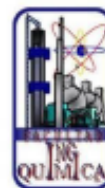
CO-DIRECTORA

DRA. VALERIA JORDANA GONZALEZ CORONEL

Junio 2022



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre de la estudiante: FRIDA KAREM RIVAS MORENO

Matrícula: 217570423

Nombre del director: DRA. NANCY TEPALE OCHOA

Nombre del codirector: DRA. VALERIA JORDANA GONZÁLEZ CORONEL

Título de la Tesis:

“DECORADO DE TiO_2 CON NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE Au Y Ag, Y SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS”

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. Alejandro Escobedo Morales

Firma: _____

Secretario(a): Dr. Dr. Crescencio Octavio Olivares Xometl

Firma: _____

Vocal (1): Dr. Daniel Cruz González

Firma: _____

Vocal (2): Dra. Nancy Tepale Ochoa

Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de doctorado que presenta la estudiante arriba indicada, por lo que estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que la estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.

Fecha de examen: 29 de junio de 2022

Hora: 10:00 h

Día de la semana: Miércoles

Lugar: Plataforma Microsoft Teams de acceso institucional

Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado. - RIQ - BUAP

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos:

A la Dra. Nancy Tepale Ochoa, a la Dra. Valeria Jordana González Coronel y al Dr. Adán Luna Flores, por su enorme interés y dedicación que han sido imprescindibles para la realización de este trabajo.

Al resto de miembros de la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, por su disponibilidad y amabilidad en todo momento, en especial al Dr. José Antonio Rivera Márquez por permitirme el espacio para la realización de la parte experimental de este proyecto.

Al Dr. Víctor Manuel Ovando Medina de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), Coordinación Académica Región Altiplano, por las facilidades otorgadas durante la estancia doctoral.

A la Dra. Anabel Romero López del Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas" por las facilidades otorgadas para la realización de la parte experimental de este proyecto en las instalaciones del Ecocampus Valsequillo BUAP.

A la Dra. María Maura Margarita Teutli León por todo su apoyo, por creer en mí y por sus consejos.

A mi familia, por el apoyo, paciencia y comprensión.

A mis amigos, por confiar en mí.

A mis alumnos, por su entusiasmo.

A mi grupo, por ser mi soporte.

A la vida por las enseñanzas recibidas y por permitirme cumplir todos y cada uno de mis objetivos.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1 ANTECEDENTES.....	3
1.1 Procesos de Oxidación Avanzada.....	3
1.1.1 Fotocatálisis.....	4
1.1.2 Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	5
1.1.3 Síntesis de TiO ₂	7
1.2 TiO ₂ en la degradación de colorantes.....	10
1.2.1 Fotocatálisis con TiO ₂ modificado.....	12
1.3 Nanopartículas metálicas.....	17
1.3.1 Copolímeros tribloque en la síntesis de nanopartículas metálicas.....	20
2 HIPÓTESIS.....	31
2.1 Hipótesis.....	31
3 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS DEL PROYECTO.....	31
3.1 Objetivo General.....	31
3.2 Objetivos Específicos.....	31
4 MATERIALES Y MÉTODOS.....	32
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
5.1 Síntesis de Nanopartículas Metálicas.....	37
5.2 Decorado de TiO ₂ con AgNPs y AuNPs.....	66
5.3 Evaluación de la Remoción Total de AM (10 ppm) con TiO ₂ decorado con AgNPs y AuNPs y sin decorar.....	74
6 CONCLUSIONES.....	88
7 REFERENCIAS.....	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo se representan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio VI ⁸	5
Figura 1. 2 Posiciones de los bordes de banda y aplicaciones potenciales de algunos fotocatalizadores típicos (a pH = 7 en soluciones acuosas). ¹¹	6
Figura 1. 3 Actividad fotocatalítica del TiO ₂ . ²⁸	7
Figura 1. 4 Curvas de degradación de AM empleando TiO ₂ como fotocatalizador. a) en función del pH y b) a diferentes concentraciones. ⁵²	11
Figura 1. 5 Evolución del espectro de absorción de una solución de AM empleando láminas de TiO ₂ en fase brookita calcinadas a 400 °C como fotocatalizador, y su eficiencia comparada con otros materiales obtenidos a diferentes temperaturas. ⁵³	12
Figura 1. 6 Actividad fotocatalítica del compuesto Au/TiO ₂ . ²	12
Figura 1. 7 Variación en la absorbancia a 660 nm, en función del tiempo de irradiación, en presencia de (A) TiO ₂ y (B) Au/TiO ₂ . ⁵	13
Figura 1. 8 Comparación de la eficiencia fotocatalítica de TiO ₂ a) prístino y b) decorado con AgNP 5%. ¹⁷	17
Figura 1. 9 Esquema de la resonancia plasmónica de superficie localizada de una partícula metálica. ⁶⁸	18
Figura 1. 10 Espectros de Absorción UV-Vis de nanopartículas de Au. a) nanopartículas esféricas y cilíndricas de diferente tamaño (AR= relación con su radio) ²¹ ; b) nanopartículas esféricas, cilíndricas y estrellas. ²⁵	18
Figura 1. 11 Espectros de Absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag, de diferente morfología. ⁶⁸	19
Figura 1. 12 Métodos de obtención de nanopartículas. ⁷³	20
Figura 1. 13 Representación de distintos tipos de agregados de moléculas de copolímeros tribloque disueltos o dispersos: a) al azar, b) dibloque, c) tribloque, d) injerto y e) estrella. ⁷⁷	21

Figura 1. 14 Representación de distintos tipos de agregados de moléculas de copolímeros tribloque disueltos o dispersos en un líquido: (a) macromolécula sin asociar, (b) micela esférica en un solvente de los bloques terminales, (d) micela tipo flor, (e) formación de una red en un solvente en el cual es soluble el bloque central. ⁷⁷	21
Figura 1. 15 Esquema de la estructura de un copolímero tribloque y la formación de micelas. ⁸⁵	23
Figura 1. 16 Formación de nanopartículas en un copolímero tribloque. ⁸¹	24
Figura 1. 17 Resultados obtenidos por Sakai y Alexandridis (2004) ⁷⁵ , en la producción de AuNPs utilizando soluciones de P103 y F127. a) Espectro de absorción UV-Visible, b) y c) Micrografías TEM de AuNP para P103 y F127 respectivamente y e) y f) distribución de tamaño de partículas de Au, para P103 y F127 respectivamente.	24
Figura 1. 18 Mecanismo de formación de nanopartículas de Au empleando copolímeros Pluronic. ⁸⁶	25
Figura 1. 19 Resultados obtenidos por Angellescu (2012) en la síntesis de AgNP con copolímero F127 (c y d) Las imágenes TEM de las AgNP sintetizadas a 8 y 13% en peso de F127 se muestran en a y b, respectivamente	26
Figura 1. 20 Mecanismo de formación de nanopartículas de Ag utilizando copolímero Pluronic F127. ⁸⁷	26
Figura 1. 21 Resultados obtenidos por Tepale <i>et al.</i> (2016), en la síntesis de AuNP. a) Espectro de absorción UV-Visible, b) imagen TEM y c) distribución de tamaño de partículas de Au.	28
Figura 1. 22 Nanocilindros de Au sintetizados empleando Pluronic F127 al 17.9 %. ⁹⁰	28
Figura 1. 23 Micrografías SEM, de cilindros de AgNPs preparados con (a) y (b) Pluronic P-123 (17.9%), (c) y (d) Pluronic F-108 (17.9%), (e) y (f) micrografías TEM de AgNP sintetizadas con Pluronic P-123 (17.9%) ⁹¹	29
Figura 5. 1 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AgNPs con copolímero comercial Pluronic P103 a concentraciones a) 0, b) 0.01, c) 0.1, d) 0.5 y e) 1 % en peso a 30 °C.....	41
Figura 5. 2 Variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AgNPs, empleando copolímero Pluronic P103 a diferentes concentraciones. Las	

barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizan por triplicado.	42
Figura 5. 3 Variación de la posición de la banda LSPR ($\lambda_{\text{máx}}$) vs tiempo durante la síntesis de AgNPs con copolímero Pluronic P103 a concentraciones en peso de 0, 0.01, 0.1, 0.5 y 1 %, en peso a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.....	44
Figura 5. 4 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AgNPs con copolímero comercial Pluronic F127 a concentraciones a) 0, b) 0.01, c) 0.1, d) 0.5 y e) 1% en peso, a 30 °C.....	47
Figura 5. 5 Variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AgNP, con copolímero Pluronic F127 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado	48
Figura 5. 6 Variación de la posición de la banda LSPR ($\lambda_{\text{máx}}$) vs tiempo durante la síntesis de AgNPs con copolímero Pluronic F127 a concentraciones en peso de 0, 0.01, 0.1, 0.5 y 1 % en peso, a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.....	49
Figura 5. 7 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AuNP con copolímero comercial Pluronic P103 a concentraciones a) 0.5 % en peso, b) 1.0 % en peso y c) 10.0 % en peso, a 30 °C	51
Figura 5. 8 Variación en la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AuNPs, con copolímero Pluronic P103 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.	52
Figura 5. 9 Variación de la posición de la banda LSPR vs tiempo en la síntesis de AuNPs con copolímero Pluronic P103 a concentraciones en peso de 0.5, 1 y 10 % en peso, a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.....	53
Figura 5. 10 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AuNPs con copolímero comercial Pluronic F127 a concentraciones a) 0.5, b) 1.0 y c) 10.0 % en peso, a 30 °C.	55
Figura 5. 11 Variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo en la síntesis de AuNPs, con copolímero Pluronic F127 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.	56

Figura 5. 12 Variación de la posición de la banda LSPR vs tiempo en la síntesis de AuNPs con copolímero Pluronic F127 a concentraciones en peso de 0.5, 1 y 10 % en peso a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.....	57
Figura 5. 13 a) Distribución de diámetros hidrodinámicos de las AgNPs sintetizadas con el copolímero P103 (120 min de iniciada la síntesis), b) Imagen TEM de las NPs correspondientes a la muestra Ag P103 1%, c) distribución de diámetros hidrodinámicos de las NPs correspondientes a las muestras Ag P103 0.1% y Ag P103 1% lavadas y sin lavar60	
Figura 5. 14 Distribución de diámetros hidrodinámicos de las AgNPs sintetizadas con diferentes soluciones de copolímero Pluronic F127, al minuto 120 de iniciada la reacción.	62
Figura 5. 15 a) Distribución de diámetro hidrodinámico de las AuNPs sintetizadas con soluciones de diferentes concentraciones de copolímero Pluronic P103, al minuto 120, b) Imagen TEM de las NPs correspondientes a la muestra Au P103 10%, c) distribución de tamaño de la muestra Au P103 1% y Au P103 10%.	64
Figura 5. 16 Distribución de diámetro hidrodinámico de las AuNPs sintetizadas con copolímero Pluronic ® F127 (120 min de iniciada la reacción).	65
Figura 5. 17 a) Espectros DRS y b) patrones XRD de TiO ₂ prístino y TiO ₂ decorado con AgNPs, c) imagen TEM de TiO ₂ -AgNP P103 0.1%, d) TEM de la muestraTiO ₂ -AgNP P103 1% y e) EDS de TiO ₂ -AgNP P103 0.1%.....	69
Figura 5. 18 a) Espectros DRS y b) patrones XRD de TiO ₂ prístino y TiO ₂ decorado con NPs, c) imagen TEM de la muestra TiO ₂ -AuNP P103 1%, d) imagen TEM de la muestra TiO ₂ -AuNP P103 10% y e) análisis EDS de TiO ₂ -AuNP P103 10%	71
Figura 5. 19 Resultados de los espectros de a) Ti 2p en todas las muestras, b) O 1s en todas las muestras, c) Au 4f en las muestras AuNP 1 % P103-TiO ₂ y AuNP 10 % P103-TiO ₂ , y d) Ag 3d de las muestras AgNP 0.1 % P103-TiO ₂ y AgNP 1 % P103-TiO ₂	73
Figura 5. 20 Espectros de absorción UV–vis de soluciones de AM 10 ppm durante su degradación fotocatalítica bajo irradiación UV+Visible, empleando 15 mg de los compósitos: (a) TiO ₂ -AgNP P103 0.1 % 10mL y (b) TiO ₂ -AuNP P103 10 % 10mL.....	75
Figura 5. 21 Porcentaje de remoción total de AM bajo radiación (-■-)UV, (-●-) UV+Visible, (▲) Visible con a) TiO ₂ sin decorar, calcinado a 500 °C, b) TiO ₂ decorado con 10 mL de	

AgNP P103 0.1 %, c) TiO ₂ decorado con 10 mL de AgNP P103 1 %, d) TiO ₂ decorado con 10 mL de AuNP P103 1 % y e) TiO ₂ decorado con 10 mL de AuNP P103 10 % .	77
Figura 5. 22 Porcentaje de remoción total de AM 10 ppm bajo irradiación UV+Visible con TiO ₂ decorado con 10 mL de (-■-) Ag P103 0.1 %, (-●-) Ag P103 1 %, (▲) Au P103 1 % y (▼) Au P103 10% .	79
Figura 5. 23 Remoción total de AM 10 ppm bajo irradiación UV+Visible con TiO ₂ decorado con 10, 20 y 30 mL de a) AgNP P103 0.1 % y b) AuNP P103 10 %	80
Figura 5. 24 Remoción total de AM 10 ppm con TiO ₂ decorado con (-■-) AgNP P103 0.1 % (10 mL) y (-●-) AuNP P103 10 % (30 mL), comparado con (▲)TiO ₂ sin decorar, bajo irradiación UV+Visible. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado	81
Figura 5. 25 Porcentajes de degradación de AM bajo irradiación UV+Visible, utilizando TiO ₂ decorado con NP (■) sin lavar y (■) lavadas: a) TiO ₂ -Ag P103 0.1 % 10 mL; b) TiO ₂ -Au P103 10 % 30 mL.	82
Figura 5. 26 Degradación de AM bajo irradiación UV+Visible empleando a) TiO ₂ -AgNP P103 0.1% con (▲) 10 mL, (▲) 20 mL y (▲) 30 mL; y b) TiO ₂ -AuNP P103 10 % con (×) 10 mL, (×) 20 mL y (×) 30 mL.	83
Figura 5. 27 Variación de las velocidades de degradación fotocatalítica bajo irradiación UV+Visible, del colorante AM usando TiO ₂ decorado y sin decorar respecto al tiempo (a-b). La cinética de pseudo- primer orden de la degradación del colorante AM con TiO ₂ decorado y sin decorar (c-d)	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). ¹²	4
Tabla 1. 2 Propiedades de copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO ⁷⁵	23
Tabla 5. 1 Eficiencia de adsorción y degradación de AM con TiO ₂ prístino y los compósitos TiO ₂ -AgNP P103 0.1%, TiO ₂ -AgNP P103 1%, TiO ₂ -AuNP P103 1% y TiO ₂ -AuNP P103 10%, todos decorados con 10 mL de soluciones de NPs. La irradiación se realizó bajo luz UV, UV+Visible y Visible.	78
Tabla 5. 2 Área superficial BET, tamaño de poro, energía de brecha prohibida, porcentajes de adsorción, degradación, y remoción total de AM, bajo irradiación UV+Visible, en los compósitos de TiO ₂ , decorados con NPs lavadas.....	87

INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores han cobrado importancia en el área de remediación ambiental debido a su capacidad de generar portadores de carga al incidir sobre estos cierta radiación ^{1,2}. Su estructura electrónica ^{3,4}, sus propiedades de absorción de luz ^{5,6}, sus características de transporte de carga y su eficiencia ^{7,8}, los convierten en materiales con potencial para ser utilizados en fotocátalisis heterogénea ^{1,5,9-11}.

La fotocátalisis heterogénea es un proceso de oxidación avanzada (POA) que ha despertado interés, puesto que la luz solar puede ser utilizada como energía de activación de ciertos semiconductores (fotocatalizadores), lo que conduce a una disminución en los costos de operación ^{1,3,6}. La fotocátalisis heterogénea, ofrece diversas ventajas, dado que los fotocatalizadores: i) pueden ser separados del medio de reacción, por encontrarse en una fase distinta al medio, ii) evitan la formación de sales inorgánicas, iii) son regenerables, iv) fáciles de manejar y almacenar debido a que tienen un tiempo de vida prolongado, y v) se pueden recuperar y reciclar en forma económica ¹². Los materiales más utilizados en fotocátalisis heterogénea son óxidos semiconductores como TiO₂, ZnO y WO₃ ³, de estos, el más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el TiO₂ por sus propiedades altamente oxidantes, además presenta alta estabilidad, bajo costo, no es tóxico y es químicamente inerte ^{3,7}, por lo cual está considerado dentro de la “química verde” ¹². Sin embargo, la búsqueda para aumentar su fotoeficiencia continúa ^{7,9,13}. La principal desventaja en el TiO₂ es la rápida recombinación de carga de los pares electrón-hueco ^{3,5,9}, además de que su energía de brecha prohibida (fase anatasa: 3.2 eV, fase rutilo: 3.0 eV ¹⁴) limita su absorción a la región ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) ³.

Se han desarrollado varias estrategias para mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ con luz visible, como son: dopamiento ³, formación de heterouniones (decorado) y dopado ¹⁵ y decorado con nanopartículas (NPs) metálicas y/o no metálicas ^{5,16,17}. La formación de una unión entre un semiconductor con un metal, no sólo resulta en una trampa eficiente de electrones, previniendo la recombinación de pares electrón-hueco, lo cual incrementa el desempeño fotocatalítico, sino que también, debido a la Resonancia Plasmónica de

Superficie Localizada o LSPR (por sus siglas en inglés, *Localized Surface Plasmon Resonance*) producida por las nanopartículas, contribuye a una mayor absorción de radiación (el tipo de radiación absorbida depende del metal) y a un incremento en la eficiencia para reacciones de transferencia de carga ^{5,18}. Entre los metales más comunes que presentan LSPR se encuentran el Au, Ag, y Cu, en tamaños nanométricos ¹⁸. Al modificar la superficie del TiO₂ con nanopartículas metálicas se mejoran sus propiedades fotocatalíticas, ampliando su rango de activación de la radiación UV, a UV-Visible, lo que representa un beneficio dado que la fuente de activación puede ser la radiación solar ^{5,18,19}.

Metales como el oro y la plata, con tamaños nanométricos, se pueden incorporar a la superficie de TiO₂ formando compósitos, debido a que absorben radiación en el rango visible y sus electrones foto-excitados se transfieren a la banda de conducción del semiconductor ^{4,5,16,20-22}. Además, las propiedades antibacterianas, anticancerígenas, funguicidas, catalíticas, etc., del oro y la plata, hacen que los compósitos Au/TiO₂ y Ag/TiO₂ sean atractivos para explorar el potencial de desinfección catalítica ^{9,23-27}.

En la actualidad, la degradación de contaminantes orgánicos, como los colorantes textiles, en el tratamiento de aguas residuales mediante fotocátalisis heterogénea se considera una opción debido a su simplicidad, bajo costo y a la posibilidad de reutilizar a los fotocatalizadores, como el TiO₂ ^{1,28,29}.

En el presente trabajo se realizó la preparación de un fotocatalizador, tomando como base el TiO₂, y para aumentar sus propiedades fotocatalíticas, éste se decoró con nanopartículas de Au y Ag, que se sintetizaron mediante un método simple de un sólo paso. Finalmente, se evaluó su acción en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno (AM).

1 ANTECEDENTES

1.1 Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son una variante de los Sistemas de Tratamiento Terciario de Aguas Residuales, éstos tienen la habilidad de oxidar contaminantes de forma rápida y no selectiva^{1,29,30}, basándose en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes a través de cuatro mecanismos: abstracción del hidrógeno, combinación o adición de radicales y transferencia de electrones⁶. Los POA son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias altamente reactivas, principalmente radicales hidroxilo (OH•), el ion superóxido (O₂•⁻)^{1,30-33} y (HOO•⁻) protonación del ión superóxido³⁴. Estos radicales pueden ser generados por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y poseen alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica^{1,28,29}.

Los POA sobresalen de otros métodos de tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de mineralizar compuestos orgánicos clasificados como bio-recalcitrantes, o bien, transformarlos en compuestos de cadenas de menor tamaño, los cuales pueden ser tratados posteriormente en un tratamiento biológico tradicional. También pueden ser capaces de remover contaminantes en concentraciones bajas (ng/L–µg/L). Otra ventaja es que no generan lodos residuales, que requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición. Los POA pueden lograr la inactivación de algunos microorganismos patógenos, que no se pueden tratar con métodos convencionales, además, se pueden adaptar después de un tratamiento secundario. Sin embargo, también poseen algunas desventajas como son altos costos de operación comparado con métodos convencionales, de modo que es necesario combinar por lo menos dos tratamientos para obtener porcentajes altos de remoción de contaminantes⁶. La clasificación de los POA se presenta en la Tabla 1. 1.

Tabla 1. 1 Clasificación de los Procesos de Oxidación Avanzada (POA).¹²

No fotoquímico	Fotoquímico
<i>Procesos homogéneos</i>	
Ozonización	Fotólisis
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	UV/H ₂ O ₂
Fenton (Fe ⁺² y Fe ⁺³ /H ₂ O ₂)	UV/O ₃
Oxidación con aire húmedo	UV/O ₃ /H ₂ O ₂
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton (Fe ⁺³ /H ₂ O ₂ /UV)
<i>Procesos heterogéneos</i>	
Oxidación catalítica con aire húmedo	Fotocatálisis heterogénea
Ozonización catalítica Fenton	

1.1.1 Fotocatálisis

Un catalizador es una sustancia que posee la capacidad de incrementar la velocidad de una reacción química sin ser consumida como reactivo. Este reduce la energía de activación en una reacción^{35,36}. Un catalizador que puede activarse por medio de radiación UV-Visible se denomina foto-catalizador, en general emplea reacciones de oxidación-reducción (REDOX); por lo tanto, la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una foto-reacción mediante un catalizador³⁶.

La fotocatálisis se divide en homogénea y heterogénea. La fotocatálisis homogénea se caracteriza por utilizar catalizadores selectivos de alta reactividad. Sin embargo, debido a que los catalizadores están en la misma fase que los reactivos y los productos, es difícil separarlos del medio acuoso^{1,12}. Por otro lado, la fotocatálisis heterogénea se lleva a cabo cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes¹². Existen diferentes tipos de catalizadores, sin embargo, el material más ampliamente usado en aplicaciones fotocatalíticas es el TiO₂^{1,12,28,30}.

1.1.2 Dióxido de Titanio (TiO_2)

El TiO_2 se ha estudiado ampliamente desde que, en el año 1972, Fujishima y Honda descubrieron que con un electrodo de TiO_2 bajo radiación UV se llevaba a cabo la electrólisis del agua ^{1,21,35,37-40}. El TiO_2 ha presentado una variedad de aplicaciones en el área ambiental (fotocatálisis y detección de contaminantes) y el área de energía (energía fotovoltaica, electrólisis del agua, fotoelectroquímica y almacenamiento de hidrógeno). Su importancia radica en su poder fotocatalítico, estabilidad química, bajo costo y escasa toxicidad, por lo cual se cataloga como un compuesto amigable con el medio ambiente ^{1,25,41,42}.

El TiO_2 es un compuesto semiconductor que puede presentar tres fases cristalinas anatasa, rutilo y brookita (Figura 1. 1), con las que se ha realizado degradación de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales, en ocasiones, hasta su mineralización. La fase anatasa muestra una actividad fotocatalítica superior a las otras fases ⁴³.

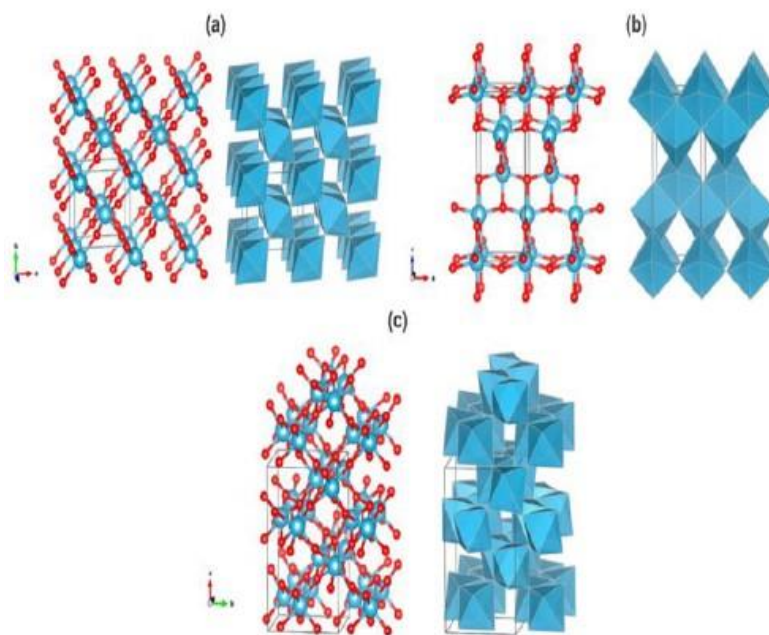


Figura 1. 1 Estructura cristalina de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Modelo de esferas y barras a la izquierda y modelo de poliedro a la derecha; en color rojo se representan los átomos de oxígeno y en azul los de titanio VI ⁸.

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 dependen principalmente de su energía de brecha prohibida (E_g), área superficial y su capacidad de generar pares electrón-hueco (también conocidos como portadores de carga), los cuales pueden migrar hacia la superficie del catalizador donde se promueven las reacciones de oxidación-reducción. La E_g del TiO_2 en fase anatasa y rutilo, y otros semiconductores se presentan en la Figura 1. 2. A pesar de que este material no presenta la menor energía de activación tiene ventajas frente al resto de los semiconductores, debido a que alcanza el umbral de oxidación-reducción, es económico, y químicamente estable ^{11,18,44}. Los huecos fotogenerados, al reaccionar con el agua adsorbida en la superficie del fotocatalizador; producen radicales $\text{OH}\cdot$ que son los encargados del proceso de oxidación. Por otro lado, los electrones foto-excitados pueden reaccionar con el O_2 adsorbido, produciendo el radical $\text{O}_2\cdot^-$, el cual es el encargado de la degradación de la materia orgánica y bacterias (Ver Figura 1. 3) ^{1,6,11,45,46}

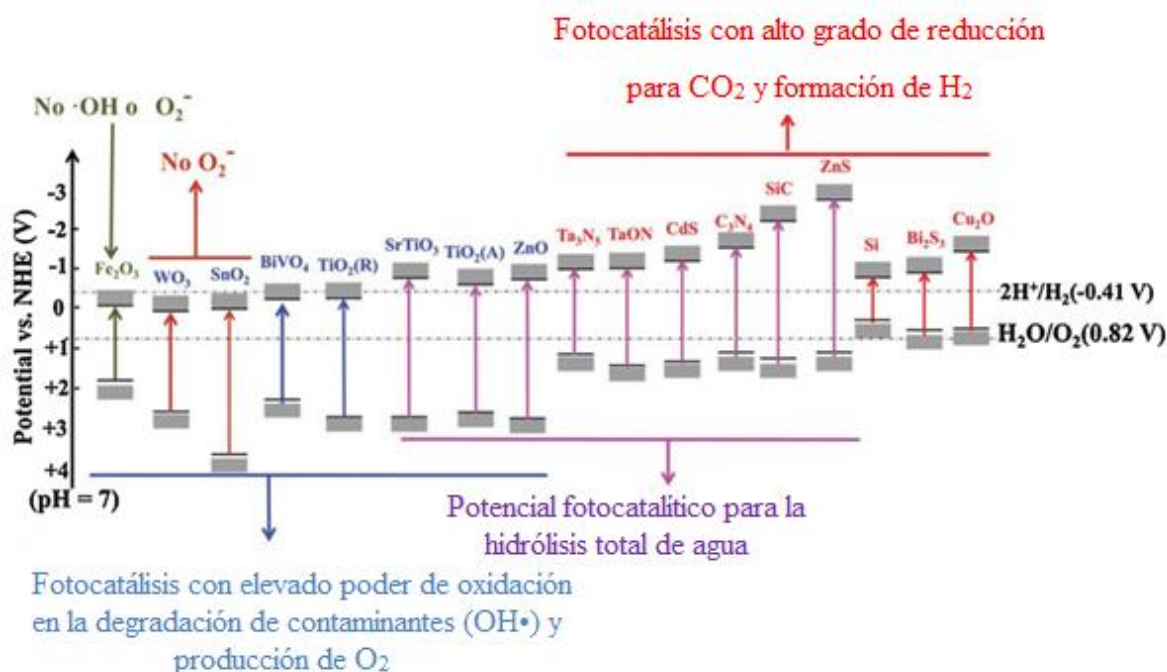


Figura 1. 2 Posiciones de los bordes de banda y aplicaciones potenciales de algunos fotocatalizadores típicos (a pH = 7 en soluciones acuosas). ¹¹

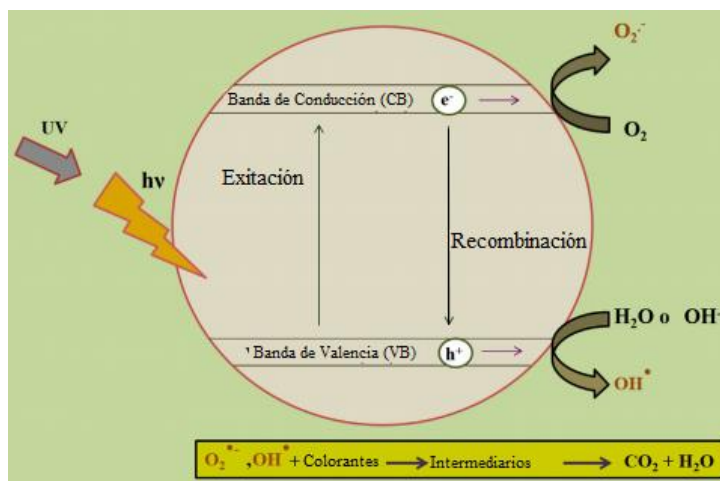


Figura 1. 3 Actividad fotocatalítica del TiO_2 .²⁸

La actividad fotocatalítica del TiO_2 presenta una limitante, asociada a la rápida recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Al respecto, se ha demostrado que la modificación de la superficie del semiconductor con un metal noble: i) reduce la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados, debido a que transfiere los electrones a las nanopartículas (NPs) metálicas, ii) promueve el proceso de transferencia de carga interfacial asociado a la transferencia de electrones foto-excitados a la fase metálica; iii) extiende la foto-respuesta del semiconductor al intervalo de radiación visible^{9,18,28,34,41}.

1.1.3 Síntesis de TiO_2

El TiO_2 se puede obtener mediante diferentes métodos de síntesis, los más comunes son: sol-gel, micelas y micelas invertidas, sol, hidrotérmal, solvotérmal, oxidación directa, deposición química en fase vapor, deposición física en fase vapor, electrodeposición, sonoquímico, síntesis asistida por microondas³⁸, precipitación y co-precipitación en estado sólido y pirólisis de flama¹²; aunque en la actualidad se siguen desarrollando nuevos métodos de obtención^{3,7,17}. El TiO_2 también se puede adquirir de manera comercial, siendo el Degussa P25® el producto que ha mostrado mejores resultados⁴⁷⁻⁵⁰.

Sol-Gel

Éste método se utiliza para obtener materiales porosos por solidificación (sin precipitación) ¹². Se utiliza ampliamente para la síntesis de semiconductores fotocatalíticos. En un proceso sol-gel convencional, una solución coloidal, o un sol, se forma a partir de reacciones de hidrólisis y polimerización de los precursores, donde se utilizan comúnmente sales metálicas inorgánicas o precursores organometálicos, como alcóxidos metálicos. La reacción se lleva a cabo de un sol líquido a una fase gel sólido, mediante una polimerización completa y pérdida de solvente ^{38,51}.

Método Sol

Es un proceso no hidrolítico del método sol-gel y usualmente involucra reacciones de cloruro de titanio con moléculas donantes de oxígeno. La condensación entre TiCl_4 y Ti-OR genera puentes de Ti-O-Ti . Los grupos alcóxidos se pueden formar por alcóxidos de titanio o *in situ* con reacciones de TiCl_4 con alcoholes o éteres ³⁸.

Método de microondas

El método hidrotérmico de microondas, además del ahorro de energía y tiempo, presenta tres principales ventajas frente al proceso hidrotérmico convencional: (1) la temperatura de reacción ($> 100\text{ }^\circ\text{C}$) se alcanza en menor tiempo (de 5 a 60 min) y se mantiene uniforme dentro del tiempo de reacción; (2) la cinética de cristalización aumenta de uno a dos órdenes de magnitud en comparación con el tratamiento térmico convencional; y (3) se pueden producir diferentes fases cristalinas. El intervalo de frecuencia de la radiación de microondas es de 900 a 2450 MHz ^{38,51}.

Otros métodos

Método micelar o micelar inverso. En este método se dispersan moléculas de surfactante en un líquido coloidal, hasta que la concentración supera la Concentración Micelar Crítica (CMC). La CMC es la concentración mínima de surfactante donde se producen micelas espontáneamente. En una solución acuosa, la parte hidrófoba de la cadena

se orienta hacia el interior de la micela y la parte hidrófila hacia el exterior. En soluciones no acuosas la micela tiene un comportamiento contrario, por lo que son denominadas micelas inversas³⁸. En este método se utilizan soluciones de surfactante, del precursor de titanio y amoníaco, y se hacen reaccionar bajo condiciones controladas de síntesis, para obtener nanopartículas de TiO₂ de tamaños y formas deseados³⁸.

Método solvotermal. En este método los precursores se disuelven a alta temperatura. Si el solvente es agua, se denomina método hidrotérmal¹². En comparación con el método hidrotérmal, el método solvotermal produce una mayor cristalinidad y distribución de tamaño de partícula más estrecha de los materiales debido a que se pueden alcanzar mayores temperaturas que en solución acuosa^{38,51}.

Método de Oxidación Directa. El TiO₂ se obtiene usando oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) o por anodización. La oxidación anódica se utiliza para la síntesis de TiO₂ en películas densas y estables, con una gran variedad de características microestructurales, cuando el sustrato es sumergido en un baño ácido a corrientes bajas^{38,51}.

Deposición Química en fase Vapor. En este proceso los materiales en estado vapor son condensados para formar una fase sólida. Este método se usa normalmente para obtención de recubrimientos^{38,51}.

Deposición Física en fase Vapor. En este método los materiales son evaporados y posteriormente depositados. Estos métodos incluyen la deposición térmica, recubrimiento iónico, implantación iónica, spray, vaporización laser y aleación superficial láser^{38,51}.

Método sonoquímico. El ultrasonido es usado ampliamente para la síntesis de diversos materiales. Este se ha utilizado en la síntesis de metales de transición de alta área superficial, aleaciones, carburos, óxidos y coloides. Los efectos químicos del ultrasonido no provienen de la interacción directa de las moléculas, sino del fenómeno acústico de cavitación, es decir, la formación, crecimiento e implosión de burbujas en un líquido. El colapso cavitacional produce incrementos de temperatura locales (de hasta 5000 K), presiones elevadas (de aproximadamente 1000 atm) y enormes rangos de calentamiento y congelación (> 10⁹ K/s). Este método se utiliza para producir TiO₂ en diferentes fases^{38,51}.

Reacción en estado sólido. Las reacciones en estado sólido son los métodos más utilizados para la preparación de sólidos policristalinos a partir de una mezcla de materiales sólidos. Los reactivos sólidos se hacen reaccionar a temperaturas de 1000 a 1500 ° C ¹².

Precipitación y co-precipitación. En este proceso, el compuesto deseado se obtiene como precipitado de una solución por la adición de un agente precipitante y posteriormente son llevados a altas temperaturas. En la co-precipitación se lleva a cabo simultáneamente la precipitación de varios productos ¹².

Pirólisis de rocío de flama. Es un innovador método de un sólo paso, especialmente usado para obtención de partículas de tamaño nanométrico. El precursor metálico se disuelve en un solvente orgánico y se rocía en forma de gotas de tamaño micrométrico con un gas oxidante en una zona de flama. Los precursores contenidos en el rocío entran en combustión y se convierten en un metal u óxido metálico de tamaño nanométrico ¹².

1.2 TiO₂ en la degradación de colorantes

Las reacciones que ocurren entre moléculas de colorantes vía fotocatalisis con TiO₂ se clasifican en diferentes categorías según los productos obtenidos ²⁹:

- Fotodecolorización. Comprende fotooxidación simple o foto-reducción, donde los colorantes pueden regresar a su forma original por reacciones de oxidación o reducción.
- Fotodegradación. Involucra la degradación de los colorantes en productos más estables, sin llegar a su mineralización.
- Fotomineralización. Se considera como la descomposición más completa debido a que se obtienen productos tales como CO₂, H₂O, N₂, NO₃⁻, NO₂⁻, etc.
- Fotodescomposición. Puede incluir fotodegradación y mineralización indistintamente, dependiendo de las condiciones de reacción, sin embargo, en esta categoría, rara vez se llega a la decoloración de los productos.

Diversos autores han utilizado el AM como contaminante modelo para evaluar la actividad fotocatalítica del TiO₂.

Jouali, *et al.*⁵² utilizaron TiO₂ inmovilizado en fibras de celulosa para la degradación de AM bajo irradiación de luz UV, con variación de pH, concentración de colorante, velocidad de flujo de alimentación, tiempo de contacto y aireación (Ver Figura 1. 4).

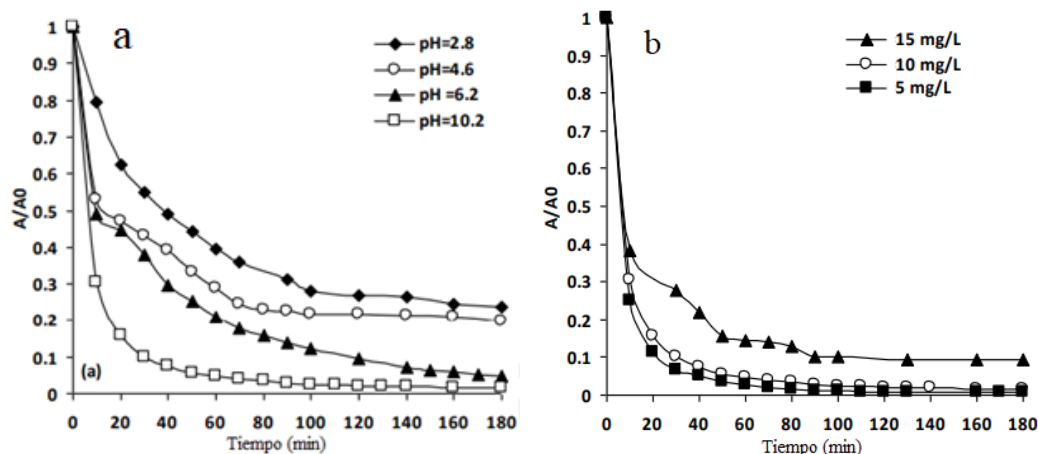


Figura 1. 4 Curvas de degradación de AM empleando TiO₂ como fotocatalizador. a) en función del pH y b) a diferentes concentraciones.⁵²

Al irradiar con luz UV, una solución de AM de 15 mg/L, a pH de 10.2 y 2.8, durante 60 min, se obtienen eficiencias de 96 % y 60 %, respectivamente. Por otra parte, en soluciones de AM de 5, 10 y 15 mg/L, después de 60 min de irradiación, se obtuvieron porcentajes de degradación de 98, 96 y 86 %, respectivamente. Finalmente, después de irradiar durante 3 horas, diferentes soluciones de AM de 10 mg/L, con pH de 10.2, 6.1, 4.6 y 2.8, se obtuvieron porcentajes de degradación de 98, 94, 80 y 76%, respectivamente.

Komaraia, *et al.*⁵³ degradaron AM empleando láminas delgadas de TiO₂ en fase brookita obtenidas por calcinación a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C). La degradación se realizó empleando luz visible, (ver Figura 1. 5) obteniéndose 87.33, 92.03 y 89.11 % de degradación, empleando los materiales calcinados a 300, 400 y 500 °, respectivamente. Se observa que la mayor eficiencia se presenta al degradar con el material calcinado a 400 °C. Sin embargo, la eficiencia disminuyó con el material calcinado a 500 °C, lo cual pudo deberse a que la fase anatasa, al calentarse a altas temperaturas, se transforma a rutilo, que es una fase menos fotoactiva.

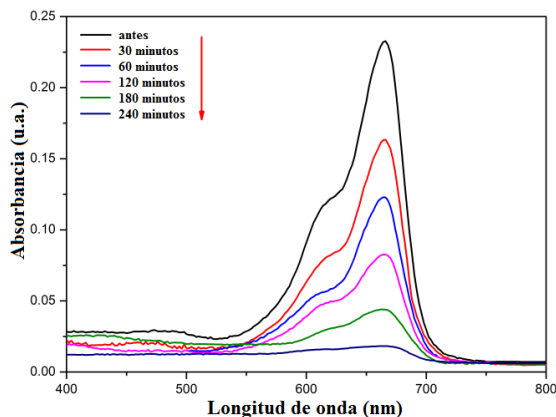


Figura 1. 5 Evolución del espectro de absorción de una solución de AM empleando láminas de TiO_2 en fase brookita calcinadas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ como fotocatalizador, y su eficiencia comparada con otros materiales obtenidos a diferentes temperaturas.⁵³

1.2.1 Fotocatálisis con TiO_2 modificado

El TiO_2 se activa en la región UV del espectro electromagnético, lo que genera un costo adicional al proceso. Esto se puede modificar al decorar su superficie con NPs metálicas, las cuales se activan al absorber fotones de luz visible, provocando la activación del semiconductor mediante transferencia de carga (ver Figura 1. 6)^{2,9,22}.

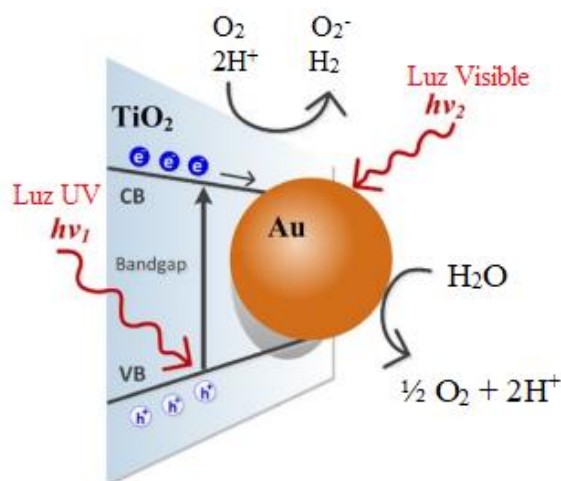


Figura 1. 6 Actividad fotocatalítica del compuesto Au/TiO_2 .²

Los resultados, de la eficiencia del TiO_2 decorado con NPs de algunos investigadores se presentan a continuación:

Bhat *et al.*⁵⁴, sintetizaron Ag-TiO₂ mediante el método solvotermal con dos variaciones: maduración a altas temperaturas (550 °C) y presencia de vapor de agua. Estos autores aseguraron que el método amplía la actividad del metal al material de soporte, además de controlar el tamaño, distribución y estructura de este. Se sintetizaron tres tipos de materiales, nanopartículas de plata (AgNP) encapsuladas con tratamiento solvotermal Ag-TiO₂, AgNPs encapsuladas con tratamiento solvotermal sin tratamiento posterior Ag-TiO₂, y AgNPs impregnadas en nanoesferas de TiO₂. Para la síntesis de los compósitos se emplearon reactivos como dodecilamina, AgNO₃, Pluronic F127, butóxido de titanio y etanol. Estos autores compararon la eficiencia fotocatalítica de los materiales y demostraron que encapsulando las AgNP se obtienen una mayor distribución de partículas sobre la superficie del semiconductor lo que amplía la actividad catalítica de éste.

Perera *et al.*⁵ decoraron TiO₂ con nanopartículas de oro (AuNPs) mediante un método de síntesis verde, para ello, mezclaron TiO₂ en fase anatasa con una solución 5 mM de HAuCl₄·3H₂O y un extracto de té verde (25 %, v/v). El material obtenido se utilizó para evaluar la adsorción en oscuro y la degradación fotocatalítica de AM. Al respecto, se observó que el material decorado presentó mayor capacidad de adsorción y, aumentó la degradación 4.2 veces en comparación con el material no decorado. Los resultados se muestran en la Figura 1. 7.

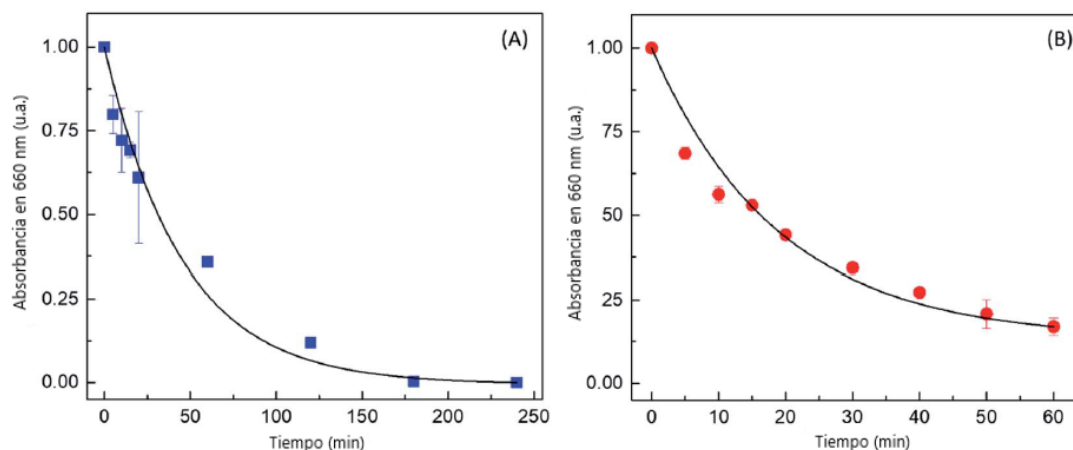


Figura 1. 7 Variación en la absorbancia a 660 nm, en función del tiempo de irradiación, en presencia de (A) TiO₂ y (B) Au/TiO₂.⁵

Veziroglu *et al.*⁹ decoraron películas delgadas de TiO₂ con AgNPs mediante deposición fotocatalítica, un método considerado amigable con el medio ambiente. El TiO₂ fue mezclado con una solución de AgNPs y se irradió con luz UV a diferentes tiempos. El material obtenido y TiO₂ sin decorar, fueron utilizados para degradar una solución de AM (10 µmolL⁻¹) durante 240 min. Estos autores observaron que la degradación con el material decorado superó la actividad fotocatalítica del material no decorado.

Mezni *et al.*¹⁶ sintetizaron nanocompuestos de Au/TiO₂ con un método solvotermal de un solo paso, destacando que la síntesis es amigable con el medio ambiente. El material obtenido fue utilizado para la degradación de una solución de diuron (C₉H₁₀C₁₂N₂O; un herbicida de uso común en la agricultura) bajo radiación solar; su comportamiento se comparó con TiO₂ puro. Estos compósitos lograron una degradación casi del 100 % en menos de 60 min, resultado superior al obtenido en la degradación con TiO₂ puro.

Zhang *et al.*² decoraron nanotubos de TiO₂ con AuNPs para la degradación de anaranjado de metilo bajo radiación UV. La eficiencia catalítica la evaluaron en µmol/h de H₂ producido, la cual fue de 74.56 µmol/h, que es 38.04 veces superior al TiO₂ sin decorar.

Singh *et al.*¹⁴ sintetizaron AuNP-TiO₂ a temperatura ambiente, combinando el método sol-gel con una técnica de deposición química, y lo usaron para degradar AM, anaranjado de metilo (NM), y una mezcla de ambos colorantes. Los autores reportaron una eficiencia de 94, 85 y 87 %, respectivamente, bajo irradiación de luz solar, durante 20 min. Para comparar la eficiencia fotocatalítica, se utilizó TiO₂ sin decorar, donde se alcanzó una degradación de 28 %.

Gao *et al.*⁵⁵ sintetizaron membranas de TiO₂ decoradas con AgNPs y AuNPs, y evaluaron su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B (RhB) bajo radiación visible, y se comparó su comportamiento con el material Degussa P25. Las membranas de TiO₂ fueron preparadas mediante dos métodos, hidrotérmico (180 °C, 6 h) (TiO₂-Ag-H y TiO₂-Au-H) y foto-reducción (irradiación UV a 365 nm) (TiO₂-Ag-UV y TiO₂-Au-UV). La eficiencia de degradación de RhB fue TiO₂-Ag-UV > TiO₂-Ag-H > TiO₂-Au-UV > TiO₂-Au-H > TiO₂ > P25.

Gelle *et al.*¹⁸ evaluaron la actividad fotocatalítica del TiO₂ decorado con Au, Ag y Cu, en la hidrólisis de agua, mostrando que el TiO₂ decorado presenta una mejor actividad fotocatalítica, además de ampliar el rango de activación del compuesto al intervalo de luz visible.

Yang Yu *et al.*⁵⁶ investigaron el efecto de modificar la morfología del TiO₂ para conocer sus propiedades fotocatalíticas. Estos autores sintetizaron “nanobosques” de Au-TiO₂, que consisten de nanocables de TiO₂ en su fase anatasa, rodeados de ramificaciones de TiO₂ en su fase rutilo, en donde las AuNPs fueron depositadas. Además, observaron que las AuNPs se depositaron preferentemente en la interfase anatasa/rutilo, mejorando su actividad fotocatalítica.

Wang *et al.*⁵⁷ sintetizaron compósitos de TiO₂-Ag mediante el método solvotermal para la degradación de 4-nitrofenol. Para la síntesis de nanocristales de TiO₂ se empleó para la primera fase: butilamina, tolueno, ácido oleico y n-butiltitanato. Para la segunda fase tolueno, paraldehído y H₂SO₄. El TiO₂ se decoró con Ag mediante agitación con una mezcla de AgNO₃-dodecilamina, tolueno, acetaldehído y etanol, donde la cantidad del precursor se cambió para determinar el efecto fotocatalítico según la cantidad de AgNPs (0.75, 1.5, 2.5 y 5 %) depositadas en la superficie del semiconductor. El material que presentó mayor porcentaje de degradación fue el que contiene menor cantidad de AgNPs.

Chyan Kyung Song *et al.*⁵⁸ estudiaron el comportamiento catalítico del TiO₂ en dos fases, anatasa y rutilo, con diferentes morfologías, esferas grandes de anatasa, esferas pequeñas de anatasa, barras de anatasa, barras de rutilo y rutilo con estructura en tres dimensiones (3D). Las diferentes estructuras se decoraron con AuNPs, mediante el método de deposición-precipitación, observándose que la actividad plasmónica del Au mejoró la transferencia de electrones en la fotocatalisis bajo radiación de luz visible. Los resultados óptimos se obtuvieron en su fase rutilo 3D.

Gołabiewska, A. *et al.*²⁵ compararon la actividad fotocatalítica del TiO₂ en tres fases: amorfo, rutilo y anatasa en forma de microesferas. Se utilizó radiación visible durante los experimentos. El semiconductor fue decorado con AuNPs con diferentes geometrías y tamaños, como nanoesferas, nanoestrellas y nanobarras. Se demostró que el TiO₂ modifica su actividad fotocatalítica al variar su morfología y al controlar el tamaño y forma de las

nanopartículas con las que se decoró su superficie. El resultado óptimo se presentó al utilizar TiO₂ amorfo decorado con Au en forma de nanoesferas.

Ryohei Takakura *et al.*⁵⁹ desarrollaron fotoánodos plasmónicos de tres dimensiones (3D), utilizando nanotúneles de TiO₂ decorados con AuNPs, para medir la eficiencia fotocatalítica del semiconductor en la hidrólisis de H₂O, bajo radiación visible. Las AuNPs fueron depositadas en la superficie de los nanotúneles mediante reducción química usando tres precursores de Au. En la investigación se demostró que, el precursor empleado para depositar las AuNPs fue de suma importancia, debido a que la dispersión de partículas a lo largo de los nanotúneles de TiO₂ variaba considerablemente entre cada precursor. Se demostró que el H₂Au(OH)₄, mostró mayor dispersión de partículas, lo que aumentó su actividad de reacción.

Jaspal Singh *et al.*⁶⁰ llevaron a cabo un estudio donde investigaron las propiedades estructurales, ópticas, plasmónicas y fotocatalíticas de TiO₂ en forma de nanovarillas decorado con AgNPs. La actividad fotocatalítica del compuesto Ag-TiO₂ fue evaluada mediante la degradación de AM y anaranjado de metilo, bajo radiación solar. En la investigación demostró que la actividad fotocatalítica de Ag-TiO₂ incrementó al aumentar la cantidad de nanopartículas depositadas en el semiconductor.

Chuchu Peng *et al.*⁶¹ estudiaron el TiO₂ en fase anatasa con morfología de nanocable, para verificar su actividad fotocatalítica, demostrando que esta se incrementa al decorar su superficie con AgNPs, debido a que extiende el rango de activación del semiconductor a la radiación visible. Los materiales de TiO₂ decorado y sin decorar se utilizaron como fotoánodos para la descomposición fotoelectroquímica de agua.

Messih *et al.*¹⁷ sintetizaron TiO₂ prístino y TiO₂ decorado con 5 % de AgNPs para comparar su eficiencia fotocatalítica en la degradación de AM. Los autores demostraron que con el TiO₂ decorado con AgNPs se obtienen porcentajes mayores de degradación (ver Figura 1. 8).

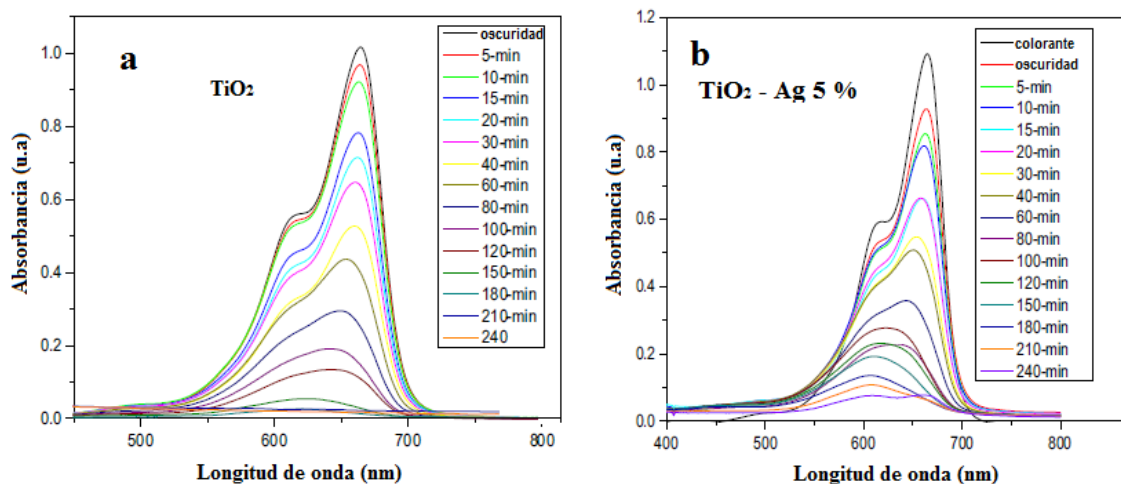


Figura 1. 8 Comparación de la eficiencia fotocatalítica de TiO_2 a) prístino y b) decorado con AgNP 5%.¹⁷

1.3 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas son materiales de tamaños entre 1 y 100 nm, y su interés de estudio radica en su variedad de aplicaciones, como las áreas de la medicina, la optoelectrónica y la catálisis, entre otras. Lo anterior es debido a los cambios que se presentan en sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas a escala nanométrica^{39,46}. Estas propiedades se ven influenciadas por el tamaño y la forma de las nanopartículas como son: esferas, barras, discos, prismas, etc., por esta razón se han desarrollado distintas técnicas de síntesis de nanopartículas tomando como base el control de las características morfológicas, es decir, el tamaño y la forma de las nanopartículas.^{21,25,62-65}

Las AuNPs y AgNPs se han utilizado ampliamente dentro del campo de la “fotocatálisis verde”; llamada de esta forma por utilizar radiación solar. Las NPs al ser irradiadas con longitudes de onda cercanas a su tamaño, muestran un efecto de LSPR, que es la excitación colectiva de electrones de valencia del metal debido a su interacción con campos eléctricos, desplazándose en forma oscilatoria según la longitud de onda de la luz incidente. Esta respuesta óptica depende del tamaño y forma de la nanopartícula (ver Figura 1. 9). La LSPR incrementa el campo eléctrico en la vecindad de las NPs favoreciendo las reacciones fotoquímicas.^{5,21,22,66-68}

Se han demostrado grandes ventajas fotocatalíticas al decorar la superficie del TiO_2 con AuNP, por ejemplo, nanopartículas de Au esféricas muestran una absorción en el rango visible (entre 500 y 700 nm).^{5,41,66,72}

En la Figura 1. 11 se muestran los efectos plasmónicos de AgNPs en los espectros de absorción UV-Visible de diferente forma. Como se puede apreciar la banda que presenta la formación de AgNPs esféricas se encuentra en ~ 407 nm. Sin embargo, las bandas de absorción que exhiben las nanopartículas en forma de cables presentan dos máximos, el menor en ~ 350 nm y el mayor en ~ 379 nm; la de cubos presenta dos máximos, el primero en ~ 350 nm y el mayor en 438 nm; y la de prisma triangular presenta tres máximos, el primero en ~ 320 nm, el segundo, en ~ 400 nm y el tercero, y mayor, aparece en 794 nm⁶⁸.

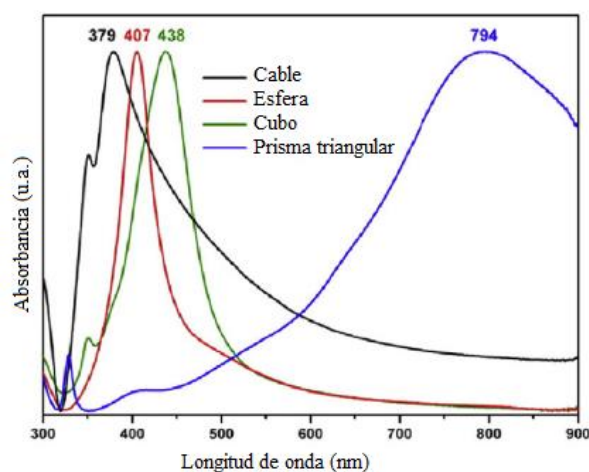


Figura 1. 11 Espectros de Absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag, de diferente morfología.⁶⁸

Existen diferentes métodos para sintetizar nanopartículas, los cuales se clasifican en dos grupos (ver Figura 1. 12), métodos físicos (“de arriba hacia abajo” o “*top-down*”), que consisten en dividir material de gran tamaño en porciones pequeñas; y métodos químicos (“de abajo hacia arriba” o “*bottom-up*”), que es la producción de nanopartículas mediante condensación de átomos o moléculas en fase gaseosa o en solución. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control de la morfología, tamaño y estabilización de las partículas⁷³.

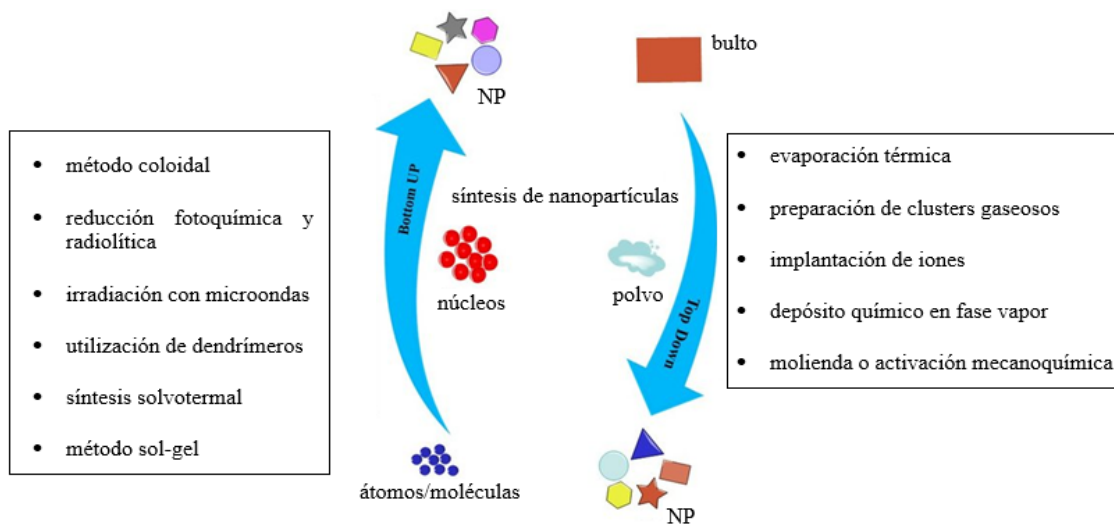


Figura 1. 12 Métodos de obtención de nanopartículas. ⁷³

Dentro de los métodos de síntesis de AuNPs y AgNPs, destacan principalmente los métodos de reducción, el método de Brust-Shiffrin, que utiliza tioles; el método de Turkevich-Frens que utiliza citratos ⁷⁴; y el método de Sakai ^{75,76} que utiliza copolímeros tribloque en solución acuosa. Sin embargo, los dos primeros no son amigables con el medio ambiente por los reactivos que se utilizan y los productos que se generan.

1.3.1 Copolímeros tribloque en la síntesis de nanopartículas metálicas

Los copolímeros son macromoléculas compuestas de dos o más monómeros. Los copolímeros se clasifican en: al azar o estadísticos, injertados, en gradiente o en bloques y en estrella (ver Figura 1. 13); dependiendo del arreglo que presentan, exhiben características particulares ⁷⁷. Los copolímeros en bloque de tipo anfífilo son útiles en áreas biomédicas y farmacológicas ⁷⁸.

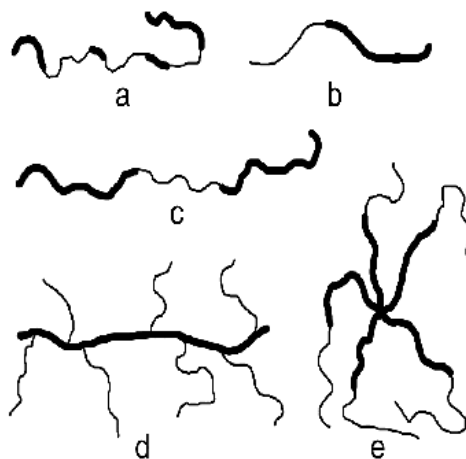


Figura 1. 13 Representación de distintos tipos de agregados de moléculas de copolímeros tribloque disueltos o dispersos: a) al azar, b) dibloque, c) tribloque, d) injerto y e) estrella.⁷⁷

Los copolímeros de tres bloques con bloques finales 'insolubles' a menudo forman micelas o redes informales de tipo "flor", a través de la asociación de los bloques hidrófobos (ver Figura 1. 14d) en concentraciones acuosas por arriba de la CMC o a temperaturas específicas conocida como temperatura micelar crítica o CMT (por sus siglas en inglés). Un calentamiento superior a la CMT reduce la hidratación de las micelas generando una fase hidrófoba, a este punto se le conoce como punto de enturbiamiento o CP (por sus siglas en inglés). Los copolímeros poseen una CMT y un CP específicos.⁷⁹⁻⁸¹

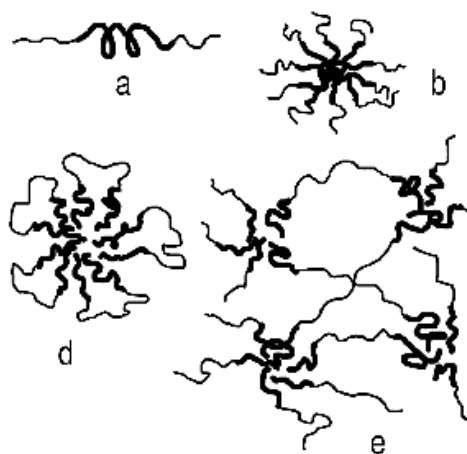


Figura 1. 14 Representación de distintos tipos de agregados de moléculas de copolímeros tribloque disueltos o dispersos en un líquido: (a) macromolécula sin asociar, (b) micela esférica en un solvente de los bloques terminales, (d) micela tipo flor, (e) formación de una red en un solvente en el cual es soluble el bloque central.⁷⁷

Los copolímeros tribloques comerciales como Pluronic tienen la característica de ser tensoactivos no iónicos, su estructura comprende unidades repetidas de polióxido de etileno (PEO) y polióxido de propileno (PPO), abreviados como PEO-PPO-PEO. Estos copolímeros tribloque adquieren una característica hidrofílica cuando el número de unidades de PEO excede al número de unidades de PPO. De manera inversa, cuando el número de unidades de PPO es mayor al número de unidades de PEO adquiere una característica hidrofóbica ^{27,76,82,83}.

Las propiedades de algunos copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO se muestran en la Tabla 1. 2. Plurónicos con diferente composición molecular se pueden categorizar empleando una sencilla descripción de la estructura y propiedades de un copolímero dado. La letra-prefijo describe la apariencia física del copolímero puro, a saber, la letra “L” significa líquido, “P” pasta y “F” hojuela. Adicionalmente, los nombres contienen información acerca de la longitud promedio del bloque en el respectivo copolímero. El peso molecular aproximado de los bloques PPO se puede obtener multiplicando el primer o dos primeros dígitos por 300 y la longitud de los bloques PEO se obtiene multiplicando el último dígito por 10, que corresponde al % en peso de unidades PEO. ⁸⁴. El copolímero Pluronic P103 tiene una estructura de 60 unidades de óxidos de propileno (PO) como bloque central y 17 unidades de óxido de etileno (EO) a cada lado del bloque central, lo que le da la característica predominantemente hidrofóbica. Su peso molecular aproximado es $10 \times 300 = 3000$ u.m.a. (en la Tabla 1. 2 el peso es 3465 u.m.a.) y $3 \times 10 = 30$ u.m.a, que corresponde al % en peso de unidades PEO. El copolímero Pluronic F127 tiene 65 unidades PO en el bloque central y 100 unidades EO en cada extremo del bloque central, lo que le provee la característica predominantemente hidrofílica ⁷⁵. Su peso molecular aproximado es $12 \times 300 = 3600$ u.m.a. (en la Tabla 1. 2 el peso es 3780 u.m.a.) y $7 \times 10 = 70$ u.m.a., que corresponde al % en peso de unidades PEO.

El proceso de micelización de los copolímeros en solución es gobernada por la interacción entre las propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas de los bloques y su interacción con el solvente. En los copolímeros en bloque, cada segmento muestra una función particular, tal como la reducción y el anclaje. Una variación adecuada en el número de unidades

repetidas de PEO y PPO puede causar un cambio en la naturaleza del copolímero de predominantemente hidrofílico a hidrofóbico ⁸⁴.

Tabla 1. 2 Propiedades de copolímeros tribloque PEO-PPO-PEO ⁷⁵

Pluronic	Peso molecular u.m.a.	PEO % peso	Bloque PPO Peso molecular	Bloque PEO Peso molecular	CMC, mM (25 °C)	Fórmula nominal
L64	2900	40	1740	1160	26.31	(EO) ₁₃ (PO) ₃₀ (EO) ₁₃
P65	3400	50	1700	1700	38.22	(EO) ₁₉ (PO) ₂₉ (EO) ₁₉
P84	4200	40	2520	1680	6.190	(EO) ₁₉ (PO) ₄₃ (EO) ₁₉
P85	4600	50	2300	2300	8.7	(EO) ₂₆ (PO) ₄₀ (EO) ₂₆
P103	4950	30	3465	1485	0.141	(EO) ₁₇ (PO) ₆₀ (EO) ₁₇
P104	5900	40	3540	2360	0.508	(EO) ₂₇ (PO) ₆₁ (EO) ₂₇
P105	6500	50	3250	3250	0.461	(EO) ₃₇ (PO) ₅₆ (EO) ₃₇
P123	5750	30	4025	1725	0.052	(EO) ₁₉ (PO) ₆₉ (EO) ₁₉
F127	12600	70	3780	8820	0.555	(EO) ₁₀₀ (PO) ₆₅ (EO) ₁₀₀

Los bloques PEO son solubles en agua en un intervalo de 0 a 100 °C, sin embargo, los bloques PPO no son solubles en agua por arriba de 15 °C. Los copolímeros tribloque, en su carácter micelar constituyen un núcleo central (PPO) de forma esférica, y una corona exterior de unidades PEO que se encuentra en contacto con la fase acuosa (Figura 1. 15). La corona de la micela tiene cavidades donde se llevan a cabo reacciones de oxidación – reducción a causa de los oxígenos de éter (Figura 1. 16). ⁸⁰

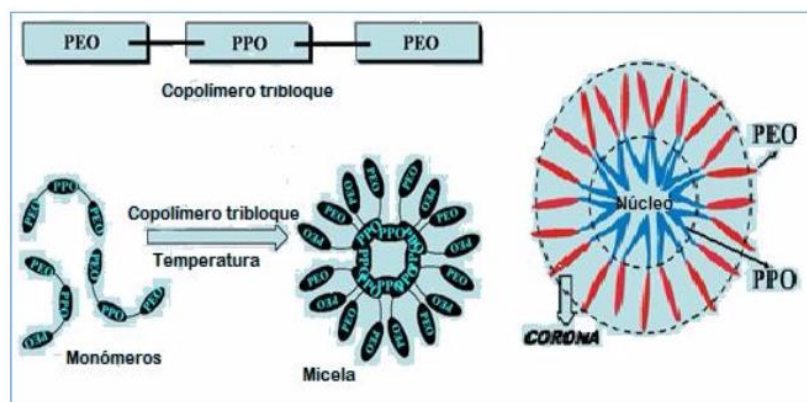


Figura 1. 15 Esquema de la estructura de un copolímero tribloque y la formación de micelas. ⁸⁵

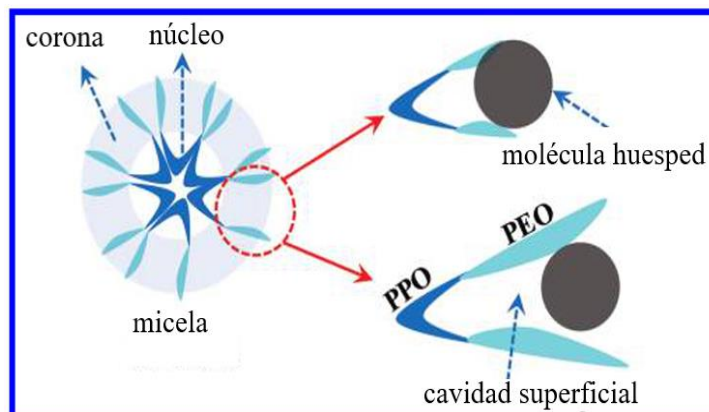


Figura 1. 16 Formación de nanopartículas en un copolímero tribloque.⁸¹

Estas propiedades hacen de los copolímeros tribloque una opción para la síntesis de nanopartículas metálicas, algunos de los resultados obtenidos por diversos autores se presentan a continuación:

Sakai y Alexandridis⁷⁵ sintetizaron AuNPs utilizando HAuCl_4 5 mM y soluciones de copolímeros Pluronic P103 y F127 5 mM, a temperatura ambiente. Mediante UV-Vis obtuvieron una sola banda de absorción con un máximo en ~ 540 nm. Los resultados se pueden observar en la Figura 1. 17.

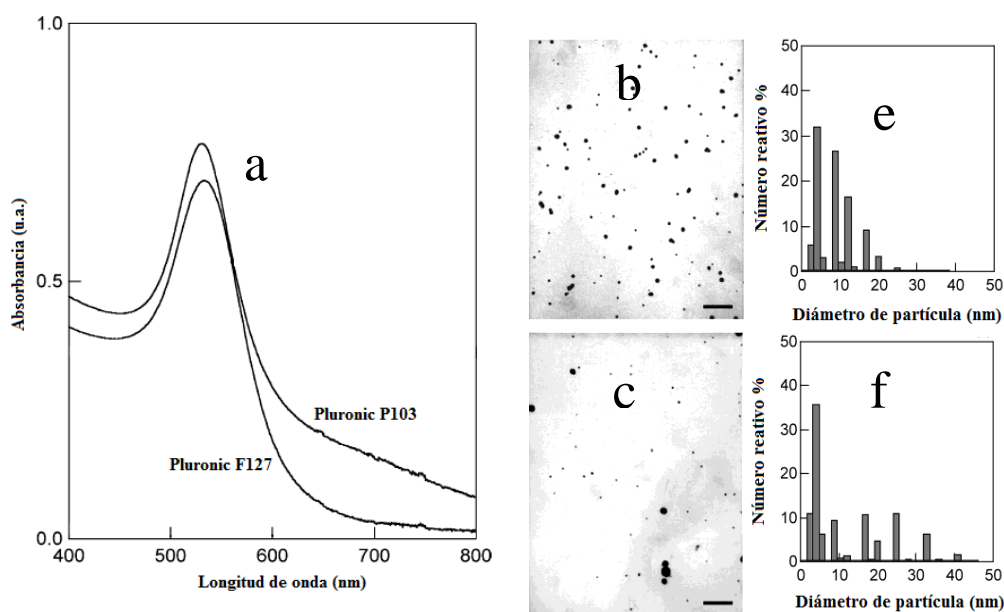


Figura 1. 17 Resultados obtenidos por Sakai y Alexandridis (2004)⁷⁵, en la producción de AuNPs utilizando soluciones de P103 y F127. a) Espectro de absorción UV-Visible, b) y c) Micrografías TEM de AuNP para P103 y F127 respectivamente y e) y f) distribución de tamaño de partículas de Au, para P103 y F127 respectivamente.

Sakai *et al.*⁸⁶ sintetizaron AuNPs utilizando HAuCl_4 2 mM y soluciones de diferentes copolímeros tribloque Pluronic, entre ellos P103 y F127 2 mM, a 25 ± 1 °C. A través de espectroscopía UV-Vis obtuvieron una sola banda de absorción con un máximo en ~ 540 nm. El posible mecanismo de formación de las AuNPs se puede observar en la Figura 1. 18.

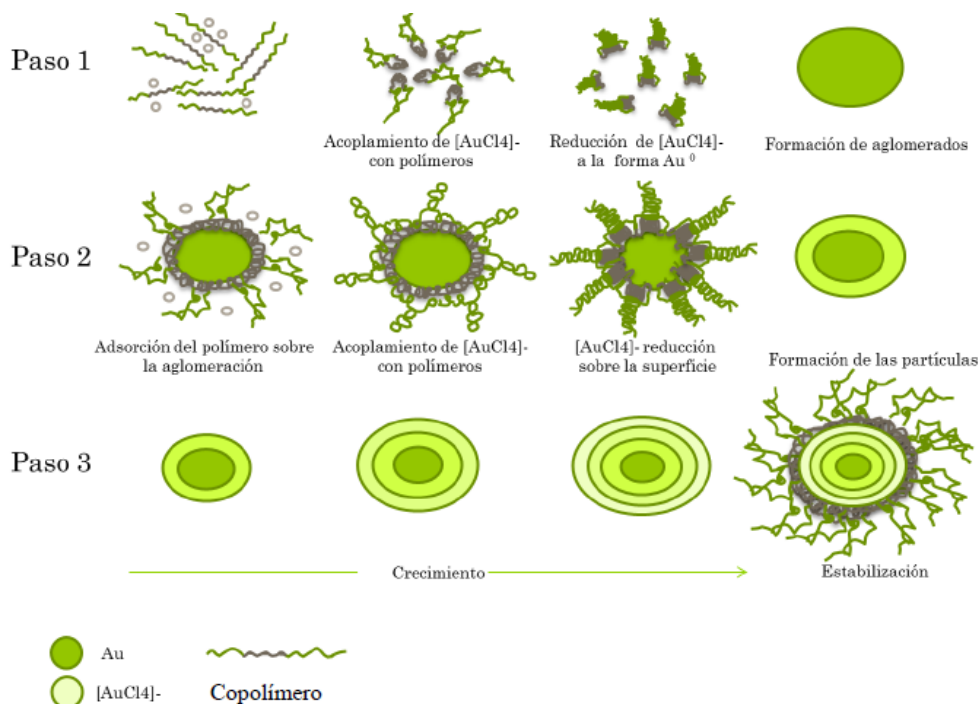


Figura 1. 18 Mecanismo de formación de nanopartículas de Au empleando copolímeros Pluronic.⁸⁶

Angelescu *et al.*⁸⁷ sintetizaron AgNPs con AgNO_3 0.1 mM, NaBH_4 7 mM y copolímero Pluronic F127 en soluciones 0.13, 1.3, 3.5, 8 y 13 % en peso. Las síntesis se realizaron a 20 °C. Como resultado obtuvieron tamaños de partícula de 12 ± 4 nm, sin embargo, con la solución al 13 % en peso, el tamaño de partícula se mostró más uniforme. Los resultados se muestran en la Figura 1. 19 y el posible mecanismo de formación de las AgNPs se presenta en la Figura 1. 20. En este se observa que la parte hidrofílica de las cadenas poliméricas, atraen a los iones metálicos y provocan su reducción, aglomeración y crecimiento. La forma y tamaño de las nanopartículas estarán en función de la concentración de la solución de copolímero. Asimismo, las cadenas poliméricas impiden la aglomeración de nanopartículas.

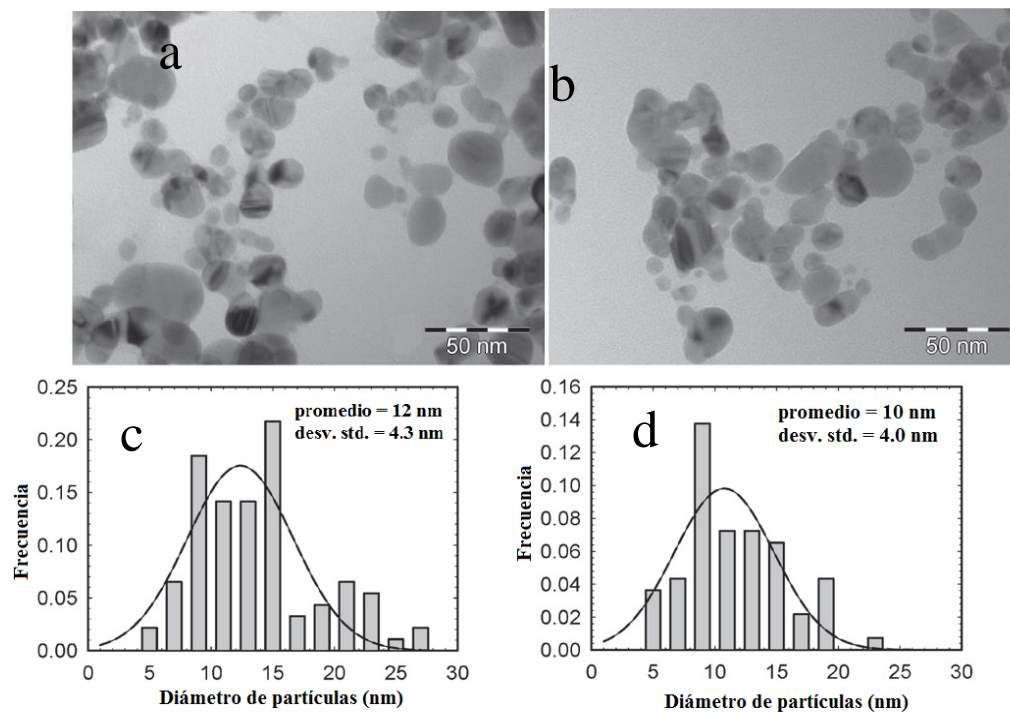


Figura 1. 19 Resultados obtenidos por Angellescu (2012) en la síntesis de AgNP con copolímero F127 (c y d) Las imágenes TEM de las AgNP sintetizadas a 8 y 13% en peso de F127 se muestran en a y b, respectivamente

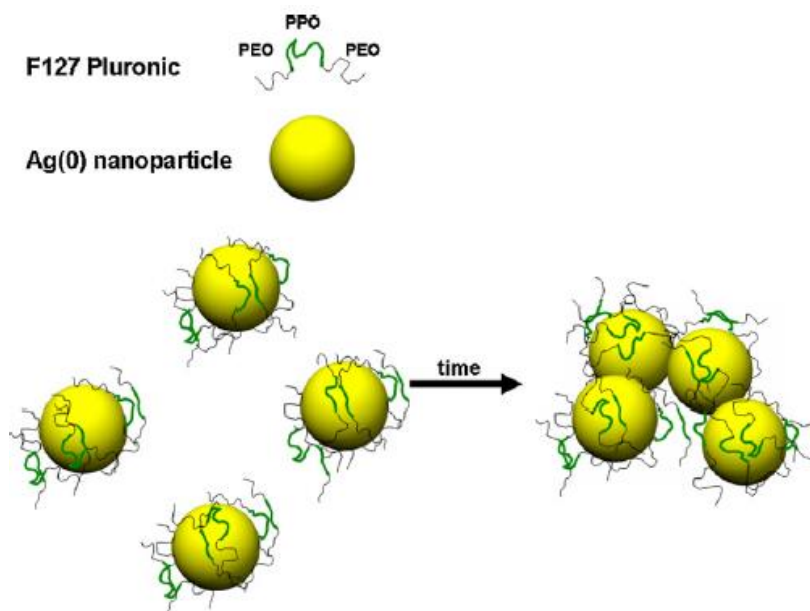


Figura 1. 20 Mecanismo de formación de nanopartículas de Ag utilizando copolímero Pluronic F127.⁸⁷

Sakai *et al.*⁸⁸ compararon la eficiencia de los segmentos de copolímeros tribloque comerciales, con algunas modificaciones en la producción de AuNPs a diferentes temperaturas de solución (20 - 80 °C). Los espectros UV-Vis de las NPs obtenidas presentaron una banda de absorción con un máximo en 540 nm. Con el copolímero tribloque Pluronic L44 se obtuvieron nanopartículas de diferentes geometrías entre 80 – 340 nm.

Golabiewska *et al.*²⁵ reportaron la síntesis de nanopartículas de Au por agitación mecánica utilizando ácido tánico. Mediante SEM y TEM demostraron la obtención de partículas esféricas de tamaños entre 23 y 25 nm, y a través de espectroscopía UV-Visible observaron la presencia de una sola banda de absorción con un máximo en 529 nm (ver Figura 1. 10b).

Tepale *et al.*⁸⁹ sintetizaron AuNPs utilizando una solución H₂AuCl₄ 2 mM y una solución de copolímero Pluronic P103 al 10 % a 30 °C. Mediante espectrofotometría UV-Visible se demostró la formación de AuNPs, dado que se presenta una sola banda de absorción con máximo en ~ 540 nm, característico del plasmón de nanopartículas esféricas de Au. Mediante la observación a través de un TEM se aprecian partículas de tamaños de entre 1 y 2 nm. Los resultados se muestran en la Figura 1. 21.

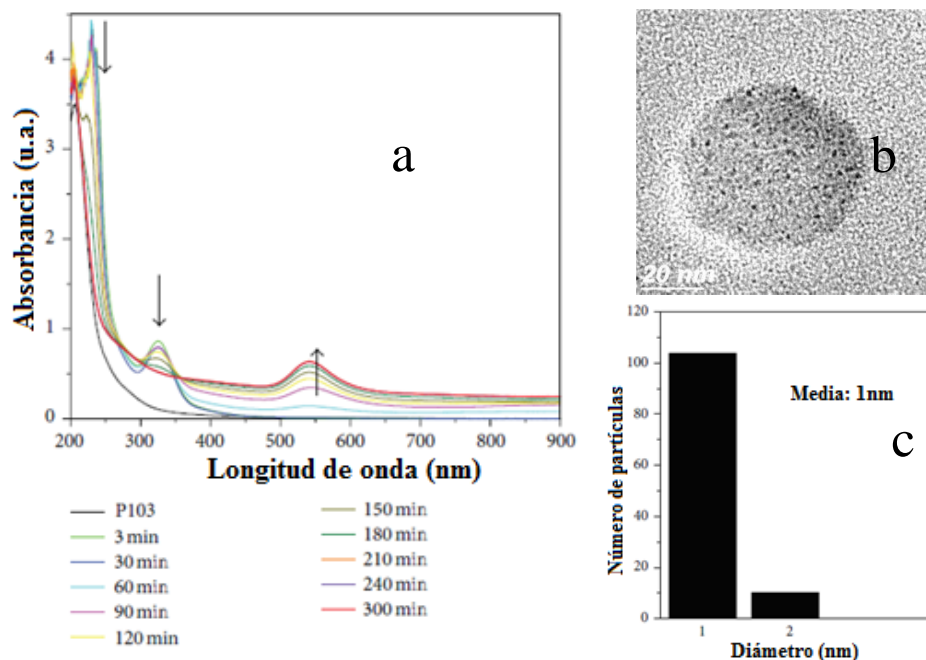


Figura 1. 21 Resultados obtenidos por Tepale *et al.* (2016), en la síntesis de AuNP. a) Espectro de absorción UV-Visible, b) imagen TEM y c) distribución de tamaño de partículas de Au.

Park y Song⁹⁰ sintetizaron cilindros de AuNPs utilizando una solución de Pluronic F127 al 17.9 % en peso a 43 °C, para la degradación de 4-nitrofenol. Se utilizaron 5 mL de una solución 0.036 M de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, obteniendo partículas cilíndricas de 27 nm x 69.2 nm, aproximadamente (ver Figura 1. 22).

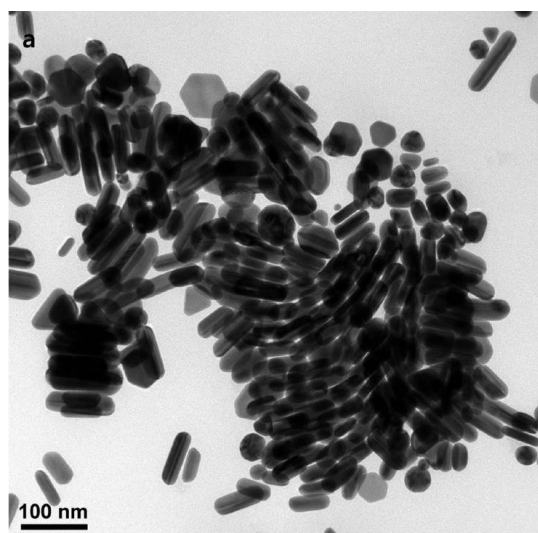


Figura 1. 22 Nanocilindros de Au sintetizados empleando Pluronic F127 al 17.9 %. ⁹⁰

Song y Zink ⁹¹ sintetizaron AgNPs usando AgNO_3 como precursor. Estos autores utilizaron diferentes copolímeros tribloques a diferentes concentraciones y temperaturas. Además, prepararon soluciones acuosas de 17.9 y 35.7 % en peso de copolímeros Pluronic, para obtener AgNPs en forma de cilindros y platos. Además, con las mismas concentraciones, los autores mezclaron soluciones de CTAB, AgNO_3 y ácido ascórbico a concentraciones y temperaturas específicas, para obtener AgNPs (ver Figura 1.23).

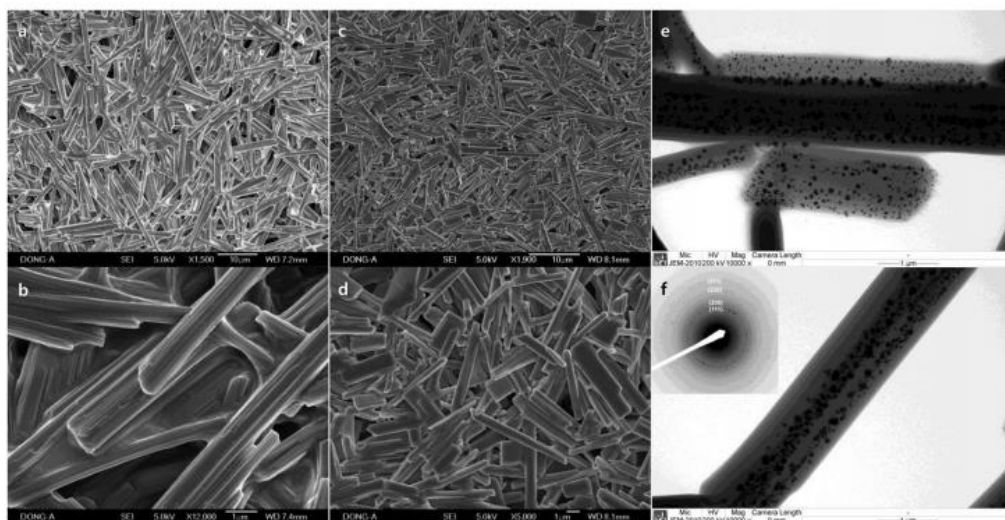


Figura 1. 23 Micrografías SEM, de cilindros de AgNPs preparados con (a) y (b) Pluronic P-123 (17.9%), (c) y (d) Pluronic F-108 (17.9%), (e) y (f) micrografías TEM de AgNP sintetizadas con Pluronic P-123 (17.9%)⁹¹.

Sokolsky *et al.* ⁹² sintetizaron AuNPs con Pluronic F127 aminofuncionalizado, a diferentes concentraciones (1, 2, 3.15, 5, 6.3, 7.5 y 10 % en peso), variaron la concentración del precursor HAuCl_4 (0.05, 0.10, 0.15, 0.20 y 0.25 mM) y, modificaron el pH (2.2, 4.5, 6.7, 7.5, 9 y 11.5). Estos autores observaron que se forman AuNPs predominantemente esféricas.

Santos *et al.* ⁷¹ utilizaron el copolímero Pluronic F127 en la síntesis de AgNPs, confirmando que la posición, el ancho e intensidad de la banda de absorción en el análisis de UV-Vis proporcionó información específica del tamaño y forma de las AgNPs sintetizadas. La banda de absorción obtenida presentó un máximo en 424 nm, y mediante TEM demostraron la formación de AgNPs esféricas de 30.0 ± 19.52 nm de diámetro.

Como se puede observar, las NPs metálicas se pueden obtener mediante el uso de copolímeros tribloque en solución acuosa, y según las condiciones de síntesis, se puede controlar su tamaño y forma, lo que permite modular sus propiedades y características. Su uso está considerado dentro de la química verde, ya que los materiales empleados y el proceso de síntesis son amigables con el medio ambiente. Además, su combinación con semiconductores como el TiO_2 , mejora las propiedades fotocatalíticas del semiconductor en la degradación, e incluso mineralización, de contaminantes orgánicos, ampliando su rango de activación a la de luz visible, o bien como trampas de electrones o portadores de carga fotogenerados.

2 HIPÓTESIS

2.1 Hipótesis

La eficiencia fotocatalítica del TiO₂ comercial en la fotodegradación de azul de metileno en presencia de luz UV y visible, mejora al decorar su superficie con nanopartículas de Ag y Au sintetizadas mediante copolímeros tribloque anfífilos Pluronic P103 y F127, en concentraciones y temperatura controladas para la obtención de tamaños y formas específicos.

3 OBJETIVOS GENERALES Y ESPECÍFICOS DEL PROYECTO

3.1 Objetivo General

Obtener un material basado en TiO₂ y nanopartículas metálicas de Ag y Au, mediante el proceso de combustión, así como, determinar sus propiedades fotocatalíticas en la degradación de AM bajo diferentes condiciones de concentración del copolímero tribloque anfífilo en la síntesis de nanopartículas.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar AgNPs y AuNPs con el método de un sólo paso, a diferentes concentraciones de copolímeros comerciales tribloque
- Decorar TiO₂ con diferentes volúmenes de soluciones de AgNPs y AuNPs, lavadas y sin lavar.
- Evaluar el comportamiento de las AgNPs y AuNPs durante su síntesis.
- Analizar el comportamiento fotocatalítico de TiO₂ decorado con nanopartículas de Au y Ag en la degradación de azul de metileno (AM).

4 MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Materiales

Nitrato de plata (AgNO_3 ; Aldrich, 99.9999 %), borohidruro de sodio (NaBH_4 ; Aldrich, ≥ 98.0 %), ácido tetracloruro áurico (III) hidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; Aldrich, 99.94 %), copolímeros comerciales tribloque Pluronic P103 y F127, dióxido de titanio comercial (TiO_2 ; J.T. Baker) y soluciones de AuNPs y AgNPs, azul de metileno cloruro ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$; Hycel, IC 52015 indicador), agua tridestilada. Cabe mencionar que todos los reactivos se usaron directamente, sin purificación adicional.

4.2 Síntesis de AgNPs

Se prepararon soluciones acuosas de ambos copolímeros a diferentes concentraciones: 0.01, 0.1, 0.5, 1.0 y 10 % en peso. Las muestras fueron colocadas en un baño de agua a 30 °C durante 12 h.

Las soluciones acuosas de los copolímeros y la solución acuosa de AgNO_3 (1 mM) fueron almacenadas en frascos de vidrio. Para la reducción de los iones metálicos, se preparó una solución fresca de NaBH_4 7 mM. Posteriormente se mezclaron las soluciones de AgNO_3 , NaBH_4 y de copolímero en una relación en volumen 4:4:1 para el copolímero P103 y en volumen 4:8:1 para el copolímero F127. Las reacciones se llevaron a cabo a 30 °C durante 4 horas en presencia de luz visible. Finalmente, las soluciones coloidales fueron lavadas con agua y centrifugadas a 19000 rpm durante 30 min a temperatura ambiente. Este procedimiento fue repetido tres veces.

4.3 Síntesis de AuNPs

La síntesis de AuNPs se llevó a cabo siguiendo el método de Sakai ⁷⁵ con algunas adaptaciones. Se prepararon soluciones acuosas de ambos copolímeros a diferentes concentraciones: 0.5, 1.0 y 10.0 % en peso. Las soluciones se colocaron en un baño de agua

a 30 °C durante 12 h, para asegurar la estabilización de las estructuras poliméricas. La relación de mezcla de las soluciones de HAuCl₄ 2 mM y de los copolímeros fue 1:9 en volumen. En este caso, los copolímeros actuaron como agentes reductores y estabilizadores. Las reacciones se llevaron a cabo a 30 °C durante 4 h en presencia de luz visible. Finalmente, las soluciones coloidales fueron lavadas con agua y centrifugadas a 19000 rpm durante 30 min a temperatura ambiente. Este procedimiento fue repetido tres veces.

4.4 Síntesis de compósitos TiO₂-AgNPs y TiO₂-AuNPs

Los compósitos TiO₂-AgNPs y TiO₂-AuNPs se obtuvieron dispersando 0.5 g de TiO₂ en soluciones de AgNPs y AuNPs. Las suspensiones se agitaron en un baño de ultrasonido por 5 min para asegurar la dispersión de las NPs. Subsecuentemente, se secaron en una estufa a 80 °C y finalmente fueron calcinadas en una mufla a 500 °C durante 30 min. Adicionalmente, se preparó una muestra de referencia con TiO₂ sin decorar, para comparar su comportamiento con el de los materiales decorados.

En una primera etapa, se emplearon 10 mL de las soluciones de NPs de ambos metales (sin lavar) y ambos copolímeros para la síntesis de los compósitos. Con estas muestras se hicieron pruebas de degradación empleando radiación UV, radiación visible, y la combinación de ambas radiaciones (UV+visible); seleccionando los materiales que mostraron los porcentajes de remoción más altos.

En una segunda etapa, con los materiales seleccionados en la primera etapa, se sintetizaron los compósitos modificando el volumen de soluciones de NPs de ambos metales: 10, 20 y 30 mL. Evaluándose su eficiencia en la degradación del AM bajo irradiación UV+Visible, seleccionando los volúmenes de AgNPs y AuNPs que presentaron los porcentajes de degradación mayores.

En una tercera etapa, se comparó la eficiencia fotocatalítica de los compósitos previamente seleccionados (en la segunda etapa) modificando las condiciones de incorporación de las NPs: (1) sin lavar y (2) lavadas y centrifugadas, bajo las condiciones descritas previamente.

Finalmente, se comparó la eficiencia fotocatalítica de los compósitos previamente seleccionados en la tercera etapa modificando la cantidad adicionada de NPs lavadas: (1) 10mL (2) 20 mL y (3) 30 mL bajo las condiciones descritas previamente.

4.5 Actividad fotocatalítica

El estudio de la actividad fotocatalítica se desarrolló dispersando 0.015 g de los compósitos de TiO₂-AgNPs o TiO₂-AuNPs en 50 mL de AM (10 ppm) en condiciones de oscuridad, durante 5 min en un baño de ultrasonido. Posteriormente, las suspensiones se mantuvieron en condiciones de oscuridad y se burbujearon con aire durante 20 min, con la finalidad de alcanzar el equilibrio adsorción-desorción antes de la irradiación. Transcurrido este tiempo, los sistemas fotocatalíticos fueron irradiados con luz ultravioleta (OSRAM, 15 W, 365 nm - 465 nm), luz visible (OSRAM LED, 30 W, 450-750 nm) y ambas luces (UV+Visible), durante 60 min. Durante el proceso de degradación fotocatalítica la suspensión se saturó con aire. El proceso fotocatalítico se monitoreó mediante espectrometría UV-Vis, tomando alícuotas durante 60 min a intervalos específicos de tiempo. La actividad fotocatalítica se evalúa como el porcentaje de degradación del colorante. El pH inicial de la suspensión fue 6.5.

Este proceso experimental consiste en dos etapas: i) adsorción sobre la superficie del catalizador (Ecuación 1) y ii) degradación fotocatalítica (Ecuación 3), ambas etapas se consideran para calcular la Remoción Total (%) del colorante (Ecuación 2).^{3,7,15,17,55,93}.

$$\% \text{ de adsorción} = \left(1 - \frac{A_0}{A_{AM}}\right) \times 100\% \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\% \text{ de remoción total} = \left(1 - \frac{A_t}{A_{AM}}\right) \times 100\% \quad \text{Ecuación 2}$$

$$\% \text{ de degradación} = \% \text{ de remoción total} - \% \text{ de adsorción}$$

Ecuación 3

Donde:

A_{AM} es la Absorbancia máxima del AM en $\lambda = 665$ nm

A_0 es la Absorbancia máxima en $\lambda = 665$ nm en el tiempo 0 min (fin de la adsorción)

A_t es la Absorbancia máxima en $\lambda = 665$ nm en el tiempo t (t= 10, 20, 30, 40, 50, y 60 min)

Es conocido que los valores de absorbancia son directamente proporcionales a la concentración del colorante (Ley de Lambert-Beer). La adsorción en la superficie del catalizador (Eq. 1) y la degradación fotocatalítica (Eq. 3) permiten calcular la remoción total del colorante (Eq. 2)

4.6 Caracterización de los materiales

Las AgNPs y AuNPs se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis y Dispersión Dinámica de Luz (DLS, *por sus siglas en inglés*), técnicas empleadas debido a su simplicidad, sensibilidad, selectividad y tiempos cortos de medición⁹⁴. Las propiedades ópticas de las soluciones coloidales se analizaron mediante espectroscopía UV-Vis empleando un espectrómetro GENESYS 10S UV-visible (Thermo Scientific) a 30°C. Se empleó una celda de cuarzo con un ancho de 1 cm. El tamaño de las NPs se determinó mediante DLS con un Zetasizer 4000 (Marvel Panalytical), equipado con un láser de He-Ne 5 mW a 632.8 nm. El ángulo dispersión se mantuvo a 90° y el tiempo de medición fue de 120 s. El tamaño y morfología de las NPs se determinó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, *por sus siglas en inglés*), empleando un microscopio JEOL-JEM-2010, operando a 80 kV. Para su estudio, se colocó una gota de solución de la muestra en una rejilla de Cu con recubrimiento de carbón, y posteriormente secadas con aire. El material decorado se caracterizó mediante espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DRS, *por sus siglas en inglés*), difracción de rayos-X (XRD, *por sus siglas en inglés*), adsorción de N₂ (BET método

desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller, medición de área superficial), espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (TEM-EDS, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS, por sus siglas en inglés). Para el análisis mediante DRS se empleó un espectrofotómetro UV Vis-NIR (Cary 5000) equipado con una esfera de integración de Agilent Technologies, con KBr como muestra de referencia. Los patrones de XRD se obtuvieron en un difractómetro XRD Bruker D8 Advance equipado con un tubo de rayos X de CuK ($K_{\lambda}=0.15406$ nm) y un detector de NaI con una velocidad de barrido de 0.02° min^{-1} , 2θ con intervalo de 5° a 80° . Los compósitos se caracterizaron mediante microscopía de barrido de transmisión en modo de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés) empleando un microscopio electrónico de transmisión FEI TECNAI F30, (FEG-TEM 300 kV). Las muestras se dispersaron en 2-propanol por sonicación y después se colocaron por goteo en una rejilla de carbón con recubrimiento de oro para su observación. Se realizó un análisis elemental mediante espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). El área específica y tamaño de poro se obtuvieron a partir del análisis de adsorción de N_2 , empleando un equipo Micromeritics Surface Area y un analizador de tamaño de poro modelo ASAP2020. Pevio a su análisis las muestras se desgasificaron a 80°C por 360 min. Los espectros de XPS de las muestras fueron obtenidos usando un espectrómetro SPECS® con un analizador PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular de energía semiesférica (< 0.5 grados), equipado con fuentes (Alexcitation line) de XR 50 Al-Rayos-X y un monocromador μ -FOCUS 500 Rayos-X. Las muestras primero fueron desgasificadas a 10^{-5} mbar en la cámara de pretratamiento antes de transferirlas a la cámara de análisis, donde la presión residual se mantuvo por debajo de 5×10^{-9} mbar durante la obtención de los datos. Los espectros fueron calibrados con referencia a la señal de C 1s (284.6 eV) para reportar los efectos de carga. La composición química de superficie se estimó mediante un espectro XP, los datos experimentales fueron ajustados con el cálculo de la integral de cada pico mediante curvas de la “forma S” usando el modelo de Shirley para el background, con factores de sensibilidad experimentales apropiados y el software CASA-XPS (versión 2.3.15).

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de Nanopartículas Metálicas

El comportamiento de la concentración del copolímero en la síntesis de nanopartículas metálicas de Ag y Au, se monitoreó mediante espectroscopía UV-Visible, con un tiempo de reacción de 4 h a intervalos específicos de tiempo.

5.1.1 Síntesis de AgNPs con Copolímero Pluronic P103

La Figura 5. 1 muestra los espectros de absorción durante la síntesis de AgNPs a diferentes concentraciones de copolímero Pluronic P103, en ellos se pueden observar los corrimientos del máximo de la banda de LSPR.

En la Figura 5. 1a se presentan los espectros de absorbancia UV-Vis de la muestra de AgNPs empleando NaBH_4 y en ausencia del copolímero (AgNP P103 0 %) a 30 °C, en donde, las primeras seis mediciones (del minuto 1 al 60) muestran un aumento gradual en la absorbancia máxima de la banda LSPR desde 1.6 hasta 1.8 u.a., a partir de 120 min la absorbancia máxima de la banda LSPR decrece (~ 1.1 u.a.) y ocurre un desplazamiento hacia el infrarrojo en $\lambda \approx 394$ nm, además, se observa un ensanchamiento en la banda LSPR entre 0.1 y 0.6 u.a. Lo anterior se atribuye a la aglomeración de nanopartículas, debido a las interacciones electrostáticas entre ellas y la falta de un modulador en la formación y crecimiento de las mismas ^{87,95}.

La Figura 5. 1b exhibe los espectros de absorbancia UV-Vis de la muestra de AgNPs empleando copolímero Pluronic P103 en solución acuosa al 0.01% en peso (AgNP P103 0.01%). En el minuto 1, la banda LSPR alcanza una absorbancia máxima de ~ 0.51 u.a., a $\lambda \approx 394$ nm, por debajo de lo observado en la síntesis sin copolímero. Al minuto 5, la

absorbancia máxima de la banda LSPR aumenta abruptamente a ~ 1.0 u.a., $\lambda \approx 388$ nm; sin embargo, a partir del minuto 10, la absorbancia máxima desciende a ~ 0.77 u.a., con un corrimiento al infrarrojo hasta $\lambda \approx 402$ nm, observándose un ligero ensanchamiento de la banda entre 0.2 y 0.6 u.a. Al comparar la evolución de los espectros de absorbancia UV-Vis de las AgNPs con y sin copolímero, se observa el efecto modulador que éste produce en su proceso de crecimiento. Es importante señalar que el copolímero a esta concentración, se encuentra en forma de unímeros en la solución, los cuales, probablemente, se adhieren a la superficie de las AgNPs^{95,96} modificando las características del espectro, donde las intensidades en la absorbancia a lo largo de la reacción son menores, y las longitudes de onda son mayores, en comparación a las observadas en la síntesis de AgNPs sin copolímero.

En la Figura 5. 1c se observan los espectros de absorbancia UV-Vis de la muestra de AgNPs con una solución polimérica Pluronic P103 al 0.1 % en peso (AgNP P103 0.1%). En estos, se aprecian tres cambios significativos en la intensidad de la absorbancia de la banda asociada al LSPR: (1) al minuto 1 se observa una absorbancia máxima de 0.65 u.a., $\lambda \approx 396$ nm, (2) de 5 a 30 min, se presenta un incremento en la absorbancia de 1.10 u.a. y un corrimiento hacia el azul, $\lambda \approx 390$ nm, y (3) de 60 a 240 min, la absorbancia máxima de la banda disminuye hasta 0.85 u.a., $\lambda \approx 404$ nm. Además, se observa un ensanchamiento de la banda LSPR. Este comportamiento es similar a los correspondientes a la síntesis que utilizó el copolímero Pluronic P103 a 0.01% en peso; sin embargo, al estar presente mayor cantidad de polímero (polímero en forma de micelas), la absorbancia máxima de la banda LSPR y la longitud de onda máxima son mayores, parámetros relacionados con la concentración y el tamaño de las AgNPs, respectivamente, presentes en la solución^{71,92}.

La Figura 5. 1d corresponde a los espectros de absorbancia UV-Vis de la muestra de AgNPs empleando una solución acuosa con el copolímero Pluronic P103 al 0.5 % en peso (AgNP P103 0.5 %). En esta reacción, la absorbancia máxima de la banda asociada al LSPR es de 1.03 u.a. y se aprecian cuatro etapas en la formación de las nanopartículas. La primera corresponde al minuto 1, con una absorbancia máxima de 0.45 u.a. en $\lambda \approx 392$ nm; la segunda,

al minuto 5, con un aumento súbito a 0.90 u.a. en $\lambda \approx 386$ nm; la tercera de 10 min a 30 min, con 1.00 u.a. en $\lambda \approx 388$ nm. En las primeras tres etapas se observa un solo máximo en la banda LSPR. Finalmente la cuarta etapa, de 60 a 240 min, donde la absorbancia máxima de la banda LSPR disminuye, se observa un desplazamiento al infrarrojo y con un hombro en $\lambda \approx 550$ nm, probablemente por la aglomeración de nanopartículas^{87,92}. En esta muestra con concentración al 0.5 % en peso se observa una disminución en la absorbancia máxima de la banda asociada al LSPR probablemente por el comportamiento del copolímero que, a esta concentración, se encuentra en forma de micelas con mayor cantidad de unímeros⁹⁷.

Diferentes autores sugieren que un aumento en la absorbancia máxima de la banda LSPR se debe a un incremento en la concentración de nanopartículas formadas y que el aumento en la longitud de onda se relaciona con el tamaño de las nanopartículas producidas^{69,87,98}. Por otra parte, se puede observar que, a partir del minuto 60, en las soluciones que contienen copolímero Pluronic P103 al 0.1 y 0.5 % de concentración en peso, se presenta un ensanchamiento de la banda de absorción indicando un aumento en la dispersión de tamaños de nanopartículas⁷¹; además, en la síntesis con copolímero Pluronic P103 al 0.5 % en peso, se observa la formación de un segundo máximo en la banda LSPR, lo que sugiere la formación de nanopartículas de morfología anisotrópica^{87,92}. Por lo tanto, la nucleación y el tiempo de crecimiento dependen de la concentración del copolímero⁷¹.

La Figura 5. 1e muestra los espectros de absorbancia UV-Vis de la muestra de AgNPs con una concentración de copolímero al 1% en peso (AgNP P103 1%). Se observa que el aumento en la cantidad de copolímero presente en el medio controla el crecimiento de las AgNPs. El comportamiento de las bandas asociadas al LSPR son similares en toda la reacción, presentándose un máximo en 0.61 u.a. y $\lambda \approx 428$ nm. Se ha reportado que el copolímero a esta concentración se aglomera formando plantillas (nano-reactor)^{89,91,96} y, a diferencia de las concentraciones anteriores, probablemente, este arreglo evita el contacto entre las nanopartículas por lo cual su tamaño permanece constante.

Todos los materiales presentan un único máximo en la banda LSPR, lo que indica la formación de nanopartículas cuasi-esféricas, como las obtenidas por Sarina *et al.*²¹, Santos *et al.*⁷¹, Sindram *et al.*⁶⁹, Gomathi *et al.*⁹⁹, Tepale *et al.*¹⁰⁰, Awazu *et al.*¹⁰¹. Sin embargo, en la Figura 5. 1d se aprecia la formación de un segundo máximo en la banda LSPR en $\lambda > 470$ nm lo que se atribuye a la aglomeración de las NPs⁸⁷.

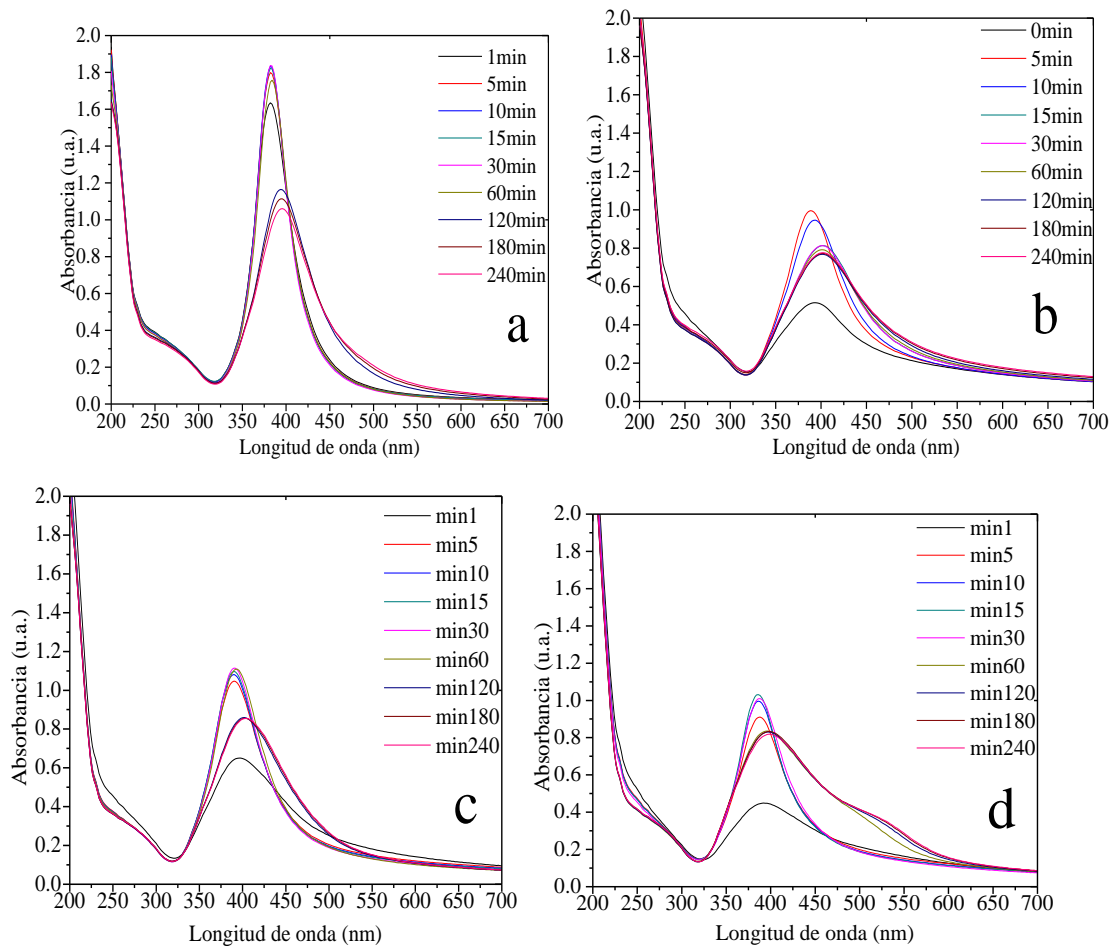


Figura 5.1 Cont.

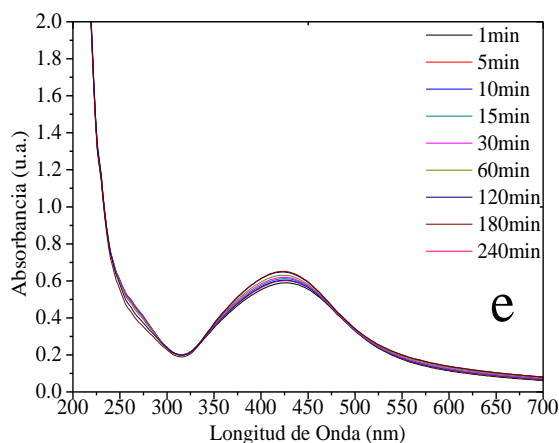


Figura 5. 1 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AgNPs con copolímero comercial Pluronic P103 a concentraciones a) 0, b) 0.01, c) 0.1, d) 0.5 y e) 1 % en peso a 30 °C.

La absorbancia máxima de la banda asociada a la LSPR *vs.* tiempo de la síntesis de AgNPs a diferentes concentraciones de Pluronic P103 se muestran en la Figura 5. 2. Diferentes autores señalan que la absorbancia máxima de la banda LSPR está relacionada con la cantidad de partículas formadas durante una reacción de síntesis ⁹². En la síntesis de AgNPs empleando el reductor NaBH₄ sin copolímero, la absorbancia máxima decrece a través del tiempo, posiblemente, porque las nanopartículas se aglomeraron ⁸⁷. Es evidente que, en el resto de las síntesis, el copolímero tiene una influencia en el crecimiento de las AgNPs desde el inicio de la reacción. La estructura polimérica (la cual depende de la concentración del polímero) determina el comportamiento de la absorbancia máxima de la banda asociada al LSPR. A 0.01 % en peso de Pluronic P103 se ha reportado la presencia de unímeros y aglomerados poliméricos ^{71,79}, los cuales se adhieren a la superficie de las nanopartículas controlando su crecimiento ⁸⁷. A concentraciones de 0.1 y 0.5 % en peso de Pluronic P103 se forman micelas que, aunque no varían en tamaño, sí en número de cadenas, debido a la incorporación y desprendimiento de unímeros ⁷¹, es probable que por ello muestren un comportamiento similar (Figura 5. 2). En la concentración al 1 % en peso, se ha

reportado la presencia de plantillas, unión de varias micelas, lo que podría indicar que la velocidad de reducción de iones de AgNPs se incrementó en comparación con las concentraciones inferiores, por lo que, incluso a un tiempo de 1 min, se ha completado la reacción^{91,97,100}.

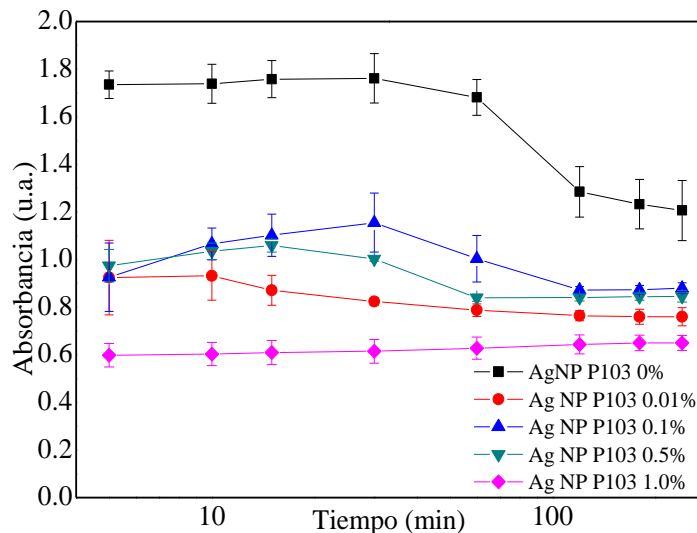


Figura 5. 2 Variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AgNPs, empleando copolímero Pluronic P103 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizan por triplicado.

La Figura 5. 3 muestra la posición de la banda LSPR ($\lambda_{\text{máx}}$) en función del tiempo durante la síntesis de AgNPs con el copolímero Pluronic P103 al 0, 0.01, 0.1, 0.5 y 1 % en peso, a una temperatura de síntesis de 30 °C. Diferentes autores han reportado que la posición de los máximos de las bandas de absorción asociadas al LSPR están relacionados con el tamaño promedio de las nanopartículas metálicas formadas^{69,71,92,98,102}. En la muestra AgNPs P103 0 %, en el primer minuto de iniciada la reacción, se observa una banda localizada en 382 nm asociada a la formación de AgNPs, del minuto 5 al minuto 30, la posición permanece constante con $\lambda \approx 384$ nm, sin embargo, del minuto 30 al minuto 180, la posición se incrementa a $\lambda \approx 396$ nm, lo cual hace suponer una aglomeración de partículas^{69,102}. Finalmente del minuto 180 al 240 permanece constante, lo que sugiere que ya no se presenta

variación en el tamaño de partícula ^{87,92,95,99}. Sin embargo, en las síntesis de AgNPs, en presencia del copolímero, se aprecia un cambio en el comportamiento. En las soluciones al 0.01 %, 0.1 % y 0.5 % en peso se presenta un comportamiento similar, donde se observan cuatro etapas, en la primera etapa, la posición de la banda LSPR disminuye (*blueshift*). Se ha reportado que este comportamiento se debe a que las partículas recién formadas muestran una disolución en tamaños menores (maduración de Ostwald), provocando una dispersión de tamaños ¹⁰³. Además, también está relacionado con una velocidad de reacción lenta ¹⁰⁴. En una segunda etapa, se observa que en cierto tiempo exhibe valores constantes. Sin embargo, en una tercera etapa, se presenta un aumento en la longitud de onda, lo cual hace suponer una aglomeración de partículas ^{69,102}; y finalmente permanece constante ^{87,92,95,99}. También se observa que la solución al 0.01% en peso alcanza el equilibrio a partir del minuto 30, mientras que las soluciones al 0.1 y 0.5 % en peso, lo alcanzan al minuto 120. Este comportamiento puede deberse a lo reportado por Landazuri, *et al.*⁹⁷ quienes afirmaron que, en las soluciones poliméricas del Pluronic P103 por encima de la CMC (0.020 mM a 30 °C¹⁰⁵), los unímeros son atraídos y expulsados de las micelas continuamente, lo que puede explicar su comportamiento (ver Figura 5. 1d).

La solución de P103 a concentración al 1 % en peso presenta una variación mínima en la longitud de onda máxima, se puede apreciar que estas muestras presentan una posición de la banda LSPR mayor al resto de las muestras, sugiriendo tamaños de partículas más grandes. Diversos investigadores han reportado que el aumento en la concentración de la solución polimérica, es directamente proporcional al tamaño de las nanopartículas producidas ^{69,71,98}. Sin embargo, a esta concentración se ha observado la formación de plantillas, sobre las cuales se forman NPs de tamaños menores¹⁰⁰.

En investigaciones similares, Shervani *et al.* sintetizaron AgNPs mediante copolímero Pluronic P123 obteniendo una $\lambda_{\text{máx}} = 407$ nm y tamaños de partícula de 8 nm ¹⁰⁶. Islam *et al.* utilizaron diferentes copolímeros tribloque en solución acuosa para la síntesis de

AgNPs, y observaron que en el análisis de espectroscopía UV-Visible se obtuvo una $\lambda_{\text{máx}} = 444$ nm, y el tamaño de partícula se divide en dos poblaciones, el primero de 2 a 4 nm, y el segundo de 20 a 25 nm ¹⁰⁴. Tepale *et al.* ¹⁰⁰ sintetizaron AgNPs mediante Pluronic P103 y obtuvieron $\lambda_{\text{máx}} = 386$ y 405 nm con tamaños de partícula de 9 ± 4 nm y 12 ± 6.6 , respectivamente.

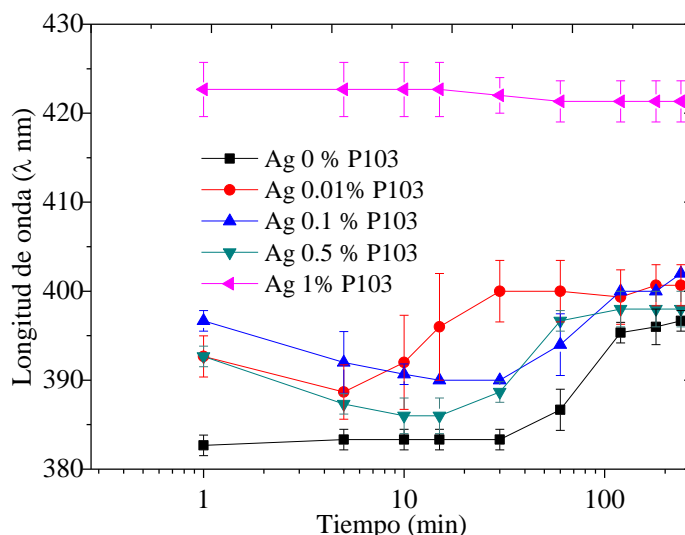


Figura 5.3 Variación de la posición de la banda LSPR ($\lambda_{\text{máx}}$) vs tiempo durante la síntesis de AgNPs con copolímero Pluronic P103 a concentraciones en peso de 0, 0.01, 0.1, 0.5 y 1 %, en peso a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado

La síntesis de AgNPs con el reductor NaBH_4 permite la formación de mayor cantidad de nanopartículas con tamaños pequeños, sin embargo, debido a la ausencia de un modulador, paulatinamente, se aglomeran, lo que provoca un aumento en el tamaño. La presencia del copolímero tribloque Pluronic P103 regula la formación de las nanopartículas. Al respecto, se puede observar que con la concentración al 1 % en peso, se obtiene una absorbancia máxima y una posición de la banda LSPR prácticamente constantes a lo largo de la reacción, sugiriendo NPs estables.

5.1.2 Síntesis de AgNP con Copolímero Pluronic F127

En la Figura 5. 4 se presentan los espectros de absorción durante la síntesis de AgNPs empleando soluciones acuosas de copolímero Pluronic F127 a diferentes concentraciones y a temperatura constante de 30 °C.

La Figura 5. 4a presenta los espectros de absorción durante la síntesis de AgNPs con NaBH₄, sin copolímero (AgNP F127 0 %), donde se aprecian bandas de absorción de un solo máximo, entre $\lambda \approx 384$ y 398 nm, lo que indica la formación de nanopartículas esféricas^{21,69,71,99-101}. Las primeras tres mediciones (de 0 a 10 min) muestran un aumento gradual en la absorbancia máxima de la banda asociada a LSPR de 1.05 a 1.27 u.a., a $\lambda \approx 388$ nm, después del minuto 10 comienza a decrecer de 1.24 a 1.97 u.a., con un corrimiento al infrarrojo, de $\lambda \approx 386$ a 398 nm. Las características del espectro son parecidas a las observadas en la síntesis de AgNP P103 0%, sin embargo, la absorbancia máxima de la banda LSPR es menor al sintetizar con el copolímero Pluronic F127, probablemente como consecuencia del agua excedente.

En la Figura 5. 4b (AgNP F127 0.01 %), se puede apreciar que la absorbancia máxima de la banda LSPR tiene un máximo de 0.43 u.a. en $\lambda \approx 392$ nm, lo que muestra el efecto modulador del copolímero en el crecimiento de las AgNPs. Del minuto 5 al 30, la absorbancia máxima de la banda LSPR aumenta de 1.02 a 1.19 u.a., en un intervalo de longitud de onda de $\lambda \approx 382$ a 386 nm. A partir del minuto 60 presenta una disminución en la absorbancia máxima de la banda LSPR de 1.12 a 0.79 u.a., en un intervalo de $\lambda \approx 388$ a 396 nm, en esta última etapa se produce un ensanchamiento en la banda asociada a LSPR. En la Figura 5. 4c (AgNP F127 0.1 %), se observa que la banda LSPR se localiza en una longitud de onda que se mantiene constante a lo largo de la reacción en $\lambda \approx 394$ nm, la absorbancia máxima de la banda LSPR aumenta ligeramente de 0.55 a 0.77 u.a., del minuto 1 al 10. A partir del minuto 10, la absorbancia máxima de la banda LSPR decrece gradualmente de 0.77 a 0.73 u.a. hasta

llegar al minuto 240; además en este intervalo se observa la formación de una banda LSPR con un máximo en $\lambda \approx 530$ nm, lo que indica la aglomeración de AgNPs^{69,102}. En la Figura 5. 4d (AgNP F127 0.5 %), se aprecia, en el minuto 1, la absorbancia más baja de la reacción, de 0.32 u.a. en $\lambda \approx 396$ nm; posteriormente, del minuto 5 al 60, la absorbancia aumenta gradualmente de 0.74 u.a. a 1.11 u.a. en $\lambda \approx 388$ nm, y finalmente, del minuto 120 al 240, se mantiene casi constante en 0.67 u.a. en $\lambda \approx 396$ nm, con un ensanchamiento de la banda y la aparición de bandas asociadas al LSPR con un máximo en $\lambda \approx 510$ nm, lo que sugiere la aglomeración de AgNPs. En la Figura 5. 4e (AgNP F127 1.0 %), se observa que la reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa, del minuto 1 al 15, se presenta un aumento en la absorbancia máxima de la banda LSPR de 0.60 a 0.96 u.a., y una disminución en el máximo de la banda LSPR desde $\lambda \approx 394$ nm hasta $\lambda \approx 386$ nm. En la segunda etapa, del minuto 30 al 240, se presenta una disminución en la absorbancia máxima de la banda LSPR de 0.61 hasta 0.50 u.a., un aumento en el máximo de la banda LSPR de $\lambda \approx 386$ nm hasta $\lambda \approx 402$ nm, y la formación de bandas asociadas a LSPR con máximos que se van desplazando desde $\lambda \approx 460$ nm hasta $\lambda \approx 470$ nm, lo que indica la aglomeración de AgNPs²⁷ y un cambio en la morfología de la partícula⁹².

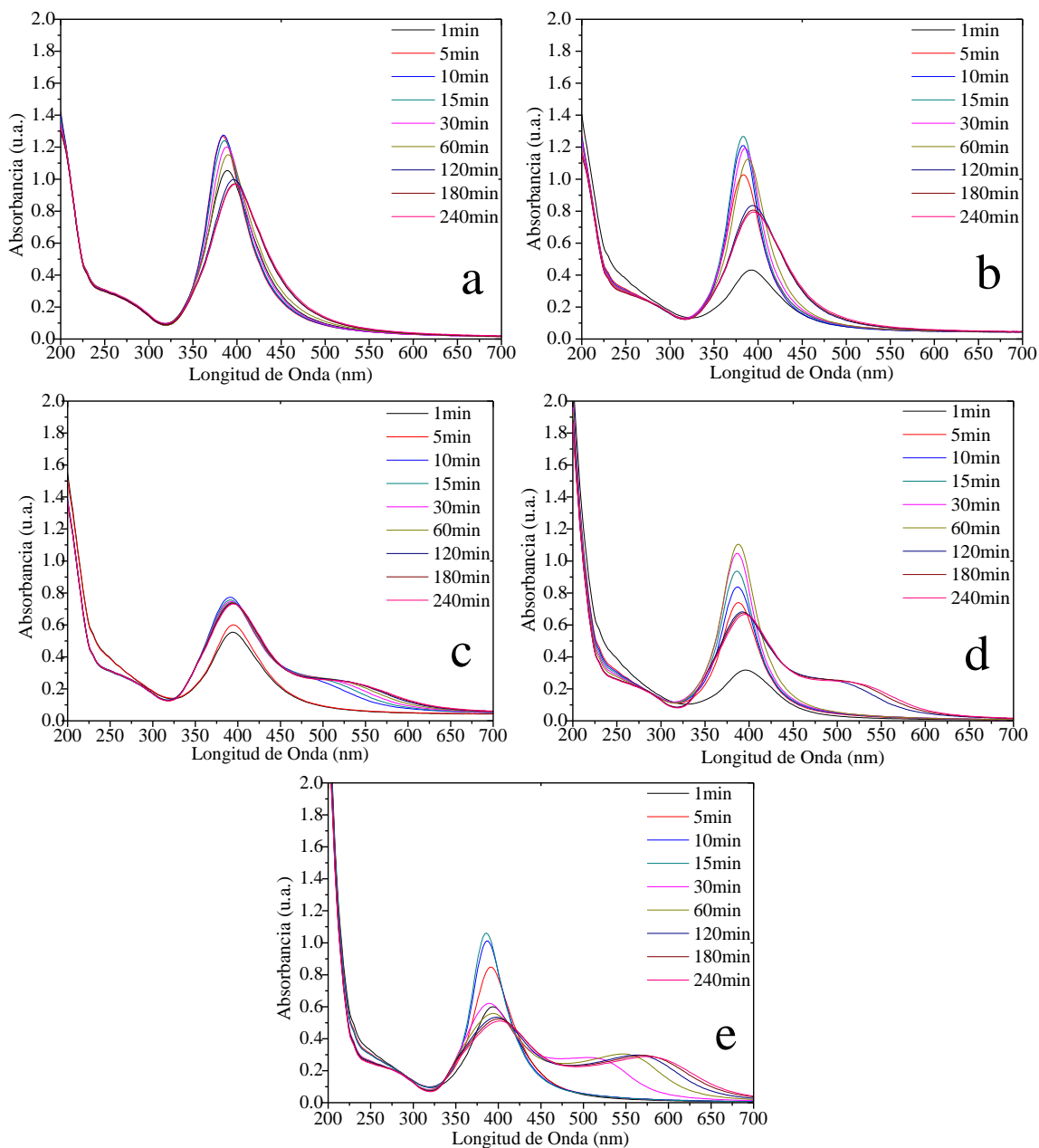


Figura 5. 4 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AgNPs con copolímero comercial Pluronic F127 a concentraciones a) 0, b) 0.01, c) 0.1, d) 0.5 y e) 1% en peso, a 30 °C.

En la Figura 5. 5 se muestra la variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR durante la síntesis de AgNPs con soluciones de copolímero Pluronic F127 a 30 °C a diferentes

concentraciones. Se observa que, en la solución sin copolímero, la absorbancia máxima de la banda LSPR disminuye y después del minuto 120 se conserva casi constante. En el resto de las soluciones se presenta un comportamiento creciente en la absorbancia máxima de la banda LSPR, al inicio de la reacción y después decrecen hasta el minuto 120, al final la absorbancia máxima de la banda LSPR es casi constante. Como se puede observar, al disminuir la concentración de copolímero en las soluciones, produce un aumento en la absorbancia máxima de la banda LSPR alcanzada después del minuto 120. También se puede apreciar que, al inicio de la reacción, la absorbancia máxima de la banda LSPR de las diferentes concentraciones disminuye al aumentar la concentración, excepto en la solución al 1 % en peso, cuya absorbancia máxima de la banda LSPR es superior a las concentraciones al 0.1 % y 0.5 % en peso, probablemente por la formación de una plantilla del copolímero lo cual permite mayor estabilidad de nanopartículas producidas al inicio de la reacción ^{69,71,98}.

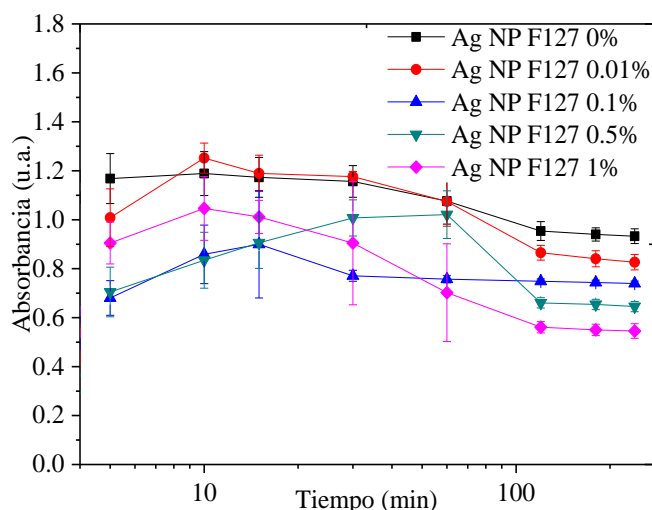


Figura 5. 5 Variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AgNP, con copolímero Pluronic F127 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado

La Figura 5. 6 muestra la posición de la banda LSPR obtenida durante la síntesis de AgNPs con el copolímero Pluronic F127 a diferentes concentraciones. La posición de la banda LSPR es un parámetro relacionado con el tamaño de las partículas formadas

^{69,71,92,98,102}. En la solución sin copolímero, (AgNP F127 0 %), se observa en los primeros 10 minutos una posición de la banda LSPR en $\lambda \approx 385$ nm, después se observa un corrimiento de la banda hasta alcanzar una $\lambda \approx 396$ nm, lo que sugiere un aumento en el tamaño de las nanopartículas, debido a la ausencia de un estabilizador que evite el contacto entre ellas. En el resto de las soluciones se puede observar una tendencia similar, primero un corrimiento a la izquierda del máximo de la banda LSPR, y posteriormente un desplazamiento a la derecha. La concentración de copolímero al 1 % en peso muestra una posición de la banda LSPR en $\lambda \approx 400$ nm, las concentraciones al 0, 0.01 y 0.5 % en peso en $\lambda \approx 396$ nm, y al 0.1 % en peso en $\lambda \approx 394$ nm, siendo esta última la síntesis que presenta menor variación y menor desviación estándar.

Angelescu *et al.*⁸⁷ sintetizaron AgNPs con Pluronic F127 a diferentes concentraciones obteniendo $\lambda_{\text{máx}}$ entre 385 nm y 390 nm, con tamaño de partícula de 12 ± 4 nm.

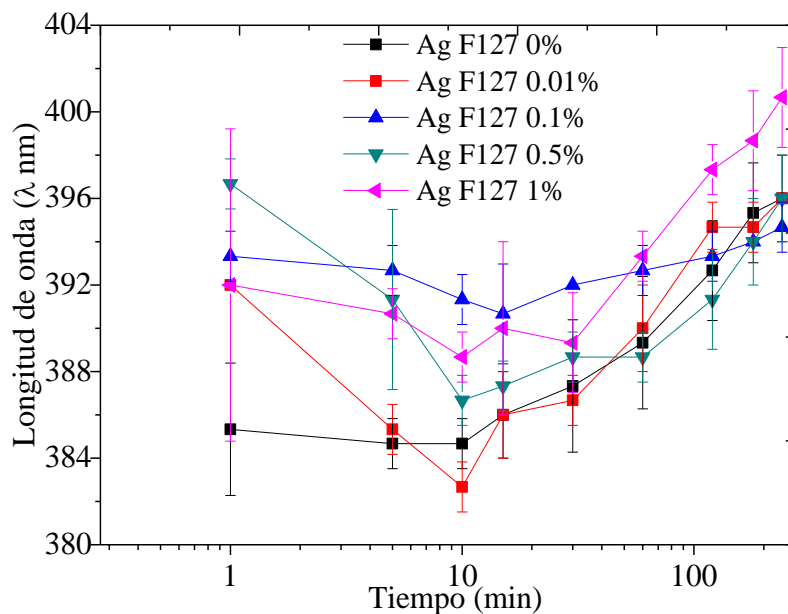


Figura 5. 6 Variación de la posición de la banda LSPR ($\lambda_{\text{máx}}$) vs tiempo durante la síntesis de AgNPs con copolímero Pluronic F127 a concentraciones en peso de 0, 0.01, 0.1, 0.5 y 1 % en peso, a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado

Durante la síntesis de AgNP se observa que al aumentar la concentración de copolímero Pluronic F127, disminuye la absorbancia, parámetro relacionado con la concentración de NPs, y el comportamiento en la longitud de onda es similar en todas las concentraciones. En una primera etapa presenta una disminución (*blueshift*) y posteriormente un incremento (*redshift*)¹⁰³, lo que representa una reducción y, subsiguientemente, un aumento en el tamaño de las AgNP. En comparación con los resultados obtenidos en la síntesis con el copolímero P103, se observan tamaños menores de NPs, sin embargo, se observa una variabilidad elevada, probablemente debido a la estructura de este copolímero y cuyos extremos hidrofílicos tienen mayor longitud, lo que, posiblemente, incrementa el contacto con los iones metálicos; y a su polidispersidad.

5.1.3 Síntesis de AuNP con Copolímero Pluronic P103

A continuación, se muestra la síntesis de AuNPs empleando una solución de copolímero Pluronic P103 al 0.5% en peso, su comportamiento se puede apreciar en Figura 5. 7a, donde se muestra un aumento en la absorbancia conforme avanza la reacción hasta 0.27 u.a. en el minuto 240. Los valores máximos de banda LSPR se presentan entre $\lambda \approx 534$ y 544 nm, indicando la presencia de AuNPs esféricas⁹². En la Figura 5. 7b se muestra el comportamiento de la reacción para las AuNPs empleando copolímero Pluronic P103 al 1.0% en peso, donde la absorbancia máxima de la banda LSPR aumenta de 0.01 a 0.49 u.a., en $\lambda \approx 548$ nm. Por otra parte, la síntesis de AuNPs empleando copolímero Pluronic P103 al 10.0% en peso se muestra en la Figura 5. 7c, se observa que a diferencia de las soluciones con concentración 0.5 y 1.0 % en peso, se alcanzan absorbancias mayores.

En las Figura 5. 7 a, b y c los espectros de absorción durante la síntesis de AuNPs, muestra una absorbancia máxima de la banda asociada al LSPR de las AuNPs mayor a 500 nm, lo que sugiere la formación de nanopartículas esféricas^{20,21,65,107}

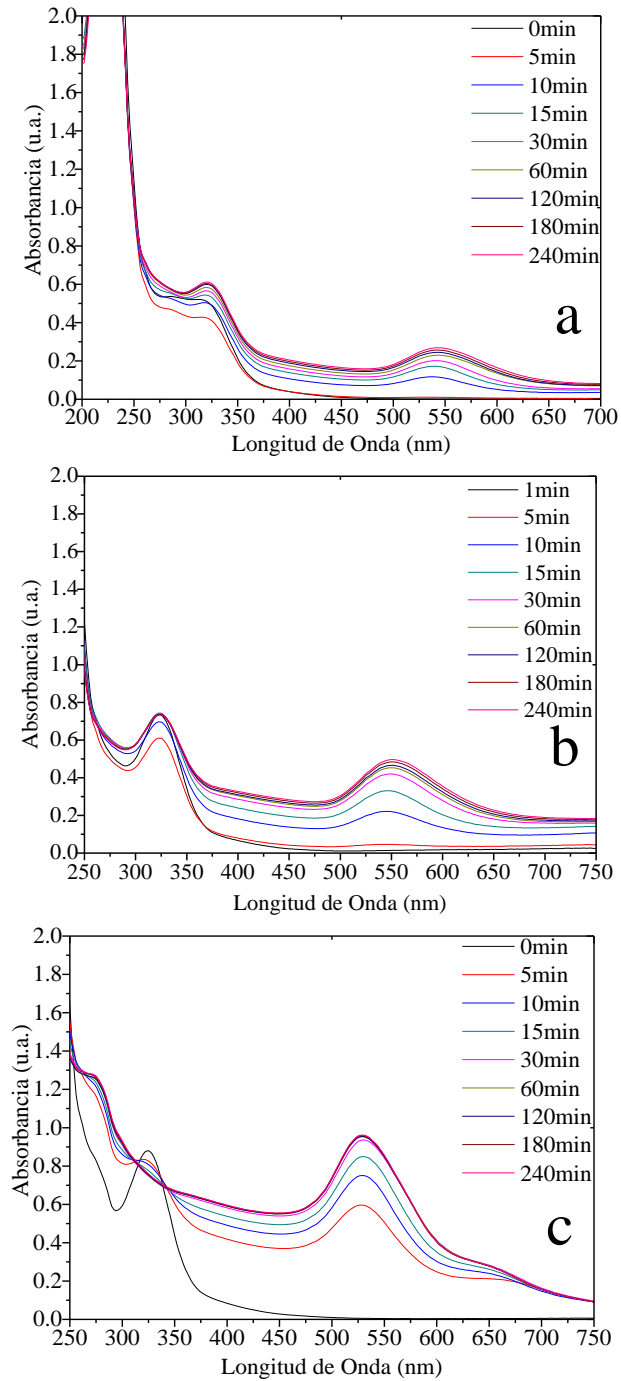


Figura 5. 7 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AuNP con copolímero comercial Pluronic P103 a concentraciones a) 0.5 % en peso, b) 1.0 % en peso y c) 10.0 % en peso, a 30 °C

En la Figura 5. 8 se presentan la absorbancia máxima de la banda LSPR vs. tiempo para la síntesis de AuNPs empleando copolímero Pluronic P103 en las tres concentraciones. En la gráfica se observa que la formación de las nanopartículas aumenta durante toda la reacción en las tres soluciones, y que el aumentar la concentración del copolímero se favorece la cantidad de nanopartículas producidas ^{24,92}.

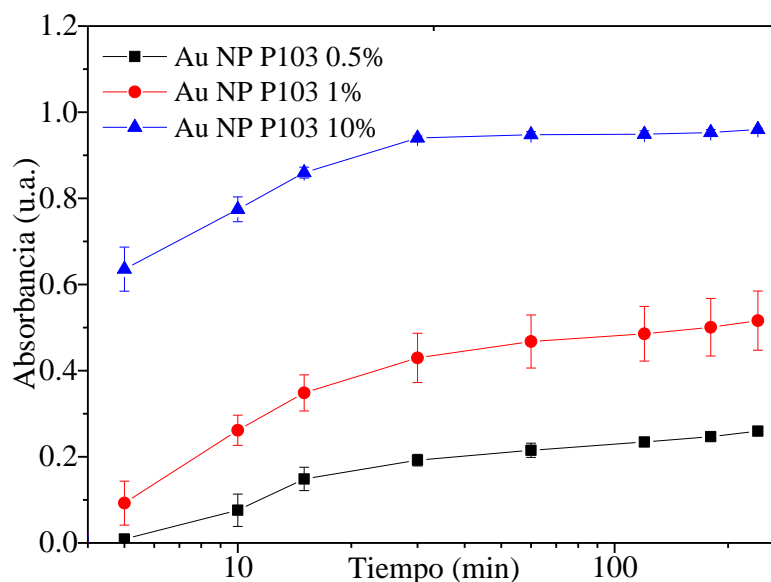


Figura 5. 8 Variación en la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AuNPs, con copolímero Pluronic P103 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.

El cambio en la posición de la banda LSPR durante la síntesis de AuNPs utilizando el copolímero Pluronic P103 al 0.5, 1 y 10 % en peso, a 30 °C, se muestra en la Figura 5. 9. En la síntesis de AuNPs, empleando una solución con copolímero, Pluronic P103 al 0.5 % en peso, la longitud de onda permanece prácticamente constante a lo largo de la reacción en $\lambda \approx 340$ nm. La síntesis de AuNPs con copolímero Pluronic P103 al 1 % en peso, presenta variabilidad en la posición de la banda LSPR (y desviación estándar) a lo largo de la reacción, la cual oscila entre $\lambda \approx 553$ nm y 560 nm, debido, probablemente, al comportamiento del copolímero propio de esta concentración, donde se ha observado que unímeros y micelas con

menor número de cadenas, se adhieren y se desprenden continuamente de las micelas de tamaños mayores, ^{71,91,108}. La síntesis de AuNPs empleando la solución de copolímero Pluronic P103 al 10 % en peso, muestra una posición de la banda LSPR $\lambda \approx 528$ nm a lo largo de la reacción, y una menor desviación estándar, lo que indica mayor estabilidad debido a la concentración, además de formación de tamaños menores de partículas ⁹¹. En trabajos similares, Chatterjee *et al.* sintetizaron AuNPs usando copolímero P123, obteniendo $\lambda_{\text{máx}} = 564$ nm y tamaños de partícula de 49 nm ¹⁰⁹. Tepale *et al.* sintetizaron AuNPs mediante Pluronic P103 en solución al 10 % en peso y obtuvieron una $\lambda_{\text{máx}} = 540$ nm con tamaños de partícula promedio de 1 nm ⁸⁹.

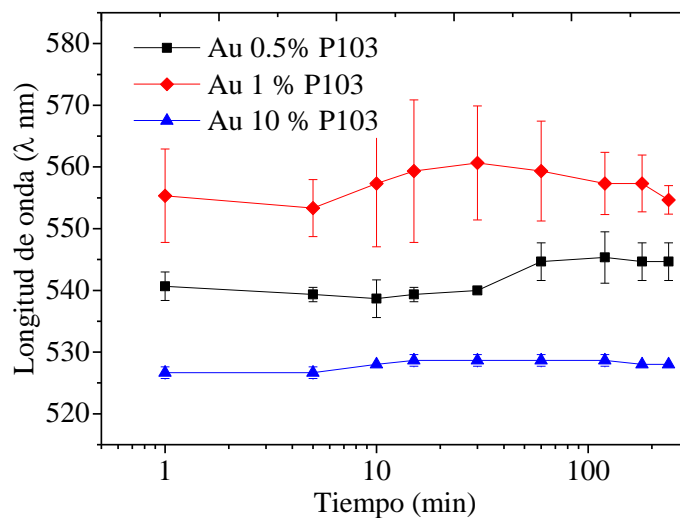


Figura 5. 9 Variación de la posición de la banda LSPR vs tiempo en la síntesis de AuNPs con copolímero Pluronic P103 a concentraciones en peso de 0.5, 1 y 10 % en peso, a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.

El copolímero P103 realiza la función de reductor- estabilizador en la síntesis de AuNPs, y se puede observar a lo largo de la reacción que el tamaño de las nanopartículas aumenta, sin embargo, con la mayor concentración (10 % en peso) el tamaño (menor al resto) se mantiene constante durante la reacción.

5.1.4 Síntesis de AuNPs con Copolímero Pluronic F127

En la Figura 5. 10 se muestran los espectros de absorbancia UV-Visible durante la síntesis de AuNPs empleando soluciones de copolímero Pluronic F127. El comportamiento de las reacciones es muy similar a las correspondientes en las reacciones con P103. No hay crecimiento significativo de la absorbancia máxima de la banda LSPR en las concentraciones 0.5 y 1 % en peso de copolímero (Figura 5. 10a y Figura 5. 10b, respectivamente). Sin embargo, la estructura y exceso del copolímero en la solución al 10 % en peso (Figura 5. 10c) permite la formación y crecimiento de una banda de absorción con un máximo en $\lambda \approx 540$ nm, lo que corresponde al plasmón de Au ^{92,100,110}.

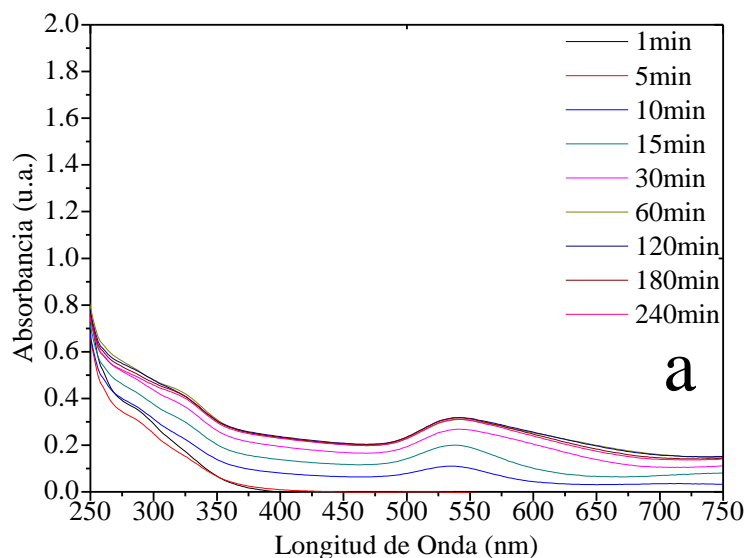


Figura 5.7 Cont.

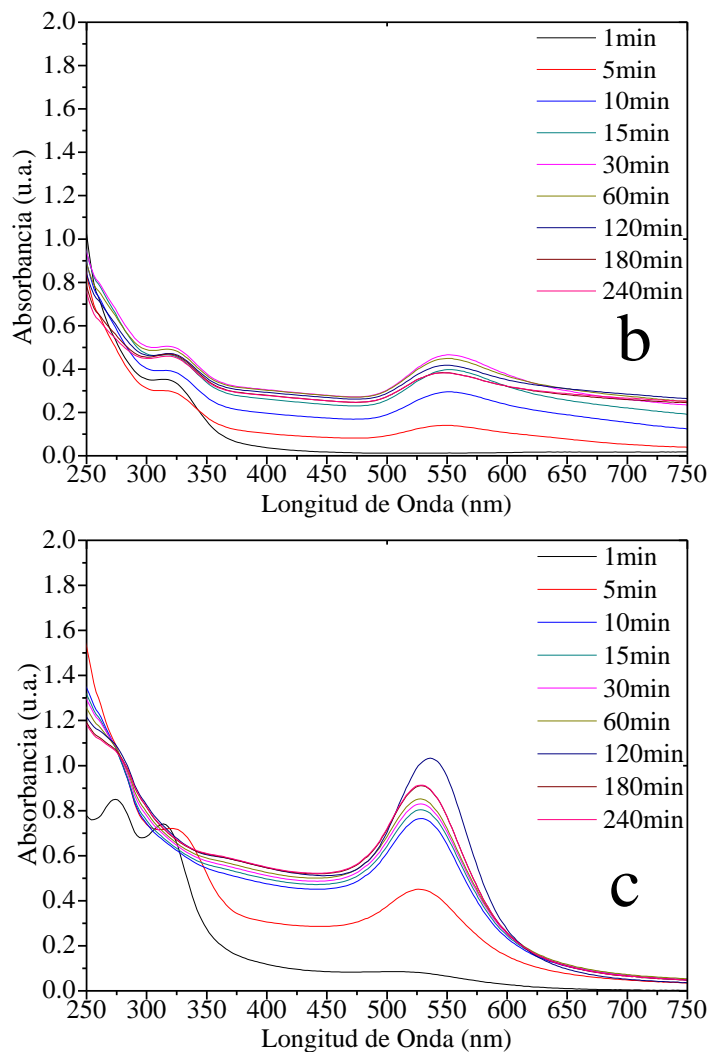


Figura 5. 10 Espectros de absorción UV-Visible durante la síntesis de AuNPs con copolímero comercial Pluronic F127 a concentraciones a) 0.5, b) 1.0 y c) 10.0 % en peso, a 30 °C.

En la Figura 5. 11 se muestra la variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR durante la síntesis de AuNPs con diferentes concentraciones de copolímero Pluronic F127, en donde se observa un incremento en la absorbancia máxima en las tres bandas LSPR, sin

embargo, después del minuto 60 se mantiene constante. Cabe mencionar que la reproducibilidad con el copolímero F127 presenta mayor desviación estándar, a diferencia de la síntesis de AuNPs con el copolímero P103.

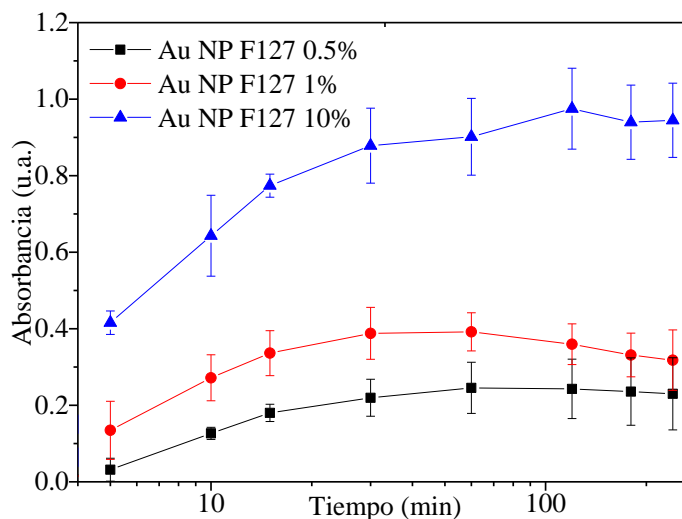


Figura 5. 11 Variación de la absorbancia máxima de la banda LSPR vs tiempo en la síntesis de AuNPs, con copolímero Pluronic F127 a diferentes concentraciones. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.

La variación en la posición de la banda LSPR vs tiempo durante la síntesis de AuNPs con el copolímero Pluronic F127, se muestra en la Figura 5. 12, donde se puede observar que la solución a menor concentración, 0.5 % en peso, muestra un corrimiento de la posición de la banda LSPR de $\lambda \approx 542$ nm hasta 569 nm, y se mantiene constante, del minuto 60 al 240, se observa una desviación estándar muy elevada, probablemente debida a la naturaleza polidispersa del copolímero y a su estructura, donde los bloques extremos tienen mayor número de monómeros hidrofílicos, y además, porque a esta concentración, en otros polímeros, se presentan la incorporación y desprendimiento de unímeros y micelas de menores tamaños ^{71,86,108}. Sin embargo, para las concentraciones al 1 y 10 % en peso la posición de la banda LSPR tiene un corrimiento a la izquierda, sugiriendo que la estructura

polimérica forma una plantilla que presenta mayor estabilidad ¹⁰⁸; en ambas síntesis, se observa una longitud de onda casi constante en $\lambda \approx 552$ y 530 nm, respectivamente, lo que indica que el incremento en la concentración, favorece la formación de nanopartículas de menor tamaño y con mayor estabilidad.

Antonisamy *et al.*¹¹¹ en una investigación observaron que al sintetizar AuNPs mediante copolímero Pluronic F127 se obtuvo una $\lambda_{\text{máx}} = 535$ nm con tamaños de partícula de ~ 24 nm.¹¹¹ Sokolsky *et al.*⁹² sintetizaron AuNPs mediante Pluronic F127 a diferentes concentraciones, obteniendo posiciones de la banda LSPR en $\lambda_{\text{máx}}$ entre 530 y 550 nm, con tamaños de partículas de entre 23 ± 11 nm.

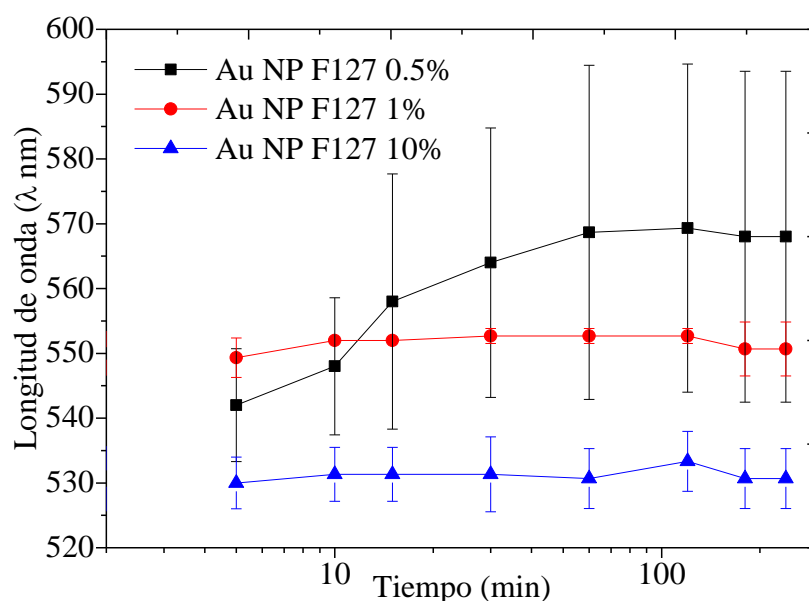


Figura 5. 12 Variación de la posición de la banda LSPR vs tiempo en la síntesis de AuNPs con copolímero Pluronic F127 a concentraciones en peso de 0.5, 1 y 10 % en peso a 30 °C. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado.

El aumento en la concentración del copolímero Pluronic F127, incrementa el número de AuNPs, y, por tanto, su tamaño se ve reducido. Sin embargo, debido a la estructura y polidispersidad del copolímero, se presenta una variabilidad alta en el tamaño de las nanopartículas, esta variación se ve disminuida, al incrementar la concentración del copolímero.

5.1.5 Determinación de Tamaño de Partícula durante la síntesis de AgNPs con Copolímero Pluronic P103

El tamaño de las nanopartículas se monitoreó mediante DLS. Las determinaciones de tamaño promedio en % en volumen de AgNPs durante su síntesis al minuto 120, se muestran en la Figura 5. 13.

Los resultados en % en volumen en la síntesis de AgNPs sin usar copolímero, exhiben señales bimodales, el primer máximo muestra un tamaño hidrodinámico promedio de ~ 3 nm con ~ 25 % en volumen, y el segundo un tamaño hidrodinámico promedio de ~ 8 nm con ~ 3 % en volumen. Esta respuesta concuerda con los espectros UV-Visible (Figura 5. 1a), donde al inicio de la reacción se observan absorbancias máximas de la banda LSPR entre 1.6 y 1.9 u.a., parámetro relacionado con la concentración de nanopartículas producidas ^{71,92}, y con el tiempo éstas disminuyen y muestran un corrimiento al rojo, lo que podría atribuirse a la aglomeración de partículas ²¹. La solución AgNPs que emplea copolímero Pluronic P103 al 0.01 % en peso, exhibe una señal unimodal de tamaño hidrodinámico de tamaño promedio ~ 10 nm, con un máximo en 20 % en volumen. Para solución AgNPs que emplea copolímero Pluronic P103 al 0.1 % en peso, se observa una sola señal de tamaño promedio ~ 50 nm, con un máximo en ~ 50 % en volumen, lo que demuestra el efecto del incremento en la concentración del copolímero. Con una concentración de copolímero Pluronic P103 al 0.5 % en peso, se obtiene una señal unimodal de tamaño promedio ~ 250 nm, en ~ 40 % en volumen. Como se puede observar en la Figura 5. 13, al aumentar la concentración de copolímero en

la solución, también lo hace el tamaño de partícula, debido a que a esta concentración (superior a su CMC) se presentan estructuras micelares bien definidas; sin embargo, la incorporación y desprendimiento de unímeros en las micelas y aglomerados poliméricos a esta concentración, puede provocar un tamaño aparente mayor en las micelas, además de un crecimiento en el tamaño de las AuNPs, lo que se corrobora con los espectros UV-Visible (Figura 5. 1d), donde se presenta un ensanchamiento de la banda de absorción y un corrimiento al rojo ²⁷.

En las soluciones al 0, 0.01, 0.1 y 0.5 % en peso, al aumentar la concentración de polímero, aumentó el tamaño de partícula. Sin embargo, en la síntesis con copolímero Pluronic P103 al 1 % en peso (ver Figura 5. 13a), la señal disminuye, y se presentan principalmente señales bimodales, el primer máximo en ~ 22 % en volumen, en ~ 5 nm, con un intervalo entre 2 nm y 12 nm; y el segundo máximo en ~ 1% en volumen con un intervalo entre ~ 20 y ~ 80 nm. A esta concentración, superior a la CMC, se forman agregados micelares que forman estructuras definidas ⁷⁹, sin embargo, el número de agregados micelares es inferior al número de nanopartículas producidas, por lo que solamente da como resultado un perfil de dispersión de estas últimas ¹¹⁰. El análisis por TEM (Figura 5. 13b) muestra la distribución de tamaños en la superficie del copolímero con tamaños de 4.2 ± 2.0 nm.

De manera adicional, se efectúa un lavado de las Ag P103 0.1% y Ag P103 1%, para evaluar su comportamiento como se mencionó en la metodología sección 4.3 (Figura 5. 13c). Se aprecia que para el material a 0.1% de concentración, las NPs aumentaron su tamaño por arriba de 100 nm y disminuyó su % en volumen a ~ 20%. El material con concentración al 1 % en peso aumentó su tamaño y se observa una señal bimodal con máximos en 60 y 250 nm, ambos con menos de 5 % en volumen.

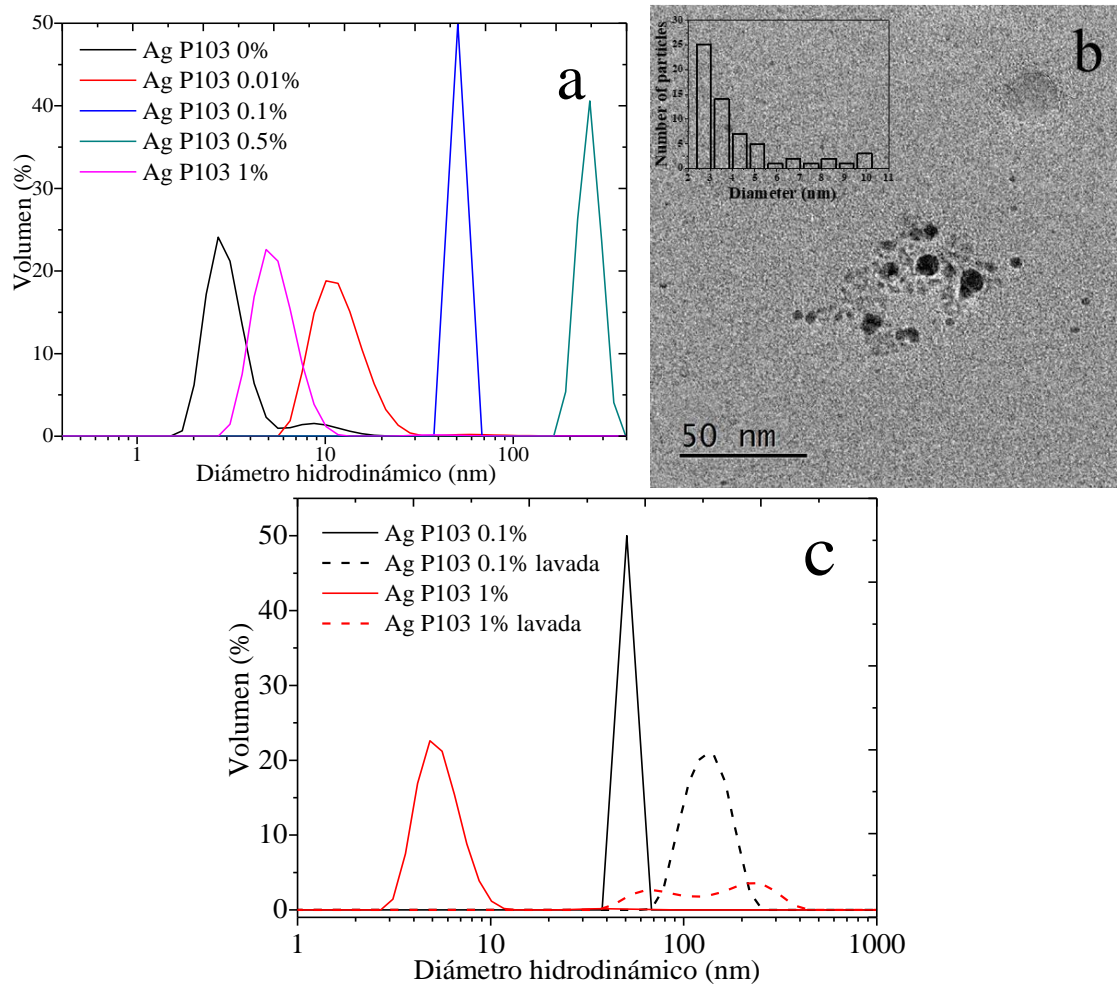


Figura 5. 13 a) Distribución de diámetros hidrodinámicos de las AgNPs sintetizadas con el copolímero P103 (120 min de iniciada la síntesis), b) Imagen TEM de las NPs correspondientes a la muestra Ag P103 1%, c) distribución de diámetros hidrodinámicos de las NPs correspondientes a las muestras Ag P103 0.1% y Ag P103 1% lavadas y sin lavar

5.1.6 Determinación del tamaño de NPs durante la síntesis de AgNPs con Copolímero Pluronic F127

Las determinaciones de tamaño promedio de AgNPs durante su síntesis empleando el copolímero Pluronic F127 en soluciones a concentraciones al 0, 0.01, 0.1, 0.5 y 1.0 % en peso, se muestran en la Figura 5. 14.

En términos generales, las lecturas de DLS durante la síntesis de AgNPs con soluciones poliméricas de Pluronic F127 se producen señales que muestran tamaños hidrodinámicos promedio menores a 20 nm.

En la síntesis de AgNPs en ausencia de polímero, se aprecia una señal unimodal en ~ 2.5 nm, con un máximo en ~ 20 % en volumen, con un intervalo entre ~ 1 nm y 10 nm. En la síntesis de AgNPs con copolímero Pluronic F127 al 0.01 % en peso se observa una señal unimodal en ~ 10 nm, con un máximo en ~ 30 % en volumen, con un intervalo entre ~ 6 nm y 20 nm. En las síntesis de AgNPs con copolímero Pluronic F127 al 0.1 % y 0.5 % en peso se aprecia una sola señal, en ~ 2.5 nm, con un máximo en ~ 35 % en volumen, con intervalo entre ~ 2 nm y 5 nm; y en ~ 4 nm, con un máximo en ~ 30 % en volumen con intervalo entre ~ 2 nm y 7 nm, respectivamente. En la síntesis de AgNPs usando la mayor concentración de copolímero Pluronic F127 (1 %) se presenta una señal unimodal en ~ 10 nm, con un máximo en ~ 30 % en volumen, con un intervalo entre ~ 5 y 20 nm, similar al observado con la solución preparada al 0.01 % en peso. Lo que coincide con lo observado en la Figura 5. 6, los materiales sintetizados con copolímero F127 al 0.01 y 1 % presentan una posición de la banda LSPR con $\lambda_{\text{máx}}$ mayor que el resto de los materiales.

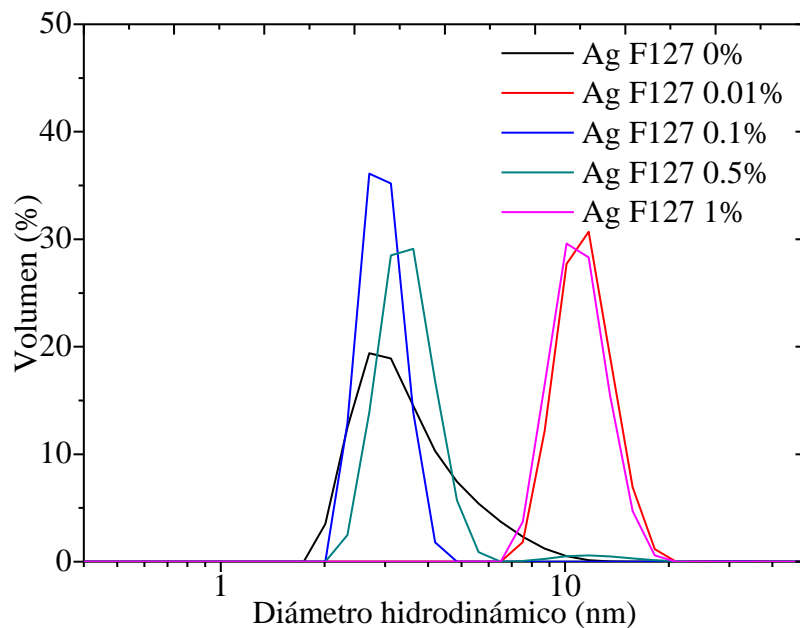


Figura 5. 14 Distribución de diámetros hidrodinámicos de las AgNPs sintetizadas con diferentes soluciones de copolímero Pluronic F127, al minuto 120 de iniciada la reacción.

En la síntesis de AgNPs con las soluciones con copolímero Pluronic F127 en todas las concentraciones, se producen tamaños de partícula < 20 nm. Angelescu *et al.*⁸⁷ sintetizaron AgNPs empleando diferentes concentraciones de copolímero Pluronic F127 y aseguraron que la variación en la concentración del copolímero no afectó el tamaño de las NPs, mediante un análisis TEM mostraron tamaños de $10 - 12 \pm 4$ nm. Santos *et al.*⁷¹ sintetizaron AgNPs con copolímero Pluronic F127 amino-funcionalizado y obtuvieron mediante un análisis TEM tamaños de partícula promedio de 30.0 ± 19.52 nm.

5.1.7 Determinación de la distribución de tamaño de NPs en la síntesis de AuNPs con Copolímero Pluronic P103

Las determinaciones de tamaño hidrodinámico promedio de AuNPs se muestran en la Figura 5. 15.

La distribución de diámetro hidrodinámico de las AuNPs sintetizadas con copolímero Pluronic P103 en solución al 0.5 % en peso (Au P103 0.5 %) al minuto 120, se muestra en la Figura 5. 15 a, se exhiben dos señales unimodales, la primera en ~ 15 nm, con un máximo en ~ 25 % en volumen, y la segunda en ~ 150 nm, con un máximo en ~ 2 % en volumen. En la síntesis de AuNPs, con solución de copolímero Pluronic P103 al 1 % en peso, se observan dos señales, la primera en ~ 50 nm, con un máximo en ~ 4 % en volumen, y la segunda en ~ 400 nm, con un máximo en ~ 15 % en volumen. Utilizando la solución de copolímero Pluronic P103 al 10 % en peso, para la síntesis de AuNPs, se obtiene una sola señal en ~ 6 nm, con un máximo en ~ 24 % en volumen. Como se puede observar, las concentraciones de copolímero al 0.5 y al 1 % en peso, producen dos intervalos de tamaños de partícula, sin embargo, con la concentración mayor de copolímero (solución al 10 % en peso), se obtiene una sola señal unimodal. En la imagen TEM se observa un arreglo de AuNPs sobre la superficie del copolímero, con tamaños de 1.5 ± 0.35 nm (Figura 5. 15b). Adicionalmente, se realizó un lavado a las soluciones de Au P103 1% y Au P103 10 % (según la metodología mencionada en la sección 4.3) (ver Figura 5. 15c). Se aprecia que, en la muestra Au P103 1% después del centrifugado, la señal obtenida es unimodal, el % en volumen disminuyó de 15% a ~ 8 %, obteniéndose un máximo en ~ 200 nm, lo que puede indicar la aglomeración de NPs. Para Au P103 10%, en cambio, el tamaño de partícula disminuyó a ~ 3 nm y su máximo se incrementó a ~ 25 %, a esta concentración el copolímero genera plantillas como se observa en la imagen TEM y se conservan tamaños pequeños a pesar de las condiciones extremas de lavado y centrifugado.

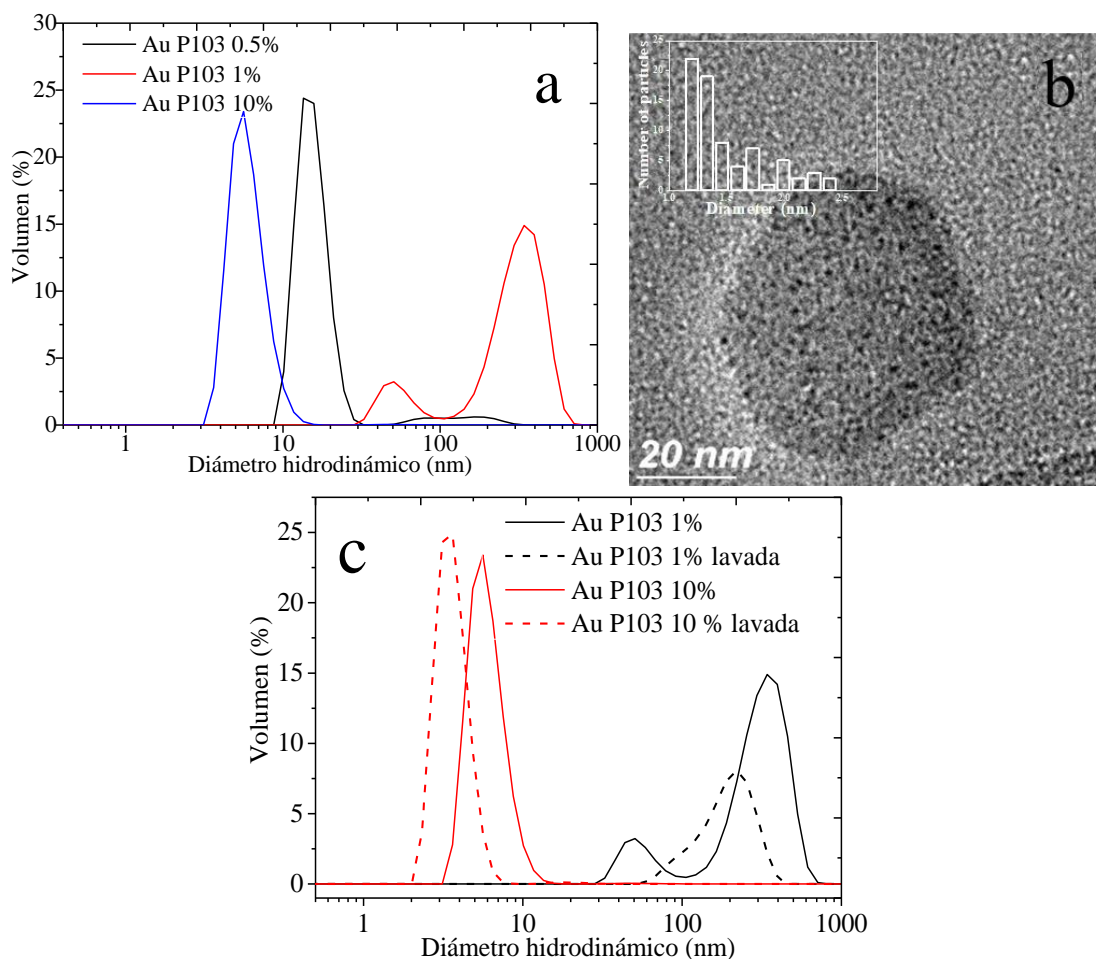


Figura 5. 15 a) Distribución de diámetro hidrodinámico de las AuNPs sintetizadas con soluciones de diferentes concentraciones de copolímero Pluronic P103, al minuto 120, b) Imagen TEM de las NPs correspondientes a la muestra Au P103 10%, c) distribución de tamaño de la muestra Au P103 1% y Au P103 10%.

5.1.8 Determinación de la distribución de tamaños de NPs durante la síntesis de AuNPs con Copolímero Pluronic F127

La determinación de tamaño promedio de AgNPs se presentan en la Figura 5. 16. En la solución de copolímero Pluronic F127 al 0.5 % en peso, se observa una señal en ~ 8 nm con un máximo en 23 % en volumen. En la solución de copolímero Pluronic F127 al 1 % en peso, se observa una señal bimodal en ~ 100 nm y ~ 200 nm, con un máximo en 13 % en

volumen. Y finalmente, la solución de copolímero Pluronic F127 al 10 % en peso, se observa una señal en ~ 60 nm con un máximo en 26 % en volumen.

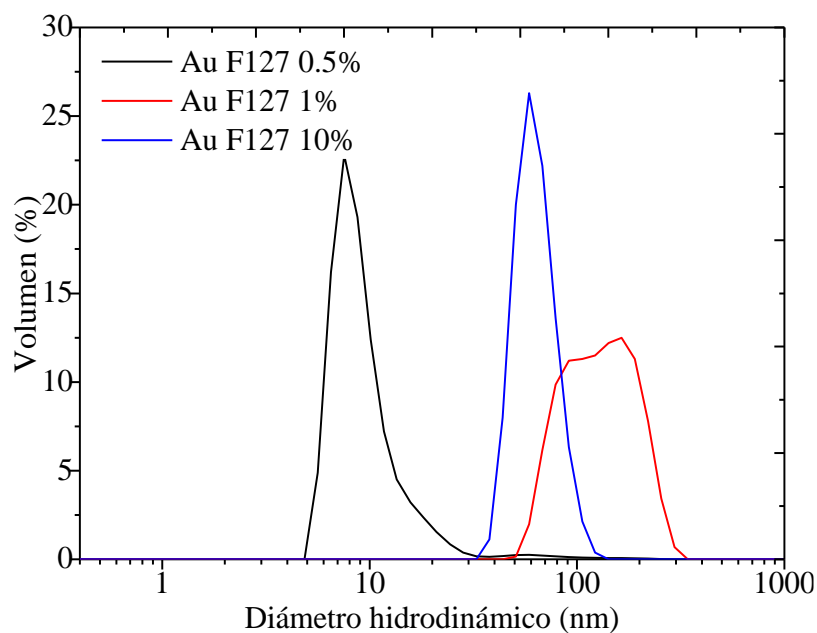


Figura 5. 16 Distribución de diámetro hidrodinámico de las AuNPs sintetizadas con copolímero Pluronic ® F127 (120 min de iniciada la reacción).

La concentración de las soluciones utilizadas en la síntesis de AuNPs, empleando ambos copolímeros, supera la CMC, por lo que se generan micelas y/o plantillas que actúan como nano-reactores⁷⁹. Las señales observadas mediante DLS pueden deberse a unímeros y/o micelas libres. Sin embargo, un aumento en la concentración del copolímero favorece el crecimiento de las micelas y con ello la formación de nanopartículas con menores tamaños. Este comportamiento se puede corroborar con los espectros UV-Vis (Figura 5. 12), donde se aprecia que la posición de la banda LSPR presenta un corrimiento a la izquierda, a lo largo de la síntesis, lo cual está relacionado con el tamaño de la partícula⁹².

A concentraciones por arriba de la CMC, en la solución de copolímero se forman micelas, las cuales muestran mayor número de cavidades donde se lleva a cabo el proceso de nucleación, y la distancia entre éstos impide el acercamiento de los iones de Au, produciendo en consecuencia NPs de tamaños menores. Al aumentar la concentración, las cavidades se deshidratan, se forman micelas compactas, lo que provoca que los centros de nucleación se aproximen produciendo NPs de mayor tamaño. Los copolímeros hidrofílicos como el Pluronic F127 forman micelas complejas, mientras que copolímeros hidrófobos como el Pluronic P103 producen micelas definidas, éste último, al tener bloques de PEO, de menor tamaño forman AuNPs de menor tamaño ⁸⁴.

Después de llevar a cabo las síntesis de AgNPs y AuNPs, se observa que el copolímero Pluronic P103 aporta un tamaño más uniforme a las nanopartículas, por lo que se decidió utilizar estas muestras para el decorado la superficie del TiO₂ con los materiales: Ag P103 0.1%, Ag P103 1%, Au P103 1% y Au P103 10 %.

5.2 Decorado de TiO₂ con AgNPs y AuNPs

El TiO₂ se decoró con las NPs centrifugadas (10 mL de AgNP o 30 mL de AuNP), y se caracterizó mediante DRS, XRD, EDS, TEM y XPS. Finalmente se evaluó la actividad fotocatalítica de estos nanocompuestos.

5.2.1 Caracterización del compuesto TiO₂-AgNP P103

En la Figura 5. 17 se observan los análisis de DRS, XRD y TEM, de los materiales TiO₂-AgNP P103 0.1% y TiO₂-AgNP P103 1%. Además, se presenta un análisis EDS para TiO₂-AgNP P103 0.1%. En la Figura 5. 17a mediante análisis DRS se observa un ligero aumento en la absorbancia máxima de la banda del espectro en los materiales decorados con

respecto al TiO₂ prístino entre $\lambda = 400$ nm y $\lambda = 600$ nm, señal característica del plasmón de AgNPs^{63,69,71,112}. En el análisis de XRD, la Figura 5. 17b muestra los picos de difracción que se pueden asignar a la fase anatasa de acuerdo con la hoja de datos JCPDS 21-1272⁶³. Como puede observarse en esta figura, no se aprecia una diferencia entre los difractogramas de los materiales decorados y el TiO₂ sin decorar. Zhang *et al*, sugieren que el tamaño de las NPs es muy pequeño y la fracción en peso de las partículas no son detectadas por el instrumento e infieren que no hay un cambio en la estructura cristalina del TiO₂. Por otra parte, las imágenes obtenidas por TEM (Figura 5. 17c y Figura 5. 17d), revelan la presencia de AgNPs esféricas depositadas sobre la superficie del TiO₂, con un tamaño ~15 nm. Este tamaño es inferior al obtenido en DLS, debido probablemente, a que el polímero residual adherido a las AgNPs se eliminó con la calcinación y no hubo aglomeración de NPs. Se realizó un análisis EDS para la muestra TiO₂-AgNP P103 0.1%, Figura 5. 17e, donde se corrobora la presencia de AgNPs. Además, la ausencia del carbón sugiere que el polímero se eliminó con el tratamiento térmico.

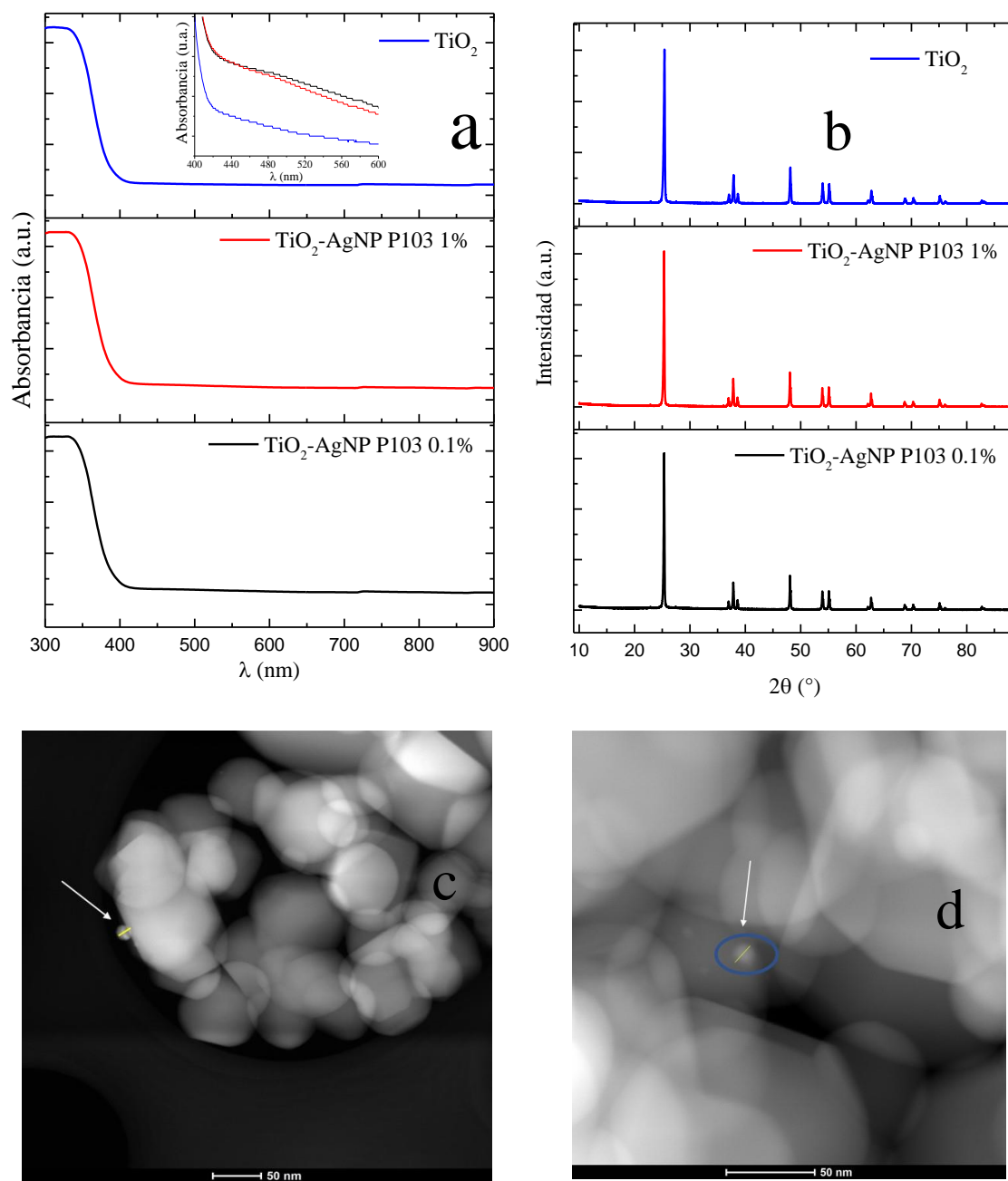


Figura 5.17 Cont.

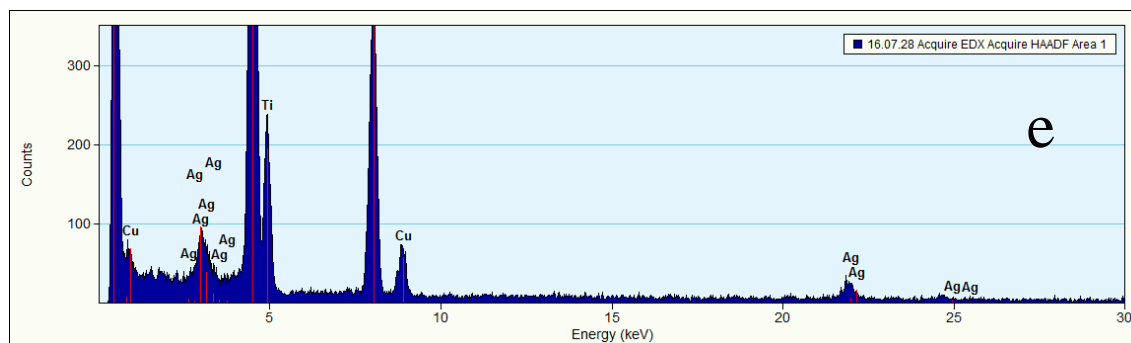


Figura 5. 17 a) Espectros DRS y b) patrones XRD de TiO_2 prístino y TiO_2 decorado con AgNPs, c) imagen TEM de TiO_2 -AgNP P103 0.1%, d) TEM de la muestra TiO_2 -AgNP P103 1% y e) EDS de TiO_2 -AgNP P103 0.1%.

5.2.2 Caracterización del compuesto TiO_2 -AuNP P103

En la Figura 5. 18 se presentan los análisis de DRS, XRD e imágenes TEM, de los materiales TiO_2 -AuNP P103 1% y TiO_2 -AuNP P103 10%. Mediante análisis DRS (Figura 5. 18a) se observa una banda ubicada en $\lambda \approx 540$ nm, señal característica del plasmón de las AuNPs^{63,69,71,112}. En el análisis de XRD (Figura 5. 18b) el equipo no detecta la señal de la estructura cristalina del oro. Los picos de difracción que se observan se atribuyen a la estructura cristalina del TiO_2 con una estructura típica anatasa de acuerdo con la hoja de datos JCPDS 21-1272⁶³. Los picos de difracción en los ángulos 25° , 38° , 48° , 54° , 55° , 63° , 69° , 70° y 75° se atribuyen a los planos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), y (205) de la fase anatasa⁶³. Notablemente los picos típicos de difracción del oro no se observaron. Diferentes autores sugieren que se debe a una baja concentración de las NPs, además el límite de detección del instrumento no revela la fracción en peso de las nanopartículas^{2,63}. Sin embargo, mediante imágenes TEM (Figura 5. 18c y Figura 5. 18d) se aprecia la presencia de AuNPs esféricas; los tamaños son mayores a los encontrados mediante DLS, lo que hace suponer que, durante la calcinación las AuNPs se aglomeraron, esto debido probablemente a la cantidad de copolímero empleado durante la síntesis de NPs; este efecto es contrario al observado en el correspondiente a los compósitos decorados con AgNPs, donde la cantidad de copolímero es menor y adicionalmente se usa un reductor. Finalmente,

a través de un análisis EDS para la muestra TiO_2 -AuNP P103 10%, (ver Figura 5. 18e) se corrobora la presencia de Au en el material.

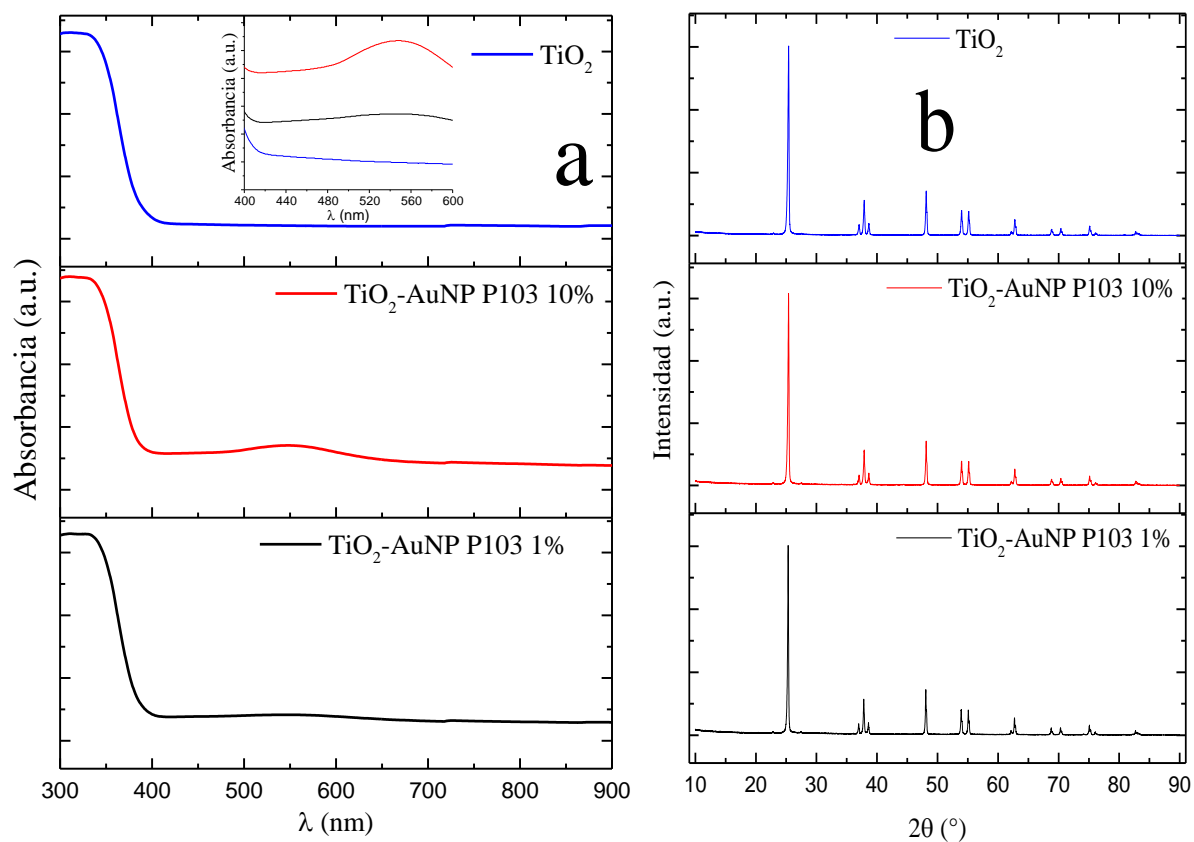


Figura 5.18 *Cont.*

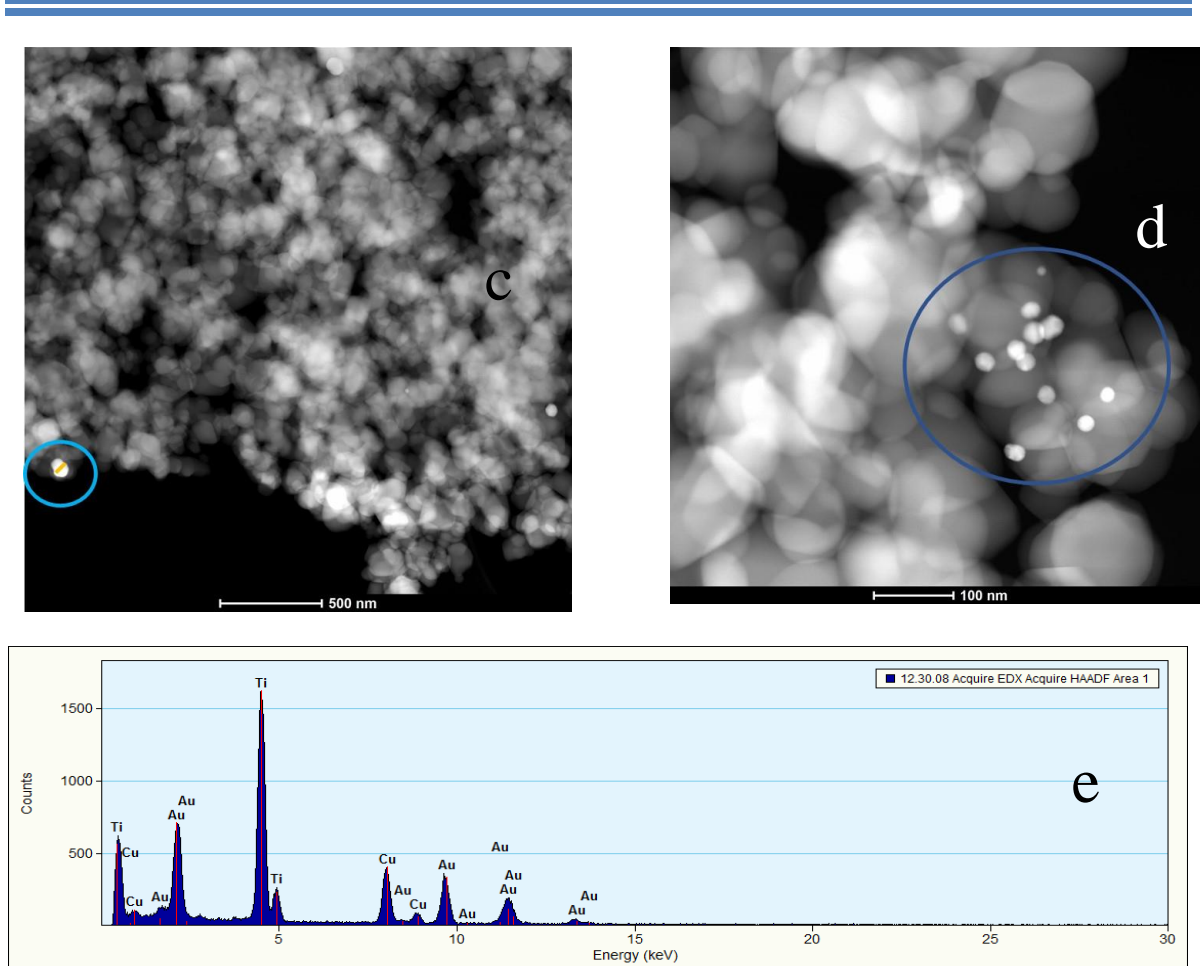


Figura 5. 18 a) Espectros DRS y b) patrones XRD de TiO_2 prístino y TiO_2 decorado con NPs, c) imagen TEM de la muestra TiO_2 -AuNP P103 1%, d) imagen TEM de la muestra TiO_2 -AuNP P103 10% y e) análisis EDS de TiO_2 -AuNP P103 10%

Las propiedades fisicoquímicas del fotocatalizador se determinaron mediante un análisis XPS (Figura 5. 19). Como era de esperarse, en todas las muestras la señal de Ti 2p provee evidencia del estado químico del Ti(IV) (Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} en 458.4 y 464.1 eV en todas las muestras) característico de los óxidos de titanio^{113,114}. También se observaron tres picos característicos en el espectro asociados a O 1s, para todas las muestras. La banda centrada en 532.7 eV se atribuye al agua adsorbida, el pico centrado en 531.2 eV corresponde a las especies hidroxilo adsorbidas en la superficie del TiO_2 (Ti-OH). Por último, el pico en

529.6 eV se relaciona con el oxígeno de la red del TiO₂, o la unión metal-oxígeno (Ti-O). En el caso de una insignificante modificación en la estructura del TiO₂, la intensidad del pico asociado al oxígeno de la red cristalina disminuiría debido a las vacancias generadas a causa de la incorporación metal noble en la estructura de soporte del semiconductor, como lo reportado previamente por Khore, *et al.* (2018), Olvera-Rodríguez, *et al.* (2019) y Roy, *et al.* (2017) ¹¹⁵⁻¹¹⁷. Sin embargo, los resultados de XPS para el titanio y el oxígeno, arrojan mínimas variaciones (TiO₂ prístino vs TiO₂ modificado con Ag o Au), los materiales mostraron propiedades químicas similares de los componentes del TiO₂, indicando que la incorporación de las AgNPs y AuNPs no modificaron la estructura del semiconductor y, por lo tanto, sólo se obtuvo la modificación superficial. Adicionalmente, se analiza el estado de oxidación de los metales nobles, en donde los resultados de los espectros de los materiales AgNP 0.1 % P103-TiO₂ y AgNP 1 % P103-TiO₂ muestran señales en 367.3 ± 0.1 eV (Ag 3d_{5/2}) y 373.3 ± 0.1 eV (Ag 3d_{3/2}) correspondientes al estado de oxidación de Ag (0), y una señal en 377.3 ± 0.1 eV correspondiente al estado de oxidación de Ag(II), lo que coincide con la literatura ¹¹⁸. Para los materiales AuNP 1 % P103-TiO₂ y AuNP 10 % P103-TiO₂ se obtienen señales características del estado metálico del doblete del Au (0) en 83.0 ± 0.1 eV (Au 4f_{7/2}) y 86.4 ± 0.1 eV (Au 4f_{5/2}) ^{115,116}.

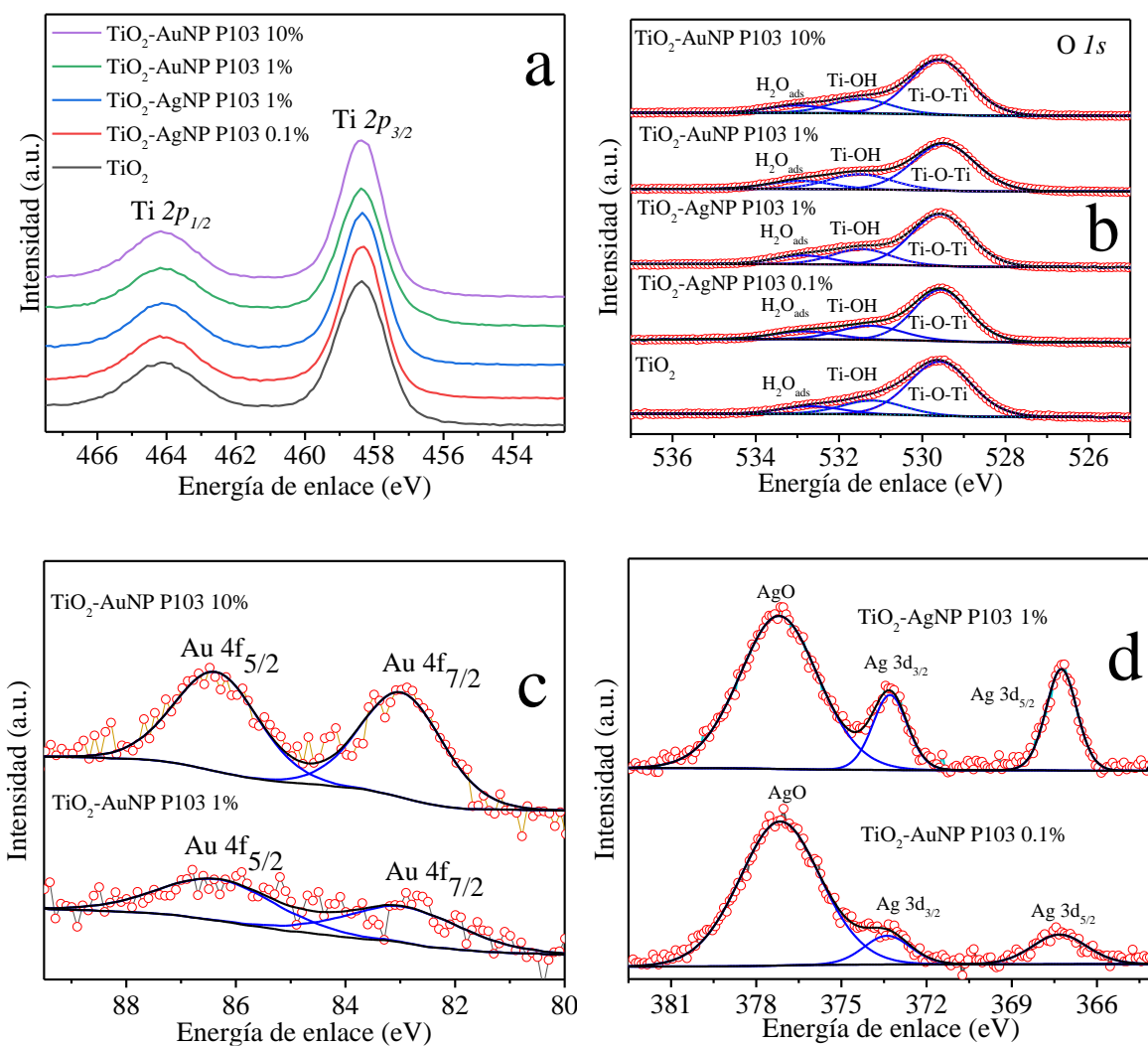


Figura 5. 19 Resultados de los espectros de a) Ti 2p en todas las muestras, b) O 1s en todas las muestras, c) Au 4f en las muestras AuNP 1 % P103-TiO₂ y AuNP 10 % P103-TiO₂, y d) Ag 3d de las muestras AgNP 0.1 % P103-TiO₂ y AgNP 1 % P103-TiO₂.

5.3 Evaluación de la Remoción Total de AM (10 ppm) con TiO₂ decorado con AgNPs y AuNPs y sin decorar

5.3.1. Actividad fotocatalítica del TiO₂ prístino y decorado con 10 mL de soluciones de NPs sin lavar

La actividad fotocatalítica del TiO₂ prístino y decorado con 10 mL de diferentes soluciones de NPs sin lavar (sin centrifugar), se analizó mediante espectroscopía UV-Visible con los compósitos decorados con las soluciones de NPs: AgNP 0.1 % P103, AgNP 1 % P103, AuNP 1 % P103, AuNP 10 % P103. Estos resultados se compararon con el TiO₂ sin decorar. La degradación se llevó a cabo bajo tres tipos de radiación UV, UV+Visible y Visible, y se monitoreo durante una hora mediante espectroscopía UV-Visible.

La Figura 5. 20 muestra los espectros del proceso de degradación fotocatalítica bajo irradiación UV+Visible de los compósitos TiO₂-AgNP P103 0.1 % 10mL y TiO₂-AuNP P103 10 % 10mL, donde la disminución de la absorbancia máxima de la banda correspondiente a la solución de AM está directamente relacionada con la disminución de la concentración del colorante. De acuerdo con la evolución de los espectros de absorción, el mecanismo de degradación se lleva a cabo en dos etapas: i) degradación debida únicamente al mecanismo de ruptura de la molécula (0-20 min) ya que no se aprecia un desplazamiento en la longitud de onda del pico de máxima absorción (664 nm); ii) Degradación por N-demetilación (20-60 min), el espectro de absorción muestra un ligero corrimiento hacia la izquierda (*blueshift*) en la longitud de onda del máximo pico de absorción del AM, lo que sugiere una considerable actividad fotocatalítica ^{2,119}.

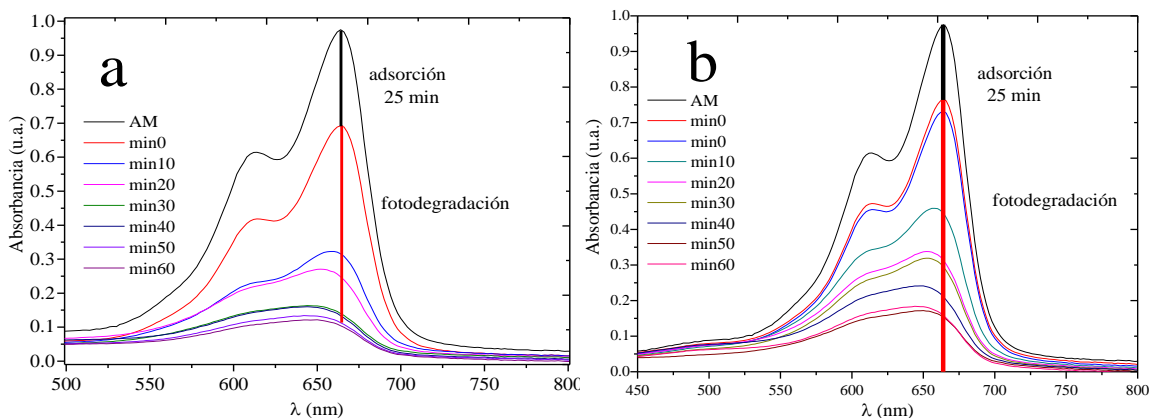


Figura 5. 20 Espectros de absorción UV–vis de soluciones de AM 10 ppm durante su degradación fotocatalítica bajo irradiación UV+Visible, empleando 15 mg de los compósitos: (a) $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 0.1 \% 10mL}$ y (b) $\text{TiO}_2\text{-AuNP P103 10 \% 10mL}$.

Las Figuras 5. 21 - 5. 23 y la Tabla 5. 1 muestran los resultados de la remoción total del AM al utilizar los materiales decorados con 10 mL de soluciones de NPs: $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 0.1 \% 10mL}$, $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 1 \% 10mL}$, $\text{TiO}_2\text{-AuNP P103 1 \% 10mL}$, $\text{TiO}_2\text{-AuNP P103 10 \% 10mL}$, bajo irradiación UV, UV+Visible y visible.

En la Figura 5. 21a se muestra la remoción total de AM con diferentes radiaciones. En el caso del TiO_2 prístino, la combinación de las radiaciones UV+Visible muestran un mayor porcentaje de remoción total ($\sim 77 \%$), seguido de la radiación UV ($\sim 61 \%$) y finalmente, la radiación visible ($\sim 17 \%$). La presencia de las nanopartículas en el TiO_2 tiene un efecto evidente en la remoción total de AM (Figura 5. 21 b-e). Al utilizar el compuesto $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 0.1 \% 10mL}$ (Figura 5. 21 b) se observa que el comportamiento de las radiaciones sigue la misma tendencia que el TiO_2 prístino: $\text{UV+Visible} > \text{UV} > \text{Visible}$, con valores 89% , 66% y 22% respectivamente. El compuesto $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 1 \% 10mL}$ (Figura 5. 21c), muestra que la remoción total para las tres irradiaciones es de $\sim 66 \%$ con radiación UV, $\sim 42 \%$ con radiación UV+Visible y $\sim 21 \%$ con radiación visible. Como se

puede observar, el porcentaje de remoción total disminuyó al utilizar la combinación de radiación (UV+Visible), probablemente por el efecto del tamaño de las AgNPs,

La eficiencia en la remoción total de AM con los compósitos TiO₂-AuNP P103 1 % 10mL y TiO₂-AuNP P103 10 % 10mL (Figura 5. 21 d y e), aumenta al irradiar la suspensión con radiación UV, obteniéndose ~ 94 % y ~ 90 %, respectivamente, con radiación UV+Visible, se alcanzan ~ 91 % y ~ 83 %, y finalmente, al irradiar con luz Vis, solamente se alcanzan ~ 18 % y ~ 31 %, respectivamente.

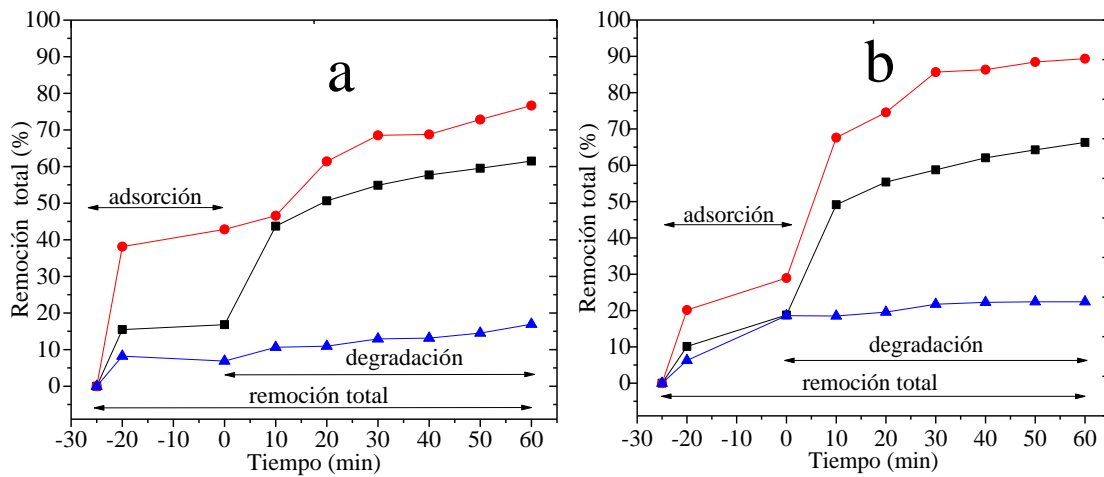


Figura 5.21 Cont.

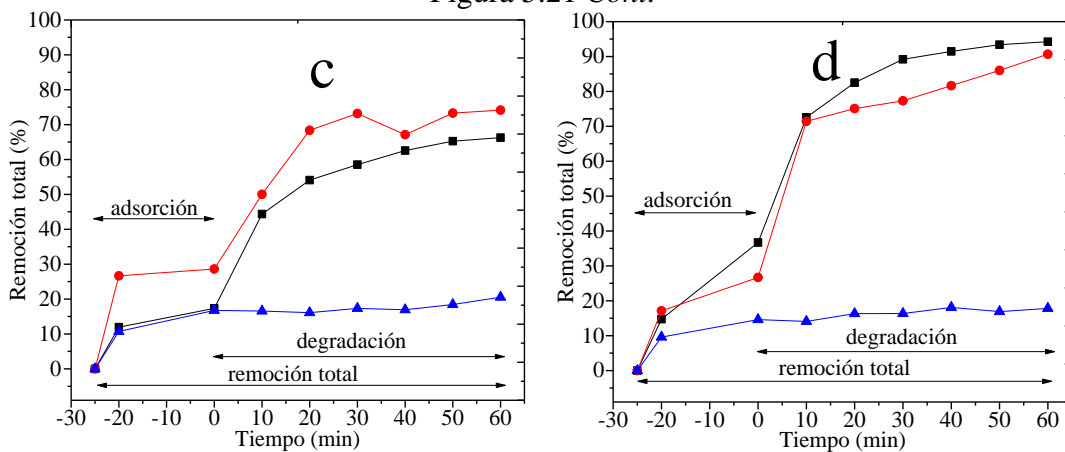


Figura 5.21. Cont.

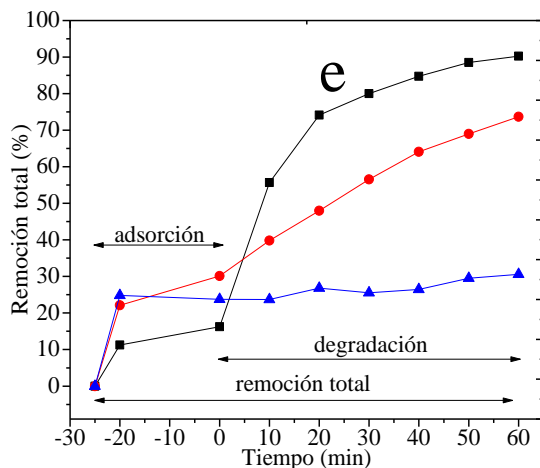


Figura 5. 21 Porcentaje de remoción total de AM bajo radiación (■)UV, (●) UV+Visible, (▲) Visible con a) TiO₂ sin decorar, calcinado a 500 °C, b) TiO₂ decorado con 10 mL de AgNP P103 0.1 %, c) TiO₂ decorado con 10 mL de AgNP P103 1 %, d) TiO₂ decorado con 10 mL de AuNP P103 1 % y e) TiO₂ decorado con 10 mL de AuNP P103 10 %.

La Tabla 5. 1 muestra los porcentajes de degradación del AM con los materiales decorados con AgNPs y AuNPs, sintetizadas con copolímero P103. Se observa que los materiales AuNP 1 % P103 –TiO₂ y AuNP 10 % P103 –TiO₂ muestran porcentajes de remoción superiores al ser irradiados con luz UV. Sin embargo, al irradiar con ambas luces, los materiales AuNP 1 % P103 –TiO₂ y AgNP 0.1 % P103 –TiO₂ muestran porcentajes de remoción mayores. De manera general, se puede observar que al decorar el TiO₂, se favorece la actividad fotocatalítica del TiO₂.

Brame *et al.*¹²⁰ compararon la eficiencia fotocatalítica de dos tipos de TiO₂ (P25 y grado alimenticio) en la degradación de 4-clorofenol, bajo dos tipos de irradiación, UV y visible. Estos autores observaron que con irradiación UV, el TiO₂ P25 tiene rendimiento fotocatalítico superior al observado por el TiO₂ grado alimenticio, y en ambos casos se logró la degradación total del 4-clorofenol, al minuto 40 y 60, respectivamente; sin embargo, bajo irradiación con luz visible, el TiO₂ grado alimenticio, tiene un rendimiento superior al obtenido por el TiO₂ P25 (~30 % y ~90 %, respectivamente, al minuto 120). Los autores

mencionan que esta diferencia puede deberse a la proporción de fases anatasa y rutilo de cada tipo de TiO_2 , donde el P25 contiene una proporción anatasa:rutilo = 75:25 en peso; y el TiO_2 grado alimentario una proporción anatasa:rutilo= 60:40 en peso). Por su parte, El-Salamony *et al.*¹²¹ afirman que los semiconductores son más activos en la degradación del AM con radiación visible que con radiación UV al soportarlos en carbón activado, debido principalmente a que el carbón activado tiene una estructura altamente porosa, con macro y micro poros y un área superficial relativamente extensa.

Tabla 5. 1 Eficiencia de adsorción y degradación de AM con TiO_2 prístino y los compósitos TiO_2 -AgNP P103 0.1%, TiO_2 -AgNP P103 1%, TiO_2 -AuNP P103 1% y TiO_2 -AuNP P103 10%, todos decorados con 10 mL de soluciones de NPs. La irradiación se realizó bajo luz UV, UV+Visible y Visible.

Material	UV			UV+Visible			Visible		
	Adsorción	Degradación	Remoción Total	Adsorción	Degradación	Remoción Total	Adsorción	Degradación	Remoción Total
TiO_2 -AgNP P103 0.1 %	19 %	47 %	66 %	29 %	60 %	89 %	19 %	2 %	22 %
TiO_2 -AgNP P103 1 %	17 %	49 %	66 %	19 %	23 %	42 %	17 %	4 %	21 %
TiO_2 -AuNP P103 1 %	37 %	57 %	94 %	25 %	64 %	91 %	15 %	3 %	18 %
TiO_2 -AuNP P103 10 %	16 %	74 %	90 %	25 %	58 %	83 %	24 %	7 %	31 %
TiO_2 sin decorar	17 %	44 %	61 %	43 %	34 %	77 %	7 %	10 %	17 %

La eficiencia de la degradación de los materiales bajo irradiación UV+Visible se compara y los resultados se muestran en la Figura 5. 22. Se observa que los materiales que presentan un mayor porcentaje de remoción son los decorados con Ag P103 0.1 % y Au P103 10%, respectivamente.

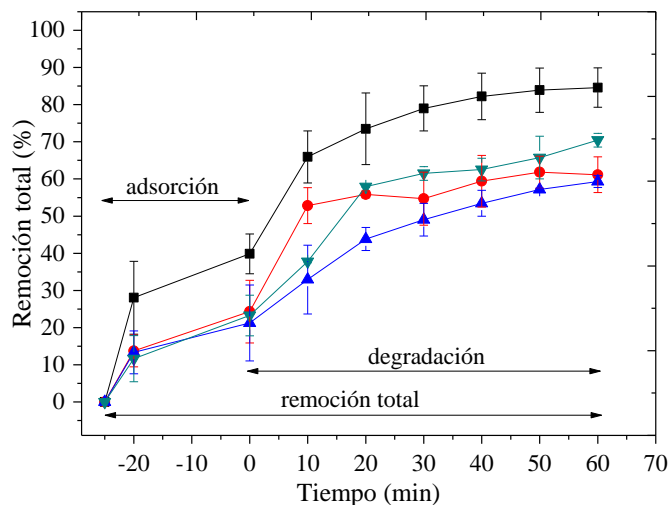


Figura 5. 22 Porcentaje de remoción total de AM 10 ppm bajo irradiación UV+Visible con TiO_2 decorado con 10 mL de (-■-) Ag P103 0.1 %, (-●-) Ag P103 1 %, (-▲-) Au P103 1 % y (-▼-) Au P103 10%.

5.3.2 Actividad fotocatalítica del TiO_2 prístino y decorado con 10, 20 y 30 mL de soluciones de NPs sin lavar

Los materiales que mostraron mayores porcentajes de degradación en la sección 5.3.1, bajo radiación UV+Visible, fueron evaluados variando el volumen de solución de NPs sin lavar en el decorado (10, 20 y 30 mL). Se puede apreciar en la Figura 5. 23 que el material decorado con AgNP P103 0.1% 10 mL presenta mayor porcentaje de degradación. Sin embargo, para las AuNPs, la solución AuNP P103 10% con 30 mL, favorece el porcentaje de degradación.

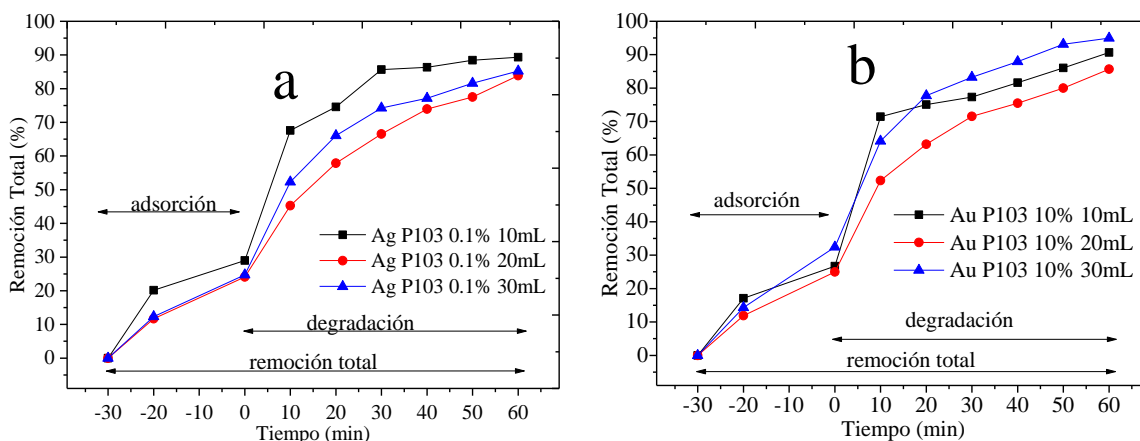


Figura 5. 23 Remoción total de AM 10 ppm bajo irradiación UV+Visible con TiO_2 decorado con 10, 20 y 30 mL de a) AgNP P103 0.1 % y b) AuNP P103 10 %

Finalmente, en la Figura 5. 24, se muestran las barras de error en la desviación estándar de los resultados por triplicado en la degradación de AM, con TiO_2 -AgNP P103 0.1 % 10 mL, TiO_2 -AuNP P103 10 % 30 mL y TiO_2 sin decorar, bajo irradiación UV+Visible. Se puede apreciar que el material decorado presenta mayor porcentaje de remoción total. El material decorado con AgNP P103 0.1 % 10 mL, alcanzó una remoción total de 95 %; el decorado con AuNP P103 10 % 30 mL alcanzó una remoción total del 92 % y el TiO_2 sin decorar un 77 %. Los resultados concuerdan con lo reportado por Islaim *et al.*¹²² quienes relacionan la disminución de la eficiencia fotocatalítica, al emplear un volumen mayor de nanopartículas con la disminución del área específica y el tamaño del poro del semiconductor.

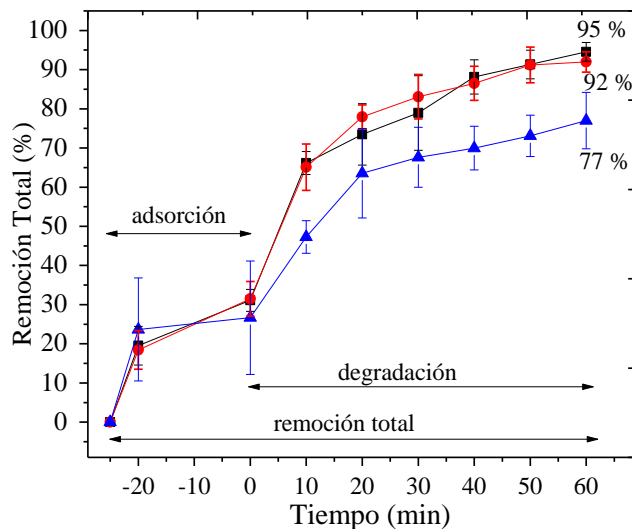


Figura 5. 24 Remoción total de AM 10 ppm con TiO₂ decorado con (■) AgNP P103 0.1 % (10 mL) y (●) AuNP P103 10 % (30 mL), comparado con (▲)TiO₂ sin decorar, bajo irradiación UV+Visible. Las barras de error indican la desviación estándar de las mediciones que se realizaron por triplicado

5.3.3 Actividad fotocatalítica del TiO₂ decorado con diferentes soluciones de NPs sin lavar y lavadas

Adicionalmente se comparó la degradación del AM empleando TiO₂ decorado con soluciones de NPs sin lavar y lavadas (Figura 5. 25). Las AgNPs (10 mL) sin lavar exhiben mayores porcentajes de degradación. Considerando los tamaños reportados por DLS, el lavado promueve un aumento en el tamaño de las NPs, afectando su rendimiento. Sin embargo, con las AuNPs (30 mL), sucede lo contrario, los mayores porcentajes de degradación se presentan en los materiales lavados. De acuerdo con los tamaños reportados por DLS, el lavado no modifica de manera considerable el tamaño de las NPs. Se puede observar que la mayor eficiencia fotocatalítica se obtiene cuando se usan NPs de menor tamaño ²⁵.

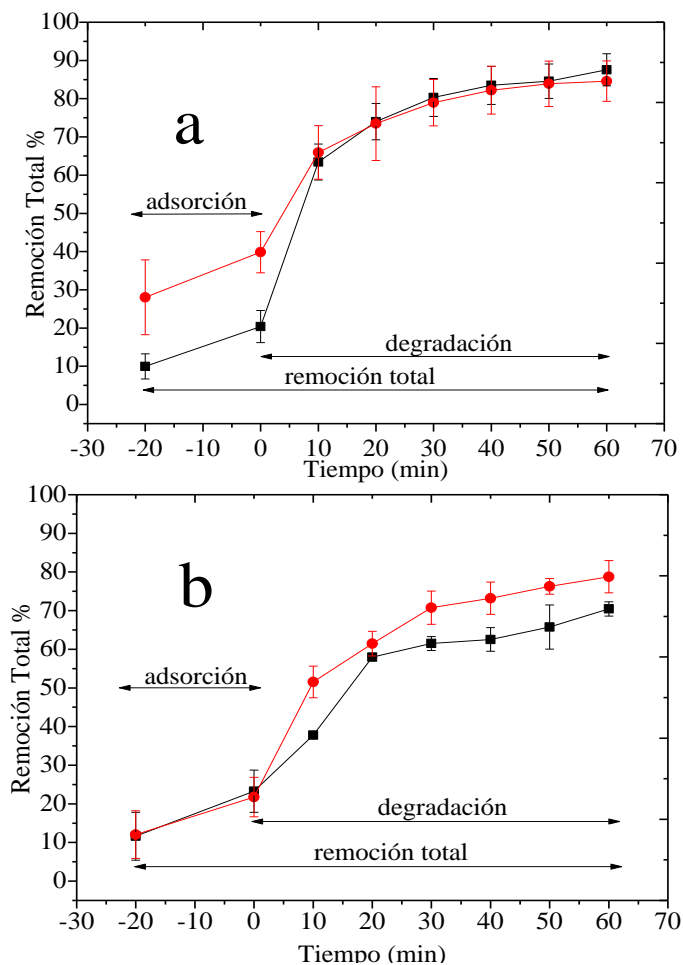


Figura 5. 25 Porcentajes de degradación de AM bajo irradiación UV+Visible, utilizando TiO₂ decorado con NP (■) sin lavar y (■) lavadas: a) TiO₂-Ag P103 0.1 % 10 mL; b) TiO₂-Au P103 10 % 30 mL.

5.3.4 Actividad fotocatalítica del TiO₂ decorado con diferentes cantidades de soluciones de NPs lavadas

Se decoró el TiO₂ con los materiales que presentaron mayor eficiencia fotocatalítica (AgNP P103 0.1% y AuNP P103 10%) y se modificó la cantidad de NPs lavadas (10, 20 y 30 mL). En la Figuras 5. 26a, se puede apreciar que el material decorado con 10 mL de AgNP

P103 0.1 % presenta mayor porcentaje de degradación. Por otra parte, para AuNP P103 10%, la degradación del colorante que exhibe mayor porcentaje de degradación se obtiene cuando se emplean 30 mL (Figura 5. 26b).

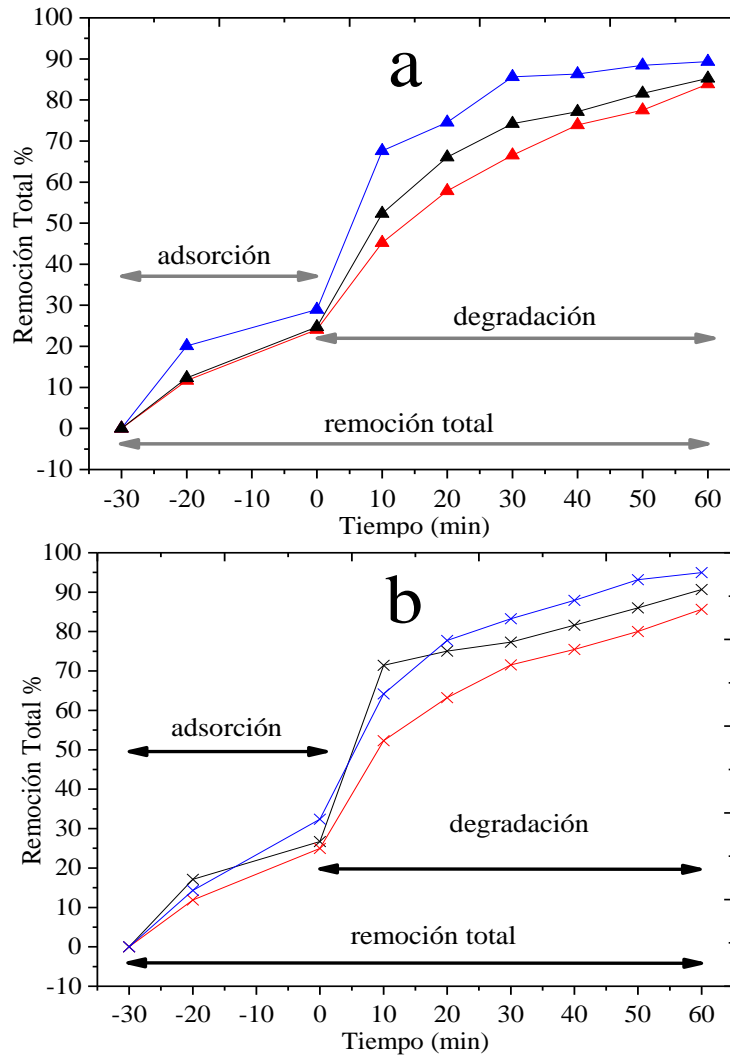


Figura 5. 26 Degradación de AM bajo irradiación UV+Visible empleando a) $\text{TiO}_2\text{-AgNP}$ P103 0.1% con (▲) 10 mL, (▲) 20 mL y (▲) 30 mL; y b) $\text{TiO}_2\text{-AuNP}$ P103 10 % con (×) 10 mL, (×) 20 mL y (×) 30 mL.

5.3.5 Propiedades fotocatalíticas de los compósitos

Las Figura 5. 27 a y b demuestra el desarrollo fotocatalítico del TiO_2 sin decorar, y los materiales decorados con AgNPs y AuNPs, donde C_0 es la concentración inicial sin ser irradiado con luz, y C es la variación de la concentración de AM a través del tiempo. Las velocidades de degradación del AM se muestran gráficamente en las Figura 5. 27 c y d. Las cinéticas de degradación siguen una reacción de pseudo-primer orden. Las constantes de velocidad de los materiales son: TiO_2 sin decorar es de $k = 0.02167 \text{ min}^{-1}$, $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 0.1 \%}$ $k = 0.05242 \text{ min}^{-1}$, $\text{TiO}_2\text{-AgNP P103 1 \%}$ $k = 0.05009 \text{ min}^{-1}$, $\text{TiO}_2\text{-AuNP P103 1 \%}$ $k = 0.04814 \text{ min}^{-1}$, y $\text{TiO}_2\text{-AuNP P103 10 \%}$ $k = 0.06443 \text{ min}^{-1}$. Evidentemente la constante k del TiO_2 sin decorar es menor que la de los materiales decorados. Otros autores han obtenido resultados similares ^{17,123}. El material $\text{TiO}_2\text{-AuNP P103 10 \%}$ mostró la mayor actividad fotocatalítica para la degradación de la solución acuosa de AM. Es evidente que la cantidad de polímero usada durante la síntesis de NPs modificó su tamaño y en consecuencia su eficiencia como catalizador.

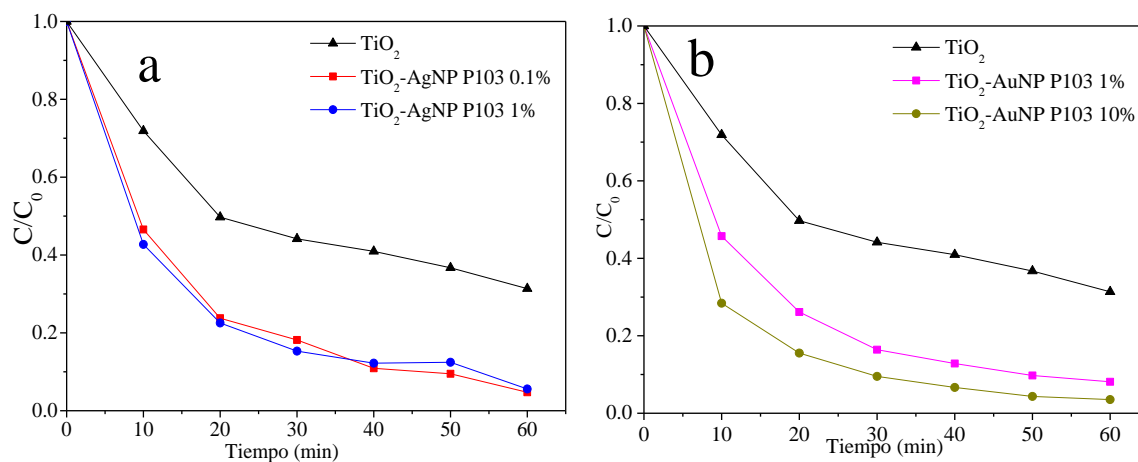


Figura 5.27 Cont.

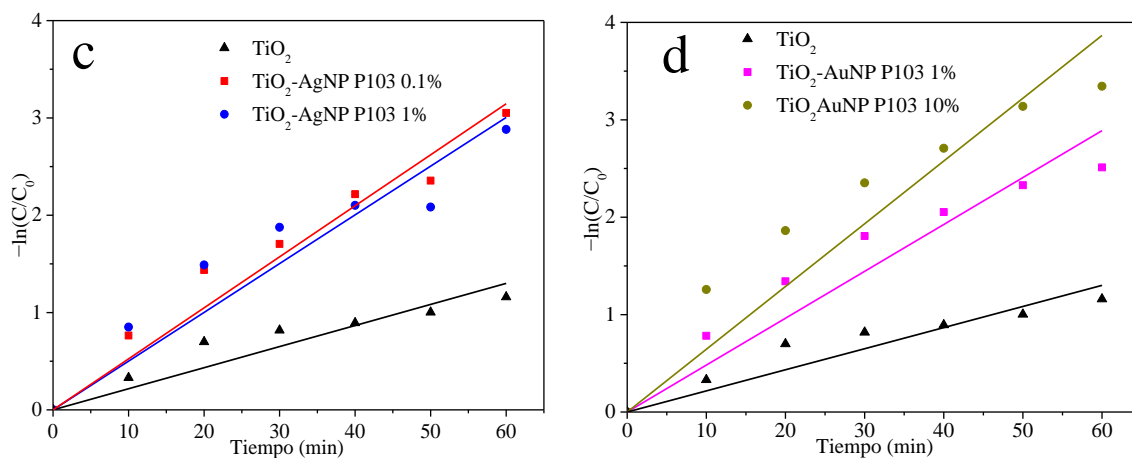


Figura 5. 27 Variación de las velocidades de degradación fotocatalítica bajo irradiación UV+Visible, del colorante AM usando TiO_2 decorado y sin decorar respecto al tiempo (a-b). La cinética de pseudo- primer orden de la degradación del colorante AM con TiO_2 decorado y sin decorar (c-d)

La Tabla 5. 2 muestra los resultados de análisis textural de los materiales decorados y sin decorar. En relación con el área de superficie específica, no se observaron diferencias significativas entre los materiales decorados y el TiO_2 sin decorar. Por otro lado, se observó que después de decorar el TiO_2 con las NPs metálicas, el tamaño de poro disminuyó ligeramente, lo cual se puede atribuir al bloqueo que provocan las AgNP y AuNP en los poros del semiconductor^{63,122}. Según los resultados, la incorporación de las NPs no produce un efecto considerable al semiconductor.

El TiO_2 decorado y sin decorar se caracterizó mediante espectroscopía de reflectancia difusa para determinar su energía de brecha prohibida (ver

Tabla 5. 2), la cual se calculó usando un diagrama de Tauc y la función de Kubelka-Munk^{123,124}. La pequeña cantidad de NPs incorporadas en la superficie del TiO_2 , no influyen de forma considerable en el espectro de absorción UV-Vis (Figura 5. 17a y Figura 5. 18a), por lo que no se observa un cambio significativo en la energía de brecha prohibida de los

materiales. Sin embargo, la distribución uniforme de NPs metálicas en la superficie del semiconductor es un factor fundamental en la optimización de las propiedades fotocatalíticas¹⁷.

En la etapa de degradación los materiales TiO₂-AgNP P103 0.1 % con 10 mL y TiO₂-AuNP P103 10 % con 30 mL alcanzan los porcentajes más altos de degradación, 76 % y 80 %, respectivamente; sin embargo, el material TiO₂-AuNP P103 10 % con 30 mL alcanza el mayor porcentaje de remoción total (97 %).

Diversos autores sugieren que las NPs de metales nobles, como AgNPs y AuNPs, al ser irradiados bajo luz visible⁸ sobre la superficie de un semiconductor, pueden transferir sus electrones foto-excitados a la banda de conducción del semiconductor debido a la resonancia de plasmones superficiales (oscilación colectiva de electrones). Esos electrones son introducidos en la banda de conducción (BC) del semiconductor a través de la interfaz entre el metal y el semiconductor, facilitando así la separación de los portadores de carga y en consecuencia la reducción de la recombinación de los pares electrón hueco^{63,125-128}. En este trabajo las muestras se burbujan con aire para mejorar la oxidación, por lo que las Especies Reactivas de Oxígeno, ROS (como radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), radicales superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) de la molécula de oxígeno, y oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) podrían ser las principales especies reactivas formadas mediante la reacción entre el O₂ y los electrones fotogenerados en superficie del compósito, según lo observado por Escobar *et al.*¹²⁹ Singh *et al.* proponen que las AuNPs facilitan la formación de radicales superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) de la molécula de oxígeno. Por otra parte, las moléculas de agua interactúan con los huecos convirtiéndose en radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$). Estas especies reactivas fueron las responsables de la degradación del colorante AM⁶⁰. Matsunami *et al.* sugieren que la degradación de AM se lleva a cabo por procesos de N-demetilación y el rompimiento de los enlaces C-N y C-S¹¹⁹.

Tabla 5. 2 Área superficial BET, tamaño de poro, energía de brecha prohibida, porcentajes de adsorción, degradación, y remoción total de AM, bajo irradiación UV+Visible, en los compósitos de TiO₂, decorados con NPs lavadas

Compósitos	S _{BET} ^a (m ² /g)	Tamaño de poro (nm)	Energía de brecha prohibida ^b (eV)	Energía de brecha prohibida ^c (eV)	Adsorción (%)	Degradación (%)	Remoción Total (%)
TiO ₂ -AgNP P103 0.1 %	9.0	1.29	3.14	3.21	20	76	96
TiO ₂ -AgNP P103 1 %	13.2	1.30	3.14	3.20	35	61	96
TiO ₂ -AuNP P103 1 %	8.3	1.08	3.14	3.21	21	73	94
TiO ₂ -AuNP P103 10 %	9.4	1.13	3.16	3.19	17	80	97
TiO ₂	9.1	1.33	3.18	3.22	27	50	77

^a S_{BET}, áreas superficiales BET calculadas con isotermas de adsorción/desorción. ^b energía de brecha prohibida calculado con el diagrama de Tauc. ^c energía de brecha prohibida calculado con la función Kubelka-Munk

Resultados similares fueron obtenidos por Messih et al.¹⁷, quienes alcanzaron 95 % de degradación de AM como contaminante modelo, usando nanocompósitos, de Ag/TiO₂ sintetizados mediante métodos verdes. La incorporación de AgNPs en la superficie de TiO₂ aumentó la reactividad fotocatalítica bajo irradiación UV y solar, en comparación con el semiconductor sin decorar. Por otro lado, Perera *et al.*⁵ sintetizaron nanocompósitos de Au/TiO₂ por medio de química verde. El decorado de la superficie de TiO₂ con AuNP aumentó significativamente la capacidad de adsorción del AM en el catalizador, y al mismo tiempo, incrementó la constante de velocidad de la degradación fotocatalítica.

Diversos investigadores concuerdan en que es necesario migrar de los métodos clásicos de reducción química hacia mecanismos nuevos, fáciles y amigables con el medio ambiente para la preparación de compósitos decorados. Se ha mostrado que decorar la superficie del TiO₂ con nanopartículas metálicas, tales como Ag y Au, incrementa la eficiencia fotocatalítica bajo irradiación UV e incluso, luz visible. Los resultados son prometedores con moléculas modelo, lo cual motiva a realizar más investigaciones, ya que se prevé que estas nanoestructuras pueden utilizarse en diferentes aplicaciones, como remediación ambiental, celdas solares y producción de energía^{4,5,17}.

6 CONCLUSIONES.

En este trabajo se muestra la síntesis de AgNPs y AuNPs con los copolímeros Pluronic® P103 y Pluronic F127, mediante el método de un solo paso de Sakai. Particularmente, para la síntesis de AgNP, se utilizan 3 reactivos, la solución de AgNO₃, la solución de NaBH₄ y las soluciones de copolímero. Sin embargo, para la síntesis de AuNPs, se emplean soluciones de HAuCl₄·3H₂O y del copolímero, no se requiere el uso del reductor, debido a que el copolímero actúa como agente reductor-estabilizador. Este método de síntesis puede ser considerado dentro de la química verde, debido a la cantidad y tipo de reactivos usados, y además de que los copolímeros presentan alta biocompatibilidad y baja bioacumulación. Adicionalmente, la generación de residuos durante esta síntesis es prácticamente nula, ya que se utiliza todo el producto preparado.

En este trabajo se identificó que el aumento en la concentración de los copolímeros, incrementa el tamaño de NPs producidas; sin embargo, a concentraciones más elevadas de copolímero se presentan agregados micelares o plantillas, las cuales promueven la formación de NPs de tamaños más pequeños. Se observó que el copolímero Pluronic P103, mostró estabilidad en la síntesis de NPs con ambas sales metálicas. También se observó que la concentración del copolímero, además de controlar el tamaño y forma de las NPs, también influye en su efecto fotocatalítico, observándose un incremento en la fotodegradación del AM hasta en un 20 % en comparación con el semiconductor sin decorar.

Durante la síntesis de AgNPs, las muestras sin lavar AgNP P103 0.1% y AgNP P103 1% se evaluaron mediante un análisis de DLS y presentaron tamaños hidrodinámicos de ~ 50 nm y ~5 nm, respectivamente, y después de lavadas, de ~150 nm y dos tamaños de ~ 60 y ~ 250 nm, respectivamente. A la muestra AgNP P103 1%, adicionalmente se le realizó un análisis TEM y presentaron una plantilla con partícula de 4.2 ± 2.0 nm. Después de decorar el semiconductor mediante calcinación, se observa por análisis TEM un tamaño de partícula de ~ 15 nm en ambas muestras.

Durante la síntesis de AuNPs, las muestras sin lavar AuNP P103 1% y AuNP P103 10% mostraron, mediante un análisis de DLS, tamaños hidrodinámicos de ~ 50 nm y ~ 400 nm para la primera muestra, y de ~ 6 nm para la segunda. Después de lavadas, ambas muestras se modificaron presentando tamaños de ~ 250 nm en la primera muestra, y de ~ 150 nm y 3 nm en la segunda. A la muestra AuNP P103 10%, adicionalmente se le realizó un análisis TEM y presentó una plantilla con partículas de tamaños de 1.5 ± 0.35 nm. Después de decorar el semiconductor, se observa por análisis TEM tamaños de partícula de ~ 90 y ~ 21 nm, respectivamente.

En la caracterización de los materiales decorados se observa mediante análisis DRS un cambio en la absorbancia máxima de la banda asociada al LSPR en ~ 420 nm, señal asociada al plasmón de las AgNPs, y una señal en ~ 560 nm, asociada a las AuNPs. Mediante un análisis XRD, no se pudo apreciar la presencia de las NPs, probablemente por el límite de detección del equipo. Sin embargo, se aprecia que no hay un cambio en la estructura cristalina del semiconductor después de la calcinación. Mediante XPS se aprecian las señales características de las NPs. En todas las muestras la señal de Ti 2p provee evidencia del estado químico del Ti(IV) (Ti 2p_{3/2} y Ti 2p_{1/2} en 458.4 y 464.1 eV) característico de los óxidos de titanio^{113,114}. En todas las muestras se observaron tres picos característicos en el espectro asociados a O 1s. Por último, el pico en 529.6 eV se relaciona con el oxígeno de la red del TiO₂, o la unión metal-oxígeno (Ti-O). Los resultados de XPS para el titanio y el oxígeno, arrojan mínimas variaciones (TiO₂ prístino vs TiO₂ modificado con Ag o Au), los materiales mostraron propiedades químicas similares de los componentes del TiO₂, indicando que la incorporación de las AgNPs y AuNPs no modificaron la estructura del semiconductor y, por lo tanto, sólo se obtuvo la modificación superficial. En el análisis el estado de oxidación de los metales nobles los resultados de los espectros de los materiales AgNP 0.1 % P103-TiO₂ y AgNP 1 % P103-TiO₂ coinciden con la literatura¹¹⁸. Se muestran señales en 367.3 ± 0.1 eV (Ag 3d_{5/2}) y 373.3 ± 0.1 eV (Ag 3d_{3/2}) correspondientes al estado de oxidación de Ag (0), y una señal en 377.3 ± 0.1 eV correspondiente al estado de oxidación de Ag(II). Para los materiales AuNP 1 % P103-TiO₂ y AuNP 10 % P103-TiO₂ se obtienen señales características del estado metálico del doblete del Au (0) en 83.0 ± 0.1 eV (Au 4f_{7/2}) y 86.4 ± 0.1 eV (Au 4f_{5/2})^{115,116}.

Mediante un análisis EDS se comprueba la presencia de las NPs y la ausencia de carbón, lo que confirma que el copolímero se eliminó por completo durante la combustión.

En los resultados de análisis textural de los compósitos y del TiO₂ prístino se observó que el compósito AgNP P103 1% presenta la mayor área superficial, mayor tamaño de poro y el mayor porcentaje de adsorción de la solución del colorante AM, sin embargo, presenta el menor porcentaje de degradación entre los materiales decorados. Por su parte, el compósito AuNP P103 10% muestra el menor porcentaje de adsorción, pero el mayor porcentaje de degradación, y el mayor porcentaje de remoción total de entre todos los compósitos.

Los resultados de energía de brecha prohibida calculados con el diagrama de Tauc y con la función Kubelka-Munk en el TiO₂ prístino, presentaron valores de 3.18 y 3.22 eV, respectivamente; en los compósitos, con ambas mediciones, se observó una disminución de hasta 0.04 y 0.03 eV, respectivamente.

Las cinéticas de degradación siguen una reacción de pseudo-primer orden. Las constantes de velocidad de los materiales son: TiO₂ sin decorar es de $k = 0.02167 \text{ min}^{-1}$, TiO₂-AgNP P103 0.1 % $k = 0.05242 \text{ min}^{-1}$, TiO₂-AgNP P103 1 % $k = 0.05009 \text{ min}^{-1}$, TiO₂-AuNP P103 1 % $k = 0.04814 \text{ min}^{-1}$, y TiO₂-AuNP P103 10 % $k = 0.06443 \text{ min}^{-1}$. El material TiO₂-AuNP P103 10 % mostró la mayor actividad fotocatalítica para la degradación de la solución acuosa de AM. Es evidente que la cantidad de polímero usada durante la síntesis de NPs modificó su tamaño y en consecuencia su eficiencia como catalizador. El rendimiento en la remoción total del colorante se presenta en el siguiente orden: AuNP P103 10% > AgNP P103 0.1% > AgNP P103 1% > AuNP P103 1% > TiO₂.

7 REFERENCIAS

- (1) Rueda-Marquez, J. J.; Levchuk, I.; Fernández Ibañez, P.; Sillanpää, M. A Critical Review on Application of Photocatalysis for Toxicity Reduction of Real Wastewaters. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.
- (2) Zhang, D.; Chen, J.; Deng, P.; Wang, X.; Li, Y.; Wen, T.; Li, Y.; Xiang, Q.; Liao, Y. Hydrogen Evolution Promotion of Au-Nanoparticles-Decorated TiO₂ Nanotube Arrays Prepared by Dip-Loading Approach. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102* (10), 5873–5880. <https://doi.org/10.1111/jace.16441>.
- (3) Basavarajappa, P. S.; Patil, S. B.; Ganganagappa, N.; Reddy, K. R.; Raghu, A. V.; Reddy, C. V. Recent Progress in Metal-Doped TiO₂, Non-Metal Doped/Codoped TiO₂ and TiO₂ Nanostructured Hybrids for Enhanced Photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45* (13), 7764–7778. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.241>.
- (4) Narkbuakaew, T.; Sujaridworakun, P. Role of Ag (0) Deposited on TiO₂ Nanoparticles for Superior Photocatalytic Performance Induced by Calcination. *Opt. Mater. (Amst.)* **2019**, *98* (September), 109407. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109407>.
- (5) Perera, M.; Wijenayaka, L. A.; Siriwardana, K.; Dahanayake, D.; Nalin De Silva, K. M. Gold Nanoparticle Decorated Titania for Sustainable Environmental Remediation: Green Synthesis, Enhanced Surface Adsorption and Synergistic Photocatalysis. *RSC Adv.* **2020**, *10* (49), 29594–29602. <https://doi.org/10.1039/d0ra05607c>.
- (6) Garrido-Cardenas, J. A.; Esteban-García, B.; Agüera, A.; Sánchez-Pérez, J. A.; Manzano-Agugliaro, F. Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process and Their Worldwide Research Trends. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, *17* (1). <https://doi.org/10.3390/ijerph17010170>.
- (7) Nguyen, C. H.; Fu, C. C.; Juang, R. S. Degradation of Methylene Blue and Methyl Orange by Palladium-Doped TiO₂ Photocatalysis for Water Reuse: Efficiency and Degradation Pathways. *J. Clean. Prod.* **2018**, *202*, 413–427.

-
- <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.110>.
- (8) Nevarez, M. C.; Espinoza, P. J.; Quiroz, F. J.; Bunsho, O. Fotocatálisis: Inicio, Actualidad y Perspectiva a Través Del TiO. *Av. en química* **2017**, *12* (Marzo 2018), 1–50.
- (9) Veziroglu, S.; Ghori, M. Z.; Obermann, A. L.; Röder, K.; Polonskyi, O.; Strunskus, T.; Faupel, F.; Aktas, O. C. Ag Nanoparticles Decorated TiO₂ Thin Films with Enhanced Photocatalytic Activity. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2019**, *216* (14), 1–6. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800898>.
- (10) Hernández Rodríguez, M. J.; Pulido Melián, E.; García Santiago, D.; González Díaz, O.; Navío, J. A.; Doña Rodríguez, J. M. NO Photooxidation with TiO₂ Photocatalysts Modified with Gold and Platinum. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *205* (x), 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.006>.
- (11) Li, X.; Yu, J.; Jaroniec, M. Hierarchical Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (9), 2603–2636. <https://doi.org/10.1039/c5cs00838g>.
- (12) Atalay, S.; Ersöz, G. Review on Catalysis in Advanced Oxidation Processes. In *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*; Springer: Cham, Switzerland, 2016. https://doi.org/10.1007/978-3-319-28950-2_4.
- (13) Wassel, A. R.; El-Naggar, M. E.; Shoueir, K. Recent Advances in Polymer/Metal/Metal Oxide Hybrid Nanostructures for Catalytic Applications: A Review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8* (5), 104175. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104175>.
- (14) Singh, J.; Sahu, K.; Satpati, B.; Shah, J.; Kotnala, R. K.; Mohapatra, S. Facile Synthesis, Structural and Optical Properties of Au-TiO₂ Plasmonic Nanohybrids for Photocatalytic Applications. *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *135* (February), 109100. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109100>.
- (15) Varma, R. S.; Thorat, N.; Fernandes, R.; Kothari, D. C.; Patel, N.; Miotello, A. Dependence of Photocatalysis on Charge Carrier Separation in Ag-Doped and Decorated TiO₂ Nanocomposites. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (24), 8428–8440.
-

-
- <https://doi.org/10.1039/c6cy01605g>.
- (16) Mezni, A.; Ben Saber, N.; Ibrahim, M. M.; Hamdaoui, N.; Alrooqi, A.; Mlayah, A.; altalhi, T. Photocatalytic Activity of Hybrid Gold-Titania Nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *221*, 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.035>.
- (17) Abdel Messih, M. F.; Ahmed, M. A.; Soltan, A.; Anis, S. S. Facile Approach for Homogeneous Dispersion of Metallic Silver Nanoparticles on the Surface of Mesoporous Titania for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Indigo Carmine Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *335*, 40–51. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.11.001>.
- (18) Gellé, A.; Moores, A. Water Splitting Catalyzed by Titanium Dioxide Decorated with Plasmonic Nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89* (12), 1817–1827. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0711>.
- (19) Ansari, S. A.; Khan, M. M.; Ansari, M. O.; Cho, M. H. Silver Nanoparticles and Defect-Induced Visible Light Photocatalytic and Photoelectrochemical Performance of Ag@m-TiO₂ Nanocomposite. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *141*, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.05.029>.
- (20) Malassis, L.; Dreyfus, R.; Murphy, R. J.; Hough, L. A.; Donnio, B.; Murray, C. B. One-Step Green Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles with Ascorbic Acid and Their Versatile Surface Post-Functionalization. *RSC Adv.* **2016**, *6* (39), 33092–33100. <https://doi.org/10.1039/c6ra00194g>.
- (21) Sarina, S.; Waclawik, E. R.; Zhu, H. Photocatalysis on Supported Gold and Silver Nanoparticles under Ultraviolet and Visible Light Irradiation. *Green Chem.* **2013**, *15* (7), 1814–1833. <https://doi.org/10.1039/c3gc40450a>.
- (22) Gellé, A.; Moores, A. Plasmonic Nanoparticles: Photocatalysts with a Bright Future. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2019**, *15* (Figure 1), 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.10.002>.
- (23) Temerov, F.; Ankudze, B.; Saarinen, J. J. TiO₂ Inverse Opal Structures with Facile
-

-
-
- Decoration of Precious Metal Nanoparticles for Enhanced Photocatalytic Activity. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *242*, 122471. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122471>.
- (24) Noah, N. *Green Synthesis: Characterization and Application of Silver and Gold Nanoparticles*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00006-x>.
- (25) Gołabiewska, A.; Malankowska, A.; Jarek, M.; Lisowski, W.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; Zaleska-Medynska, A. The Effect of Gold Shape and Size on the Properties and Visible Light-Induced Photoactivity of Au-TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *196*, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.013>.
- (26) Xing, M. Y.; Yang, B. X.; Yu, H.; Tian, B. Z.; Bagwasi, S.; Zhang, J. L.; Gong, X. Q. Enhanced Photocatalysis by Au Nanoparticle Loading on TiO₂ Single-Crystal (001) and (110) Facets. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (22), 3910–3917. <https://doi.org/10.1021/jz4021102>.
- (27) Khullar, P.; Singh, V.; Mahal, A.; Kumar, H.; Kaur, G.; Bakshi, M. S. Block Copolymer Micelles as Nanoreactors for Self-Assembled Morphologies of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (10), 3028–3039. <https://doi.org/10.1021/jp310507m>.
- (28) Natarajan, S.; Bajaj, H. C.; Tayade, R. J. Recent Advances Based on the Synergetic Effect of Adsorption for Removal of Dyes from Waste Water Using Photocatalytic Process. *J. Environ. Sci. (China)* **2018**, *65*, 201–222. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>.
- (29) Ajmal, A.; Majeed, I.; Malik, R. N.; Idriss, H.; Nadeem, M. A. Principles and Mechanisms of Photocatalytic Dye Degradation on TiO₂ Based Photocatalysts: A Comparative Overview. *RSC Adv.* **2014**, *4* (70), 37003–37026. <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>.
- (30) Soto-Vázquez, L.; Rolón-Delgado, F.; Rivera, K.; Cotto, M. C.; Ducongé, J.; Morant, C.; Pinilla, S.; Márquez-Linares, F. M. Catalytic Use of TiO₂ Nanowires in the
-
-

-
-
- Photodegradation of Benzophenone-4 as an Active Ingredient in Sunscreens. *J. Environ. Manage.* **2019**, *247* (June), 822–828. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.005>.
- (31) De La Cueva Bueno, P.; Gillerman, L.; Gehr, R.; Oron, G. Nanotechnology for Sustainable Wastewater Treatment and Use for Agricultural Production: A Comparative Long-Term Study. *Water Res.* **2017**, *110*, 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.060>.
- (32) Dariani, R. S.; Esmaeili, A.; Mortezaali, A.; Dehghanpour, S. Photocatalytic Reaction and Degradation of Methylene Blue on TiO₂ Nano-Sized Particles. *Optik (Stuttg.)* **2016**, *127* (18), 7143–7154. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.04.026>.
- (33) Fang, X. L.; Chen, C.; Jin, M. S.; Kuang, Q.; Xie, Z. X.; Xie, S. Y.; Huang, R. Bin; Zheng, L. S. Single-Crystal-like Hematite Colloidal Nanocrystal Clusters: Synthesis and Applications in Gas Sensors, Photocatalysis and Water Treatment. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (34), 6154–6160. <https://doi.org/10.1039/b905034e>.
- (34) Liang, H.; Jia, Z.; Zhang, H.; Wang, X.; Wang, J. Photocatalysis Oxidation Activity Regulation of Ag/TiO₂ Composites Evaluated by the Selective Oxidation of Rhodamine B. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *422*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.211>.
- (35) Banerjee, S.; Pillai, S. C.; Falaras, P.; O'shea, K. E.; Byrne, J. A.; Dionysiou, D. D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (15), 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>.
- (36) Reports, R. S. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3>.
- (37) Kumar, B.; Smita, K.; Cumbal, L.; Debut, A. One Pot Synthesis and Characterization of Gold Nanocatalyst Using Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis*) Oil: Green Approach. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2016**, *158*, 55–60. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2016.02.023>.
- (38) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties,
-
-

-
-
- Modifications and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- (39) Chen, H.; Wang, L. Nanostructure Sensitization of Transition Metal Oxides for Visible-Light Photocatalysis. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5* (1), 696–710. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.82>.
- (40) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. Elsevier June 29, 2000, pp 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- (41) Bagheri, S.; Julkapli, N. M. *Nanocatalysts in Environmental Applications*.
- (42) Recubrimientos, O. D. E.; Tio, P. D. E.; Oxidación, P. O. R. Obtention of Porous Titanium Dioxide Coatings By Anodic Oxidation for Photocatalytic Applications. *Av. en Ciencias e Ing.* **2016**, *7* (1), 19–25.
- (43) Aliabadi, M. One-Step Synthesis of Highly Efficient TiO₂-CdS-Ag Nanocomposite for Remove Organic Pollution. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *174*, 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.019>.
- (44) Patanjali, P.; Singh, R.; Kumar, A.; Chaudhary, P. *Nanotechnology for Water Treatment: A Green Approach*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00021-6>.
- (45) Li, X.; Shen, R.; Ma, S.; Chen, X.; Xie, J. Graphene-Based Heterojunction Photocatalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *430*, 53–107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.194>.
- (46) Pandit, P.; Gayatri, T. N. Introduction to Green Nanomaterials. In *Green Nanomaterials: Processing, Properties, and Applications*; Ahmed, S., Ali, W., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2020; pp 1–21. https://doi.org/10.1007/978-981-15-3560-4_1.
- (47) Cunha, D. L.; Kuznetsov, A.; Achete, C. A.; Machado, A. E. da H.; Marques, M. Immobilized TiO₂ on Glass Spheres Applied to Heterogeneous Photocatalysis: Photoactivity, Leaching and Regeneration Process. *PeerJ* **2018**, *2018* (3), 1–19.
-
-

- <https://doi.org/10.7717/peerj.4464>.
- (48) Lee, T.; Chao, B. K.; Kuo, Y. L.; Hsueh, C. H. Improvement of Photocatalytic Activities of Ag/P25 Hybrid Systems by Controlled Morphology of Ag Nanoprisms. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *192*, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.069>.
- (49) Luna-Flores, A.; Sosa-Sánchez, J. L.; Morales-Sánchez, M. A.; Agustín-Serrano, R.; Luna-López, J. A. An Easy-Made, Economical and Efficient Carbon-Doped Amorphous TiO₂ Photocatalyst Obtained By microwave Assisted Synthesis for the Degradation of Rhodamine B. *Materials (Basel)*. **2017**, *10* (12). <https://doi.org/10.3390/ma10121447>.
- (50) Mishra, A.; Mehta, A.; Kainth, S.; Basu, S. Effect of Different Plasmonic Metals on Photocatalytic Degradation of Volatile Organic Compounds (VOCs) by Bentonite/M-TiO₂ Nanocomposites under UV/Visible Light. *Appl. Clay Sci.* **2018**, *153* (November 2017), 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.040>.
- (51) Hernández-Ramírez, A.; Medina-Ramírez, I.; Bustos, E.; Manríquez, J.; Peralta-Hernández, J. M. *Photocatalytic Semiconductors*; 2015.
- (52) Jouali, A.; Salhi, A.; Aguedach, A.; Aarfane, A.; Ghazzaf, H.; Lhadi, E. K.; El krati, M.; Tahiri, S. Photo-Catalytic Degradation of Methylene Blue and Reactive Blue 21 Dyes in Dynamic Mode Using TiO₂ Particles Immobilized on Cellulosic Fibers. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *383* (June), 112013. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112013>.
- (53) Komaraiah, D.; Madhukar, P.; Vijayakumar, Y.; Ramana Reddy, M. V.; Sayanna, R. Photocatalytic Degradation Study of Methylene Blue by Brookite TiO₂ Thin Film under Visible Light Irradiation. *Mater. Today Proc.* **2016**, *3* (10), 3770–3778. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.026>.
- (54) Bhat, A.; Hill, A. J.; Fisher, G. B.; Schwank, J. W. Improving the Thermal Stability and N-Butanol Oxidation Activity of Ag-TiO₂ Catalysts by Controlling the Catalyst Architecture and Reaction Conditions. *Appl. Catal. B Environ.* **2021**, *297* (June),

-
-
120476. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120476>.
- (55) Gao, Y.; Zhang, W.; Liu, P. Enhanced Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Membrane Decorated with Ag and Au Nanoparticles. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (6), 15–17. <https://doi.org/10.3390/app8060945>.
- (56) Yu, Y.; Wen, W.; Qian, X. Y.; Liu, J. Bin; Wu, J. M. UV and Visible Light Photocatalytic Activity of Au/TiO₂ Nanoforests with Anatase/Rutile Phase Junctions and Controlled Au Locations. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (June 2016), 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep41253>.
- (57) Wang, X.; Zhao, Z.; Ou, D.; Tu, B.; Cui, D.; Wei, X.; Cheng, M. Highly Active Ag Clusters Stabilized on TiO₂ Nanocrystals for Catalytic Reduction of P-Nitrophenol. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *385*, 445–452. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.147>.
- (58) Song, C. K.; Baek, J.; Kim, T. Y.; Yu, S.; Han, J. W.; Yi, J. Exploring Crystal Phase and Morphology in the TiO₂ Supporting Materials Used for Visible-Light Driven Plasmonic Photocatalyst. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *198*, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.047>.
- (59) Takakura, R.; Oshikiri, T.; Ueno, K.; Shi, X.; Kondo, T.; Masuda, H.; Misawa, H. Water Splitting Using a Three-Dimensional Plasmonic Photoanode with Titanium Dioxide Nano-Tunnels. *Green Chem.* **2017**, *19* (10), 2398–2405. <https://doi.org/10.1039/c6gc03217f>.
- (60) Singh, J.; Satpati, B.; Mohapatra, S. Structural, Optical and Plasmonic Properties of Ag-TiO₂ Hybrid Plasmonic Nanostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Plasmonics* **2017**, *12* (3), 877–888. <https://doi.org/10.1007/s11468-016-0339-6>.
- (61) Peng, C.; Wang, W.; Zhang, W.; Liang, Y.; Zhuo, L. Surface Plasmon-Driven Photoelectrochemical Water Splitting of TiO₂ Nanowires Decorated with Ag Nanoparticles under Visible Light Illumination. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *420*, 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.101>.
- (62) Amendola, V.; Bakr, O. M.; Stellacci, F. A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of
-
-

-
-
- Shape, Size, Structure, and Assembly. *Plasmonics* **2010**, *5* (1), 85–97. <https://doi.org/10.1007/s11468-009-9120-4>.
- (63) Chen, Y.; Wang, Y.; Li, W.; Yang, Q.; Hou, Q.; Wei, L.; Liu, L.; Huang, F.; Ju, M. Enhancement of Photocatalytic Performance with the Use of Noble-Metal-Decorated TiO₂ Nanocrystals as Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation under Visible-Light Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 352–367. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.077>.
- (64) Lee, K. S.; El-Sayed, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (39), 19220–19225. <https://doi.org/10.1021/jp062536y>.
- (65) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (3), 209–217. <https://doi.org/10.1039/b514191e>.
- (66) Singh, V.; Dabre, K. V.; Dhoble, S. J.; Lakshminarayana, G. Green Emitting Holmium (Ho) Doped Yttrium Oxide (Y₂O₃) Phosphor for Solid State Lighting. *Optik (Stuttg.)* **2020**, *206*, 164339. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164339>.
- (67) Lu, F.; Astruc, D. Nanocatalysts and Other Nanomaterials for Water Remediation from Organic Pollutants. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *408*, 213180. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213180>.
- (68) Araujo, T. P.; Quiroz, J.; Barbosa, E. C. M.; Camargo, P. H. C. Understanding Plasmonic Catalysis with Controlled Nanomaterials Based on Catalytic and Plasmonic Metals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2019**, *39*, 110–122. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.01.014>.
- (69) Sindram, J.; Volk, K.; Mulvaney, P.; Karg, M. Silver Nanoparticle Gradient Arrays: Fluorescence Enhancement of Organic Dyes. *Langmuir* **2019**, *35* (26), 8776–8783. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01027>.
- (70) Ngumbi, P. K.; Mugo, S. W.; Ngaruiya, J. M.; King'onde, C. K. Multiple Plasmon
-
-

-
- Resonances in Small-Sized Citrate Reduced Gold Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, 233 (August 2018), 263–266. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.077>.
- (71) Santos, D. C.; Goes, J. M. R.; de Souza, V. C.; Bispo, D. F.; Otubo, L.; Andrade, G. R. S.; Camargo, Z. T.; dos Santos, E. A. Green Synthesis of Silver Nanostructures with Amino Acid-Modified Pluronic F127 for Antibacterial Applications. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 505 (October), 144449. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144449>.
- (72) Furube, A.; Du, L.; Hara, K.; Katoh, R.; Tachiya, M. Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (48), 14852–14853. <https://doi.org/10.1021/ja076134v>.
- (73) Ovais, M.; Raza, A.; Naz, S.; Islam, N. U.; Khalil, A. T.; Ali, S.; Khan, M. A.; Shinwari, Z. K. Current State and Prospects of the Phytosynthesized Colloidal Gold Nanoparticles and Their Applications in Cancer Theranostics. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, 101 (9), 3551–3565. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8250-4>.
- (74) Deraedt, C.; Salmon, L.; Gatard, S.; Ciganda, R.; Hernandez, R.; Mayor, M.; Astruc, D. Sodium Borohydride Stabilizes Very Active Gold Nanoparticle Catalysts. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (91), 14194–14196. <https://doi.org/10.1039/c4cc05946h>.
- (75) Sakai, T.; Alexandridis, P. Single-Step Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles in Aqueous Pluronic Block Copolymer Solutions at Ambient Temperature. *Langmuir* **2004**, 20 (20), 8426–8430. <https://doi.org/10.1021/la049514s>.
- (76) Sakai, T.; Alexandridis, P. Size- and Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Gold through Autoreduction of the Auric Cation by Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide) Block Copolymers in Aqueous Solutions at Ambient Conditions. *Nanotechnology* **2005**, 16, S344–S353. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/7/006>.
- (77) Pasquali, R. C.; Chiappetta, D. A.; Bregni, C. Los Copolímeros En Bloques Anfifílicos y Sus Aplicaciones Farmacéuticas. **2005**, 24 (4).
- (78) Sheelarani, B.; Karunanithi, P.; Dash, S. Effect of Valency of Cation on Micellization Behaviour of Pluronic Mixed Micelle F127 and L64. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, 739
-

-
- (October), 136956. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136956>.
- (79) Alexandridis, P.; Alan Hatton, T. Poly(Ethylene Oxide)Poly(Propylene Oxide)Poly(Ethylene Oxide) Block Copolymer Surfactants in Aqueous Solutions and at Interfaces: Thermodynamics, Structure, Dynamics, and Modeling. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *96* (1–2), 1–46. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03028-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03028-X).
- (80) Khullar, P.; Singh, V.; Mahal, A.; Kaur, H.; Singh, V.; Banipal, T. S.; Kaur, G.; Bakshi, M. S. Tuning the Shape and Size of Gold Nanoparticles with Triblock Polymer Micelle Structure Transitions and Environments. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (21), 10442–10454. <https://doi.org/10.1021/jp201712a>.
- (81) Bakshi, M. S. Colloidal Micelles of Block Copolymers as Nanoreactors, Templates for Gold Nanoparticles, and Vehicles for Biomedical Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *213*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.08.001>.
- (82) Alexandridis, P. Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers. *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34* (1), 15–28. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000335>.
- (83) Shou, Q.; Guo, C.; Yang, L.; Jia, L.; Liu, C.; Liu, H. Effect of PH on the Single-Step Synthesis of Gold Nanoparticles Using PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers in Aqueous Media. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *363* (2), 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.021>.
- (84) Kaur, R.; Khullar, P. *Block Copolymer Micelles as Nanoreactors for the Synthesis of Gold Nanoparticles*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102814-8.00007-X>.
- (85) Singh, V.; Khullar, P.; Dave, P. N.; Kaur, N. Micelles, Mixed Micelles, and Applications of Polyoxypropylene (PPO)-Polyoxyethylene (PEO)-Polyoxypropylene (PPO) Triblock Polymers. *Int. J. Ind. Chem.* **2013**, *4* (1), 1–18. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-12>.
- (86) Sakai, T.; Alexandridis, P. Mechanism of Gold Metal Ion Reduction, Nanoparticle
-

-
-
- Growth and Size Control in Aqueous Amphiphilic Block Copolymer Solutions at Ambient Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (16), 7766–7777. <https://doi.org/10.1021/jp046221z>.
- (87) Angelescu, D. G.; Vasilescu, M.; Anastasescu, M.; Baratoiu, R.; Donescu, D.; Teodorescu, V. S. Synthesis and Association of Ag(0) Nanoparticles in Aqueous Pluronic F127 Triblock Copolymer Solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *394*, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.11.025>.
- (88) Sakai, T.; Horiuchi, Y.; Alexandridis, P.; Okada, T.; Mishima, S. Block Copolymer-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles in Aqueous Solutions: Segment Effect on Gold Ion Reduction, Stabilization, and Particle Morphology. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394* (1), 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.003>.
- (89) Tepale, N.; Fernández-Escamilla, V. V. A.; Álvarez, C.; Flores-Aquino, E.; González-Coronel, V. J.; Cruz, D.; Sánchez-Cantú, M. Morphological and Rheological Characterization of Gold Nanoparticles Synthesized Using Pluronic P103 as Soft Template. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*. <https://doi.org/10.1155/2016/7494075>.
- (90) Park, S. I.; Song, H. M. Synthesis of Prolate-Shaped Au Nanoparticles and Au Nanoprisms and Study of Catalytic Reduction Reactions of 4-Nitrophenol. *ACS Omega* **2019**, *4* (4), 7874–7883. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00647>.
- (91) Song, H. M.; Zink, J. I. Ag(i)-Mediated Self-Assembly of Anisotropic Rods and Plates in the Surfactant Mixture of CTAB and Pluronics. *RSC Adv.* **2019**, *9* (8), 4380–4389. <https://doi.org/10.1039/c8ra10517k>.
- (92) Sokolsky-Papkov, M.; Kabanov, A. Synthesis of Well-Defined Gold Nanoparticles Using Pluronic: The Role of Radicals and Surfactants in Nanoparticles Formation. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 1553. <https://doi.org/10.3390/polym11101553>.
- (93) Garg, N.; Bera, S.; Rastogi, L.; Ballal, A.; Balaramakrishna, M. V. Synthesis and Characterization of L-Asparagine Stabilised Gold Nanoparticles: Catalyst for Degradation of Organic Dyes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *232*, 118126. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118126>.
-
-

-
-
- (94) Mourdikoudis, S.; Pallares, R. M.; Thanh, N. T. K. Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale* **2018**, *10* (27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/c8nr02278j>.
- (95) Abdullin, T. I.; Bondar, O. V.; Shtyrlin, Y. G.; Kahraman, M.; Culha, M. Pluronic Block Copolymer Mediated Interactions of Organic Compounds with Noble Metal Nanoparticles for SERS Analysis. *Langmuir* **2009**, *26* (7), 5153–5159. <https://doi.org/10.1021/la9036309>.
- (96) Picheth, G. F.; Marini, T. C.; Taladriz-Blanco, P.; Shimamoto, G. G.; dos Santos, G. J. V. P.; Meneau, F.; de Oliveira, M. G. Influence of Pluronic F127 Microenvironments on the Photochemical Nitric Oxide Release from S-Nitrosoglutathione. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *544*, 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.087>.
- (97) Landazuri, G.; Fernandez, V. V. A.; Soltero, J. F. A.; Rharbi, Y. Kinetics of the Sphere-to-Rod like Micelle Transition in a Pluronic Triblock Copolymer. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (38), 11720–11727. <https://doi.org/10.1021/jp3009089>.
- (98) Batista, C. C. S.; Albuquerque, L. J. C.; Ribeiro, C. A. S.; DeCastro, C. E.; Miranda, E. G. A.; Nantes, I. L.; Albuquerque, B. L.; Cardoso, M. B.; Giacomelli, F. C. Nano-Sized Silver Colloids Produced and Stabilized by Amino-Functionalized Polymers: Polymer Structure-Nanoparticle Features and Polymer Structure-Growth Kinetics Relationships. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28* (9), 1608–1618. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160295>.
- (99) Gomathi, M.; Rajkumar, P. V.; Prakasam, A.; Ravichandran, K. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Datura Stramonium Leaf Extract and Assessment of Their Antibacterial Activity. *Resour. Technol.* **2017**, *3* (3), 280–284. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.12.005>.
- (100) Tepale, N.; Fernández-Escamilla, V. V. A.; Flores-Aquino, E.; Sánchez-Cantú, M.; Luna-Flores, A.; González-Coronel, V. J. Use of Pluronic P103 Triblock Copolymer
-
-

-
-
- as Structural Agent during Synthesis of Hybrid Silver Nanoparticles. *J. Nanomater.* **2019**, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/9384072>.
- (101) Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Yoshida, N.; Watanabe, T. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (5), 1676–1680. <https://doi.org/10.1021/ja076503n>.
- (102) Humbatova, S.; Tapdigov, S.; Zeynalov, N.; Taghiyev, D.; Mammadova, S. Synthesis and Study of Structure Silver Nanoparticles by Polyethyleneglycol - Gum Arabic Polymers. *J. Nano Res.* **2017**, 45, 25–33. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.45.25>.
- (103) He, S.; Yao, J.; Jiang, P.; Shi, D.; Zhang, H.; Xie, S.; Pang, S.; Gao, H. Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice. *Langmuir* **2001**, 17 (5), 1571–1575. <https://doi.org/10.1021/la001239w>.
- (104) Islam, A. K. M. M.; Mukherjee, M. Effect of Temperature in Synthesis of Silver Nanoparticles in Triblock Copolymer Micellar Solution. *J. Exp. Nanosci.* **2011**, 6 (6), 596–611. <https://doi.org/10.1080/17458080.2010.506518>.
- (105) Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. Micellization of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules* **1994**, 27 (9), 2414–2425. <https://doi.org/10.1021/ma00087a009>.
- (106) Shervani, Z.; Ikushima, Y.; Sato, M.; Kawanami, H.; Hakuta, Y.; Yokoyama, T.; Nagase, T.; Kuneida, H.; Aramaki, K. Morphology and Size-Controlled Synthesis of Silver Nanoparticles in Aqueous Surfactant Polymer Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, 286 (4), 403–410. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1784-8>.
- (107) Rahme, K.; Gauffre, F.; Marty, J. D.; Payré, B.; Mingotaud, C. A Systematic Study of the Stabilization in Water of Gold Nanoparticles by Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111 (20), 7273–7279. <https://doi.org/10.1021/jp070274+>.
-
-

-
-
- (108) Bodratti, A. M.; Sarkar, B.; Alexandridis, P. Adsorption of Poly(Ethylene Oxide)-Containing Amphiphilic Polymers on Solid-Liquid Interfaces: Fundamentals and Applications. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2017**, *244*, 132–163. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.09.003>.
- (109) Chatterjee, P.; Hazra, S. PH-Dependent Size and Structural Transition in P123 Micelle Induced Gold Nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 69765–69775. <https://doi.org/10.1039/C5RA12090J>.
- (110) Topcu, G.; Guner, T.; Inci, E.; Demir, M. M. Colorimetric and Plasmonic Pressure Sensors Based on Polyacrylamide/Au Nanoparticles. *Sensors Actuators, A Phys.* **2019**, *295*, 503–511. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.06.038>.
- (111) Antonisamy, J. D.; Swain, J.; Dash, S. Study on Binding and Fluorescence Energy Transfer Efficiency of Rhodamine B with Pluronic F127-Gold Nanohybrid Using Optical Spectroscopy Methods. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 139–143. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.002>.
- (112) Nogueira, S. S.; de Araujo-Nobre, A. R.; Mafud, A. C.; Guimarães, M. A.; Alves, M. M. M.; Plácido, A.; Carvalho, F. A. A.; Arcanjo, D. D. R.; Mascarenhas, Y.; Costa, F. G.; Albuquerque, P.; Eaton, P.; de Souza de Almeida Leite, J. R.; da Silva, D. A.; Cardoso, V. S. Silver Nanoparticle Stabilized by Hydrolyzed Collagen and Natural Polymers: Synthesis, Characterization and Antibacterial-Antifungal Evaluation. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *135*, 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.05.214>.
- (113) Wagner, C.D.; Muilenberg, G. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-Ray, Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer: Waltham, MA, USA, 1979.
- (114) Caudillo-Flores, U.; Kubacka, A.; Berestok, T.; Zhang, T.; Llorca, J.; Arbiol, J.; Cabot, A.; Fernández-García, M. Hydrogen Photogeneration Using Ternary CuGaS-TiO₂-Pt Composites. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, No. 45, 1510–1520. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.019>.
- (115) Khore, S.K.; Kadam, S.R.; Naik, S.D.; Kale, B.B.; Sonawane, R. S. Solar Light Active
-
-

-
-
- Plasmonic Au@TiO₂ Nanocomposite with Superior Photocatalytic Performance for H₂ Production and Pollutant Degradation. *New J. Chem.* **2018**, No. 42, 10958–10968. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01410H>.
- (116) Olvera-Rodríguez, I.; Hernandez, R.; Medel, A.; Guzmán, C.; Escobar-Alarcón, L.; Brillas, E.; Sirés, I.; Escalante, K. TiO₂/Au/TiO₂ Multilayer Thin-Film Photoanodes Synthesized by Pulsed Laser Deposition for Photoelectrochemical Degradation of Organic Pollutants. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, No. 224, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.05.020>.
- (117) Roy, N.; Bhunia, K.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Pradhan, D. Citrate-Capped Hybrid Au-TiO₂ Nanomaterial for Facile and Enhanced Electrochemical Hydrazine Oxidation. *ACS Omega* **2017**, 2 (3), 1215–1221. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00566>.
- (118) Abdel-Fattah, W. I.; Eid, M. M.; Hanafy, M. F.; Hussein, M.; Abd El-Moez, S. I.; El-Hallouty, S. M.; Mohamed, E. Verification of Resistance to Three Mediated Microbial Strains and Cancerous Defense against MCF7 Compared to HepG2 through Microwave Synthesized Plant-Mediated Silver Nanoparticle. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, 6. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/3/035002>.
- (119) Matsunami, D.; Yamanaka, K.; Mizoguchi, T.; Kojima, K. Comparison of Photodegradation of Methylene Blue Using Various TiO₂ Films and WO₃ Powders under Ultraviolet and Visible-Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, 369 (September 2018), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.10.020>.
- (120) Brame, J. A.; Hong, S. W.; Lee, J.; Lee, S. H.; Alvarez, P. J. J. Photocatalytic Pre-Treatment with Food-Grade TiO₂ Increases the Bioavailability and Bioremediation Potential of Weathered Oil from the Deepwater Horizon Oil Spill in the Gulf of Mexico. *Chemosphere* **2013**, 90 (8), 2315–2319. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.009>.
- (121) El-Salamony, R. A.; Amdeha, E.; Badawy, N. A.; Ghoneim, S. A.; Al-Sabag, A. M.
-
-

-
-
- Visible Light Sensitive Activated Carbon-Metal Oxide (TiO₂, WO₃, NiO, and SnO) Nano-Catalysts for Ph₂ Enhanced Reader.Pdf. *Toxicol. Environ. Chem.* **2018**, *100* (2), 143–156. <https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1497634>.
- (122) Ismail, A. A. Facile Synthesis of Mesoporous Ag-Loaded TiO₂ Thin Film and Its Photocatalytic Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149* (1), 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.030>.
- (123) Wang, T.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wei, J.; Zhou, M.; Zhang, Z.; Chen, Q. One-Step Electrospinning Method to Prepare Gold Decorated on TiO₂ Nanofibers with Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *18* (5), 3176–3184. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14543>.
- (124) Wang, Y. S.; Thomas, P. J.; O'Brien, P. Optical Properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd, Mg, Mn, and Fe Ions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (43), 21412–21415. <https://doi.org/10.1021/jp0654415>.
- (125) Méndez-Medrano, M. G. Surface Modification of TiO₂ with Ag Nanoparticles and CuO Nanoclusters for Application in Photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (9), 5143–5154. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10703>.
- (126) Méndez-Medrano, M. G. Surface Modification of TiO₂ with Au Nanoclusters for Efficient Water Treatment and Hydrogen Generation under Visible Light. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (43), 25010–25022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06854>.
- (127) Liu, B.; Louis, M.; Jin, L.; Li, G.; He, J. Co-Template Directed Synthesis of Gold Nanoparticles in Mesoporous Titanium Dioxide. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (38), 9651–9657. <https://doi.org/10.1002/chem.201801223>.
- (128) Méndez-Medrano, M. G.; Kowalska, E.; Ohtani, B.; Bahena Uribe, D.; Colbeau-Justin, C.; Rau, S.; Rodríguez-López, J. L.; Remita, H. Heterojunction of CuO Nanoclusters with TiO₂ for Photo-Oxidation of Organic Compounds and for Hydrogen Production. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 034705. <https://doi.org/10.1063/5.0015277>.
- (129) Escobar-Villanueva, A. G.; Ovando-Medina, V. M.; Martínez-Gutiérrez, H.; Militello,
-
-

M. P. Fast Photodegradation of Orange II Azo Dye under Visible Light Irradiation Using a Semiconducting n–p Heterojunction of ZnO Nanoparticles/Polypyrrole as Catalyst. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31* (2), 1317–1327. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02644-8>.

Article

Effect of Pluronic P103 Concentration on the Simple Synthesis of Ag and Au Nanoparticles and Their Application in Anatase-TiO₂ Decoration for Its Use in Photocatalysis

Frida Karem Rivas-Moreno ¹, Adan Luna-Flores ¹, Daniel Cruz-González ¹, Valeria Jordana González-Coronel ¹, Manuel Sánchez-Cantú ¹, José Luis Rodríguez-López ², Uriel Caudillo-Flores ³ and Nancy Tepale ^{1,*}

¹ Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio y 18 Sur, Puebla 72570, Mexico; frida.rivas@correo.buap.mx (F.K.R.-M.); adan.luna@correo.buap.mx (A.L.-F.); daniel.cruz@correo.buap.mx (D.C.-G.); valeria.gonzalez@correo.buap.mx (V.J.G.-C.); manuel.sanchez@correo.buap.mx (M.S.-C.)

² Advanced Materials Department, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4 Sección, San Luis Potosí 78216, Mexico; jlrdz@ipicyt.edu.mx

³ Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada 22860, Mexico; ucaudillo@gmail.com

* Correspondence: nancy.tepale@correo.buap.mx



Citation: Rivas-Moreno, F.K.; Luna-Flores, A.; Cruz-González, D.; González-Coronel, V.J.; Sánchez-Cantú, M.; Rodríguez-López, J.L.; Caudillo-Flores, U.; Tepale, N. Effect of Pluronic P103 Concentration on the Simple Synthesis of Ag and Au Nanoparticles and Their Application in Anatase-TiO₂ Decoration for Its Use in Photocatalysis. *Molecules* **2022**, *27*, 127. <https://doi.org/10.3390/molecules27010127>

Academic Editor: Federica Menegazzo

Received: 1 November 2021

Accepted: 23 December 2021

Published: 26 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Silver and gold nanoparticles were synthesized under environmentally-friendly reaction conditions by using a biodegradable copolymer and water as a solvent. The triblock copolymer Pluronic P103 was utilized as a stabilizing agent or soft template to produce Ag and Au nanoparticles (NPs) of different sizes. Moreover, in the synthesis of Au NPs, the polymer acted as a reducing agent, decreasing the number of reagents used and consequently the residues produced, hence, rendering the procedure less complicated. It was observed that as the concentration of the polymer increased, the size of the metallic NPs augmented as well. However, AgNPs and AuNPs prepared with 1 and 10 wt% Pluronic P103, respectively, showed a significant decrease in particle size due to the presence of polymeric soft templates. The hybrid materials (metal/polymer) were characterized by UV-Vis spectroscopy, DLS, and TEM. The pre-synthesized nanoparticles were employed to decorate anatase-TiO₂, and the composites were characterized by DRS, XRD, BET surface area measurements, the TEM technique with the EDS spectrum, and XPS spectroscopy to demonstrate NPs superficial incorporation. Finally, methylene blue was used as a probe molecule to evidence the effect of NPs decoration in its photocatalytic degradation. The results showed that the presence of the NPs positively affected methylene blue degradation, achieving 96% and 97% removal by utilizing TAg0.1 and TAg10, respectively, in comparison to bare anatase-TiO₂ (77%).

Keywords: green synthesis; photocatalysis; gold nanoparticles; silver nanoparticles; triblock copolymer; soft templates; TiO₂

1. Introduction

The concept of green chemistry, i.e., green manufacturing, green production, and clean chemistry, sustainable chemistry, was formally established by Paul Anastas and John Warner in the 1990s [1]. It was defined as the “design of chemical products and processes to reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances” [1–3], and it can be applied in all stages of the product’s life cycle, e.g., design, manufacture, and final disposal [4,5].

Therefore, NPs synthesis through simple methods has acquired great importance. For instance, triblock copolymers in aqueous solutions have been widely used, since they act as reductants and stabilizers. In consequence, they decrease the number of elements involved in a reaction [6]. Recently, triblock copolymer Pluronic P103 has been employed in AgNPs and AuNPs synthesis due to its hydrophobic character, commercial availability, and

biocompatibility [7,8]. However, this polymer is very versatile, and a change in temperature and concentration results in new and attractive arrangements. Therefore, it is a material with great potential in the synthesis of NPs.

On the other hand, catalysis is one of the most versatile tools of green chemistry, in that it reduces waste generation and the energy required for transformations while increasing synthesis selectivity [2,9]. In heterogeneous photocatalysis, semiconductors are widely used in advanced oxidation processes, such as environmental remediation of waste-water, due to (a) the ability to generate charge carriers when exposed to radiation at a determined wavelength [10], (b) their electronic structure [11], and (c) their light absorption properties [12]. The most used materials in heterogeneous photocatalysis are semiconductor oxides, e.g., TiO₂, ZnO, and SnO₂ [13], due to their high oxidizing properties and stability, together with their low cost and toxicity [12,14]. Although TiO₂ has gained considerable attention in photocatalytic applications [13,15–19], it is essential to improve its performance [12,14,20]. Its main disadvantages are rapid recombination of electron-hole pairs and the bandgap values (anatase phase: 3.2 eV, rutile phase: 3.0 eV), which limits its ultraviolet absorption ($\lambda < 390$ nm) [19,21].

Consequently, several strategies have been developed to improve TiO₂ visible light activity, including doping [11], decoration [12,22–24], and doping/decoration [25]. The semiconductor/metallic junction results in an efficient electron trap that prevents the recombination of electron-hole pairs due to the Schottky junction [26]. However, the amount of heterojunctions could affect the transfer of such photoelectrons; thus, it is essential to possess a proper relationship [27]. Metal NPs improve the photocatalytic performance due to localized surface plasmon resonance (LSPR) [23,24], which contributes to increased radiation absorption and the excitation of active charge carriers [26,28,29]. Therefore, the surface modification of TiO₂ with metal NPs improves its photocatalytic properties, extending its activation range from UV to UV-Visible radiation, which is advantageous considering that the activation source can be solar energy [12,13,28].

Among the most common metals in nanometer sizes that present LSPR we find Ag, Au, Pd, and Pt [17]. In addition, both Ag and Au have antibacterial, anticancer, fungicidal, and catalytical properties [12,14,17,19,30–34]. Gao et al. [22] synthesized Ag- and Au-decorated TiO₂ membranes by two methods: hydrothermal synthesis and photo-reduction. These authors showed that metallic NPs enhanced the photo-response of the semiconductor in the visible light region, improving its photocatalytic properties in rhodamine B degradation. In addition, they observed that the LSPR effect of AgNPs was stronger than that of AuNPs. Narkburekeau et al. [29] degraded rhodamine B using anatase-phase TiO₂ with AgNPs deposited on its surface by the chemical reduction method followed by a calcination process, which led to an increase in crystallinity and photocatalytic efficiency. Ismail et al. [35] reported a simple synthesis method through the photo-deposition of precious metals onto mesoporous TiO₂ networks utilizing the F127 triblock copolymer as a template. The authors demonstrated that the precious metals/TiO₂ nanocomposites were more photoactive than bare TiO₂. Liu et al. [36] presented a simple synthetic method to prepare Au/TiO₂ nanocomposite materials. These authors used the amphiphilic block copolymer PEO-b-PS dissolved in tetrahydrofuran (THF) as a co-template to produce AuNPs with specific sizes. The nanocomposites demonstrated significantly higher activity in photocatalytic methanol dehydrogenation.

To our recent knowledge, there are few reports in the literature investigating the photocatalytic characteristics of Ag/TiO₂ or Au/TiO₂ systems using triblock copolymers in a simple synthesis.

Herein, the preparation of a green photocatalyst, i.e., TiO₂ decorated with either AgNPs or AuNPs, is reported. The composites were prepared in a simple and environmentally friendly manner. To start, NPs were synthesized using different concentrations of the predominantly hydrophobic and biodegradable triblock copolymer Pluronic P103 in an aqueous solution. This procedure has a relevant effect on particle size. In the synthesis of AgNPs, NaBH₄ was utilized as the reducing agent. Therefore, the amount of polymer

employed in their fabrication was different from that used in AuNPs synthesis, where only the polymer was employed. Later, commercial TiO₂ was decorated with NPs followed by calcination at 500 °C. The new composites were characterized by DRS, XRD, and BET surface area measurements, TEM and EDS, and XPS spectroscopy. The photocatalytic performance of this system was evaluated under ultraviolet and visible-light irradiation using MB dye, which usually is taken as a representative organic-pollutant molecule, and compared against the behavior of bare calcined TiO₂. It was shown that decoration of the TiO₂ surface with NPs increases the photocatalytic efficiency.

2. Results and Discussion

2.1. Silver Nanoparticles (AgNPs)

The optical properties of NPs such as size, shape, concentration, and agglomeration state, can be inferred by UV-Vis spectroscopy. Figure 1a displays the UV-Vis spectra of the sample prepared in the absence of the copolymer (AgNPs P103 0%). As observed, the spectra exhibit absorption bands between 383 and 394 nm, which are related to the LSPR of spherical AgNPs with a radius below 20 nm [8,37–39]. An increase in the absorption intensity is observed at the early stages. Santos et al. [38] proposed that intensity is related to concentration; consequently, higher intensity means higher concentration. Nevertheless, intensity later decreases, and the bands present a redshift, suggesting the presence of larger particles, indicating that the NPs probably agglomerated due to electrostatic interactions between them [38]. Figure 1b shows the UV-Vis spectra of AgNPs using an aqueous solution of Pluronic P103 at 0.1 wt% (AgNPs P103 0.1%). The polymer modifies absorption-band behavior, where less intensity and a redshift are observed. Moreover, band broadening occurred. In solution, the Pluronic P103 structure changes with increasing concentration, i.e., monomers-micelles-agglomerates of micelles [8,40] that modify AgNPs formation.

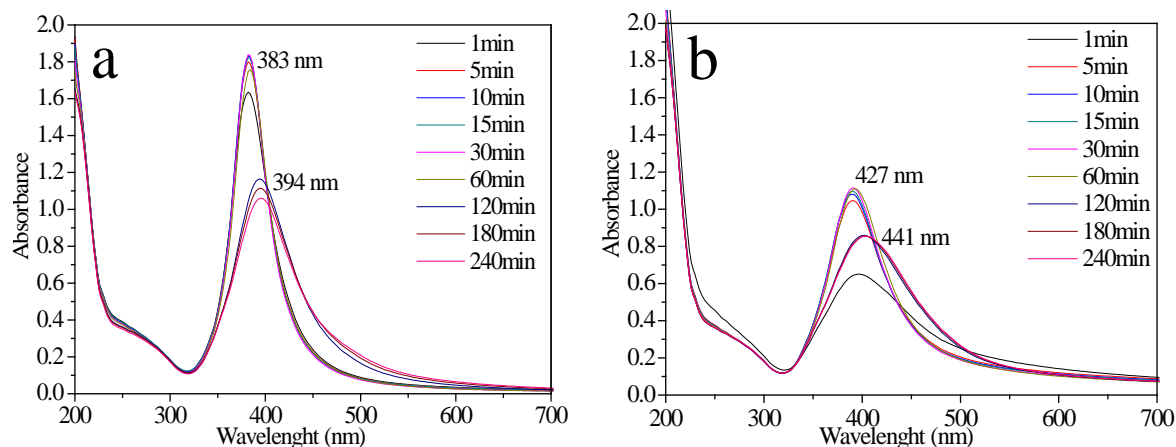


Figure 1. UV-Vis spectra of the AgNPs using NaBH₄: (a) AgNPs P103 0% and (b) AgNPs P103 0.1%, both synthesized at 30 °C.

The kinetics of AgNPs formation was evaluated using maximum plasmon resonance absorbance (I_{max}) and wavelength at the absorption peak (λ_{max}). Figure 2a presents I_{max} vs. time. For AgNPs P103 0%, it can be appreciated that intensity decreases after 60 min which is assigned to a size increase [37]. AgNPs synthesized in aqueous solutions of Pluronic P103 at 0.01, 0.1, and 0.5 wt% exhibited similar behavior with I_{max} changing over time. As shown in Figure 1b for AgNPs P103 0.1%, the polymer decreases the intensity of absorbance and promotes band broadening, denoting an increase in both nanoparticle size and polydispersity [37]. However, for aqueous solutions of Pluronic P103 at 1 wt%, I_{max} remains nearly constant during the reaction. Recently, a versatile and inexpensive method was developed to produce oval-shaped micelles with the capacity to act as a soft template or nanoreactor where small sized AgNPs were formed [8]. Thus, it is proposed that at

1 wt% of P103, surface cavities of the soft template allow an orderly process, causing I_{max} to remain constant.

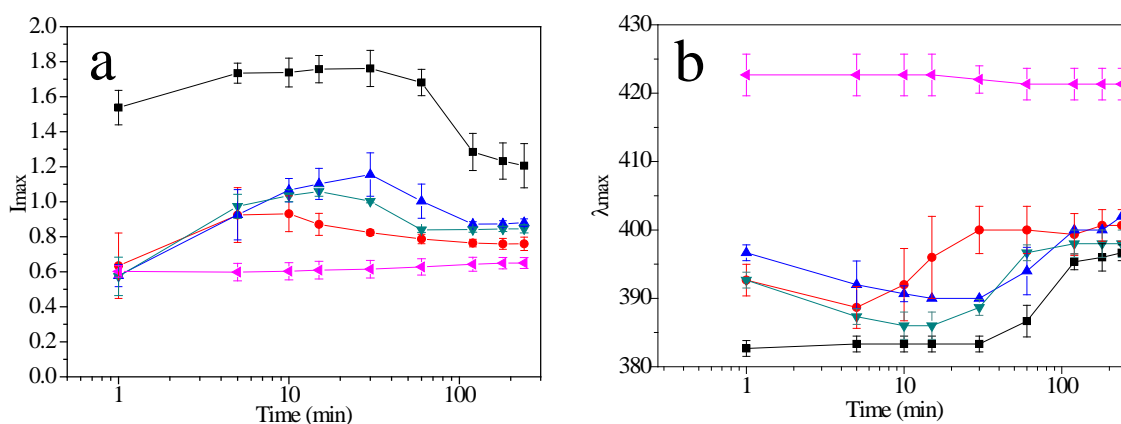


Figure 2. Semilog-plot of (a) I_{max} and (b) λ_{max} as a function of reaction time for AgNPs synthesized at 30 °C and different Pluronic P103 concentrations (wt%): (■) AgNPs P103 0%; (●) AgNPs P103 0.01%; (▲) AgNPs P103 0.1%; (▼) AgNPs P103 0.5%, and (◄) AgNPs P103 1%. Solid lines are aids to the eye. Error bars indicate standard deviation for triplicate measurements.

On the other hand, the λ_{max} position is related to the size and shape of NPs [38,41]. Figure 2b shows that for AgNPs P103 0%, λ_{max} remains constant for 30 min, showing an increase of around 60 nm, which is related to a size enlargement [42,43]. It finally reached a constant value. However, λ_{max} behaves differently when the polymer is used. This takes place for AgNPs P103 0.01%, AgNPs P103 0.1%, and AgNPs P103 0.5%. During the first stage, the wavelength decreases, with all samples showing a blueshift, revealing a process in which the newly formed particles show a decomposition into smaller ones [44]. Later, the blueshift becomes a redshift, indicating an increase in particle size [8,45]. Finally, after 100 min, λ_{max} remains constant. On the other side, for AgNPs P103 1%, λ_{max} exhibits plateau stability throughout the reaction, suggesting that soft templates control NPs growth [37]. An increase in polymer concentration enhances λ_{max} . Different authors have reported that higher amounts of polymer produce larger NPs because polymers form part of the nanostructure [43,46,47].

Now, to obtain a general idea of the structural changes of AgNPs, DLS was used. DLS is an excellent tool for micelles with core and swollen corona [48]. Figure 3 exhibits the particle-size distribution of (a) AgNPs P103 0% and (b) AgNPs P103 0.1%. The intensity size distribution of AgNPs P103 0% is trimodal: 3, 12, and 79 nm. However, the volume size distribution exhibits only two peaks (3 and 9 nm), showing a greater frequency of 3-nm particles. For AgNPs P103 0.1%, there is only one signal, both in intensity and volume, indicating the presence NPs of 50 nm. This response demonstrates that the polymer used during the synthesis of NPs greatly affects their size.

The increase in volume size distribution is evident when the polymer concentration is augmented (0.01, 0.1, and 0.5 wt%), as observed in Figure 4a. The presence of a single peak may indicate large AgNPs or AgNPs agglomeration [49]. This behavior correlates with UV-Vis spectroscopy (Figure 2b), in that an increase in polymer concentration promotes a redshift, indicating an increase in particle size [38,42]. However, for AgNPs P103 1%, the size decreases, and only one peak is observed near 6 nm. The intensity and width are close to that of AgNPs P103 0%, suggesting the formation of smaller nanostructures. TEM shows AgNPs arranged on the surface of a soft template, with a size of 4.2 ± 2.0 nm (Figure 4b).

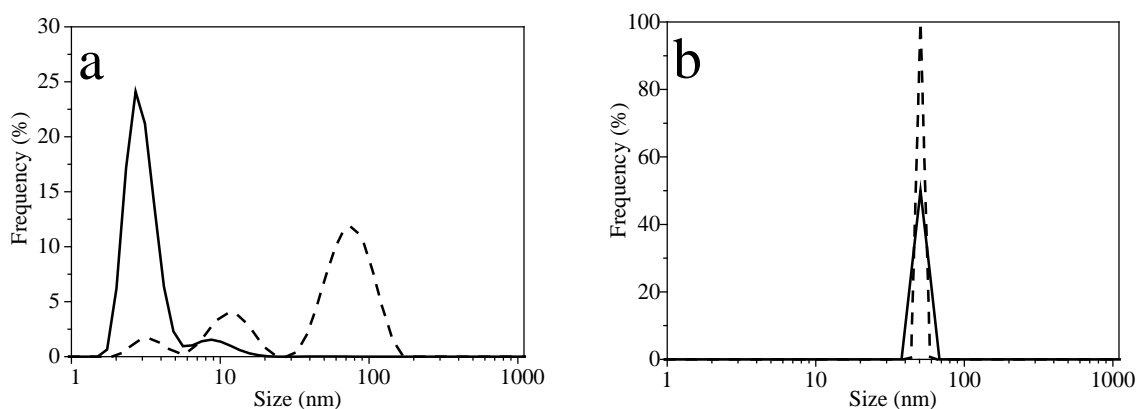


Figure 3. DLS plots for size distribution profiles of AgNPs synthesized at 30 °C: (a) AgNPs P103 0% and (b) AgNPs P103 0.1%. Intensity size distribution (dashed line). Volume size distribution (continuous line).

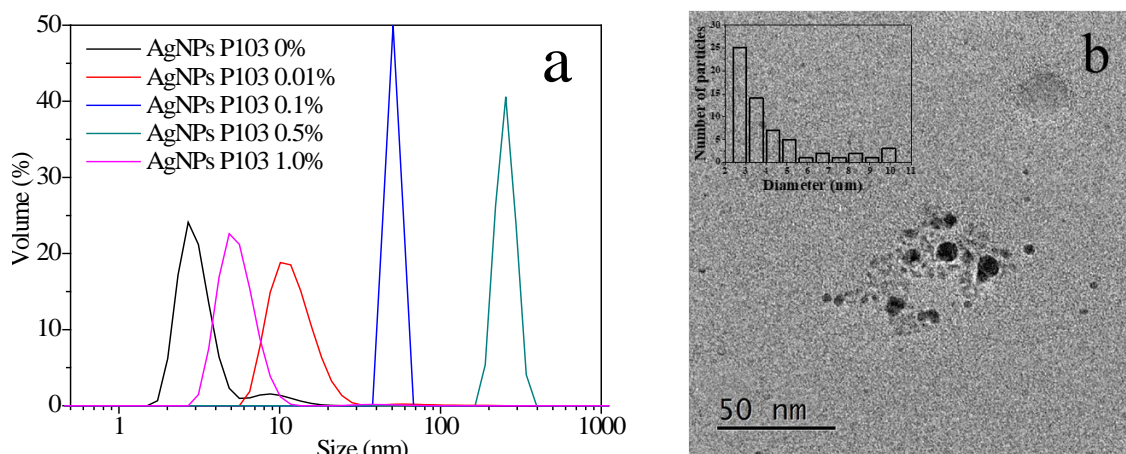


Figure 4. (a) DLS plot for size distribution profiles of AgNPs synthesized at 30 °C with and without Pluronic P103 at different concentrations (wt%). (b) TEM for AgNPs P103 1%.

2.2. Gold Nanoparticles (AuNPs)

In the synthesis of AuNPs, Pluronic P103 acts as a reducing and stabilizing agent, which comprises an advantage over AgNPs synthesis. It is considered a green synthesis, in that it uses few reagents, is affordable, and is practical. AuNPs' synthesis employing different concentrations of Pluronic P103 (0.4–5 mM) has been extensively studied because it is possible to modulate NPs size (8–30 nm) [6,50]. However, our group recently synthesized AuNPs on the surface of soft P103 templates (10–20 wt%), reporting the formation of tiny NPs (3-nm in size) [7] that due to their size, are very promising in the area of catalysis.

The absorption spectra of AuNPs utilizing Pluronic P103 aqueous solutions at different concentrations are displayed in Figure 5. Figure 5a shows the synthesis of AuNPs using Pluronic P103 at 0.5 wt%. A plasmon peak is evident at 540 nm, inferring the presence of spherical nanoparticles [47]. An increase in polymer concentration (1.0 wt%) leads to higher absorbance and a redshift (Figure 5b). The broad plasmonic band indicates that AuNPs exhibit a large size distribution or aggregation, or both. Surprisingly, an excess of polymer (10 wt%) shifts the plasmon position to a lower wavelength (530 nm), suggesting the presence of smaller NPs (Figure 5c). The SPR band becomes less broad and more symmetric, indicating a narrow size distribution or less aggregation [49].

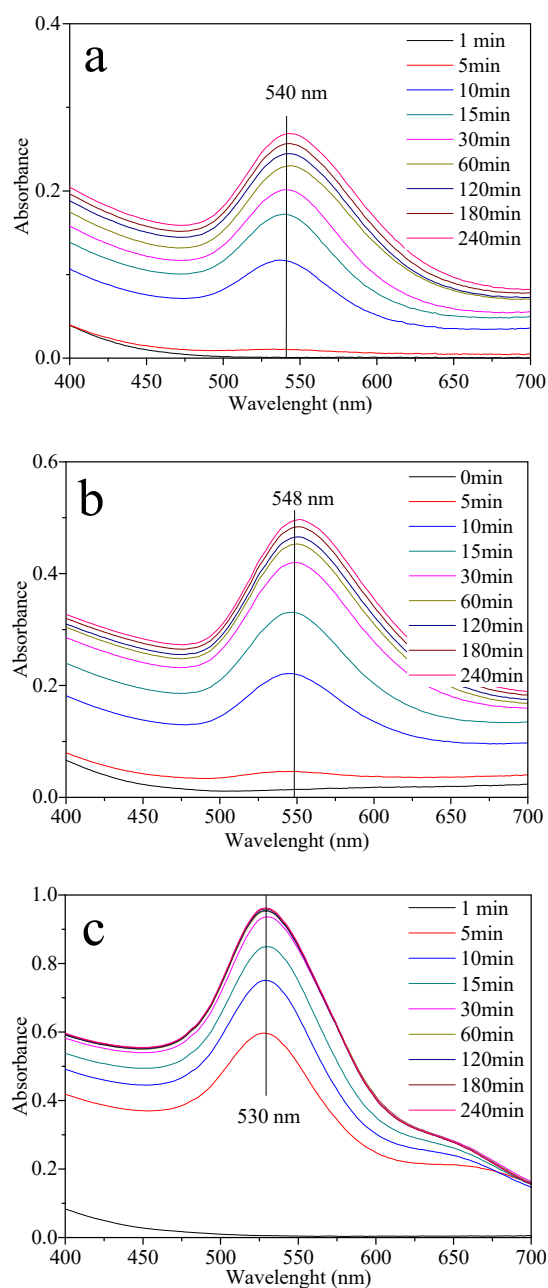


Figure 5. UV-Vis spectra of AuNPs using only Pluronic P103: (a) AuNPs P103 0.5%; (b) AuNPs P103 1%, and (c) AuNPs P103 10%, all synthesized at 30 °C.

Figure 6a reveals I_{max} increases in all three colloidal solutions. It was reported that increasing the copolymer concentration of the number of produced NPs is favored [47]. Concerning λ_{max} (Figure 6b), AuNPs P103 1% increases from 553 to 560 nm, with a considerable standard deviation throughout the reaction. Micellization dynamics could be responsible for this behavior, due to the structural changes of micelles taking place in two different ways: (1) insertion of free copolymers into existing micelles, and (2) melt-fragmentation or insertion-expulsion [51]. On the other hand, λ_{max} for AuNPs P103 10% reveals a nearly constant wavelength at 530 nm, with a low standard deviation attributed to higher stability in the formation of smaller NPs [52].

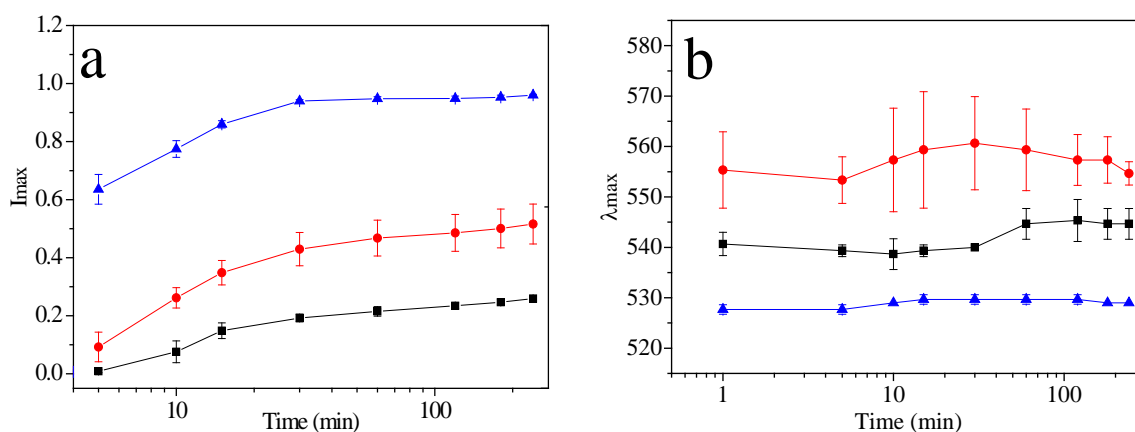


Figure 6. Semilog-plot of (a) I_{max} and (b) λ_{max} as a function of reaction time for AuNPs synthesized at 30 °C and different Pluronic P103 concentrations (wt%): (■) AuNPs P103 0.5%; (●) AuNPs P103 1%, and (▲) AuNPs P103 10%. Solid lines are aids to the eye. Error bars indicate standard deviation for triplicate measurements.

Figure 7 displays the nanoparticle size distribution plots. For AuNPs P103 0.5%, two peaks (15 and 125 nm) are identified in intensity size distribution, suggesting the presence of NPs and NP agglomerates. However, a predominant peak (15 nm) in the volume size distribution is common (Figure 7a). In the case of AuNPs P103 1%, a single peak (~150 nm) with a broad size distribution is presented (Figure 7b). DLS measurements corroborated the observations made by UV-Vis spectroscopy (λ_{max} AuNPs P103 1% > λ_{max} AuNPs P103 0.5%, Figure 6b). For AuNPs P103 10%, two signals are obtained in intensity size distribution, i.e., 6 and 90 nm. The former signal can be attributed to isolated NPs, and the latter, to hybrid micelles or soft templates, in which very small size AuNPs are trapped. Regarding volume size distribution, a predominant signal is obtained at 6 nm (Figure 7c). From the TEM micrographs, it is observed that tiny AuNPs are arranged on the surface of a soft template with a size of 1.5 ± 0.35 nm (Figure 7d). As can be observed in Figure 7a,c, both have similar behaviors; however, when analyzing the UV-Vis spectra, λ_{max} is different (see Figure 6b), which highlights that the polymer concentration determines the size of the NPs [7]. As a reference, other researchers, such as Chatterjee and Hazra [49], synthesized 4-nm AuNPs entrapped in Pluronic P123 polymeric templates. Also, Antonisamy et al. [53] incorporated tiny AuNPs on the surface of polymeric templates formed with the Pluronic F127 copolymer.

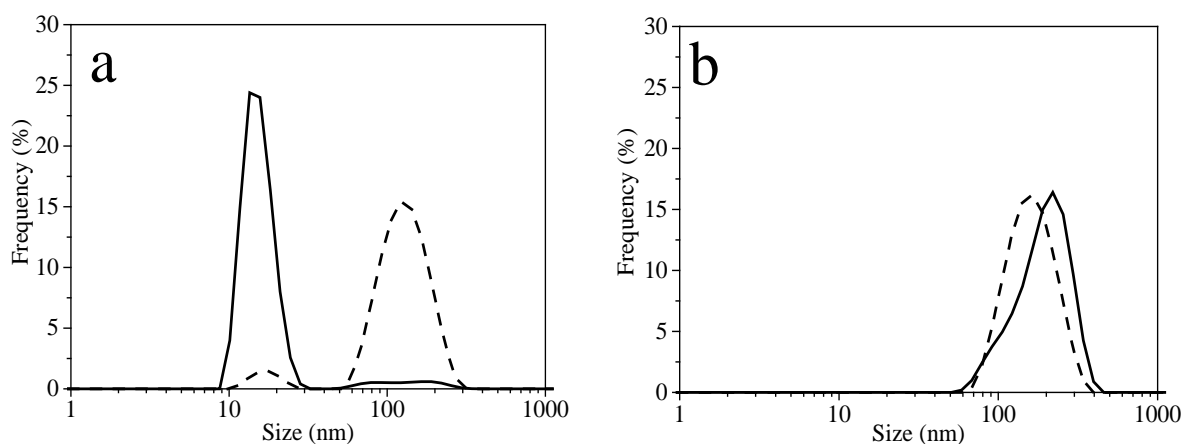


Figure 7. Cont.

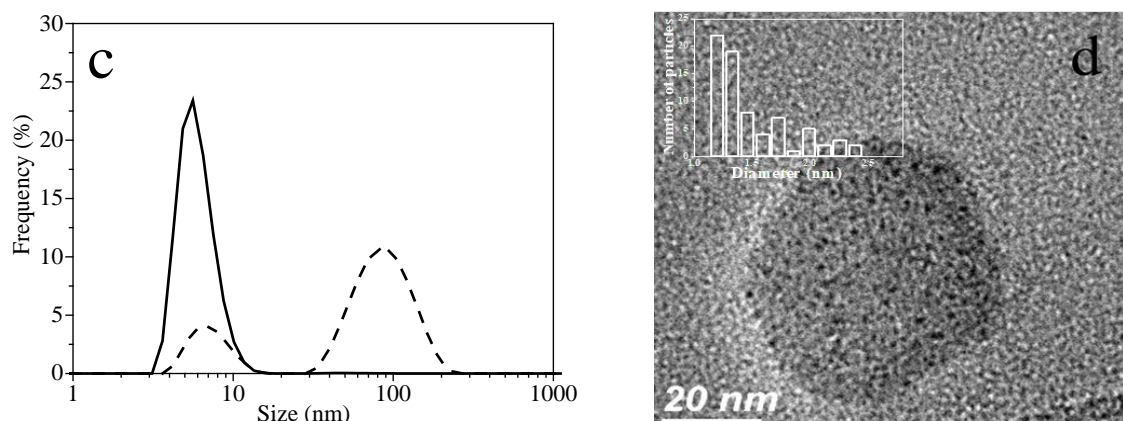


Figure 7. DLS plots for size distribution profiles of AuNPs synthesized at 30 °C with Pluronic P103 at different concentrations (wt%): (a) AuNPs P103 0.5%; (b) AuNPs P103 1%, and (c) AuNPs P103 10%. Intensity size distribution (dashed line), volume size distribution (continuous line). (d) TEM for AuNPs P103 10%.

Figure 8 shows silver and gold NPs sizes before and after washing and centrifugation. AgNPs P103 0.1% (Figure 8a) present two sizes, 50 and 142 nm, before and after washing, respectively. AgNPs P103 1% (Figure 8b) have a size of 8 nm prior to washing, and two distributions, i.e., 68 and 220 nm, after washing. The increase in size infers the agglomeration of the particles and is attributed to the extreme centrifugation conditions. On the other hand, the colloidal solution of AuNPs P103 1% (Figure 8c) presents a single size distribution at 220 nm before and after washing. Similarly, the colloidal solution of AuNPs P103 10% (Figure 8d) exhibits a minimal change in the size of NPs, suggesting that the polymeric soft template prevents interaction between the NPs, avoiding their agglomeration [7].

2.3. Characterization of TiO_2 -AgNPs and TiO_2 -AuNPs

The centrifuged NPs were used to decorate the TiO_2 surface. The decoration technique decreases the probability of the pair electron-hole recombination of the photo-excited electrons that are transferred from the conduction band to the NPs deposited on the TiO_2 surface [12,23,24].

Figure 9 shows DRS, XRD, TEM, and EDX characterizations for TiO_2 -AgNPs with 0.1 wt% of P103 (TAg0.1) and for TiO_2 -AgNPs with 1 wt% of P103 (TAg1). On the one hand, Figure 9a exhibits the optical response of TiO_2 composites. All materials displayed strong absorption at wavelengths shorter than 400 nm, attributed to the absorption of the TiO_2 support. In addition, decorated materials demonstrate a slight increase in absorption, from 400 to 700 nm, due to the LSPR effect of AgNPs [54]. Figure 9b shows the diffractograms of the prepared TiO_2 composites where the observed reflections (25.3° , 36.9° , 48.1° , 53.9° , and 55.1°) are characteristic of the anatase- TiO_2 phase, this in good agreement with the JCPDS card No. 21-1272 [29,54]. No discernible differences were noticed between decorated and undecorated materials. On the other hand, Figure 9c,d illustrates the TEM images of the composites where AgNPs (~ 15 nm) decorating the TiO_2 surface were visualized. Additionally, elemental silver (Figure 9e) is identified through EDS exhibiting a peak around 3 keV [29,55,56]. The absence of carbon suggests that the polymer (0.1 and 1 wt%) is removed by heat treatment.

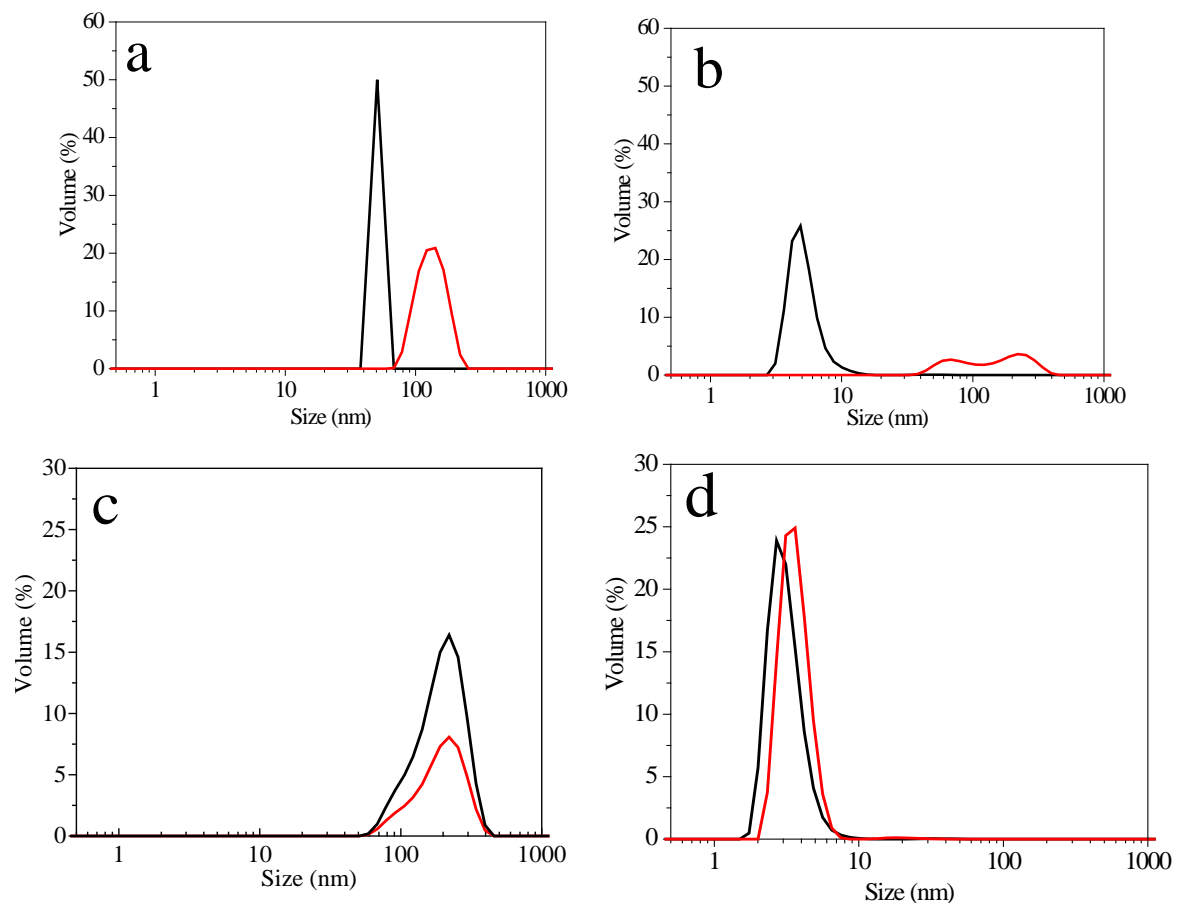


Figure 8. Size distribution profiles: (a) AgNPs P103 0.1%; (b) AgNPs P103 1%; (c) AuNPs P103 1%, and (d) AuNPs P103 10%. Before (black line) and after (red line) washing and centrifugation.

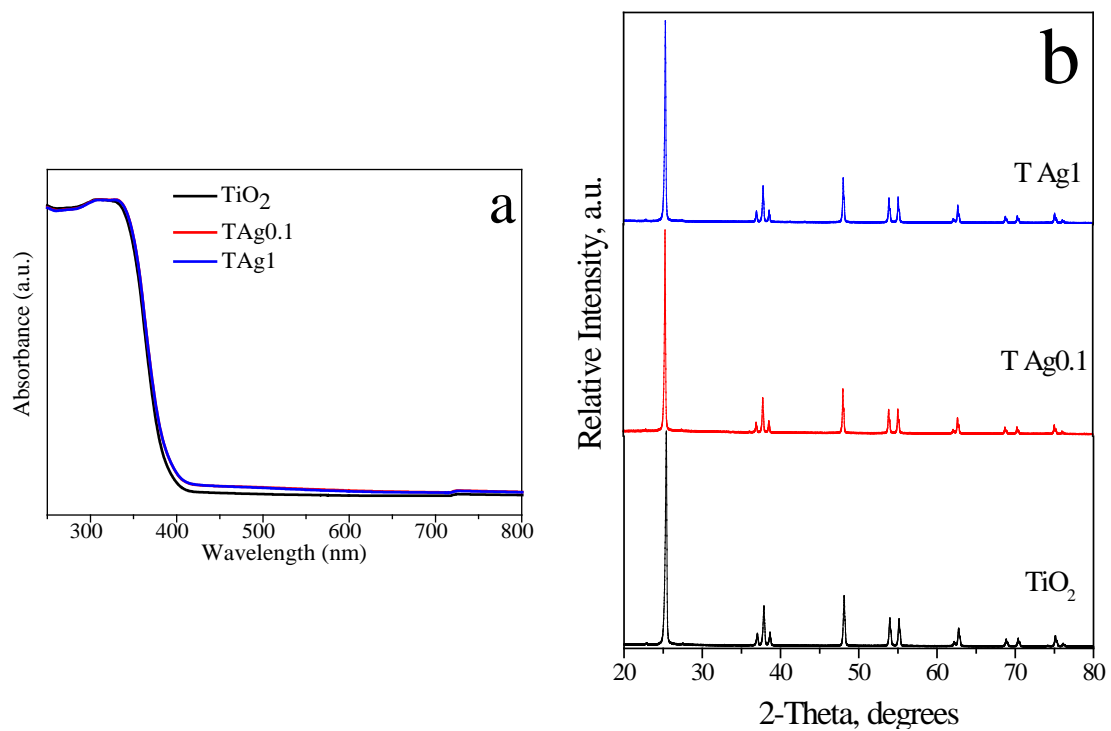


Figure 9. Cont.

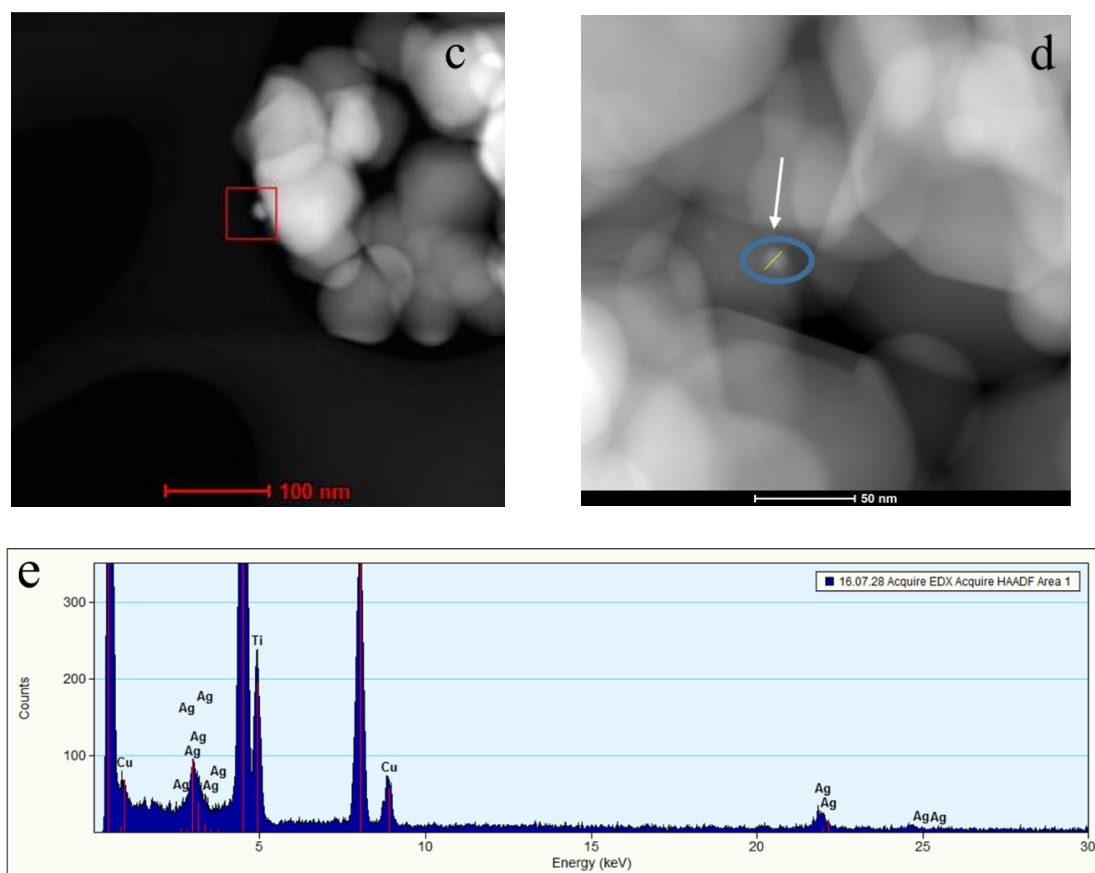


Figure 9. (a) DRS and (b) DRX of TiO_2 and TiO_2 decorated with NPs; TEM of (c) TAG0.1 and (d) TAG1; (e) EDS of TAG0.1.

The optical properties of TiO_2 -Au composites can be investigated by diffuse reflectance UV-Vis spectroscopy, because the LSPR peaks of AuNPs are very sensitive to size and aggregation [57]. Decorated materials with AuNPs demonstrate an increase in light absorption (Figure 10a). TiO_2 -AuNPs with 1 wt% of P103 (TAu1) exhibit a very broad band, suggesting NPs aggregation. However, TiO_2 -AuNPs with 10 wt% of P103 (TAu10) present a well-defined band with an absorption peak located at ~ 540 nm, the latter proposing better particle distribution on the support. Figure 10b illustrates the XRD powder patterns of TiO_2 composites. Similar to Ag- TiO_2 composites, the diffraction peaks are characteristic of the anatase phase; the diffraction patterns remained unchanged, it is concluded that neither AgNPs nor AuNPs alter the TiO_2 crystal structure [57]. Zhang et al. [58] suggest that the sizes of the AuNPs are too small and the gold content in the composite is lower than the XRD detection limit. Therefore, TEM micrographs are performed, and the presence of spherical AuNPs is observed (Figure 10c,d). Here, TAu1 reveals a large nanoparticle (90 nm), while TAu10 exhibits spherical-shaped particles with a mean diameter of 21 nm. This mean size is larger than those reported by DLS (Figure 8d), proposing the agglomeration of NPs during calcination. Finally, elemental gold is identified through EDS, producing strong signals near 2, 9.5, and 11.5 keV (Figure 10e) [55,59].

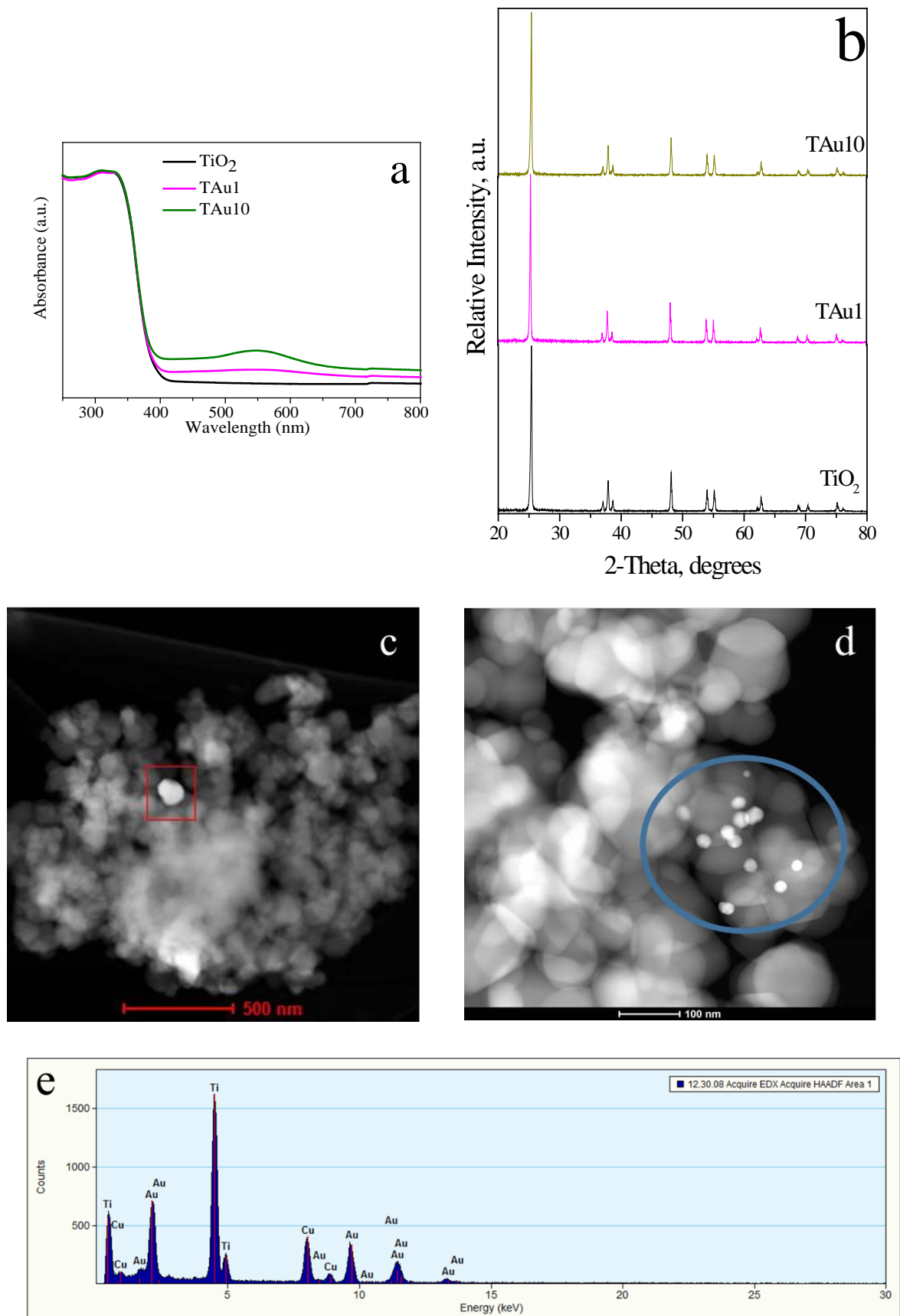


Figure 10. (a) DRS and (b) DRX of TiO₂ and TiO₂ decorated with NPs, (c) TEM of TAU1, (d) TEM of TAU10, and (e) EDS of TAU1.

The physical-chemical properties of the photocatalysts were also analyzed using XPS. As expected, analysis of the Ti 2p signal (Figure 11a) in all samples provides evidence of a Ti(IV) chemical state (Ti 2p_{3/2} and Ti 2p_{1/2} binding energy peaking at 458.4 and 464.1 eV for all samples) characteristic of titanium oxides [60,61]. Following the analysis carried out in this work, three characteristic peaks are observed in the O 1s spectra (Figure 11b) for all samples. The band centered at 532.7 eV is attributed to the adsorbed water, whereas the peak centered at 531.2 eV corresponds to the hydroxyl species adsorbed on the TiO₂ surface (Ti-OH). Finally, peak binding energy at 529.6 eV is related to the lattice oxygen of TiO₂ or the metal-oxygen bond (Ti-O). In the event of a significant modification of the titanium dioxide structure, the intensity of the peak associated to the crystal lattice oxygen (529.6 eV) would decrease due to the oxygen vacancies generated by the noble metal incorporation into the support semiconductor structure as previously reported by [62–64]. However, the titanium and oxygen XPS results display rather small variations among the samples (Pure TiO₂ vs. Au- or Ag-modified TiO₂), revealing similar chemical properties of the TiO₂ component in the materials, indicating that the Au or Ag incorporation on Titania, carried out in this work, does not modify the TiO₂ structure, and therefore we obtain only a surface modification. In addition, the oxidation state of the noble metals was studied with XPS (Figure 11c,d). In the case of Au results, constant values of the characteristic doublet of Au(0) metallic state, signals at 83.0 ± 0.1 eV (Au 4f_{7/2}) and 86.4 ± 0.1 eV (Au 4f_{5/2}), were obtained for TAU1 and TAU10 samples [62,63]. Meanwhile, the TAg0.1 and TAg1 spectra results displayed values at 367.3 ± 0.1 eV (Ag 3d_{5/2}) and 373.3 ± 0.1 eV (Ag 3d_{3/2}), which correspond to the Ag(0) oxidation state, while the peak signal value at 377.3 ± 0.1 eV corresponds to the Ag(II) oxidation states [65].

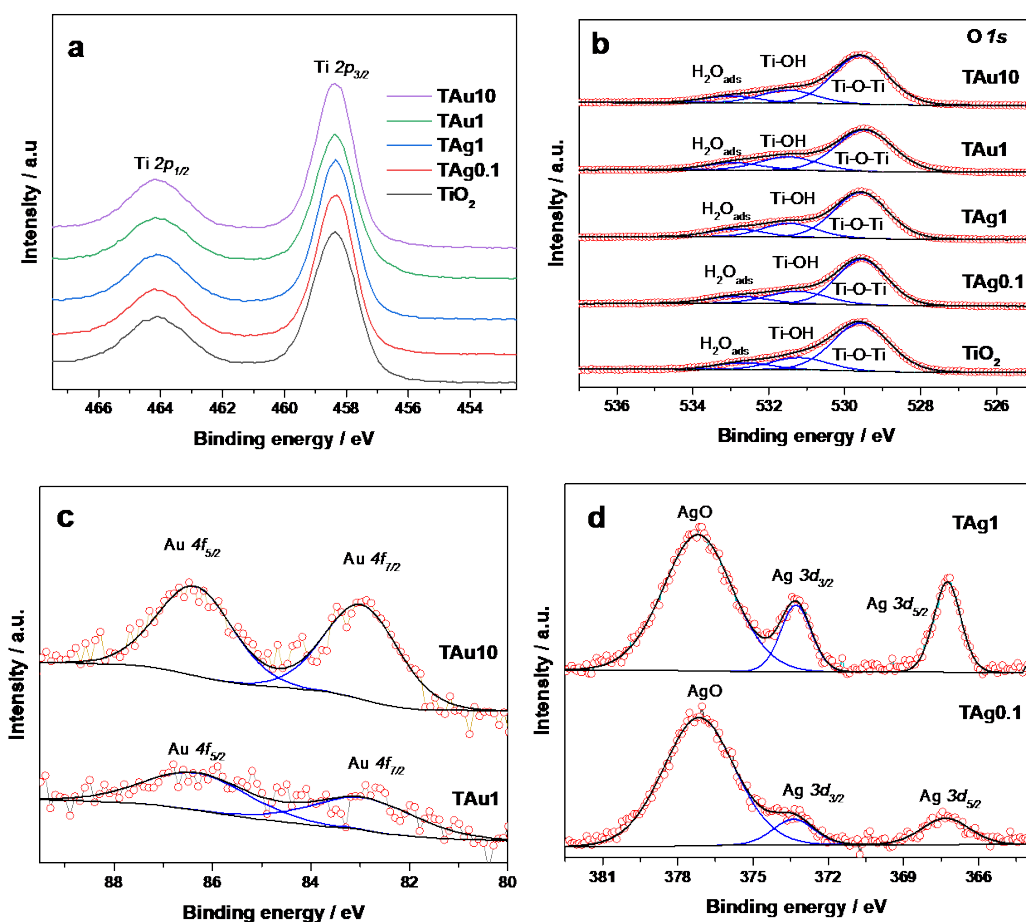


Figure 11. XPS spectra results of (a) Ti 2p zone of all samples; (b) O 1s zone of all samples; (c) Au 4f zone of TAU1 and TAU10 samples; and (d) Ag 3d zone of TAg0.1 and TAg1 samples.

2.4. TiO₂-AgNPs and TiO₂-AuNPs Photocatalytic Tests

The photocatalytic activity of TiO₂ composites is analyzed by (1) adsorption and (2) photodegradation of MB, through UV-Vis spectroscopy (Figure 12a,b). Photodegradation occurs through two mechanisms: (1) molecule breakdown (0–10 min), in which absorption spectra show no change in wavelength of the maximum absorbance peak (664 nm), and (2) the N-demethylation process (20–60 min), when the absorption spectra exhibit a slight blueshift, suggesting considerable photodegradation activity [58]. Figure 12c,d demonstrates the photocatalytic performance for bare TiO₂, silver and gold composites, where C₀ is the initial concentration without light irradiation and C is the concentration of MB varied over time. The MB degradation rates are graphically shown in Figure 12e,f. Degradation reaction kinetics follow a pseudo-first order reaction. The rate constant for bare TiO₂ is $k = 0.02167 \text{ min}^{-1}$, TAg0.1 $k = 0.05242 \text{ min}^{-1}$, TAg1 $k = 0.05009 \text{ min}^{-1}$, TAU1 $k = 0.04814 \text{ min}^{-1}$, and TAU10 $k = 0.06443 \text{ min}^{-1}$. It is obvious that k of all samples is larger than that of bare TiO₂. Other authors have obtained similar results [66,67]. The TAU10 photocatalyst has the best photocatalytic activity for degradation of the MB aqueous solution. It is evident that the amount of polymer used during the synthesis of NPs modifies its size, and consequently its efficiency as a catalyst.

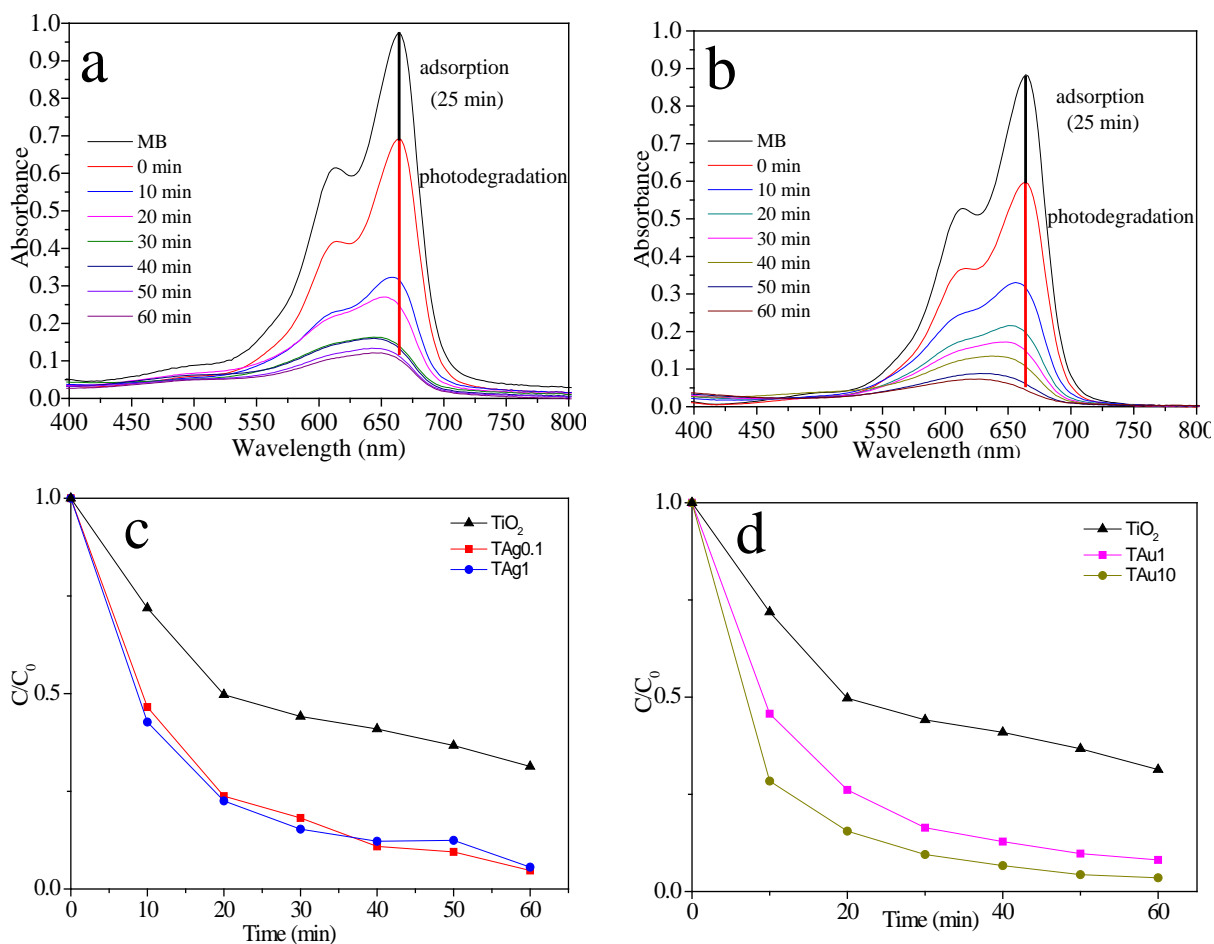


Figure 12. Cont.

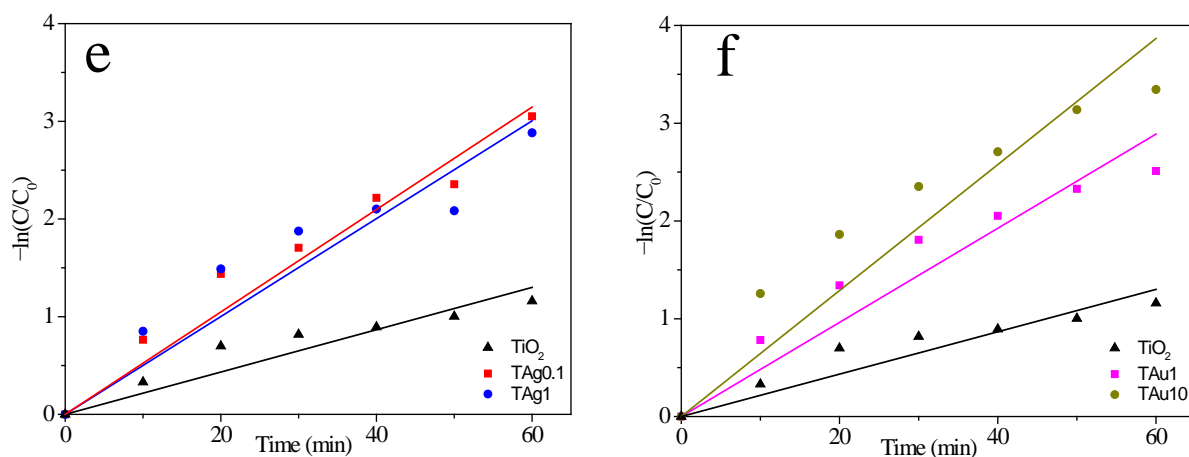


Figure 12. UV-Vis absorption spectra showing changes in the intensity of the MB dye under exposure to ultraviolet and visible-light: (a) TAg0.1; (b) TAU10. Variation of the photocatalytic degradation rate of MB dye on TiO₂ and decorated composites with time of irradiation (c,d). The pseudo first order kinetics of the degradation of MB dye on TiO₂ and decorated samples (e,f).

Figure 13 shows MB removal by the produced composites. Figure 13a exhibits Ag-decorated composites (TAg0.1 and TAg1) and bare TiO₂ samples. MB oxidizes via photo-reactivity, as evidenced by the increase in degradation as a function of irradiation time. The decorated materials exhibit 96% total removal, demonstrating that NPs affect the result in the process. Figure 13b presents Au decorated composites (TAU1 and TAU10) and bare TiO₂ samples. Again, and as expected, decorated materials display high degradation in the photocatalytic process.

Table 1 presents the textural analysis results. Regarding the specific surface area, no substantial differences were observed between bare TiO₂ and the composites. On the other side, a slight pore-size decrease was detected after the introduction of noble metal nanoparticles, which was attributed to TiO₂ pore blockage by AuNPs or AgNPs [54,68]. Based on the results, it is not feasible to assign a considerable surface area effect of NPs to the decorated composites.

Bare TiO₂ and the composites were characterized by diffuse reflectance spectroscopy in order to determine their bandgap energy (see Table 1), which was calculated by the Tauc plot and the Kubelka-Munk function [67,69]. For decorated composites, the band gap energy was shifted to a slightly lower level than anatase-TiO₂, which might be the result of the size-dependent quantum confinement effect [68]. Due to the small amount of nanoparticles incorporated onto the TiO₂ surface, the nanoparticles do not considerably influence the UV-Vis absorption spectra (Figures 9a and 10a); therefore, no considerable change in the bandgap of the materials is observed. However, the homogeneous distribution of the appropriate amount of metallic nanoparticles on the titania surface is a fundamental factor in optimizing the photocatalytic properties [66].

In the degradation stage, TAg0.1 and TAU10 composites reached the highest percentage of dye degradation, that is, 76%, and 80%, respectively, although the material with the highest percentage of total removal was TAU10 (97%).

Different authors suggest that Au Nps and Ag NPs loaded on semiconductors can absorb visible light, resulting in the collective oscillation of the electrons (hot electrons). These hot electrons are injected into the semiconductor conduction band (CB) through the interface between metal and semiconductor, thus, facilitating photogenerated carrier separation and consequently reducing the pair recombination of electrons and holes [23,24,36,54,70]. Singh et al., propose that Au nanoparticles facilitate the formation of superoxide radicals ($\bullet\text{O}_2^-$) from oxygen molecules. On the other hand, water molecules interacted with holes and they were converted into hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). These reactive species were responsible for the degradation of the MB dye [26]. Matsunami et al. suggest that the degradation

of MB is carried out by the processes of N-demethylation and the cleavage of C-N and C-S bonds [71].

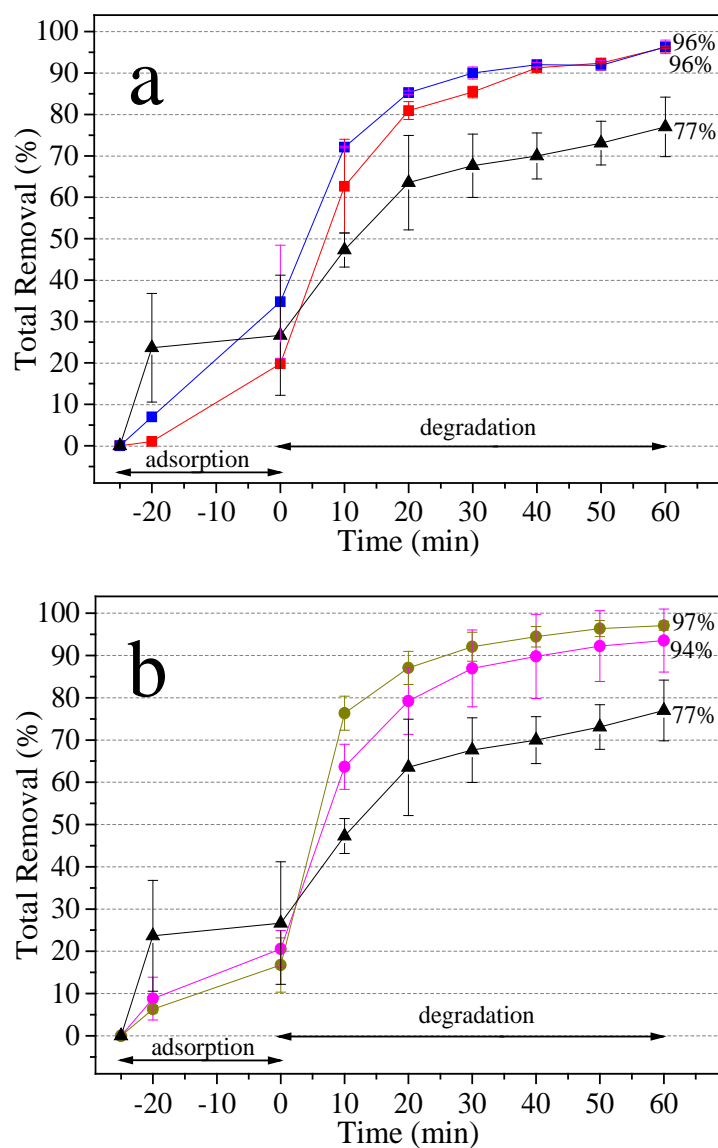


Figure 13. Total removal of MB (%): (a) (■) TAG0.1 and (■) TAG1; (b) (●) TAU1 and (●) TAU10. Both graphs use (▲) TiO₂ as a reference.

Table 1. BET surface area, band gap, adsorption, degradation, and total removal percentages of MB in TiO₂ composites.

Composites	S _{BET} ^a (m ² /g)	Pore Size (nm)	Band Gap ^b	Band Gap ^c (eV)	Adsorption (%)	Degradation (%)	Total Removal (%)
TAg0.1	9.0	1.29	3.14	3.21	20	76	96
TAg1	13.2	1.30	3.14	3.20	35	61	96
TAu1	8.3	1.08	3.14	3.21	21	73	94
TAu10	9.4	1.13	3.16	3.19	17	80	97
TiO ₂	9.1	1.33	3.18	3.22	27	50	77

^a S_{BET}, BET surface areas calculated by the adsorption/desorption isotherm. ^b Band gap was calculated by the Tauc Plot. ^c Band gap was calculated by the Kubelka-Munk function.

Similar results were obtained by Messih et al. [66], who achieved 95% degradation of the MB pollutant model using Ag/TiO₂ nanocomposites synthesized through “green” methods. The incorporation of silver on the surface of titania increased its photocatalytic reactivity under UV radiation and sunlight, exhibiting better performance than pure titania. On the other hand, Perera et al. [12] fabricated Au/TiO₂ nanocomposites by means of a green chemical approach. Decoration of the TiO₂ surface with AuNPs significantly increases the MB adsorption capacity of the catalyst, and at the same time increases the photocatalytic degradation rate constant. Researchers agree that there is a need to migrate from classical chemical reduction methods to novel, easy, and environmentally friendly mechanisms to prepare decorated composites. It has been shown that surface decoration of TiO₂ with metallic NPs, such as silver and gold, increases photocatalytic efficiency under UV irradiation and even on employing visible radiation. The results are promising with model molecules, which motivates further study, in that it is envisioned that these nanostructures can be utilized in various applications, such as in environmental remediation, solar cells, and energy production [12,29,66].

3. Materials and Methods

3.1. Materials

The following materials were used: Tetrachloroauric (III) acid trihydrate (HAuCl₄·3H₂O, Aldrich, 99.94%), silver nitrate (AgNO₃, Aldrich, 99.9999%), triblock copolymer Pluronic P103 (PEO₁₇-PPO₆₀-PEO₁₇, BASF), sodium borohydride (NaBH₄, Aldrich, ≥98.0%), titanium dioxide (TiO₂, J. T. Baker, >99%), and methylene blue (MB) (Hycel, IC 52015 indicator). The reagents were used directly, without further purification.

3.2. Synthesis of Ag Nanoparticles

Aqueous solutions of the triblock copolymer Pluronic P103 were prepared at different concentrations (0.0, 0.01, 0.1, and 1.0 wt%). Samples were placed in a water bath at 30 °C for 12 h to ensure stabilization of the different polymeric structures.

The aqueous solutions of the copolymer and the aqueous solution of AgNO₃ (1 mM) were stored in glass vials. A fresh NaBH₄ (7 mM) solution was used as a reducing agent. The mixture ratio of AgNO₃, NaBH₄ solution, and polymer solution was 1:4:4, respectively [8]. The reactions were carried out at 30 °C for 4 h in the presence of visible light. Finally, the colloidal solutions were washed with water and centrifuged at 19,000 rpm for 30 min at room temperature. This procedure was repeated three times.

3.3. Synthesis of Au Nanoparticles

The synthesis of AuNPs was performed following the Sakai methodology with some adaptations [50]. Aqueous solutions of the triblock copolymer Pluronic P103 were prepared at different concentrations (0.5, 1.0, and 10 wt%). Samples were placed in a water bath at 30 °C for 12 h to ensure stabilization of the different polymeric structures. The mixture ratio of HAuCl₄·3H₂O (2 mM) and the polymer solution was 1:9. In this case, the triblock copolymer acted as a reducing and stabilizing agent. Reactions were carried out at 30 °C for 4 h in the presence of visible light. Finally, the colloidal solutions were purified by washing cycles with water and centrifuging at 19,000 rpm for 30 min at room temperature. This procedure was repeated three times.

3.4. Synthesis of the TiO₂-AgNPs and TiO₂-AuNPs Composites

The synthesis of TiO₂-AgNPs (TAgX) and TiO₂-AuNPs (TAuX), where X represents the Pluronic P103 concentration, was achieved using 0.5 g of TiO₂ with 10 mL of AgNPs or 30 mL of AuNPs, respectively. The distinct NPs amounts (10 vs. 30 mL of Ag and Au, respectively) were determined based on the screening of the catalytic experiments since the higher activity of AgNPs over AuNPs is well-recognized. The suspensions were stirred in an ultrasonic bath for 5 min to ensure high dispersion of the NPs. Subsequently, they were dried in an oven at 80 °C and were finally calcined in a muffle at 500 °C for 30 min.

Additionally, a reference sample, i.e., bare TiO₂, was used under the same conditions to compare its behavior with the decorated materials.

3.5. Photocatalytic Activity Experiments

The photocatalytic activity study was performed using 0.015 g of TiO₂-AgNPs or TiO₂-AuNPs composite powder dispersed in 50 mL of MB (10 ppm). These suspensions were maintained under dark conditions to achieve an adsorption-desorption equilibrium prior to irradiation. After 25 min, the photocatalytic systems were irradiated with ultraviolet and visible light (OSRAM, 15 W, 365–465 nm, OSRAM LED, 30 W, 450–750 nm) for 60 min. To study the photocatalytic performance, aliquots of the suspensions were removed every 10 min. In this manner, it was possible to monitor the absorption intensity around 664 nm by UV-Vis spectroscopy. The initial measured pH of the suspension was 6.5, and the pH was allowed to vary freely during the reaction.

Since the absorbance values are directly proportional to dye concentration, the adsorption on the catalyst surface (Equation (1)) and the photocatalytic degradation (Equation (2)) allowed calculating the total dye removal (Equation (3)) [11,22,25,66,72,73].

$$\% \text{ adsorption} = \left(1 - \frac{A_0}{A_{AM}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\% \text{ degradation} = \left(1 - \frac{A_{60}}{A_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$\% \text{ total removal} = \left(1 - \frac{A_{60}}{A_{AM}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

with A_{AM} maximum absorbance of MB, A_0 maximum absorbance at $t = 0$ min, i.e., at the end of the adsorption on the catalyst surface, and A_{60} maximum absorbance at $t = 60$ min.

3.6. Materials Characterization

AgNPs and AuNPs were characterized by UV-Vis spectroscopy and Dynamic Light Scattering (DLS). These techniques were employed due to their simplicity, sensitivity, selectivity, and short measurement time [74]. The optical properties of the colloidal solutions were studied and analyzed by UV-Vis spectroscopy using a GENESYS 10S UV-Visible spectrometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) at 30 °C. A quartz cell with an optical path of 1 cm was utilized. The sizes of the NPs were determined by DLS using a Zetasizer 4000 (Malvern-Panalytical, Worcestershire, UK). The light source was a 5-mW He-Ne laser at 632.8 nm. The scattering angle was maintained at 90° and the measurement time was 120 s. The sizes and shapes of the NPs were determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) analyses, using a JEOL-JEM-2010 (JEOL, Tokyo, Japan) in conventional transmission mode, operating at 80 kV. Samples were prepared by placing a drop of the solution on a carbon-coated Cu grid before air drying the samples.

The decorated material was characterized by DRS, XRD, BET surface area measurements, TEM and EDS. For diffuse reflectance spectroscopy (DRS), a UV Vis-NIR spectrophotometer (Cary 5000) equipped with an integrating sphere from Agilent Technologies was utilized; with KBr as the reference sample. The X-ray diffraction patterns were obtained in an XRD Bruker D8 Advance diffractometer with an X-ray generator of Cu ($K_\lambda = 0.15406$ nm) and a NaI detector with a scan rate of $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$, 2θ range from 5° to 80° . Composites were characterized by high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) using an FEI TECNAI F30 (FEI, MA, USA) Transmission Electron Microscope (FEG-TEM 300 kV). Samples were dispersed in 2-propanol by sonication and then dropped on gold coated holey carbon grids for observation. Line-scan profile energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements were obtained with an EDAX detector system. The specific surface area and pore sizes were calculated by the Brunauer–Emmett–Teller theory. Samples were degassed at 80 °C for 360 min, using a Micromeritics surface area and a pore-size analyzer, model ASAP2020. The XPS spec-

tra of the samples were recorded using a SPECS[®] spectrometer with a PHOIBOS[®] 150 WAL hemispherical energy analyzer with angular resolution (<0.5 degrees), equipped with sources: an XR 50 Al-X-ray and a μ -FOCUS 500 X-ray monochromator (Alexcitation line). Samples were first degassed at 10–5 mbar in the pretreatment chamber before being transferred to the analysis chamber, where residual pressure was maintained at below 5×10^{-9} mbar during data acquisition. The binding energies (BE) were referenced to the C 1s peak (284.6 eV) to account for charging effects. Surface chemical compositions were estimated from XP-spectra by calculating the integral of each peak after subtraction of the “S-shaped” Shirley-type background [75] using the appropriate experimental sensitivity factors and CASA-XPS (version 2.3.15) software.

4. Conclusions

It is well known that the incorporation of metallic NPs onto the surface of a semiconductor, as in TiO₂, improves its photocatalytic properties. However, there is a wide variety of methodologies for synthesizing metallic NPs.

The simple synthesis of AgNPs and AuNPs with Pluronic P103 copolymer is reported. AgNPs synthesis considers three reagents, i.e., an AgNO₃ solution, a NaBH₄ solution as a reductant, and a triblock copolymer solution (Pluronic P103) at different concentrations as a stabilizer. However, AuNPs synthesis considers only two reagents: an HAuCl₄:3H₂O solution and a triblock copolymer solution, which act as a reductant and stabilizer. Consequently, the method is considered environmentally friendly due to the amount and type of reagents used, together with the fact that the copolymer presents high biocompatibility and low bioaccumulation. Additionally, the number of steps was decreased, thus diminishing the time and residues compared to conventional synthesis procedures. It is worth emphasizing that the results herein presented evidence that copolymer concentration modifies the size of NPs. As the polymer concentration increases, the size of the NPs increases. However, by further increasing the amount of polymer, it is possible to generate soft templates where notably smaller particle sizes are generated. The synthesized NPs were utilized to decorate the TiO₂ surface and were evaluated by MB photodegradation. The evaluation results demonstrated that the copolymer concentration along with its effect on the size and shape of the NPs, influence MB photodegradation, increasing its photocatalytic activity up to 20% compared to bare TiO₂. By simple methods such as the one presented here, it is possible to obtain promising materials in various fields, including photocatalysis. For this reason, the MB dye was used as a probe molecule to demonstrate that the composites were able to improve anatase-TiO₂ activity.

Author Contributions: Conceptualization, N.T., F.K.R.-M. and A.L.-F.; methodology, N.T. and V.J.G.-C.; validation, F.K.R.-M. and D.C.-G.; formal analysis, N.T., F.K.R.-M., U.C.-F. and A.L.-F.; investigation, F.K.R.-M. and N.T.; resources, J.L.R.-L. and U.C.-F.; writing—original draft preparation, N.T.; writing—review and editing, A.L.-F., J.L.R.-L. and M.S.-C.; visualization, N.T. and M.S.-C.; supervision, N.T.; project administration, N.T.; funding acquisition, D.C.-G. and V.J.G.-C. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by VIEP-BUAP 2020-2021.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Acknowledgments: The authors acknowledge the materials characterization infrastructure granted by the National Laboratory for Nanoscience and Nanotechnology Research (LINAN), hosted by the Advanced Materials Department at IPICYT, particularly to Dr. Hector Gabriel Silva-Pereyra for STEM, M.C. Beatriz Adriana Rivera-Escoto for DRX, and Dra. Elizabeth D. Isaacs Páez for BET materials characterization at the Department of Environmental Sciences, IPICYT. The authors are very grateful to Dr. David Dominguez for his technical support with XPS measurements at the

Centro de Nanociencias y Nanotecnología, CNyN-UNAM. The support by CONACyT, Mexico (SENER-CONACyT 117373) is also acknowledged by U.C.F.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Anastas, P.; Eghbali, N. Green chemistry: Principles and practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301–312. [CrossRef]
2. Marcelino, L.V.; Pinto, A.L.; Marques, C.A. Scientific specialties in green chemistry. *Iberoam. J. Sci. Meas. Commun.* **2020**, *1*, 5. [CrossRef]
3. Tarasova, N.P.; Ingel', F.I.; Makarova, A.S. Green chemistry as a tool for reduction of environmental risks from exposure to chemically hazardous facilities. *Russ. J. Phys. Chem. B* **2015**, *9*, 406–411. [CrossRef]
4. EPA. Green Chemistry. Available online: <https://www.epa.gov/greenchemistry> (accessed on 17 November 2021).
5. EPA. Definition of Green Chemistry. Available online: <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#definition> (accessed on 17 November 2021).
6. Sakai, T.; Alexandridis, P. Size- and shape-controlled synthesis of colloidal gold through autoredox of the auric cation by poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymers in aqueous solutions at ambient conditions. *Nanotechnology* **2005**, *16*, S334. [CrossRef] [PubMed]
7. Tepale, N.; Fernández-Escamilla, V.V.A.; Álvarez, C.; Flores-Aquino, E.; González-Coronel, V.J.; Cruz, D.; Sánchez-Cantú, M. Morphological and rheological characterization of gold nanoparticles synthesized using pluronic P103 as soft template. *J. Nanomater.* **2016**, *2016*, 45. [CrossRef]
8. Tepale, N.; Fernández-Escamilla, V.V.A.; Flores-Aquino, E.; Sánchez-Cantú, M.; Luna-Flores, A.; González-Coronel, V.J. Use of pluronic P103 triblock copolymer as structural agent during synthesis of hybrid silver nanoparticles. *J. Nanomater.* **2019**, *2019*, 1–12. [CrossRef]
9. Ivanković, A. Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *Int. J. Sustain. Green Energy* **2017**, *6*, 39. [CrossRef]
10. Rueda-Marquez, J.J.; Levchuk, I.; Fernández Ibañez, P.; Sillanpää, M. A Critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J. Clean. Prod.* **2020**, *258*, 120694. [CrossRef]
11. Basavarajappa, P.S.; Patil, S.B.; Ganganagappa, N.; Reddy, K.R.; Raghu, A.V.; Reddy, C.V. Recent progress in metal-doped TiO₂, non-metal doped/codoped TiO₂ and TiO₂ nanostructured hybrids for enhanced photocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 7764–7778. [CrossRef]
12. Perera, M.; Wijenayaka, L.A.; Siriwardana, K.; Dahanayake, D.; Nalin De Silva, K.M. Gold nanoparticle decorated titania for sustainable environmental remediation: Green synthesis, enhanced surface adsorption and synergistic photocatalysis. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 29594–29602. [CrossRef]
13. Ansari, S.A.; Khan, M.M.; Ansari, M.O.; Cho, M.H. Silver nanoparticles and defect-induced visible light photocatalytic and photoelectrochemical performance of Ag@m-TiO₂ nanocomposite. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *141*, 162–170. [CrossRef]
14. Temerov, F.; Ankudze, B.; Saarinen, J.J. TiO₂ inverse opal structures with facile decoration of precious metal nanoparticles for enhanced photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *242*, 122471. [CrossRef]
15. Ajmal, A.; Majeed, I.; Malik, R.N.; Idriss, H.; Nadeem, M.A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: A comparative overview. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37003–37026. [CrossRef]
16. Atalay, S.; Ersöz, G. Review on catalysis in advanced oxidation processes. In *Novel Catalysts in Advanced Oxidation of Organic Pollutants*; Springer: Cham, Switzerland, 2016.
17. Mezni, A.; Ben Saber, N.; Ibrahim, M.M.; Hamdaoui, N.; Alrooqi, A.; Mlayah, A.; Altalhi, T. Photocatalytic activity of hybrid gold-titania nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *221*, 118–124. [CrossRef]
18. Patanjali, P.; Singh, R.; Kumar, A.; Chaudhary, P. *Nanotechnology for Water Treatment: A Green Approach*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2019.
19. Veziroglu, S.; Ghorri, M.Z.; Obermann, A.L.; Röder, K.; Polonskyi, O.; Strunskus, T.; Faupel, F.; Aktas, O.C. Ag Nanoparticles decorated TiO₂ thin films with enhanced photocatalytic activity. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **2019**, *216*, 1800898. [CrossRef]
20. Wassel, A.R.; El-Naggar, M.E.; Shouair, K. Recent advances in polymer/metal/metal oxide hybrid nanostructures for catalytic applications: A review. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104175. [CrossRef]
21. Lee, T.; Chao, B.K.; Kuo, Y.L.; Hsueh, C.H. Improvement of photocatalytic activities of Ag/P25 hybrid systems by controlled morphology of Ag nanoprisms. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *192*, 78–85. [CrossRef]
22. Gao, Y.; Zhang, W.; Liu, P. Enhanced photocatalytic efficiency of TiO₂ membrane decorated with Ag and Au nanoparticles. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 945. [CrossRef]
23. Méndez-Medrano, M.G. Surface modification of TiO₂ with Ag nanoparticles and CuO nanoclusters for application in photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 5143–5154. [CrossRef]
24. Méndez-Medrano, M.G. Surface modification of TiO₂ with Au nanoclusters for efficient water treatment and hydrogen generation under visible light. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25010–25022. [CrossRef]
25. Varma, R.S.; Thorat, N.; Fernandes, R.; Kothari, D.C.; Patel, N.; Miotello, A. Dependence of photocatalysis on charge carrier separation in Ag-doped and decorated TiO₂ nanocomposites. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8428–8440. [CrossRef]

26. Singh, J.; Sahu, K.; Satpati, B.; Shah, J.; Kotnala, R.K.; Mohapatra, S. Facile Synthesis, structural and optical properties of Au-TiO₂ plasmonic nanohybrids for photocatalytic applications. *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *135*, 109100. [[CrossRef](#)]
27. Zhang, P.; Li, Y.; Zhang, Y.; Hou, R.; Zhang, X.; Xue, C.; Wang, S.; Zhu, B.; Li, N.; Shao, G. Photogenerated electron transfer process in heterojunctions: In situ irradiation XPS. *Small Methods* **2020**, *4*, 2000214. [[CrossRef](#)]
28. Gellé, A.; Moores, A. Water splitting catalyzed by titanium dioxide decorated with plasmonic nanoparticles. *Pure Appl. Chem.* **2017**, *89*, 1817–1827. [[CrossRef](#)]
29. Narkbuakaew, T.; Sujaridworakun, P. Role of Ag (0) deposited on TiO₂ nanoparticles for superior photocatalytic performance induced by calcination. *Opt. Mater.* **2019**, *98*, 109407. [[CrossRef](#)]
30. Noah, N. *Green Synthesis: Characterization and Application of Silver and Gold Nanoparticles*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2019.
31. Zhang, X.; Chen, Y.L.; Liu, R.S.; Tsai, D.P. Plasmonic photocatalysis. *Reports Prog. Phys.* **2013**, *76*, 046401. [[CrossRef](#)]
32. Malassis, L.; Dreyfus, R.; Murphy, R.J.; Hough, L.A.; Donnio, B.; Murray, C.B. One-step green synthesis of gold and silver nanoparticles with ascorbic acid and their versatile surface post-functionalization. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 33092–33100. [[CrossRef](#)]
33. Gołabiewska, A.; Malankowska, A.; Jarek, M.; Lisowski, W.; Nowaczyk, G.; Jurga, S.; Zaleska-Medynska, A. The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *196*, 27–40. [[CrossRef](#)]
34. Khullar, P.; Singh, V.; Mahal, A.; Kumar, H.; Kaur, G.; Bakshi, M.S. Block copolymer micelles as nanoreactors for self-assembled morphologies of gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 3028–3039. [[CrossRef](#)]
35. Ismail, A.A.; Al-Sayari, S.A.; Bahnemann, D.W. Photodeposition of precious metals onto mesoporous TiO₂ nanocrystals with enhanced their photocatalytic activity for methanol oxidation. *Catal. Today* **2013**, *209*, 2–7. [[CrossRef](#)]
36. Liu, B.; Louis, M.; Jin, L.; Li, G.; He, J. Co-template directed synthesis of gold nanoparticles in mesoporous titanium dioxide. *Chem. A Eur. J.* **2018**, *24*, 9651–9657. [[CrossRef](#)]
37. Angelescu, D.G.; Vasilescu, M.; Anastasescu, M.; Baratoiu, R.; Donescu, D.; Teodorescu, V.S. Synthesis and association of Ag(0) nanoparticles in aqueous pluronic F127 triblock copolymer solutions. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *394*, 57–66. [[CrossRef](#)]
38. Santos, D.C.; Goes, J.M.R.; de Souza, V.C.; Bispo, D.F.; Otubo, L.; Andrade, G.R.S.; Camargo, Z.T.; dos Santos, E.A. Green synthesis of silver nanostructures with amino acid-modified pluronic F127 for antibacterial applications. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *505*, 144449. [[CrossRef](#)]
39. Sarina, S.; Waclawik, E.R.; Zhu, H. Photocatalysis on supported gold and silver nanoparticles under ultraviolet and visible light irradiation. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814–1833. [[CrossRef](#)]
40. Álvarez-Ramírez, J.G.; Fernández, V.V.A.; Macías, E.R.; Rharbi, Y.; Taboada, P.; Gámez-Corrales, R.; Puig, J.E.; Soltero, J.F.A. Phase behavior of the pluronic P103/water system in the dilute and semi-dilute regimes. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *333*, 655–662. [[CrossRef](#)]
41. Sokolsky-Papkov, M.; Kabanov, A. Synthesis of well-defined gold nanoparticles using pluronic: The role of radicals and surfactants in nanoparticles formation. *Polymers* **2019**, *11*, 1553. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
42. Ngumbi, P.K.; Mugo, S.W.; Ngaruiya, J.M.; King'ondou, C.K. Multiple plasmon resonances in small-sized citrate reduced gold nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *233*, 263–266. [[CrossRef](#)]
43. Sindram, J.; Volk, K.; Mulvaney, P.; Karg, M. Silver nanoparticle gradient arrays: Fluorescence enhancement of organic dyes. *Langmuir* **2019**, *35*, 8776–8783. [[CrossRef](#)]
44. Bogle, K.A.; Dhole, S.D.; Bhoraskar, V.N. Diffusion mediated growth of (111) oriented silver nanoparticles in polyvinyl alcohol film under electron irradiation. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 263105. [[CrossRef](#)]
45. He, S.; Yao, J.; Jiang, P.; Shi, D.; Zhang, H.; Xie, S.; Pang, S.; Gao, H. Formation of silver nanoparticles and self-assembled two-dimensional ordered superlattice. *Langmuir* **2001**, *17*, 1571–1575. [[CrossRef](#)]
46. Batista, C.C.S.; Albuquerque, L.J.C.; Ribeiro, C.A.S.; DeCastro, C.E.; Miranda, E.G.A.; Nantes, I.L.; Albuquerque, B.L.; Cardoso, M.B.; Giacomelli, F.C. Nano-sized silver colloids produced and stabilized by amino-functionalized polymers: Polymer structure-nanoparticle features and polymer structure-growth kinetics relationships. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 1608–1618. [[CrossRef](#)]
47. Sokolski-Papkov, M.; Kabanov, A.V. Synthesis of well-defined gold nanoparticles using pluronic: The role of environmental parameters, reactants and reaction products (supporting material). *Polymers* **2019**, *66*, 1553. [[CrossRef](#)]
48. Azzam, T.; Bronstein, L.; Eisenberg, A.; West, S.S.; Ha, Q. Water-soluble surface-anchored gold and palladium nanoparticles stabilized by exchange of low molecular weight ligands with biamphiphilic triblock copolymers. *Langmuir* **2008**, *49*, 6521–6529. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
49. Chatterjee, P.; Hazra, S. PH-dependent size and structural transition in P123 micelle induced gold nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 69765–69775. [[CrossRef](#)]
50. Sakai, T.; Alexandridis, P. Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature. *Langmuir* **2004**, *20*, 8426–8430. [[CrossRef](#)]
51. Landazuri, G.; Fernandez, V.V.A.; Soltero, J.F.A.; Rharbi, Y. Kinetics of the sphere-to-rod like micelle transition in a pluronic triblock copolymer. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 11720–11727. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
52. Pimpang, P.; Choopun, S. Monodispersity and stability of gold nanoparticles stabilized by using polyvinyl alcohol. *Chiang Mai J. Sci.* **2011**, *38*, 31–38.

53. Antonisamy, J.D.; Swain, J.; Dash, S. Study on binding and fluorescence energy transfer efficiency of rhodamine B with pluronic F127-gold nanohybrid using optical spectroscopy methods. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2017**, *173*, 139–143. [[CrossRef](#)]
54. Chen, Y.; Wang, Y.; Li, W.; Yang, Q.; Hou, Q.; Wei, L.; Liu, L.; Huang, F.; Ju, M. Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO₂ nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 352–367. [[CrossRef](#)]
55. Berahim, N.; Basirun, W.J.; Leo, B.F.; Johan, M.R. Synthesis of bimetallic gold-silver (Au-Ag) nanoparticles for the catalytic reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Catalysts* **2018**, *8*, 412. [[CrossRef](#)]
56. Saha, J.; Begum, A.; Mukherjee, A.; Kumar, S. A Novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of methylene blue dye. *Sustain. Environ. Res.* **2017**, *27*, 245–250. [[CrossRef](#)]
57. Liu, B.; Jiang, T.; Zheng, H.; Dissanayake, S.; Song, W.; Federico, A.; Suib, S.L.; He, J. Nanoengineering of aggregation-free and thermally-stable gold nanoparticles in mesoporous frameworks. *Nanoscale* **2017**, *9*, 6380–6390. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
58. Zhang, D.; Chen, J.; Deng, P.; Wang, X.; Li, Y.; Wen, T.; Li, Y.; Xiang, Q.; Liao, Y. Hydrogen evolution promotion of Au-nanoparticles-decorated TiO₂ nanotube arrays prepared by dip-loading approach. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102*, 5873–5880. [[CrossRef](#)]
59. Ullah, N.; Odda, A.H.; Li, D.; Wang, Q.; Wei, Q. One-pot green synthesis of gold nanoparticles and its supportive role in surface activation of non-woven fibers as heterogeneous catalyst. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *571*, 101–109. [[CrossRef](#)]
60. Wagner, C.D.; Muilenberg, G.E. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Data for Use in X-ray, Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer: Waltham, MA, USA, 1979.
61. Caudillo-Flores, U.; Kubacka, A.; Berestok, T.; Zhang, T.; Llorca, J.; Arbiol, J.; Cabot, A.; Fernández-García, M. Hydrogen photogeneration using ternary CuGaS-TiO₂-Pt composites. *Int. J. Hydrog. Energy* **2020**, *45*, 1510–1520. [[CrossRef](#)]
62. Khore, S.K.; Kadam, S.R.; Naik, S.D.; Kale, B.B.; Sonawane, R.S. Solar light active plasmonic Au@TiO₂ nanocomposite with superior photocatalytic performance for H₂ production and pollutant degradation. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 10958–10968. [[CrossRef](#)]
63. Olvera-Rodríguez, I.; Hernandez, R.; Medel, A.; Guzmán, C.; Escobar-Alarcón, L.; Brillas, E.; Sirés, I.; Escalante, K. TiO₂/Au/TiO₂ multilayer thin-film photoanodes synthesized by pulsed laser deposition for photoelectrochemical degradation of organic pollutants. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *224*, 189–198. [[CrossRef](#)]
64. Roy, N.; Bhunia, K.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Pradhan, D. Citrate-capped hybrid Au-TiO₂ nanomaterial for facile and enhanced electrochemical hydrazine oxidation. *ACS Omega* **2017**, *2*, 1215–1221. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Abdel-Fattah, W.I.; Eid, M.M.; Hanafy, M.F.; Hussein, M.; Abd El-Moez, S.I.; El-Hallouty, S.M.; Mohamed, E. Verification of resistance to three mediated microbial strains and cancerous defense against MCF7 compared to HepG2 through microwave synthesized plant-mediated silver nanoparticle. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 035002. [[CrossRef](#)]
66. Abdel Messih, M.F.; Ahmed, M.A.; Soltan, A.; Anis, S.S. Facile Approach for homogeneous dispersion of metallic silver nanoparticles on the surface of mesoporous titania for photocatalytic degradation of methylene blue and indigo carmine dyes. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2017**, *335*, 40–51. [[CrossRef](#)]
67. Wang, T.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Wei, J.; Zhou, M.; Zhang, Z.; Chen, Q. One-step electrospinning method to prepare gold decorated on TiO₂ nanofibers with enhanced photocatalytic activity. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2017**, *18*, 3176–3184. [[CrossRef](#)]
68. Ismail, A.A. Facile synthesis of mesoporous Ag-loaded TiO₂ thin film and its photocatalytic properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 69–75. [[CrossRef](#)]
69. Wang, Y.S.; Thomas, P.J.; O'Brien, P. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe Ions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 21412–21415. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
70. Méndez-Medrano, M.G.; Kowalska, E.; Ohtani, B.; Bahena Uribe, D.; Colbeau-Justin, C.; Rau, S.; Rodríguez-López, J.L.; Remita, H. Heterojunction of CuO nanoclusters with TiO₂ for photo-oxidation of organic compounds and for hydrogen production. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 034705. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
71. Matsunami, D.; Yamanaka, K.; Mizoguchi, T.; Kojima, K. Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO₂ films and WO₃ powders under ultraviolet and visible-light irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2019**, *369*, 106–114. [[CrossRef](#)]
72. Garg, N.; Bera, S.; Rastogi, L.; Ballal, A.; Balaramakrishna, M.V. Synthesis and characterization of L-asparagine stabilised gold nanoparticles: Catalyst for degradation of organic dyes. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *232*, 118126. [[CrossRef](#)]
73. Nguyen, C.H.; Fu, C.C.; Juang, R.S. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *J. Clean. Prod.* **2018**, *202*, 413–427. [[CrossRef](#)]
74. Mourdikoudis, S.; Pallares, R.M.; Thanh, N.T.K. Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties. *Nanoscale* **2018**, *10*, 12871–12934. [[CrossRef](#)]
75. Shirley, D.A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* **1972**, *5*, 4709–4714. [[CrossRef](#)]