



Benemérita Universidad Autónoma De Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
DE TiO₂ DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE
Ag PARA LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE
METILENO”**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Presenta:

KARLA BEGOÑIA CERVANTES DÍAZ

Director de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa

Co-Director: Dr. Daniel Cruz González

Puebla, Pue. 2015



BUAP

Oficio No. FIQ/AC/1109/2014
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. KARLA BEGOÑA CERVANTES DÍAZ
PASANTE
LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA
PRESENTE:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería Química cuyo título es el siguiente:

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE TiO₂ DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE Ag PARA LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO”

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	ANTECEDENTES
CAPÍTULO 2	METODOLOGÍA
CAPÍTULO 3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO**.

A t e n t a m e n t e
“Pensar Bien, Para Vivir Mejor”
H. Puebla de Z., 24 de octubre del 2014

pa. Ma. Auxilio Osorio
M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA



C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Nancy Tepale Ochoa
Archivo.

Facultad
de Ingeniería
Química

Av. San Claudio s/n, Col. San
Manuel, Ciudad Universitaria,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

CONTENIDO.

RESUMEN.....	6
INTRODUCCIÓN.....	7
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	9
1.1 NANOPARTÍCULAS.....	9
1.1.1 Resonancia de plasmón superficial.	9
1.1.2 Nanopartículas de plata.....	10
1.1.3 Estabilización de nanopartículas.	13
1.1.4 Copolímeros tribloque.....	13
1.1.4.1 Copolímero P103.....	16
1.1.4.2 Concentración micelar crítica.	17
1.2 FOTOCATÁLISIS.....	17
1.2.1 Dióxido de Titanio.....	20
1.3 COLORANTES.....	22
1.3.1 Azul de metileno.....	23
1.4 ESTADO DEL ARTE.	24
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.....	28
2.1 SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Ag.	28
2.1.1 Reactivos:.....	28
2.1.2 Preparación de soluciones.....	28
2.1.3 Síntesis.....	28
2.1.4 Caracterización.	29
2.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR Ag-TiO ₂	30
2.2.1 Reactivos.....	30
2.2.2 Síntesis.....	30
2.2.3 Caracterización.	31
2.3 DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.	32
2.3.1 Reactivos.....	32
2.3.2 Proceso de degradación.	32
2.3.3 Caracterización.	34
CAPÍTULO 3. RESULTADOS.....	36

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.....	36
3.1.1 Espectroscopía UV-Vis	37
3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	40
3.2 FOTOCATALIZADOR TiO ₂	41
3.2.1 Difracción de Rayos X.	41
3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	42
3.2.3 Degradación de azul de Metileno.....	43
3.3 FOTOCATALIZADOR Ag-TiO ₂	45
3.3.1 Difracción de Rayos X.	45
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	47
3.3.4 Degradación con TiO ₂ -Ag.....	49
3.4 COMPARACIÓN ENTRE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE TIO ₂ Y Ag-TIO ₂	51
CONCLUSIONES	55
REFERENCIAS.....	56
ANEXO.....	62

RESUMEN.

En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de polvos de TiO_2 dopados con nanopartículas de plata para su posterior aplicación como catalizador en la degradación del colorante azul de metileno a 10 ppm. Las nanopartículas se obtienen mezclando una solución acuosa de AgNO_3 con una solución acuosa de NaBH_4 y solución de Pluronic P103, este copolímero actúa como reductor y estabilizador coloidal. La reacción se lleva a cabo con P103 a una concentración menor que su CMC (0.01% en peso) a temperatura ambiente (25°C), durante cierto intervalo de tiempo hasta completar la reacción. Como se desea formar nanopartículas monodispersas a través de un proceso rápido de nucleación se utiliza NaBH_4 . Una vez que se obtienen las nanopartículas, éstas son calcinadas junto con el TiO_2 para formar un nanocomposito (Ag-TiO_2). Las nanopartículas son caracterizadas mediante espectroscopía UV-Vis y Microscopía Electrónica de Transmisión. De manera general se observa que la presencia del polímero permite obtener nanopartículas esféricas mejor definidas y más estables, con un diámetro menor a los 20 nm. La incorporación de estas estructuras en el TiO_2 se realiza mediante calentamiento a 60°C y posterior calcinación a 800°C . La caracterización de este nanocomposito se hace mediante Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión. La incorporación de la plata en el TiO_2 mejora la actividad fotocatalítica de este semiconductor, ya que se obtuvo un porcentaje de degradación de 93%, comparado con un 60% obtenido utilizando TiO_2 sin dopar.

INTRODUCCIÓN.

En la actualidad existe un gran problema de contaminación en el agua debido al uso de colorantes. La descarga de aguas contaminadas con colorantes no sólo causa graves problemas ambientales debido a su toxicidad, también causa daños a los seres humanos al producir efectos carcinogénicos y mutagénicos. Para minimizar el riesgo de contaminación y posibles efectos a la salud de los seres humanos, estos efluentes deben ser tratados antes de ser descargados en el ambiente.

Así que el tratamiento de agua contaminada por colorantes es una respuesta al problema ocasionado por las grandes industrias que descargan sus residuos a ríos y lagos principalmente. Por esta razón es indispensable buscar métodos que ayuden a degradar colorantes.

Actualmente los métodos que se han empleado para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes son procesos químicos convencionales como la digestión biológica, por absorción con carbón activado, oxidación térmica, cloración, ozonización y coagulación por agentes químicos, sin embargo, estos procesos han resultado inadecuados para la degradación de estos compuestos. Debido a lo anterior, se han estudiado los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) como posible solución a la contaminación de aguas, en particular la fotocatalisis heterogénea ha mostrado ser un método eficiente en la degradación de colorantes. Existen diversos materiales con propiedades idóneas para la fotocatalisis heterogénea entre los que se encuentran el ZnO , CdS , WO_3 , ZnS y TiO_2 entre otros. En particular, se ha propuesto el uso de TiO_2 debido a que su aplicación se puede llevar a cabo bajo condiciones suaves de reacción: no involucran altas temperaturas y presiones, el catalizador no es tóxico, sin embargo requiere de luz ultra-violeta para activarse. Algunos estudios han demostrado que el depósito de metales sobre la superficie del catalizador puede mejorar su actividad fotocatalítica.

La fotocatalisis heterogénea es un método dentro de los procesos avanzados de oxidación mediante el cual se pueden degradar varios contaminantes orgánicos en agua y aguas residuales. En la fotocatalisis heterogénea se emplean semiconductores tales como Al_2O_3 , ZnO , WO_3 , CdS , Fe_2O_3 y TiO_2 . Sin embargo, el más usado en aplicaciones

fotocatalíticas es el dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, por sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química y baja toxicidad. Sin embargo, la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 es baja debido al alto índice de recombinaciones electrón-hueco en este material. Debido a esto, se han buscado métodos para mejorar la eficiencia del TiO_2 .

Recientemente se ha investigado el dopar el TiO_2 con nanopartículas de algunos metales de transición (Au o Ag) con el fin de mejorar su eficiencia en la degradación de colorantes. El uso de TiO_2 dopado con plata ha resultado ser una manera para aumentar la eficiencia de este fotocatalizador, ya que al doparse con plata puede inducirse una eficiente separación electrón-hueco. La deposición de plata puede ser obtenida en el TiO_2 al variar los métodos de síntesis.

La técnica de síntesis que se emplea en esta investigación implica la formación de nanopartículas de plata utilizando borohidruro de sodio (NaBH_4) como reductor y como estabilizador al copolímero tribloque P103 a una concentración por debajo de su concentración micelar crítica (CMC) de 0.01%. Posteriormente se utilizan estas nanopartículas para dopar TiO_2 y así probar su eficiencia en la degradación del colorante azul de metileno.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.

1.1 NANOPARTÍCULAS.

Las nanopartículas metálicas tienen propiedades magnéticas, electrónicas, ópticas y catalíticas únicas. El bajo número de átomos agrupados, la elevada relación entre superficie y volumen son los principales aspectos que representan estas nuevas propiedades. Debido a su comportamiento particular, se ha encontrado un gran interés en los nanocristales debido a sus aplicaciones potenciales en dispositivos electrónicos miniaturizados, agentes antimicrobianos y catalizadores para las reacciones orgánicas, como degradación de colorantes, etc. [1]

Las propiedades ópticas de las nanopartículas están condicionadas por la resonancia de plasmón superficial (SPR, por sus iniciales en inglés). [2] [3] Estas propiedades son originadas por la oscilación de los electrones de conducción al exponerse a la luz con cierta longitud de onda, lo cual se conoce como resonancia de superficie de plasmón localizada (LSPR, por sus iniciales en inglés). [4] También estas propiedades han sido usadas para la fabricación de biochips y biosensores, en los cuales, la agregación de las nanopartículas induce interacciones electromagnéticas entre las partículas, lo que resulta en un cambio de coloración que sirve para detección. [5]

1.1.1 Resonancia de plasmón superficial.

Los plasmones son ondas cuantizadas de una colección de electrones móviles que son producidas cuando una gran cantidad de éstos son perturbados respecto de sus posiciones de equilibrio y vibran a una frecuencia característica dada. [6] Bajo ciertas condiciones, la energía portada por los electrones es transferida para excitar a los electrones libres en la interface entre metales y dieléctricos, lo cual se conoce como superficie de plasmón. [7] [8]

La resonancia de plasmón de superficie es una de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas, se trata de un fenómeno cuántico electromagnético [7] que ocurre cuando la luz incidente sobre éstas es resonada con oscilaciones colectivas de los electrones

de conducción de las nanopartículas. [9] En la figura 1 se muestra la interacción de la radiación electromagnética con una nanoesfera metálica, un dipolo es inducido, el cual oscila en fase con el campo eléctrico de la luz incidente. [10] Para el oro y la plata, la frecuencia de esta oscilación pertenece a la región visible del espectro electromagnético. Cualquier cambio en el entorno de estas partículas (modificación de la superficie, agregación, forma, distribución de tamaño, etc.) propicia un cambio en las propiedades de su espectro. [3] [11]

Cuando las nanopartículas se presentan como coloides en una fase líquida sus propiedades de la resonancia de plasmón pueden ser fácilmente evaluadas por medio de espectrofotometría. [3] La espectroscopía de UV-Vis representa una técnica de caracterización relativamente fácil. [11]

Las soluciones de nanopartículas presentan un espectro de extinción UV característico, debido a la presencia de una señal de LSPR en la región visible del espectro. Por medio del espectro de UV-Vis es posible conocer el tamaño y la concentración de nanopartículas. [11]

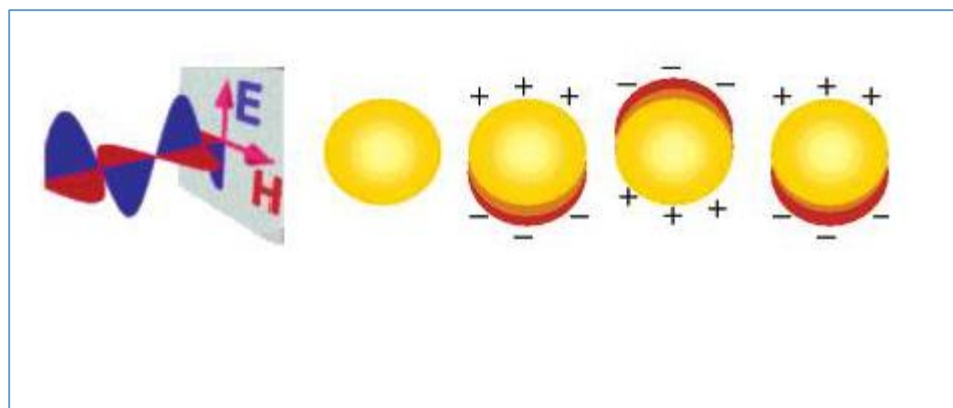


Figura 1. Interacción de un campo electromagnético con una esfera metálica.

1.1.2 Nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de plata tienen propiedades electrónicas y ópticas que las hacen únicas, por lo que han sido usadas en diferentes campos, como la catálisis, fotónica, óptica, etc. [12] [8] Su amplia área superficial y su extraordinaria actividad en la superficie hacen que estas nanopartículas sean ideales como catalizadores y fotocatalizadores para muchas de las reacciones orgánicas. [13]

Las nanopartículas se pueden sintetizar mediante métodos físicos, químicos, [14] electroquímicos, fotoquímicos, radiación γ , etc. [15] Entre los métodos más comunes se encuentra la reducción de sal de plata por medio de un fuerte agente reductor como el borohidruro de sodio o citrato de sodio, así como también por medio de hidróxido de sodio e hidracina. [1] La reacción general para la síntesis de nanopartículas se presenta en la ecuación 1 y en la figura 2, donde la sal metálica es mezclada con el agente reductor en presencia de un estabilizador. [16]



Ecuación 1

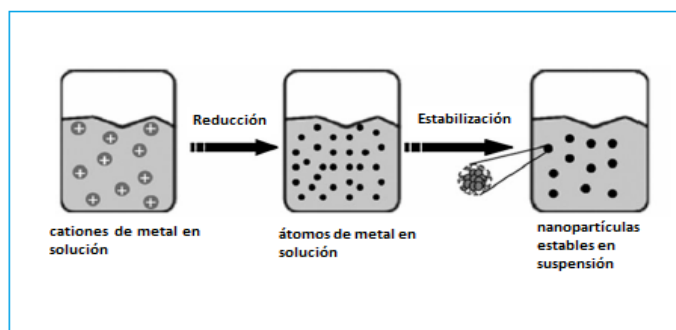


Figura 2. Formación de nanopartículas por medio de la reducción de una sal metálica.

Dependiendo del agente reductor que se utiliza, es posible controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas. [13] Debido a que se desea controlar las propiedades de las nanopartículas de plata, se ha tratado de controlar la síntesis de las nanopartículas, así como también se ha estudiado profundamente el mecanismo de formación y crecimiento de éstas. El crecimiento de las nanopartículas de plata tiene lugar durante dos periodos distintos: un periodo largo de nucleación y crecimiento, seguido por un periodo de crecimiento de tamaño en un número constante de partículas. [17]

En la síntesis de nanopartículas se sugiere el siguiente mecanismo de formación, el cual consta de dos etapas:

- 1° etapa –Nucleación (proceso en el cual se agregan un número mínimo de átomos, iones o moléculas para formar semillas o sitios de reacción).
- 2° etapa – Aglomeración (proceso en el cual las semillas crecen y/o se adhieren unas con otras hasta formar partículas de mayor tamaño). De acuerdo a los

resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas de plata, en ausencia de polímero el proceso de nucleación es inmediata –formando varios sitios activos; resultando nanopartículas de diversos tamaños y en algunos casos los átomos de Ag (0) se aglomeran hasta formar partículas de gran tamaño. Cuando se utiliza 0.01 % en peso de P103, la nucleación es lenta y los átomos Ag (0) son estabilizados por los unímeros de P103 durante la aglomeración, resultando tamaños de partícula homogéneos (18nm). Y para el 1% en peso de P103, una vez formados los sitios de nucleación, átomos de Ag (0), éstos son estabilizados por los unímeros y/o incorporados en las micelas formadas por el P103 favoreciendo el crecimiento de las nanopartículas. (Ver figura 3) [1]

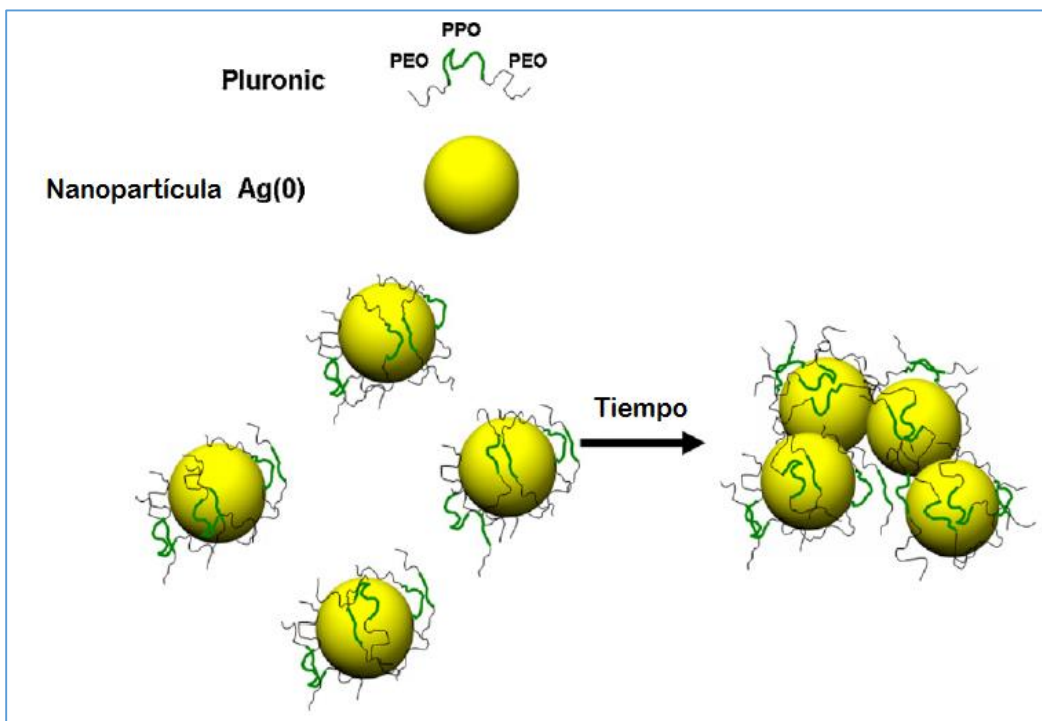


Figura 3. Esquema de formación de copolímero-Ag. Las nanopartículas de Ag (0) fueron inicialmente estabilizadas por la absorción de los monómeros del copolímero. Estos monómeros son parcialmente desorbidos y solubilizados en las micelas libres del copolímero, entonces el complejo de nanopartículas Ag (0)-copolímero es formado. [1]

Además de la formación y el crecimiento de las nanopartículas se debe prestar atención a la estabilización de éstas. Por ello, la adición de un agente estabilizante es esencial para prevenir la aglomeración de las nanopartículas coloidales en dispersión. [13]

1.1.3 Estabilización de nanopartículas.

La formación de las nanopartículas requiere necesariamente de estabilización para evitar la aglomeración de éstas debido a las fuerzas de van der Waals, debido a esto se usan generalmente agentes estabilizantes tales como tensioactivos, polímeros y micelas de copolímero de bloque. Se ha estudiado intensamente el uso de micelas de un copolímero de bloque para estabilizar a las nanopartículas metálicas. En tales sistemas, la parte no polar del copolímero de bloque forma la corona, que proporciona la estabilización, mientras que la polar forma el núcleo, que es capaz de disolver compuestos metálicos debido a la coordinación. Tales micelas pueden ser consideradas como nanoreactores, donde la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas en los que la reducción se restringe y el tamaño y la morfología de las nanopartículas resultantes dependerán del tamaño y la morfología de las micelas del nanoreactor. [18]. Entre los copolímeros usados como estabilizadores se encuentran también los copolímeros tribloque.

1.1.4 Copolímeros tribloque.

Los copolímeros de bloque son el centro de diversas investigaciones debido a su habilidad para auto ensamblarse dentro de diferentes estructuras a nanoescala. Estos copolímeros proporcionan la oportunidad de diseñar materiales nanoestructurados, el auto ensamble de los cuales se pueden ajustar por medio de diferentes parámetros, como por ejemplo, la concentración del polímero, la temperatura de la solución, etc. [19] Los copolímeros de bloque tienen una disposición lineal de bloques de diferente composición de monómeros. Así que un copolímero de bloque es una combinación de dos o más polímeros unidos de extremo a extremo. [20]

Una clase de copolímero de bloque soluble en agua es el copolímero tribloque de poli (óxido de etileno) (PEO) y poli (óxido de polipropileno) (PPO), abreviado como PEO-PPO-PEO. Estos copolímeros consisten en un bloque central de poli (óxido de propileno) y dos bloques extremos de poli (óxido de etileno) (PEO - PPO - PEO). En la figura 4 se

muestra la estructura de este copolímero, donde se aprecian las partes hidrofílicas y la parte central hidrofóbica.

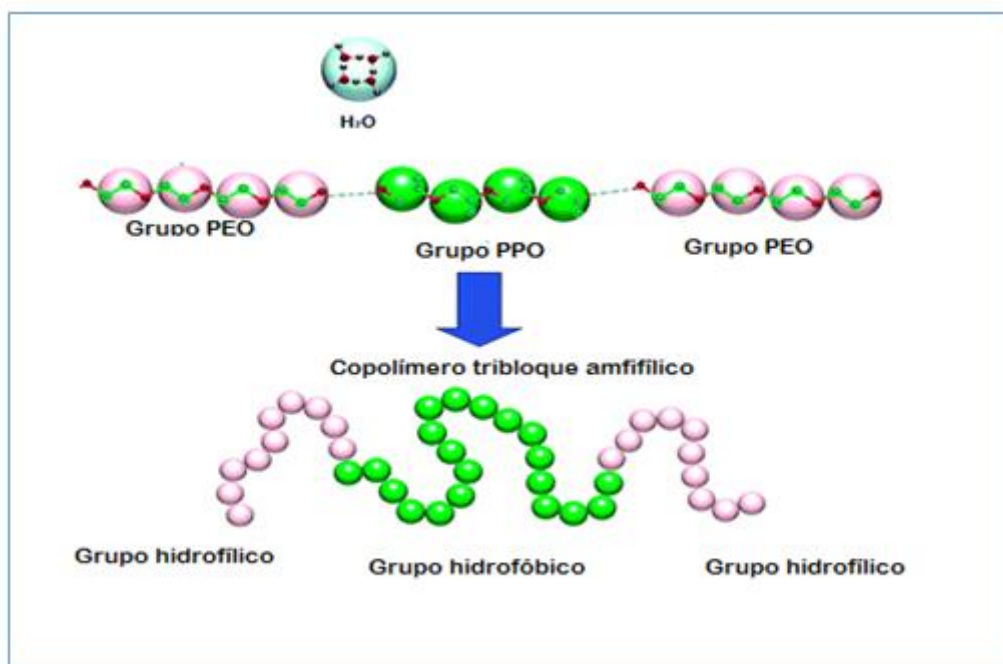


Figura 4. Estructura del copolímero tribloque PEO-PPO-PEO

El copolímero tribloque PEO-PPO-PEO es termosensible y ha demostrado excelentes propiedades para actuar como un reductor y también como un agente estabilizador para la síntesis de nanopartículas metálicas. [19] A bajas temperaturas o concentraciones este copolímero existe en solución como unímeros. Al incrementar la concentración del polímero y la temperatura de la solución se forman micelas estables. La concentración micelar crítica (CMC) y la temperatura (CMT) disminuyen con un incremento en la concentración o el peso molecular del copolímero PPO. El proceso de micelación de este tipo de copolímeros en agua es endotérmico y se lleva a cabo debido a una disminución en la polaridad de los segmentos de óxido de etileno (EO) y óxido de polipropileno (PO) conforme la temperatura aumenta. [21]

En estos copolímeros de bloque, los diferentes bloques están conectados por un enlace covalente. En solución acuosa los diferentes bloques pueden auto ensamblarse para formar micelas con la parte hidrofóbica PPO como núcleo, y el bloque hidrofílico PEO como corona debido a la repulsión entre los bloques y a la interacción con las moléculas de agua [19].

Los copolímeros de PEO- PPO-PEO han sido utilizados en detergentes, fármacos, bioprocesos, etc. debido a su baja toxicidad y alta biocompatibilidad. [22]. Los nombres comerciales con que se conoce a estos tensioactivos son Poloxamers (ICI) y Pluronic (BASF). La notación para los copolímeros tribloque Pluronic comienza con las letras L (para líquido), P (para pasta), F (para hojuelas). Los dos primeros números indican el peso molecular del bloque PPO, y los últimos números representan la fracción en peso del bloque PEO, por ejemplo, el copolímero P104 y F108 tienen el peso molecular del segmento PPO en el orden de 3000, pero el P104 tiene 40 % en peso de PEO y el copolímero F108 tiene 80 % en peso del bloque PEO. En la tabla 1 se presentan algunos copolímeros tribloque (Pluronic) y sus propiedades. [23]

Tabla 1. Propiedades de copolímeros Pluronic [23].

Polímero	Peso Molecular	Peso Molecular segmento PPO	Unidades PO	Unidades EO
L64	2900	1740	30	2x13
P65	3400	1700	29	2x18
F68	8400	1680	29	2x76
P84	4200	2520	43	2x19
P85	4600	2300	40	2x26
F88	11400	2280	39	2x103
P103	4950	3465	60	2x17
P104	5900	3540	61	2x27
P105	6500	3250	56	2x37
F108	14600	2920	50	2x132
F127	12600	3780	65	2x100

En general, el copolímero PEO - PPO - PEO se encuentra en solución acuosa a baja temperatura y concentración. Al aumentar la temperatura mejora la hidrofobilidad del bloque de PPO y conduce a la formación de micelas, donde la temperatura de transición es denotada como la temperatura crítica de formación de micelas (CMT). Estos copolímeros también se agregan por encima de su concentración micelar crítica (CMC) a una cierta

temperatura. En estos sistemas, se ha encontrado que la CMC disminuye rápidamente a medida que aumenta la temperatura, y que la CMT disminuye a medida que aumenta la concentración de copolímero. [24]

La estructura de las micelas de los copolímeros fue descrita por el modelo de núcleo de corona, en el que un núcleo esférico compuesto de PPO está rodeado por una corona compuesta de cadenas gaussianas de PEO fuertemente hidratadas.

La formación de micelas es un fenómeno importante, no solo por un número de importantes fenómenos interfaciales, tales como la detergencia y la solubilización, depende en la existencia de micelas en solución, pero también porque afecta a otros fenómenos interfaciales, como la reducción de la tensión interfacial, que no implican directamente micelas. [25] En la figura 5 se muestra la formación de una micela del copolímero tribloque y la estructura de ésta.

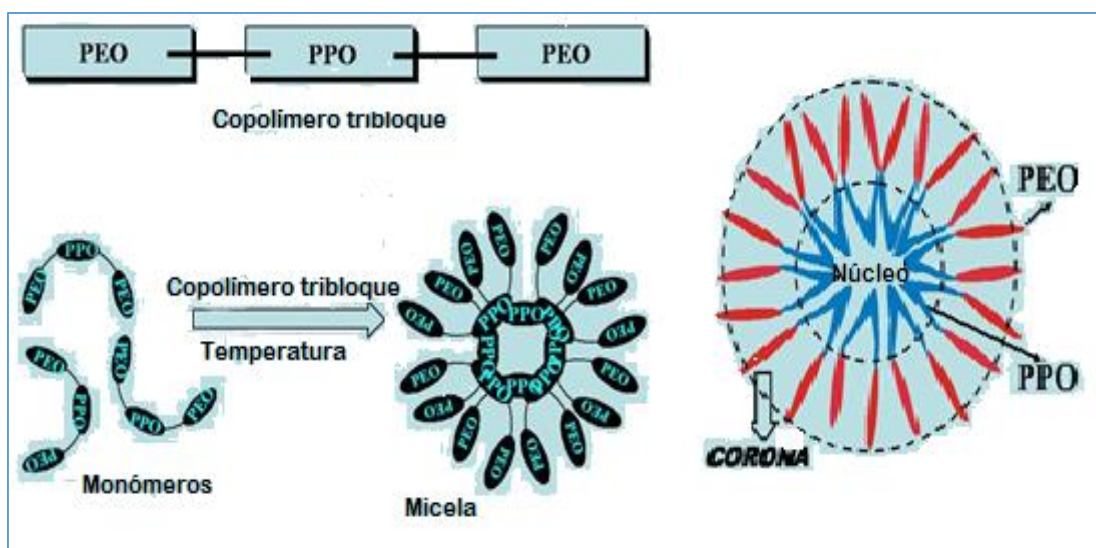


Figura 5. Micela de un copolímero tribloque formado por el núcleo y la corona.

1.1.4.1 Copolímero P103

El copolímero P103 consiste de 60 unidades de óxido de propileno (PO) en comparación con 34 unidades de óxido de etileno (EO). Esto hace que este copolímero tribloque sea predominantemente no polar. [26]

En la tabla 2 se muestran las propiedades del copolímero P-103 utilizado para la síntesis de nanopartículas de plata. [27]

Tabla 2. Propiedades del copolímero P103.

Copolímero	Peso molecular	CMC/mM (25°C)	Fórmula nominal.
P-103	4950	0.141	(EO) ₁₇ (PO) ₆₀ (EO) ₁₇

1.1.4.2 Concentración micelar crítica.

La concentración crítica en la que la primera micela se forma es llamada la concentración micelar crítica, o CMC. A medida que la concentración de las cadenas de copolímero de bloque aumenta en la solución, se forman más micelas mientras que la concentración de las cadenas no asociadas, llamadas unímeros, permanece constante y es igual al valor de la CMC. Esta situación ideal corresponde a un sistema en equilibrio termodinámico. Sin embargo, las investigaciones experimentales sobre la CMC han revelado que su valor depende del método utilizado para su determinación. Por lo tanto, parece más razonable definir fenomenológicamente la CMC como la concentración a la que se forma un número suficiente de micelas para ser detectados por un método dado. En términos prácticos, la CMC es frecuentemente determinada por medio de planos de la tensión superficial como una función del logaritmo de la concentración. La CMC es entonces definida como la concentración a la cual la tensión superficial deja de decrecer y alcanza un valor constante. [28] Otra definición para la CMC es el límite debajo del cual virtualmente no se detectan micelas, y el límite arriba del cual todas las moléculas del tensioactivo adicionales forman micelas. [29]

La CMC es de gran importancia, principalmente en el proceso de síntesis de nanopartículas, y al utilizar polímeros con una CMC adecuada se pueden obtener nanopartículas con formas definidas y más estables. Dichas nanopartículas tendrían diversas aplicaciones, entre las más importantes se encuentra el depositarlas sobre un semiconductor y usarlas en reacciones fotocatalíticas.

1.2 FOTOCATÁLISIS.

Los procesos avanzados de oxidación se definen como procesos que implican la generación y uso de especies reactivas transitorias, principalmente el radical hidroxilo (HO●), que puede ser generado por medios fotoquímicos (incluyendo la luz solar). Una de

las ventajas de esta tecnología es la transformación de agentes químicamente contaminantes, generalmente, asegura la mineralización completa (destrucción) de la materia orgánica, reduce agentes contaminantes a una muy baja concentración (por ejemplo en ppm), sin formar altas concentraciones de subproductos, entre otras ventajas. [30]

Por lo tanto, la fotocatalisis ha sido un área que ha ganado mayor interés en los últimos años. La fotocatalisis consiste en la degradación del contaminante a través de la utilización de catalizadores (óxidos semiconductores), radiación ultravioleta y/o solar, generando con ello radicales ($O_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} y OH^{\bullet}) los cuales son responsables de la oxidación de dichos contaminantes. [31] Las partículas semiconductoras son fotocatalizadores ideales para esta reacción. En la fotocatalisis se usa comúnmente TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , $SrTiO_3$. Se ha reportado que el TiO_2 es muy activo en experimentos de degradación orgánica. [32]

El TiO_2 es también un eficiente fotocatalizador debido a su fuerte capacidad de oxidación y estabilidad biológica y fotoquímica. La fotocatalisis sobre dióxido de titanio (TiO_2) es iniciado por la absorción de un fotón con una energía igual a o mayor que el intervalo de banda de TiO_2 (3.2 eV), produciendo pares electrón-hueco (e^- / h^+). En consecuencia, después de la irradiación, la partícula de TiO_2 puede actuar ya sea como un donante de electrones o aceptor de moléculas en el medio circundante. Sin embargo, la separación de carga fotoinducida en las partículas de TiO_2 descubiertas tiene una vida muy corta debido a la recombinación de carga. Por lo tanto, es importante evitar la recombinación electrón-hueco antes de que ocurra la reacción química designada en la superficie del TiO_2 . El TiO_2 y la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados dificultan su posterior aplicación en la industria. Habiendo reconocido que la separación de carga es un problema importante, se han realizado numerosos esfuerzos intentado mejorar su actividad fotocatalítica mediante la modificación de la superficie o las propiedades del TiO_2 , tales como el dopaje, la deposición de metales y el acoplamiento de dos semiconductores. [33].

Para mejorar la actividad fotocatalítica se involucran modificaciones del TiO_2 cristalino. En la década pasada se han enfocado varios estudios en el campo de la fotocatalisis, especialmente en la preparación de TiO_2 modificado con nanopartículas

metálicas, mostrando reactividad bajo la luz visible ($\lambda > 400$ nm), la cual debería permitir el uso de una mayor parte del espectro solar, o incluso una pobre iluminación de luz interior. El dopaje de TiO_2 con átomos de nitrógeno, azufre y carbón ha resultado como una mejora en la absorción de luz visible y en la actividad fotocatalítica bajo luz visible. [34]

El TiO_2 modificado con nanopartículas de plata muestra una mayor actividad fotocatalítica bajo UV y la luz visible y la mejora de propiedades antibacteriales. [34]

Se ha demostrado que la plata que tiene una influencia beneficiosa sobre la fotoactividad de fotocatalizadores semiconductores nanocristalinos. La combinación de sustrato de semiconductores y aglomerados de metal ha sido reportado para dar mejora de la actividad fotocatalítica atrapando los portadores de carga fotoinducida, mejorando así los procesos de transferencia de carga. [35]

La forma en la que actúan las nanopartículas de plata con el TiO_2 es la siguiente. Los electrones en la banda de valencia del TiO_2 son excitados a la banda de conducción, con la formación de huecos en la banda de valencia. Al mismo tiempo los electrones de las nanopartículas de plata, cuando se irradian con luz cuya longitud de onda corresponde a su resonancia de plasmones, se excitan transformando el oxígeno adsorbido a iones O^{2-} . Las nanopartículas de Ag son oxidadas por O^{2-} a iones Ag^+ incoloros. En presencia del TiO_2 estos iones de Ag^+ son reducidos por los electrones excitados y las nanopartículas de plata se forman nuevamente. Un factor limitante de la reacción fotocatalítica es la recombinación del par electrón-hueco antes de la etapa de activación. Algunos estudios han demostrado que el uso de plata tiene una influencia positiva en la actividad fotocatalítica de algunos semiconductores nanocristalinos. [35]

En la figura 6 se observa el mecanismo de la fotocatalisis de TiO_2 dopado con Ag bajo irradiación ultravioleta. [36].

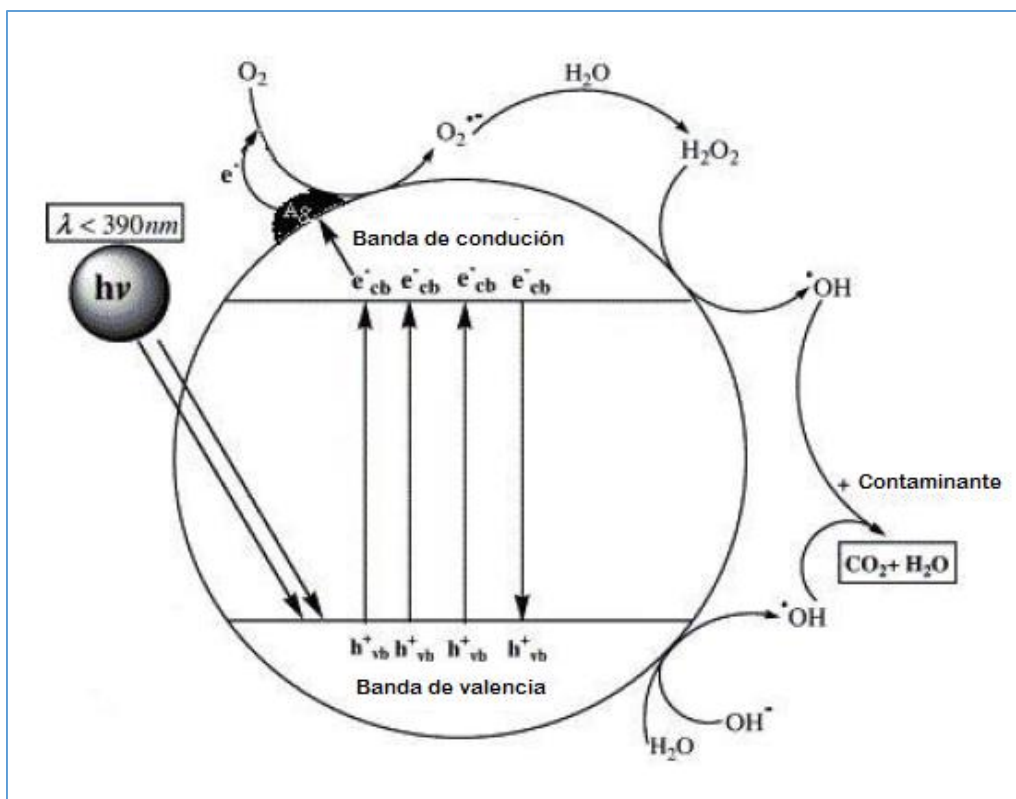


Figura 6. Mecanismo de la fotocatalisis.

1.2.1 Dióxido de Titanio.

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV, es anfótero y muy estable químicamente. El TiO_2 es conocido como un fotocatalizador eficiente para la descomposición de contaminantes. [37]. El dióxido de titanio está presente en la naturaleza en dos fases cristalinas como se muestra en la figura 7; el rutilo (tetragonal simple $a = b = 4.584 \text{ \AA}$, $c = 2.953 \text{ \AA}$), la anatasa (tetragonal centrada en el cuerpo, $a = b = 3.782 \text{ \AA}$, $c = 9.502 \text{ \AA}$) y la brukita (ortorrómbico $a = b = 5.43 \text{ \AA}$, $c = 5.135 \text{ \AA}$). El rutilo y la anatasa tienen aplicaciones tecnológicas, en donde la mayoría de estas aplicaciones están basadas en su constante dieléctrica y su índice de refracción. Sin embargo, estas aplicaciones están relacionadas con sus propiedades superficiales y catalíticas. En la tabla 3 se muestran las propiedades del TiO_2 en fase anatasa y rutilo. [38]

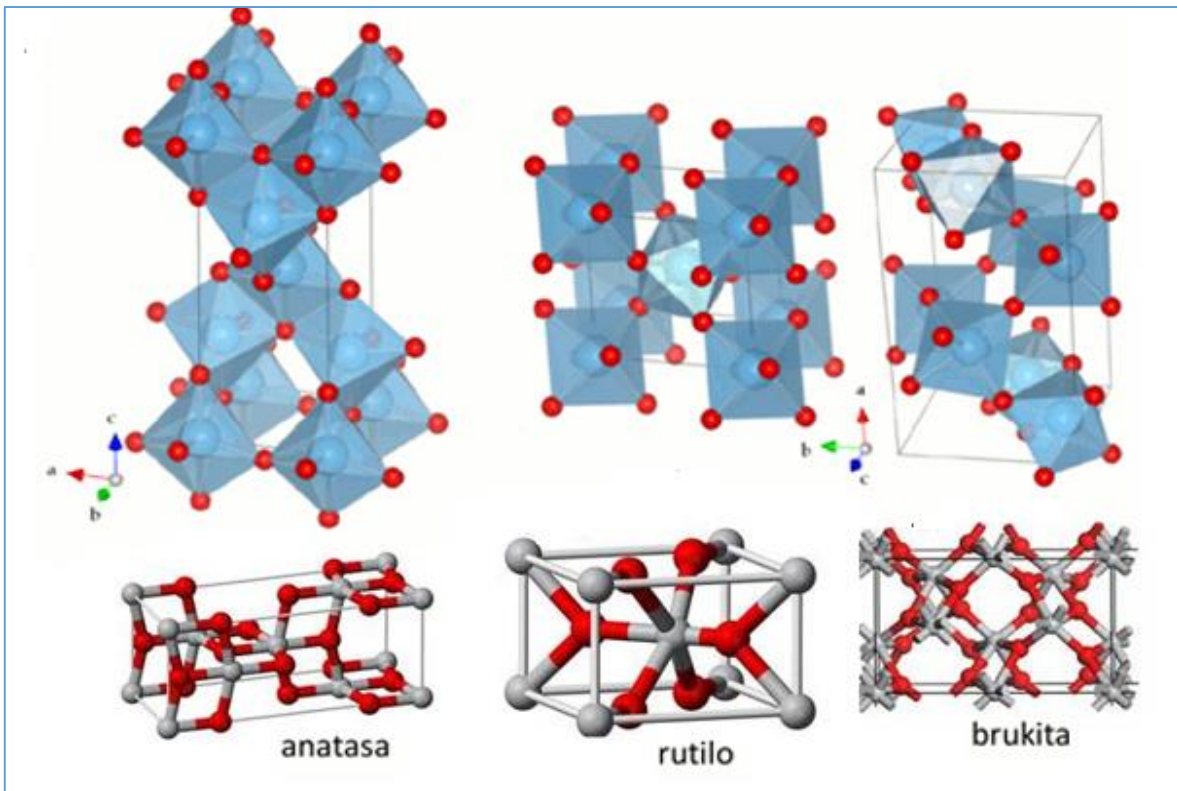


Figura 7. Estructura de las fases del TiO_2 . Anatasa, rutilo y brukita.

Tabla 3. Propiedades de las fases rutilo y anatasa del TiO_2 .

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Densidad (kg/m ³)	3830	4240
Capacidad calorífica (C _p , 298.15J/mol°C)	55.52	55.06
Brecha entre bandas (eV)	3.2 (indirecta)	3.0 (indirecta)

En general, la actividad fotocatalítica de la fase anatasa es mayor que en la fase rutilo del TiO_2 . La anatasa parece ser un semiconductor de intervalo de banda indirecto, mientras que el rutilo y la brukita pertenecen a la categoría de semiconductores de intervalo de banda directa. El intervalo de banda indirecta de la anatasa presenta un mayor tiempo de vida de los electrones fotoexcitados y huecos que la banda prohibida directa de las fases

rutilo y brukita, porque las transiciones directas de electrones fotogenerados de la banda de conducción (BC) a la banda de valencia (BV) del TiO_2 fase anatasa es imposible. Además, la anatasa tiene la masa efectiva media más ligera de electrones fotogenerados y huecos en comparación con rutilo y brukita. La masa efectiva más ligera sugiere la migración más rápida de electrones y huecos desde el interior hacia la superficie de la partícula de TiO_2 en fase anatasa, resultando así en la tasa más baja de recombinación de portadores de carga fotogenerados dentro de TiO_2 anatasa. Por lo tanto, la fase anatasa generalmente muestra una actividad fotocatalítica superior al rutilo y la brukita [39] y es ampliamente utilizado como catalizador debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente. [38]

Entre las aplicaciones fotocatalíticas de este semiconductor se encuentra la degradación de compuestos orgánicos, como lo son los colorantes.

1.3 COLORANTES.

Los colorantes están formados por un grupo de átomos responsables del color (cromóforos). Los grupos cromóforos más comunes son los azo ($-\text{N}=\text{N}-$), carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), nitro (NO_2) y otros grupos quinoides. (Ver figura 8) [40].

Los colorantes se clasifican en colorantes ácidos, básicos, directos, dispersos y colorantes de azufre.

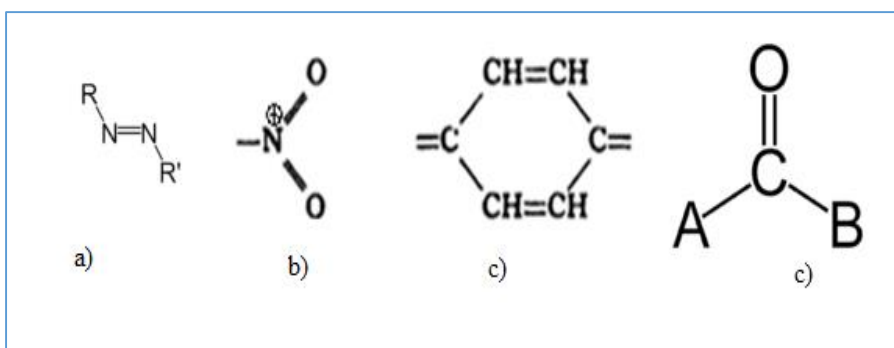


Figura 8. Estructuras a) azo, b) nitro, c) quinoid y c) carbonilo.

1.3.1 Azul de metileno.

El azul de metileno es un colorante que tiene forma de cristales o polvo cristalino, presenta un color verde oscuro, con un brillo bronceado, es inodoro y estable al aire, sus disoluciones en agua o en alcohol son de color azul profundo. [41] El nombre químico de este colorante es 3-amino-7-dimetilamino-2-metilfenazonio cloruro y su fórmula química es $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Su estructura se muestra en la figura 9 y en la tabla 4 se presentan sus propiedades. [42] El azul de metileno es un importante colorante básico ampliamente utilizado para el teñido, la impresión de algodón, el teñido de cuero, y en forma libre de zinc purificado, que se utiliza como antiséptico y para otros fines medicinales. [43]. Este colorante se utiliza en los laboratorios de análisis ambiental para la determinación de sustancias activas al azul de metileno, como los detergentes. Es también empleado como materia prima para fabricar agentes antipalúdicos, para teñido directo y embellecer tintes amortiguados como azul de alizarina y el índigo. Además se usa en el estampado y tinte de la seda y algodón en diferentes tonos de color. [41]

Por otro lado, este colorante presenta algunos riesgos a la salud, como irritación en los ojos. Puede ser nocivo si se inhala ya que ocasiona irritación en el tracto respiratorio, además, si éste es absorbido por la piel provoca irritación. [42]

Tabla 4. Propiedades del azul de metileno.

Peso molecular	Temperatura de fusión	Densidad	Ph	Solubilidad en Agua
373.9 g/mol	190°C	1.9g/cm ³ (25°C)	3.8(g/l,H ₂ O,20°C)	1.5g/l (20°C)

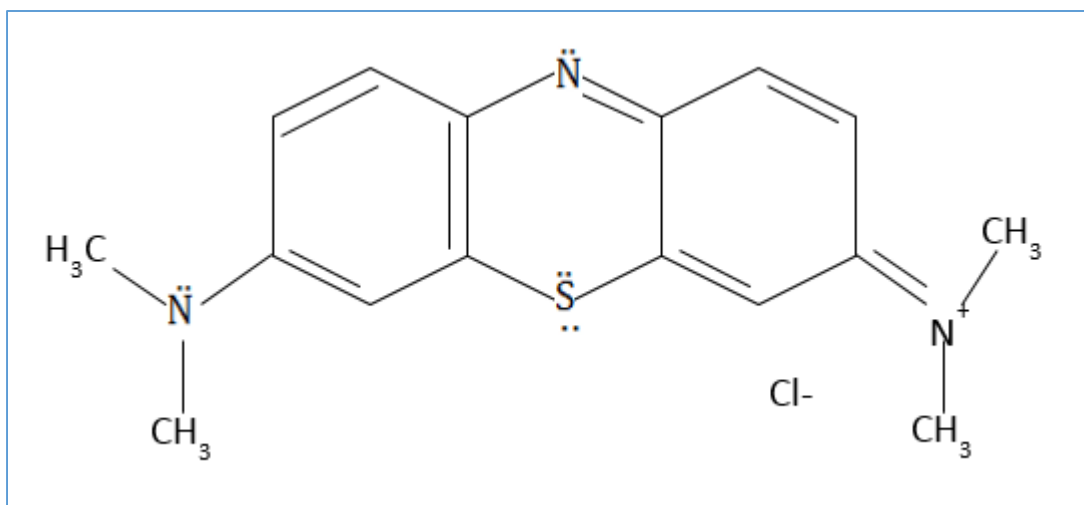


Figura 9. Estructura del azul de metileno

1.4 ESTADO DEL ARTE.

Para la síntesis de nanopartículas metálicas se han utilizado micelas de copolímeros tribloque como agente reductor y como agente estabilizador, por ejemplo se ha reportado el uso de una solución de copolímero tribloque F68 para sintetizar nanopartículas de oro a diferentes temperaturas, y se observó que la presencia de micelas bien definidas (con cavidades superficiales) controla la reacción. [44].

Sakai y Alexandridis sintetizaron nanopartículas de oro usando $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y copolímero de bloque PEO-PPO-PEO. El copolímero actuó como reductor y estabilizador coloidal. La síntesis que reportaron fue amigable con el ambiente y además económica ya que involucra el menor número de componentes. [27] Estos autores también describieron los pasos para la formación de nanopartículas de oro con este método:

1. Reducción de los iones de metal por el copolímero de bloque,
2. Absorción del copolímero de bloque en los “aglomerados” del metal,
3. Crecimiento de las partículas del metal y estabilización con el copolímero de bloque. (Sakai & Alexandridis, 2005)

También se ha reportado la preparación de nanopartículas de plata usando el copolímero anfifílico poli (óxido de etileno)/poli (óxido de propileno), la cual fue

principalmente atribuida a los bloques PEO, y una reducción directa llevada a cabo con un agente reductor externo (KBH_4). [45]

Angelescu y otros prepararon nanopartículas de plata por medio de una reducción química de nitrato de plata (AgNO_3) con exceso de borohidruro de sodio (NaBH_4) en solución acuosa diluida conteniendo copolímero tribloque poli (óxido de etileno) (PEO)-poli (óxido de propileno (PPO) pluronic L64. Las nanopartículas fueron estabilizadas como resultado de la adsorción del copolímero tribloque sobre la superficie de la nanopartícula. Además de estabilizar, el copolímero afectó la cinética del crecimiento de la partícula, el tamaño y las propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas. [17]

Se ha reportado también la síntesis de nanopartículas de plata por reducción química a partir de una solución precursora de plata (1mM), borohidruro de sodio como agente reductor (7mM) y variando la concentración del agente estabilizante: F127 (PEO100-PPO65-PEO100) y P103 (PEO17-PPO60-PEO17) por debajo y por encima de la concentración micelar crítica (CMC). La síntesis se realizó a diferentes temperaturas. Las nanopartículas sintetizadas a 25 °C y 0.01 % en peso de P103 (concentración por debajo de la CMC), presentaron formas esféricas con distribución uniforme y tamaño promedio de 9 nm. A una temperatura de 40 °C y con P103 a una concentración de 1% en peso (por encima de la CMC) se obtienen nanopartículas de plata formadas sobre estructuras complejas con distribución uniforme y tamaño promedio de 3.5 nm. El copolímero P103 de naturaleza hidrofóbica, a bajas concentraciones estabilizó a las nanopartículas de plata en la etapa de aglomeración. [46]

Respecto a la síntesis de TiO_2 dopado con nanopartículas de plata, se han preparado con métodos de fotodeposición e impregnación líquida, mostrando como resultado, que el TiO_2 dopado con nanopartículas de plata es más eficiente que el TiO_2 sin dopar para la degradación fotocatalítica del colorante rojo ácido 88. [47]

Se ha reportado que al agregar iones de plata a la materia prima líquida para depositar recubrimientos fotocatalíticos de TiO_2 nanoestructurado dopado con plata a través de pulverización líquido-llama, la actividad fotocatalítica del recubrimiento de TiO_2 incrementó y luego decreció con el aumento de la concentración del dopante. [48]

Otra forma de producir TiO_2 dopado con nanopartículas de plata fue a través de la interacción láser-líquido de nitrato de plata en isopropanol. El TiO_2 fue utilizado para la

degradación de azul de metileno y se obtuvo un 82.3% de degradación de este colorante al utilizar una concentración de 2% en peso del catalizador Ag-TiO₂ bajo 2 horas de iluminación con una lámpara halógena. [32].

De igual manera se logró degradar el azul de metileno usando TiO₂ dopado con nanopartículas de oro, donde se obtuvo un porcentaje de degradación de 91, 80 y 32% para concentraciones de 10, 20, 30 ppm respectivamente. [41]

Por otro lado, se evaluó la actividad fotocatalítica del compuesto Ag/TiO₂, el cual fue preparado con nitrato de plata, bromuro de cetiltrimetilamonio y borohidruro de sodio. Las nanopartículas se sintetizaron y después fueron depositadas sobre el TiO₂. El nanocompuesto se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), y por medio de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). En la figura 10 se muestran los difractogramas obtenidos mediante DRX, se identificó la fase cristalina de la muestra, se identificaron los picos de TiO₂ anatasa y rutilo a $2\theta=25.28^\circ$ y en 27.44° . Sin embargo, no se observaron picos para Ag, debido a que el tamaño de las nanopartículas es demasiado pequeño.

En las imágenes obtenidas por medio de TEM se observa la morfología de la muestra Ag/TiO₂ para diferentes concentraciones de Ag. Las nanopartículas de Ag en el TiO₂ fueron finamente dispersadas y el tamaño de éstas fue de 2-5nm, como puede apreciarse en la figura 11. [49]

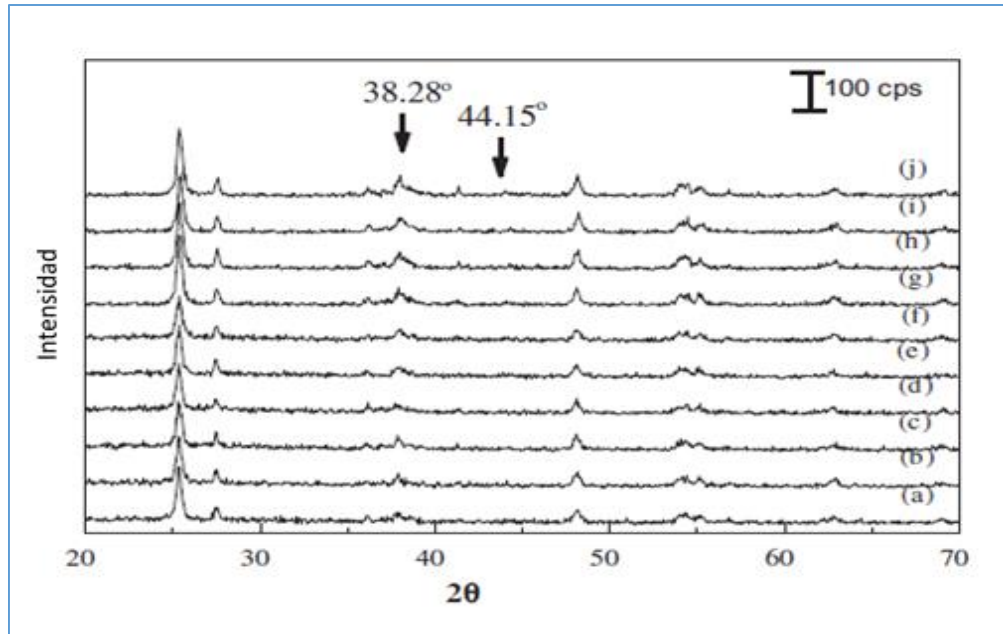


Figura 10. Difractograma de Ag/TiO₂. Porcentaje en peso de Ag = a) 0.5, b) 1, c) 1.5, d) 2, e) 2.5, f) 3, g) 3.5, h) 4, i) 4.5, j) 4.5 [49]

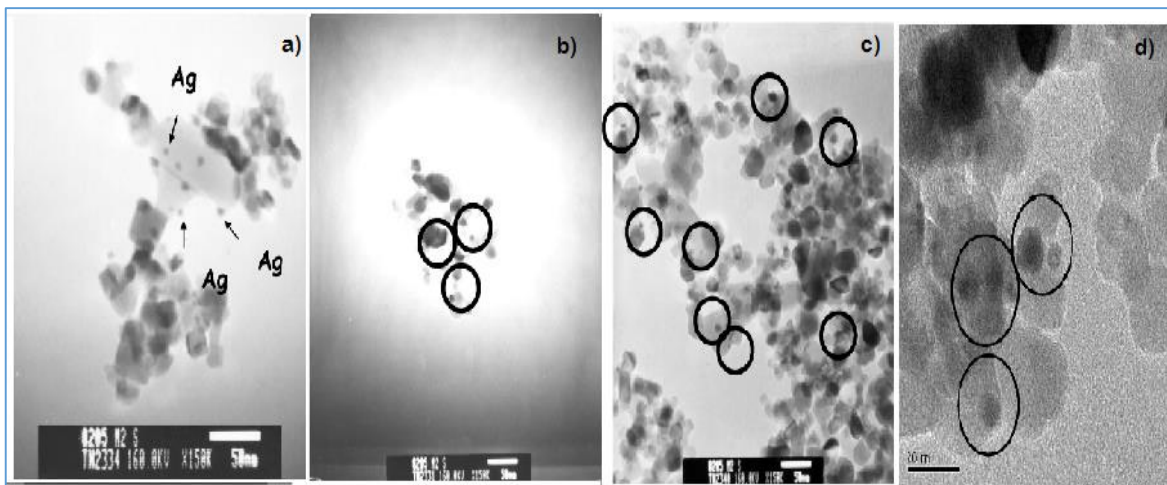


Figura 11. Imágenes TEM de Ag/TiO₂ con a) 0.5% peso de Ag, b) 1% peso Ag y c) 2% peso Ag. [49]

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA.

2.1 SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE Ag.

2.1.1 Reactivos:

Nitrato de plata (AgNO_3) con pureza de 99,99% proveniente de Sigma-Aldrich, borohidruro de sodio (NaBH_4) de Aldrich con una pureza de 98%, copolímero tribloque P103 ($\text{PEO}_{17}\text{PPO}_{60}\text{PEO}_{17}$) de BASF Corp., y agua tridestilada suministrada por Hycel de México, S.A de C.V.

2.1.2 Preparación de soluciones.

Para obtener las nanopartículas de plata fue necesario preparar tres soluciones: AgNO_3 (1mM) el cual es la fuente de iones Ag, NaBH_4 (7mM) usado para reducir los iones de plata [50] y el polímero P103 a una concentración menor que su CMC (0.01% en peso) utilizado como estabilizador. Cada una de estas soluciones se preparó pesando en un vaso de precipitados la cantidad deseada de reactivo y agregándole agua tridestilada para que se formara la concentración deseada.

2.1.3 Síntesis.

Se prepararon al mismo tiempo dos muestras iguales, cada una de la siguiente manera: En un vaso de precipitado se colocaron 4 gramos de la solución acuosa que contiene el polímero y se dejó en calentamiento a la temperatura de 25°C por un tiempo de 12 horas. Posteriormente se le añadieron 4 gramos de solución de NaBH_4 y 1 gramo de solución de AgNO_3 y se mantuvo en agitación constante a la temperatura deseada (ver figura 12).

30 minutos después de que se llevaron a cabo las reacciones se prosiguió a mezclar las dos muestras en un frasco de vidrio, esta nueva muestra siguió manteniéndose en agitación y a 25°C .



Figura 12. Síntesis de nanopartículas de plata a temperatura constante controlada por medio de un termocirculador.

2.1.4 Caracterización.

El progreso de cada una de las reacciones se siguió con la ayuda del espectrofotómetro UV-Vis (GENESYS 10S UV-Vis) que se muestra en la figura 13. Se tomaron muestras cada 5, 10, 15, 30, 60 minutos y hasta completar cinco horas, para observar la absorbancia y su longitud de onda. La muestra se colocó en una celda de cuarzo y después de analizarla en el espectrofotómetro el contenido de ésta fue depositado nuevamente en el frasco donde se realizó la reacción, con el propósito de que no se afectara el volumen de la reacción. Además se analizaron también las soluciones de AgNO_3 , NaBH_4 , y de copolímero, con el propósito de verificar que no presentaran algún tipo de interferencia.



Figura 13. Espectrofotómetro de UV-Vis utilizado para la medición de las nanopartículas de plata.

El tamaño y morfología de las nanopartículas de plata se obtuvieron por el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) JEOL, JEM-2010 (ver figura 14), cada muestra fue dispersada por ultrasonido en isopropanol y soportadas en una rejilla de cobre y cubiertas con una película de carbón.



Figura 14. Microscopio Electrónico de Transmisión utilizado para el análisis de las muestras.

2.2 PREPARACIÓN DEL FOTOCATALIZADOR Ag-TiO₂.

2.2.1 Reactivos.

Urea (NH₂CONH₂) y TiO₂, provenientes de JT Baker.

2.2.2 Síntesis.

Para la preparación del sistema Ag-TiO₂ se colocaron 8mL de la muestra líquida de nanopartículas sobre 0.4432g de TiO₂ y 1.00g de urea. Posteriormente se calentó a una temperatura de 60°C hasta que el agua se evaporó y se formara una pasta sólida (ver figura 15 a)) que después sería colocada en un crisol para llevarla a calcinar en una mufla a 800°C por cinco minutos, como se observa en la figura 15 b). En las figuras 15 c) y d) se muestra la apariencia del nanocomposito antes y después del tratamiento térmico en la mufla.



Figura 15. a) Preparación del fotocatalizador a 60°C, b) mufla a 800°C con el Ag-TiO₂, c) y d) apariencia final del fotocatalizador.

2.2.3 Caracterización.

El polvo resultante se analizó por medio de un equipo de difracción de rayos X (DRX) D8 DISCOVER con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), como el que se muestra en la figura 16, y los compuestos se analizaron con ayuda de las tarjetas JCPDS. La morfología se observó por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM, de sus siglas en inglés) JEOL JSM-6610LV en la figura 17, y usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM)

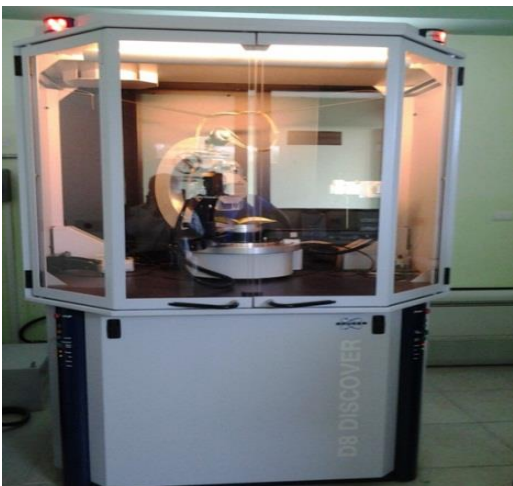


Figura 16. Equipo de difracción de rayos X.



Figura 17. Microscopio electrónico de barrido utilizado para observar la morfología de la muestra.

Así mismo, se preparó un fotocatalizador usando solamente TiO_2 , con el propósito de comparar éste con el catalizador de Ag-TiO_2 . La metodología para la preparación del catalizador con TiO_2 fue la siguiente:

Se pesó 1.00 g de urea y 0.4432 g de TiO_2 , estos reactivos se mezclaron en un vaso de precipitados y se le añadió 5 mL de agua tridestilada. Esta solución se calentó durante un tiempo aproximado de 2 horas a una temperatura de 60°C , hasta que el agua se evaporó y se formó una pasta. Ésta se dejó enfriar hasta que resultó un sólido, el cual se colocó en un crisol de porcelana y se llevó a calcinar en una mufla a 800°C .

La caracterización del fotocatalizador de TiO_2 se realizó con DRX, SEM y TEM.

2.3 DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.

2.3.1 Reactivos.

Azul de metileno cloruro ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de Hycel, agua tridestilada (Hycel).

2.3.2 Proceso de degradación.

Se preparó una solución de azul de metileno a una concentración de 10 ppm, pesando 0.001 g de colorante y aforando hasta 100 mL en un matraz volumétrico (ver

figura 18). Esta solución se analizó en el espectrofotómetro de UV-vis, colocando 2 mL del colorante en una celda de cuarzo como la que se muestra en la figura 19.



Figura 18. Solución de azul de metileno 10ppm

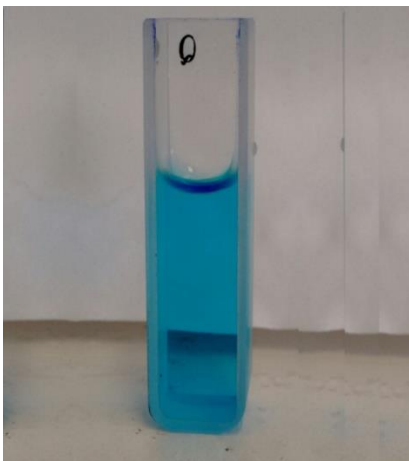


Figura 19. Celda de cuarzo empleada para la medición del espectro de UV-Vis

Se tomaron 30 mL de la solución de 10 ppm, se colocó en un vaso de precipitado y se le agregó 0.1 g del polvo de Ag-TiO₂. Esta muestra se colocó en un fotorreactor (una caja de madera) como el que se muestra en la figura 20, en donde se oxigenó por medio de una bomba de aire y fue irradiada con luz ultravioleta proveniente de una lámpara (UVL-56, UVP). En la figura 21 se observa el interior del fotorreactor, donde se encuentran las muestras que se degradaron.



Figura 20. Fotorreactor con lámpara UV en donde se lleva a cabo la degradación.



Figura 21. Muestra de azul de metileno en el interior del reactor irradiado con luz UV.

2.3.3 Caracterización.

Esta solución fue monitoreada usando el espectrofotómetro de UV-Vis cada hora durante 4 horas, para comparar la absorbancia resultante con la absorbancia inicial del colorante antes de la degradación.

La actividad fotocatalítica fue evaluada como el porcentaje de desaparición del colorante. Para determinar el porcentaje de degradación se utilizó la ecuación 2, donde A_0 es la absorbancia inicial del azul de metileno sin degradar, y A es la absorción medida después de la fotoirradiación. Con esta ecuación se tomaron valores para cada hora de la degradación, y con estos datos se construyó una gráfica de porcentaje de degradación en función del tiempo para cada una de las muestras realizadas.

$$\% \text{ Degradación} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Ecuación 2.

En el caso de la muestra de fotocatalizador de TiO_2 sin nanopartículas de plata se siguió la misma metodología para la degradación.

En la figura 22 se presenta un diagrama con la metodología resumida.

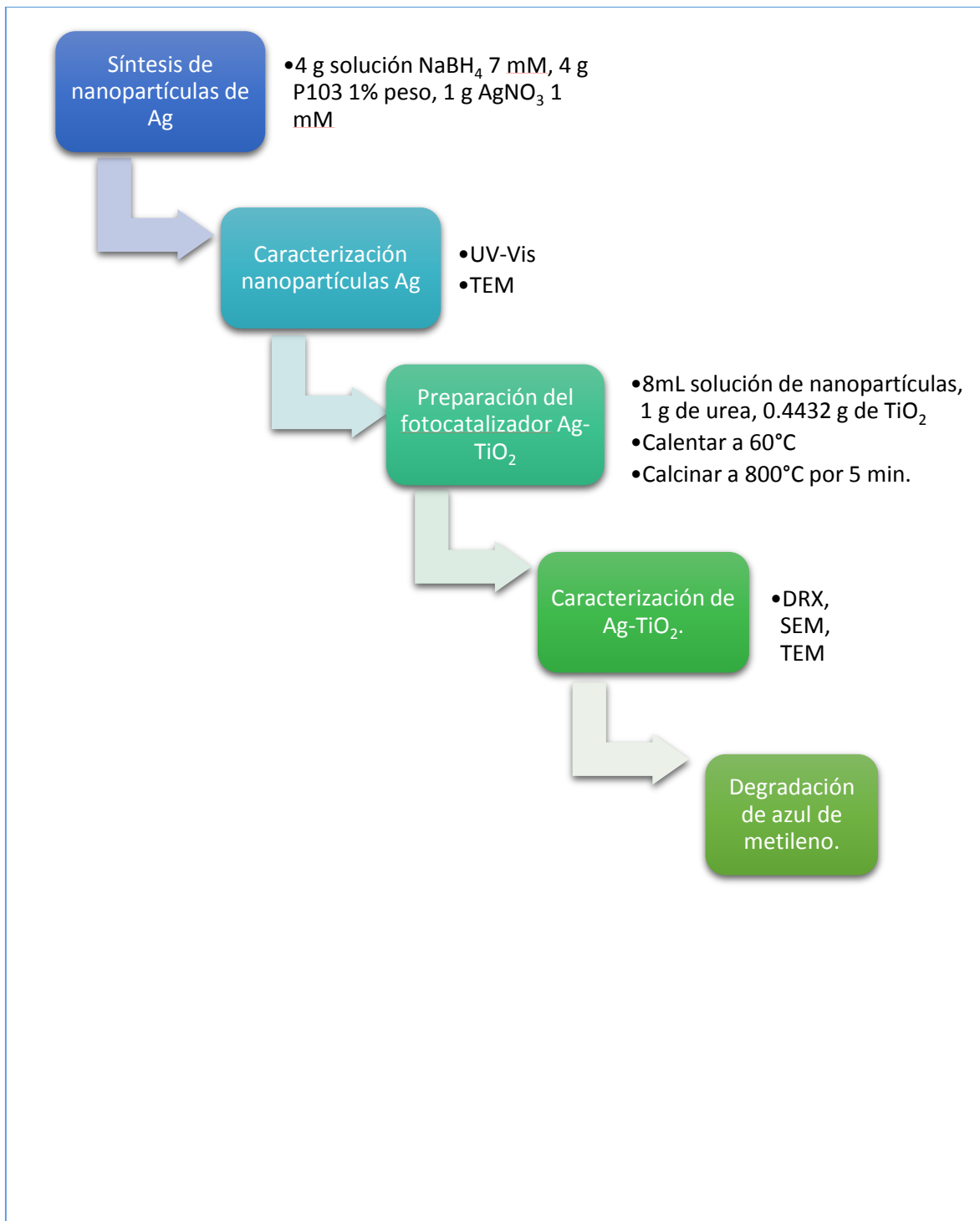
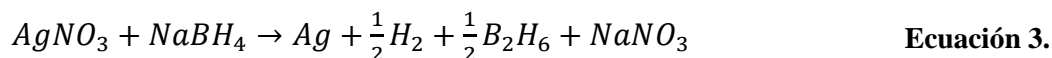


Figura 22. Metodología llevada a cabo durante la fase experimental.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS.

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.

Se ha demostrado en la literatura que la reducción de Ag por medio del NaBH_4 ocurre de acuerdo al mecanismo mostrado en la ecuación 3. [50]



En la figura 23 se muestra la formación de las nanopartículas con el NaBH_4 .

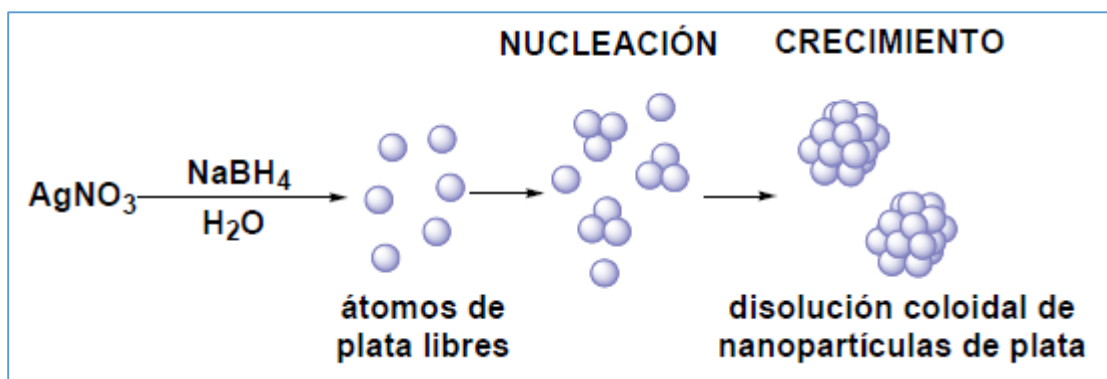


Figura 23. Nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Ag por medio de NaBH_4 .

Durante la síntesis de nanopartículas se presentó un cambio en la coloración de la muestra. Al inicio de la reacción el color de la muestra fue amarillo claro, conforme pasaba el tiempo de la reacción, el color cambió a un amarillo más profundo, como se muestra en la figura 24. La coloración de esta muestra se debe a un fenómeno conocido como absorbancia de plasmón, donde la luz incidente crea oscilaciones en los electrones de conducción sobre la superficie de las nanopartículas y la radiación electromagnética es absorbida. Analizando el color de esta solución coloidal se sabe que las nanopartículas no presentaron aglomeración, ya que el color característico de las nanopartículas aglomeradas es violeta y gris. [50]

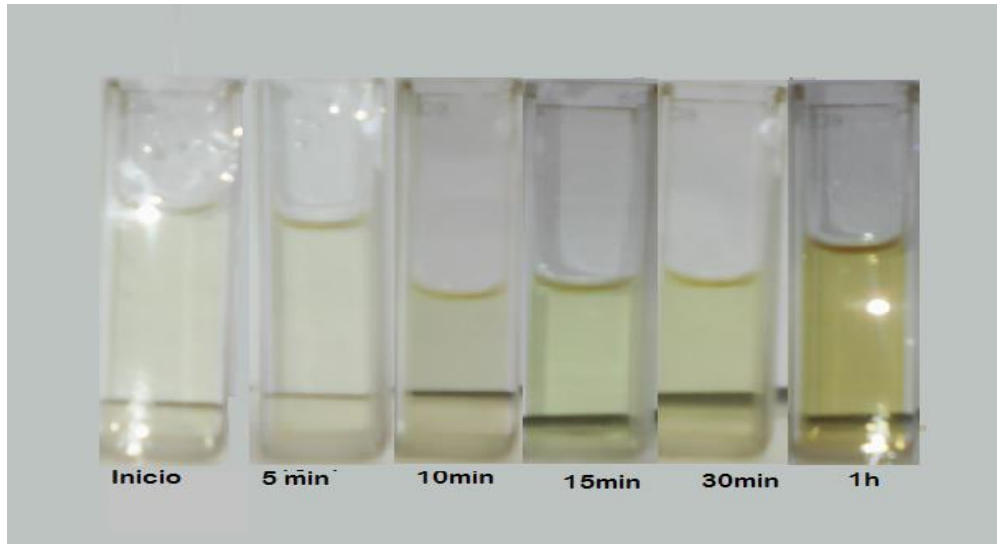


Figura 24. Color de la solución coloidal de nanopartículas desde el inicio de la reacción hasta la primera hora de la síntesis.

3.1.1 Espectroscopía UV-Vis

Como puede observarse, Los espectros de las nanopartículas de plata analizados por medio de espectrofotometría de UV-Vis mostraron una banda ubicada cerca de los 400 nm, asociada a la resonancia del plasmón superficial. El espectro de la solución coloidal amarilla de nanopartículas de plata sintetizadas se presenta en la figura 25. Se aprecia que hubo una reducción de los iones de Ag, ya que existe una disminución en la banda ubicada aproximadamente en los 250 nm, la cual es característica de los iones Ag^+ . Se puede observar también unas bandas ubicadas aproximadamente a los 400 nm que están asociadas con el plasmón de resonancia superficial y están relacionadas con la formación de las nanopartículas. Estas bandas son estrechas y alcanzan una absorbancia máxima de 1.6 u.a aproximadamente. Se obtiene una máxima absorbancia a los 30 minutos de la reacción. Esta absorbancia nos indica que se alcanza una concentración máxima de nanopartículas, que con el tiempo disminuye. Además se puede inferir que el tamaño de las nanopartículas incrementa, ya que se observa que el pico de máxima absorción se desplaza ligeramente hacia la derecha, a una longitud de onda mayor. [12]

La longitud de onda del plasmón de absorbancia puede ser utilizado para la determinación del tamaño de las nanopartículas. [50] La forma de las nanopartículas es posiblemente

esférica de acuerdo al espectro observado. Este comportamiento es semejante al espectro color amarillo mostrado en la figura 26, donde se observa que la máxima absorbancia se obtiene aproximadamente a los 420 nm, además que este espectro no presenta bandas de absorbancia a mayores longitudes de onda, lo que sugiere que la geometría es esférica. [8]

En la figura 27 se presenta el gráfico de absorbancia-tiempo para la reacción. Se muestra cómo cambia la absorbancia en función del tiempo durante las cinco horas de la reacción. La absorbancia aumenta rápidamente durante los primeros 30 minutos de la reacción, lo cual se debe a la formación de nanopartículas, posteriormente ésta va disminuyendo, conforme las nanopartículas van creciendo, hasta que alcanza un valor en que la absorbancia ya no disminuye notablemente debido a la estabilización de las nanopartículas de Ag. La variación de la absorbancia indica el cambio que va teniendo la concentración de las nanopartículas, tal como lo indica la ley de Beer-Lambert, la cual establece que la absorbancia es proporcional a la concentración. Esta ley se presenta en la ecuación 4, donde A es la absorbancia de la muestra, c es la concentración y k_2 es una constante de proporcionalidad. [51]

$$A = k_2c$$

Ecuación 4.

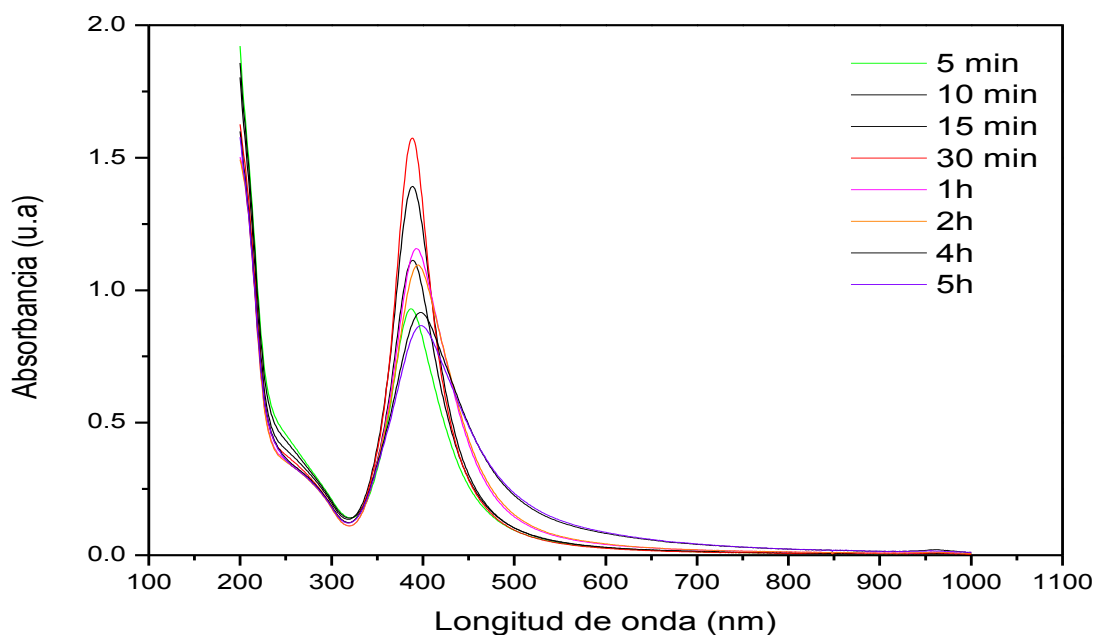


Figura 25. Espectro de absorbancia de las nanopartículas de plata sintetizadas con NaBH_4 y copolímero P103 al 0.01% medidas durante 5 horas.

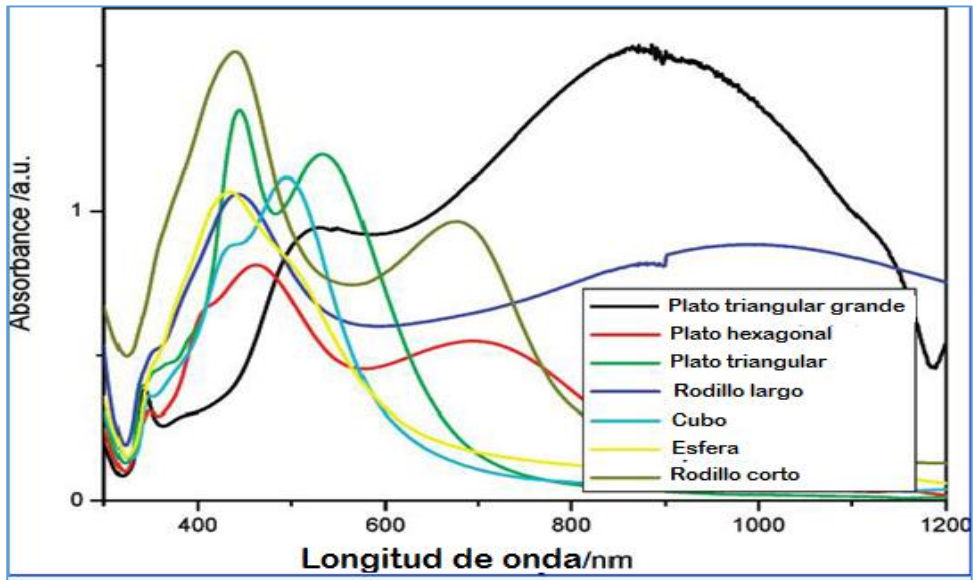


Figura 26. Espectro de absorbancia de nanopartículas de plata con diferentes formas. [8]

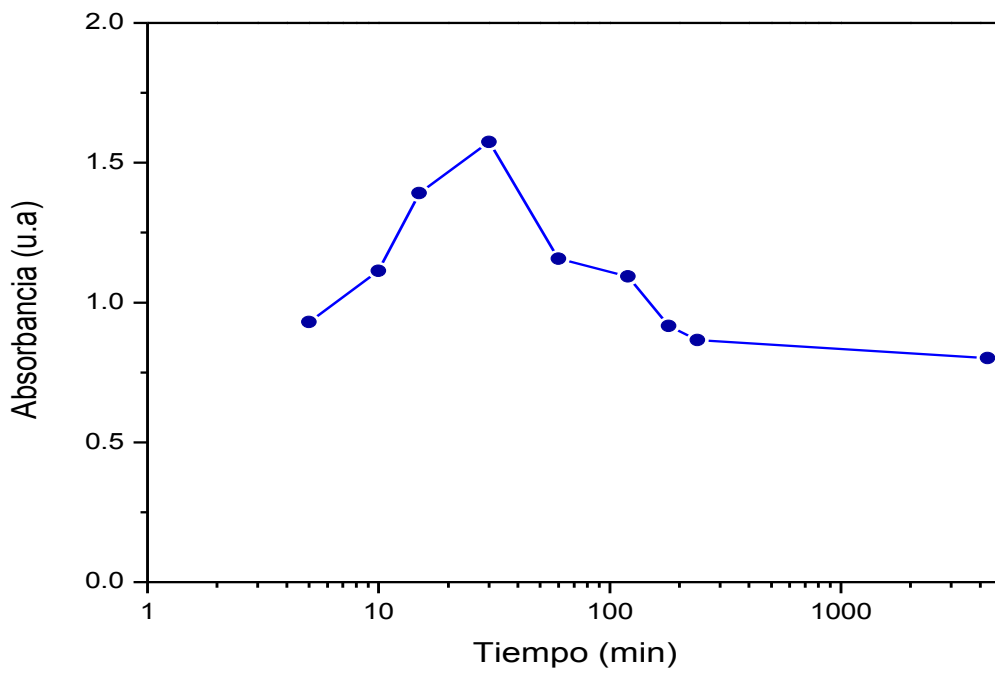


Figura 27. Gráfica de absorbancia en función del tiempo para las nanopartículas de plata sintetizadas.

3.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La morfología de las nanopartículas obtenidas se obtuvo mediante TEM. Las imágenes se muestran en la figura 28. La geometría observada es principalmente esférica y el tamaño de las nanopartículas es menor de 20 nm, lo cual concuerda con la información obtenida al analizar el espectro de absorción de la muestra, donde se predice un diámetro aproximado a los 18 nm. El tamaño promedio obtenido es de 10 nm. En cada una de las imágenes se observan partículas con un diámetro que va desde los 3 hasta los 20 nm. En la figura 29 se puede ver el histograma con los diámetros de nanopartículas medidos.

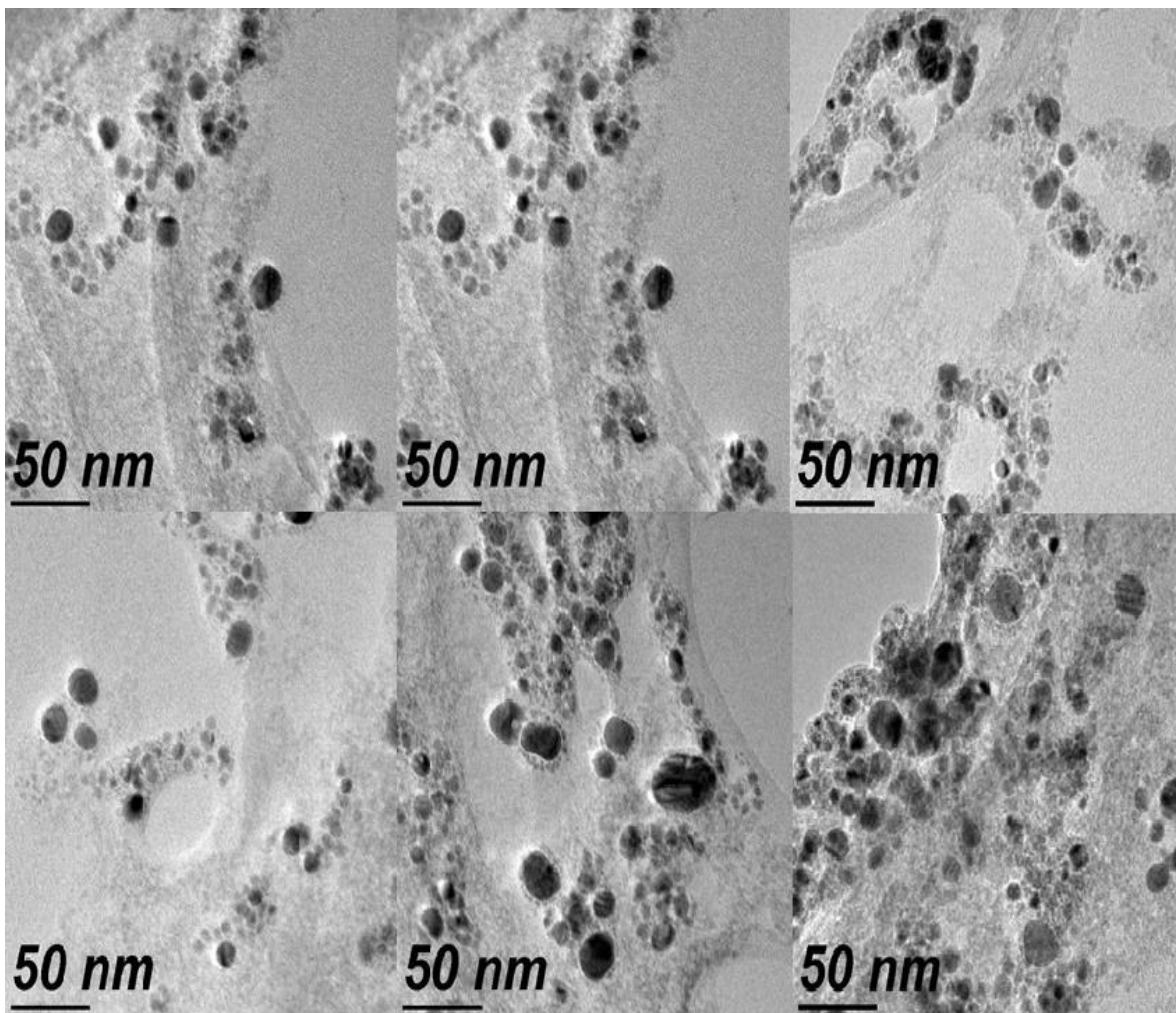


Figura 28. Micrografías TEM de las nanopartículas de Ag sintetizadas con P103 al 0.01% peso.

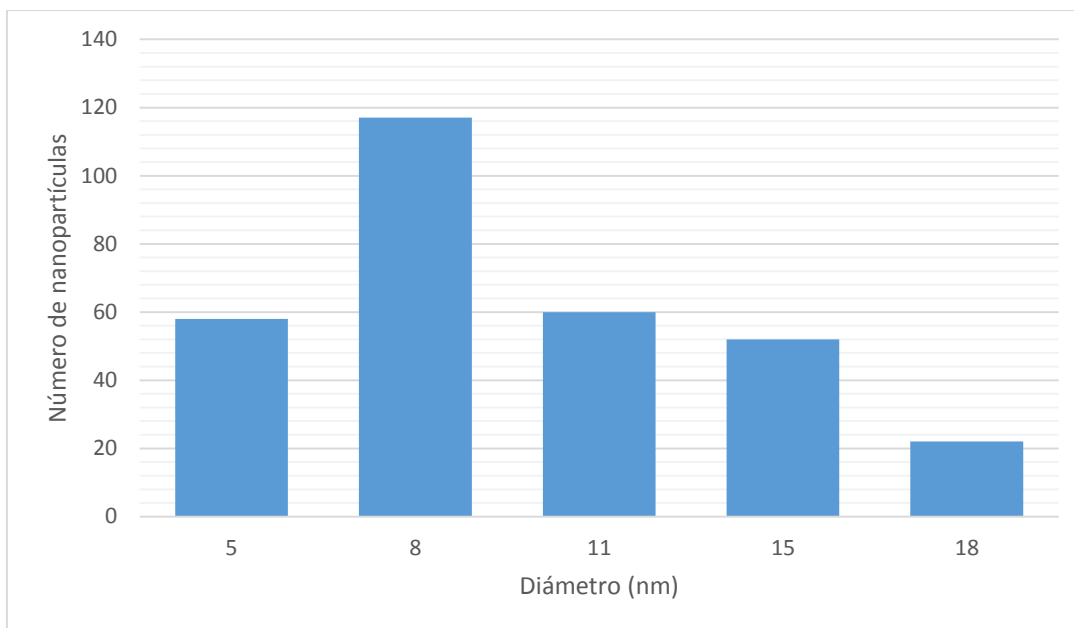


Figura 29. Histograma de los diámetros para la muestra de nanopartículas

3.2 FOTOCATALIZADOR TiO₂

3.2.1 Difracción de Rayos X.

Después de analizar las muestras de nanopartículas se procedió al análisis del TiO₂. Los espectros de DRX fueron usados para identificar la fase cristalina de la muestra, usando la tarjeta JCPDSN211272. En los análisis realizados se mostró que el TiO₂ después del tratamiento térmico se encontraba en fase anatasa, la cual por ser más estable, es ideal para llevar a cabo la degradación. Así mismo, se observó que la anatasa se formó sin contaminación por otros polimorfos como la brukita o el rutilo. En la figura 30 se observa el espectro con picos de difracción bien definidos, lo que demuestra alta cristalinidad del TiO₂ fase anatasa. Se observa una reflexión (o pico) en $2\theta = 25^\circ$, el cual es característico del TiO₂ anatasa.

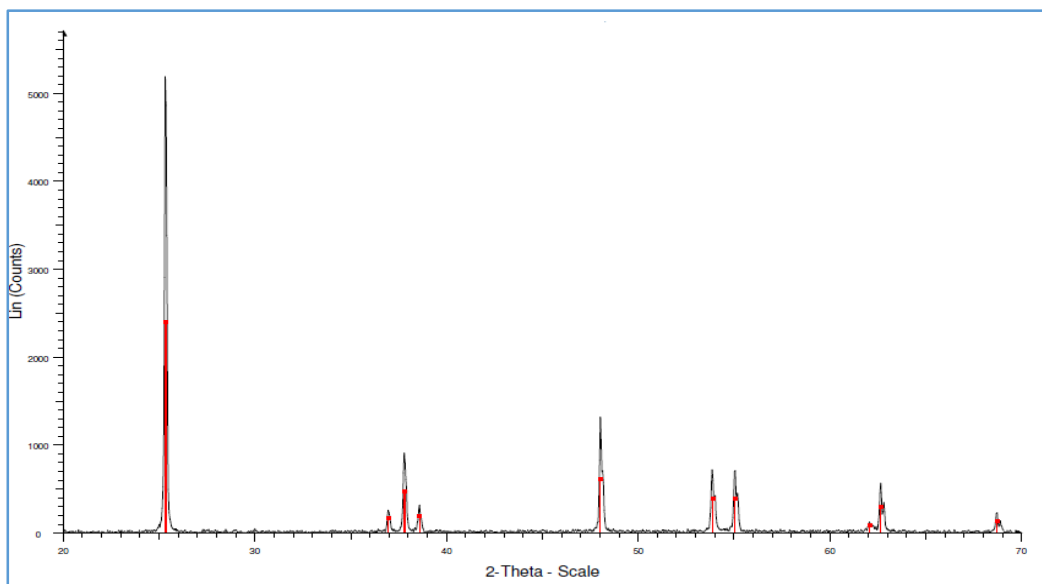


Figura 30. Espectro DRX del TiO₂ en fase anatasa.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

Con el análisis por medio de microscopía electrónica de barrido se observó la morfología del TiO₂ (ver figura 31 y 32). El tamaño de las partículas es de aproximadamente 0.135 μm , esta estructura corresponde a la del fotocatalizador en su fase anatasa. Las partículas están aglomeradas y tienen estructura semiesférica.

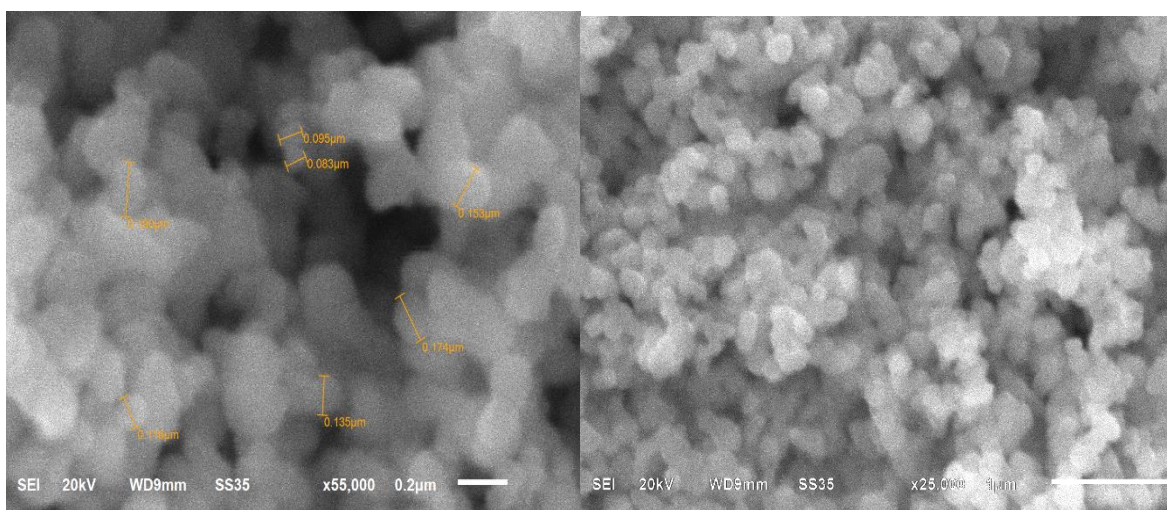


Figura 31. Imagen de la muestra de TiO₂ fase anatasa con un aumento de 55,000x.

Figura 32. Imagen del TiO₂ anatasa con un aumento de 25,000x.

3.2.3 Degradación de azul de Metileno

Con el fotocatalizador anterior (TiO_2 anatasa) se llevó a cabo la degradación de una muestra de 30mL de colorante azul de metileno durante 4 horas irradiándola con luz UV. Los resultados obtenidos con este fotocatalizador se presentan a continuación en la figura 33, donde se observa el cambio de color conforme avanza el tiempo de degradación. Cabe señalar que el contenido de la muestra tomada para la medición del colorante fue devuelto a la solución donde se llevó a cabo la reacción para no modificar el volumen de ésta.

En la figura 34 se presenta la gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda de la muestra degradada. Se observa que la absorbancia disminuye de 2.6 a 0.9 u.a., por lo que se verifica que hubo degradación del colorante. Para conocer el porcentaje de azul de metileno degradado se construyó la tabla 5 utilizando la ecuación 2. Se muestran los valores de absorbancia y del porcentaje degradado conforme pasan las 4 horas de reacción.

Con los datos de la tabla 5 se graficó el porcentaje degradado vs el tiempo, como se muestra en la figura 35. Se observa que al término de las 4 horas de degradación, el colorante disminuyó en un 61%, y tal y como se observa en la figura 33, es posible apreciar el tono azul del colorante, el cual no disminuyó notablemente.

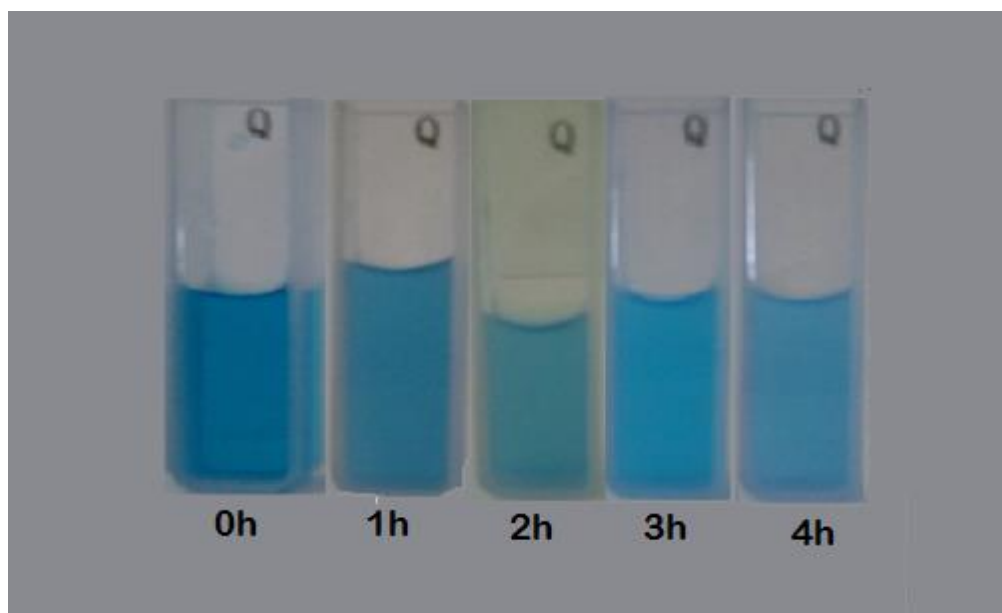


Figura 33. Cambio de coloración durante la degradación de azul de metileno 10ppm.

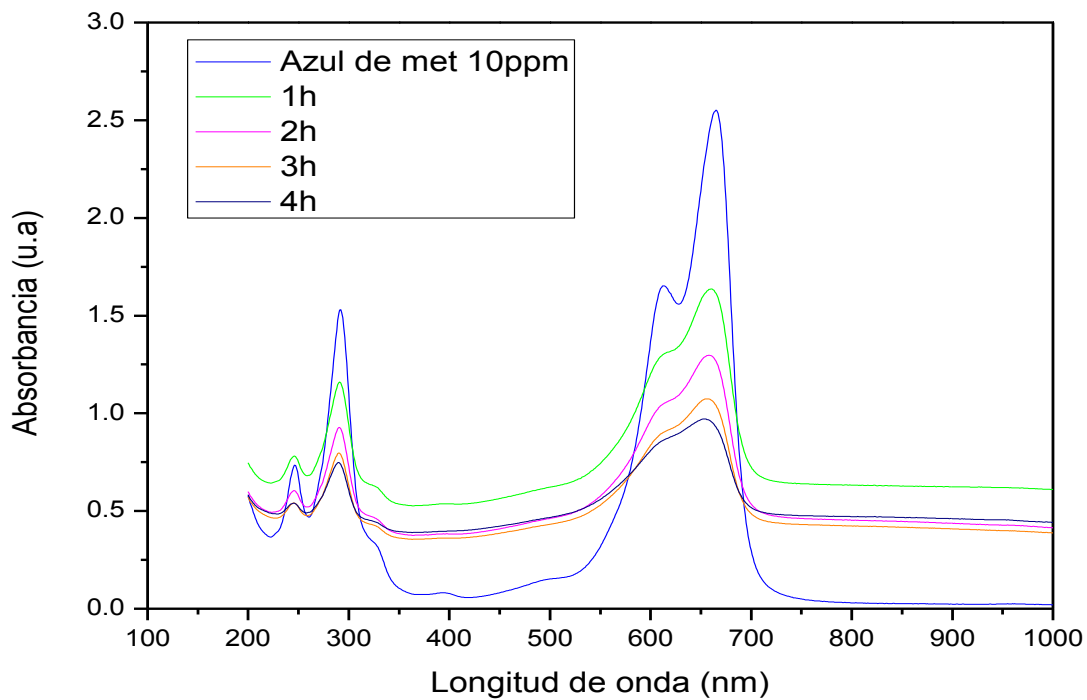


Figura 34. Espectro de absorción del azul de metileno durante las 4 horas de degradación.

Tabla 5. Valores de absorbancia y porcentajes de degradación para cada hora de degradación del azul de metileno.

Tiempo (h)	Absorbancia a ≈660nm (u.a)	Degradación %
0	2.55	0
1	1.63	36.07
2	1.2963	49.16
3	1.0744	57.86
4	0.9703	61.94

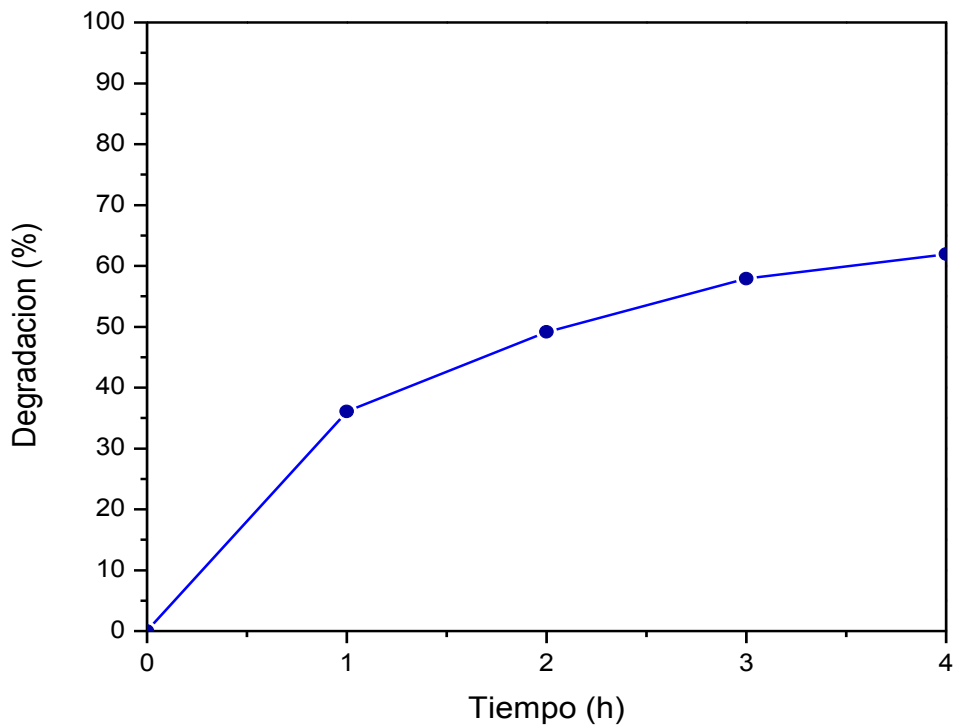


Figura 35. Porcentaje de degradación del azul de metileno en función del tiempo.

3.3 FOTOCATALIZADOR Ag-TiO₂

Después de probar la eficiencia fotocatalítica del TiO₂ sin dopar se procedió a la evaluación del nanocomposito dopado con, las nanopartículas esféricas sintetizadas. Este fotocatalizador se analizó primero con la técnica de Difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran a continuación.

3.3.1 Difracción de Rayos X.

El espectro de la muestra de Ag-TiO₂ se presenta en la figura 36. Como se observa, no hay picos adicionales correspondientes a la plata. Esto puede atribuirse a diferentes causas:

- Existe una buena dispersión de las partículas nanocristalinas de Ag en la matriz TiO₂. [35]
- Hay una superposición del pico DRX de la plata, por lo cual éste no se aprecia. [35]
- Las partículas de óxido de plata no están cristalizadas en la superficie del TiO₂ [35]

- Debido al tamaño pequeño de las partículas de Ag, o al bajo contenido de ésta. Además, al adicionar Ag, la estructura del TiO_2 no cambia, infiriendo que la plata no se disuelve dentro de la estructura del TiO_2 y ésta fue depositada sobre la superficie de TiO_2 . [49] [52]

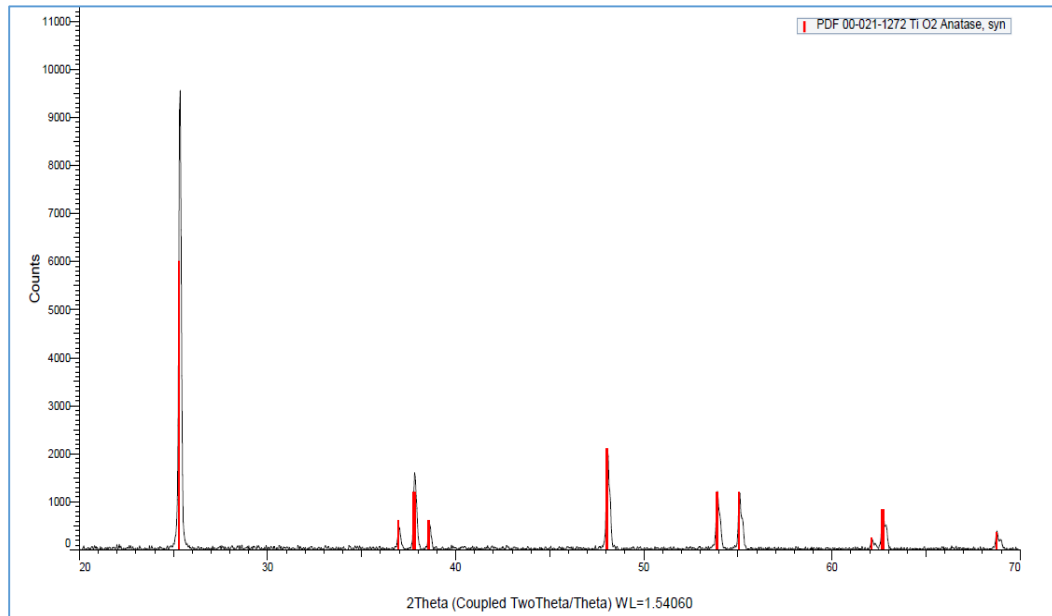


Figura 36. DRX de Ag-TiO₂

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido.

En las figuras 37 y 38 se presentan las imágenes del nanocomposito Ag-TiO₂. En las imágenes se observan partículas con forma uniforme semiesférica para ambas muestras. La plata no tiene efecto sobre la forma del nanocomposito Ag-TiO₂, ya que al compararlo con la muestra de TiO₂ se observa que presentan la misma forma.

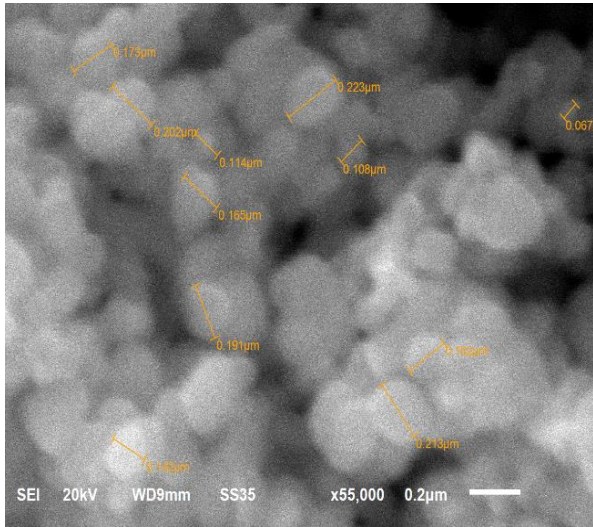


Figura 37. Imagen de la muestra de Ag-TiO₂ con 55,000x de aumento.

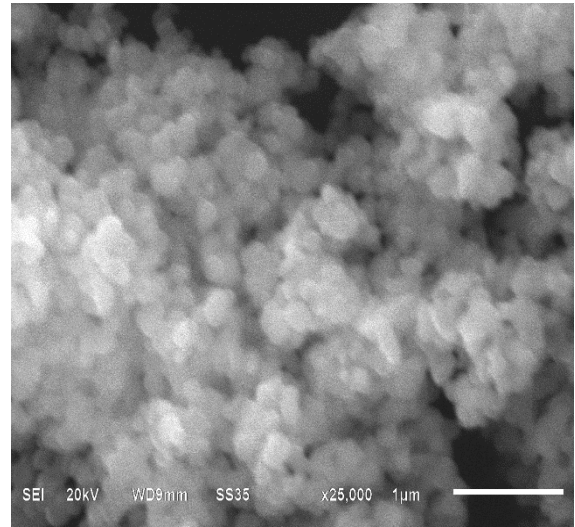


Figura 38. Imagen de la muestra de Ag-TiO₂ con 25,000x

3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Para obtener una imagen más clara de la superficie y estructura del Ag-TiO₂ se utilizó un microscopio electrónico de transmisión y se obtuvieron las imágenes siguientes. En la figura 39 de a) hasta e) se muestra la morfología del nanocomposito. Se aprecian las nanopartículas de plata (color oscuro) dispersas en el TiO₂ y más pequeñas que las partículas de éste. La geometría de las nanopartículas se conserva esférica y se distribuyen por todo el semiconductor. Debido a que la concentración de Ag fue muy pequeña solamente se observa una cantidad limitada de las nanopartículas.

En las imágenes se aprecian dos colores diferentes, las partes grises están relacionadas con las partículas de TiO₂, mientras que las pequeñas esferas más oscuras pueden indicar las partículas de Ag debido a la alta densidad de las partículas de Ag comparadas con las de TiO₂. Sin embargo, algunas partes oscuras en las imágenes TEM pueden mostrar el empalme o intersección de las partículas de TiO₂ [52]

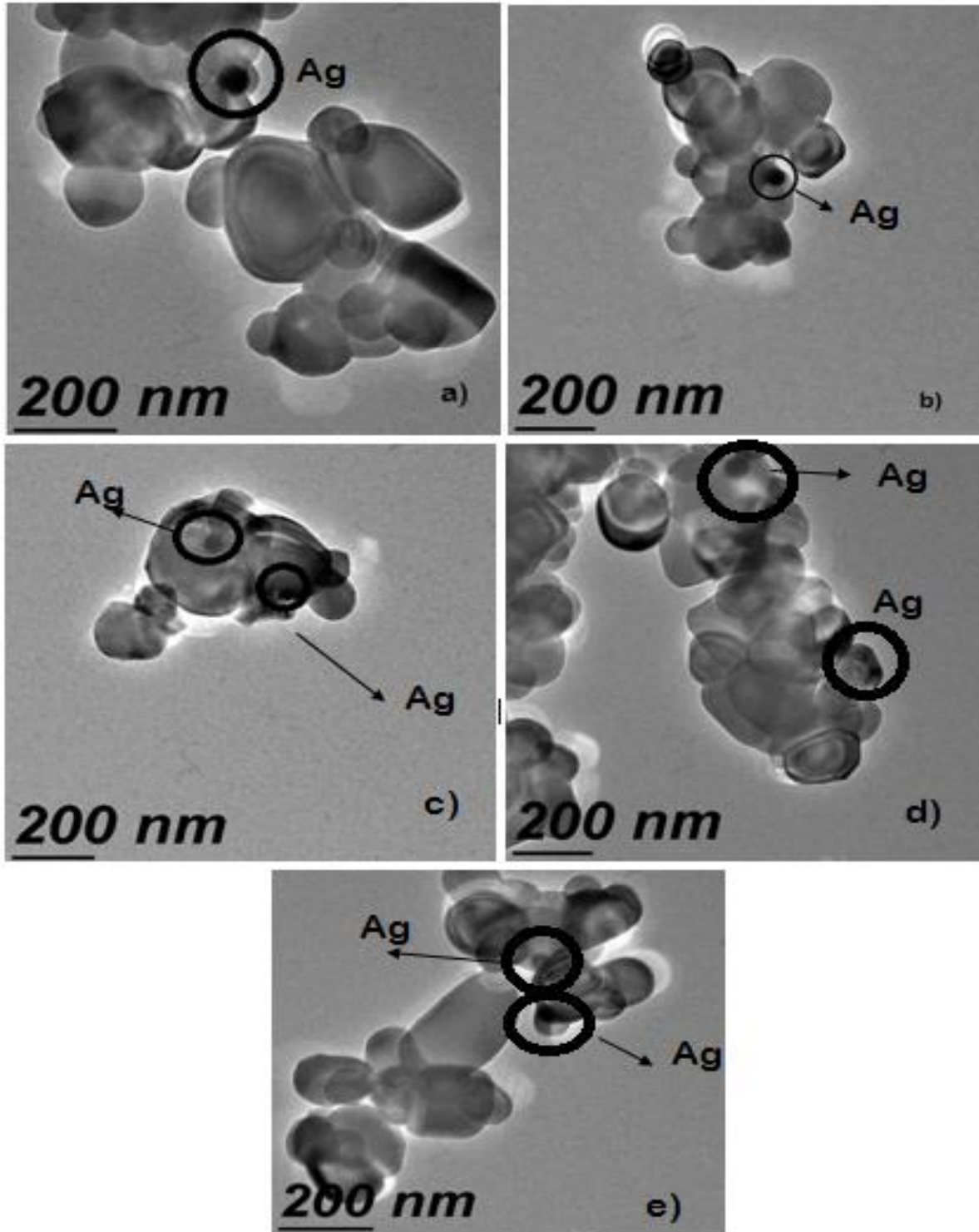


Figura 39. Micrografías TEM del nanocomposito Ag-TiO₂. Dentro de los círculos se muestran las nanopartículas de Ag dispersas en el TiO₂.

3.3.4 Degradación con TiO₂-Ag

Los experimentos fotocatalíticos se llevaron a cabo en una solución acuosa de azul de metileno con el propósito de evaluar la actividad del nanocomposito. En la figura 40 se muestra el azul de metileno cada hora de degradación, cómo va disminuyendo la intensidad del color hasta que éste se vuelve transparente. El espectro de degradación de esta muestra se presenta en la figura 41, donde se observa que la absorbancia decrece rápidamente durante la primera hora, y al concluir las 4 horas se observa que la absorbancia es cercana a cero y la curva del espectro ya no presenta algún pico, lo que supone la degradación casi total del colorante.

La actividad fotocatalítica se evaluó midiendo mediante espectroscopía UV-Vis el porcentaje de desaparición del azul de metileno. En la tabla 6 se tienen los datos de tiempo, absorbancia y del porcentaje de degradación del colorante. Éstos datos se graficaron en la figura 42. Como es posible observar, el porcentaje de degradación del azul de metileno aumenta conforme transcurren las 4 horas de reacción. Durante la primera hora se obtiene una degradación del 66.67%, para la segunda y tercer hora de reacción se obtienen porcentajes de aproximadamente un 88%, y al finalizar la última hora de reacción se obtuvo un porcentaje de 93.02%

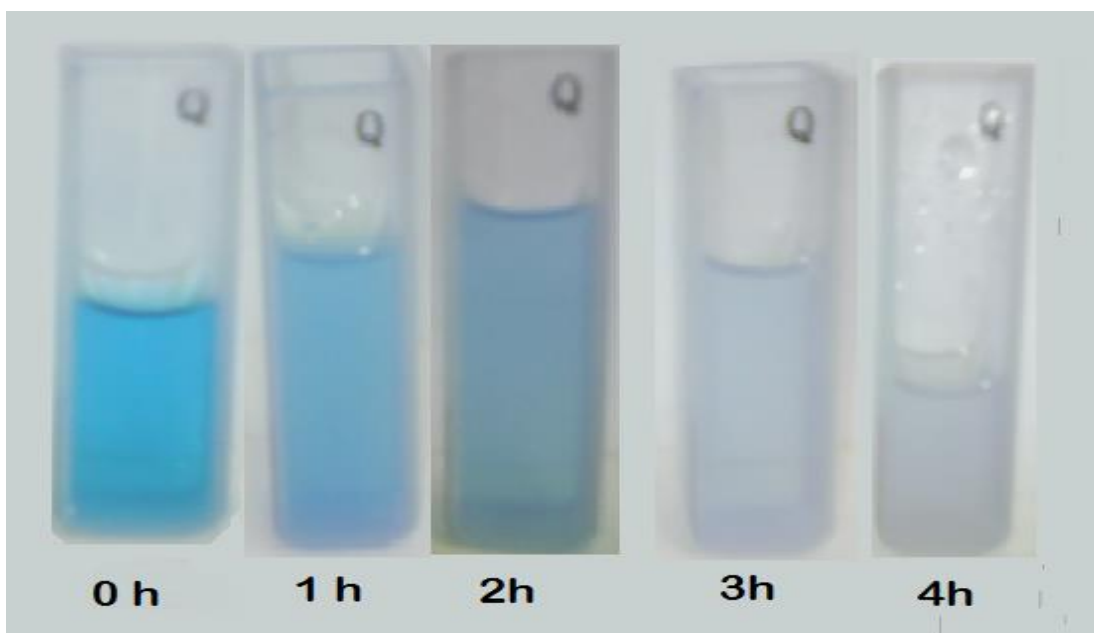


Figura 40. Cambio de coloración durante la degradación de azul de metileno 10ppm con Ag-TiO₂ durante 4 horas.

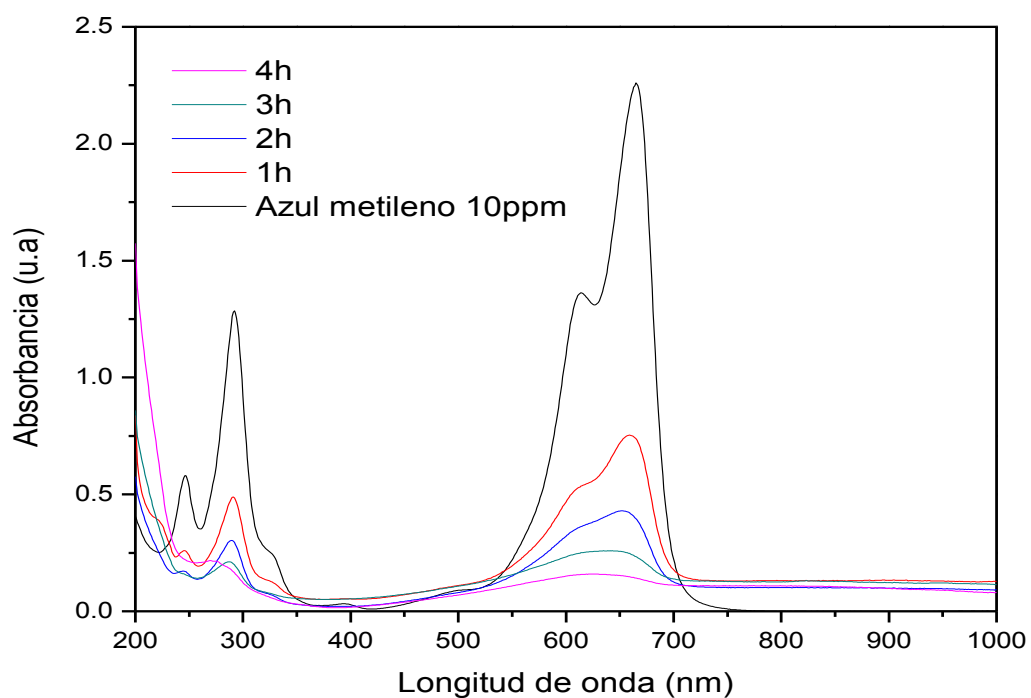


Figura 41. Espectro de absorción del azul de metileno durante la degradación con Ag-TiO₂

Tabla 6. Valores de absorbancia y porcentajes de degradación para cada hora de degradación de azul de metileno con Ag-TiO₂.

Tiempo	Absorbancia a $\approx 660\text{nm}$	Degradación
(h)	(u.a)	%
0	2.2607	0
1	0.7535	66.67
2	0.43	80.98
3	0.2579	88.59
4	0.1578	93.02

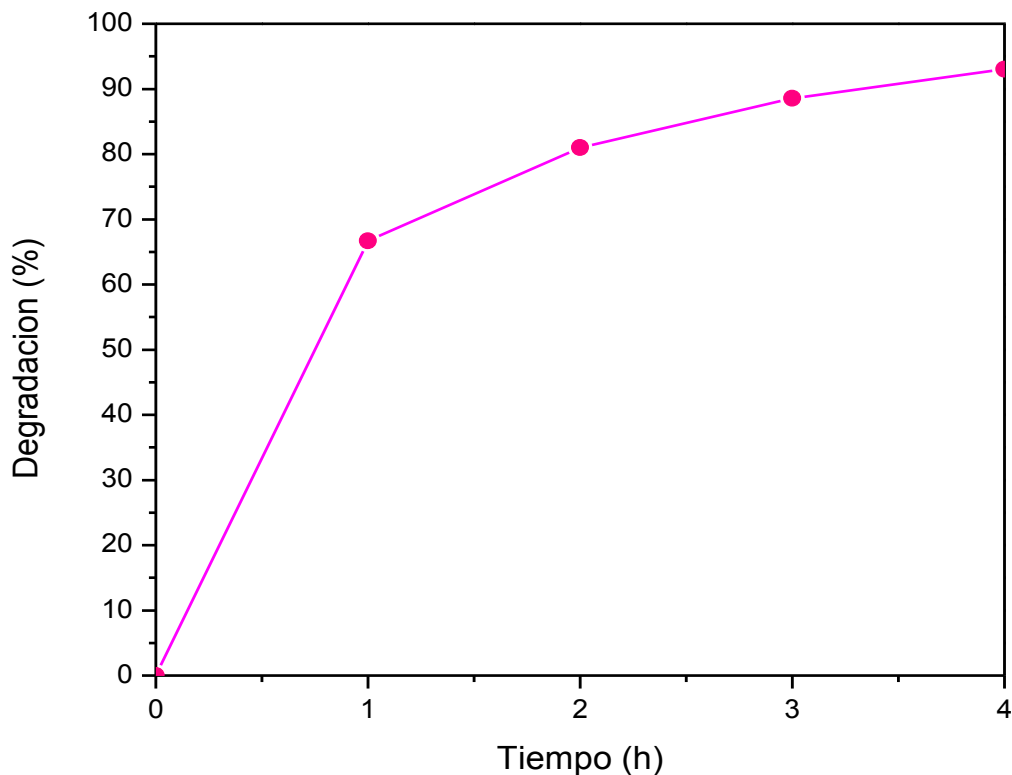


Figura 42. Porcentaje de degradación del azul de metileno en función del tiempo, utilizando Ag-TiO₂.

3.4 Comparación entre actividad fotocatalítica de TiO₂ y Ag-TiO₂.

Para comprobar que la incorporación de Ag en el TiO₂ resulta en la mejora de este fotocatalizador para la degradación de colorante, se comparó su actividad fotocatalítica con la obtenida con el TiO₂ sin dopar. En la figura 43 se muestra la gráfica del porcentaje de degradación en función del tiempo para ambas muestras. La diferencia entre las dos curvas es notoria. Se observa cómo la velocidad a la que se degrada el colorante es mayor para la muestra de Ag-TiO₂, mientras que la muestra de TiO₂ sin dopar se degrada solamente en un 35% comparada con la del Ag-TiO₂, que se degrada en un 66%.

Al comparar este catalizador con otro sintetizado con este método pero utilizando Au en lugar de Ag, se observó que se obtuvo un mayor porcentaje de degradación (93%) para azul de metileno 10 ppm, ya que para el fotocatalizador con Au se degradó un 91%. [41] Además, su actividad fotocatalítica para degradar colorante resultó ser mejor que la obtenida con otro nanocomposito de TiO_2 y Ag sintetizado vía sol-gel, donde se obtuvo un 55 % de azul de metileno degradado. [57]

La ventaja de emplear este fotocatalizador es el alto porcentaje de colorante degradado y a la pequeña cantidad de reactivo usado, además de que estas sustancias utilizadas resultan tener baja toxicidad. Aunque en investigaciones previas citadas en la bibliografía se han utilizado también nanocompositos con estas características, se comprobó que no logran tener una degradación tan alta como la presentada en esta investigación, teniendo como porcentaje máximo de degradación un 65%. [52]

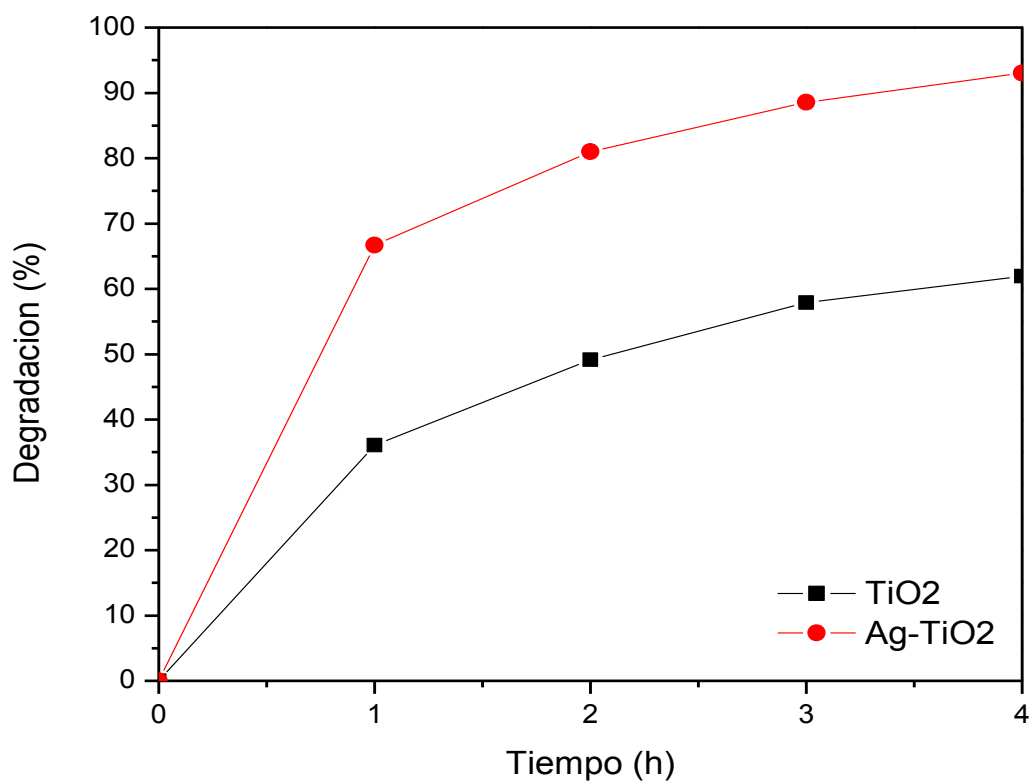
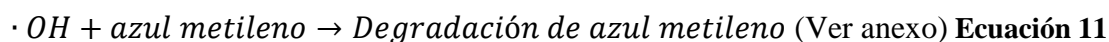
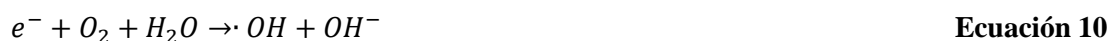


Figura 43. Comparación del porcentaje de degradación del azul de metileno en función del tiempo para las muestras de TiO_2 y Ag-TiO_2 .

El mecanismo de la degradación de azul de metileno bajo luz UV se lleva a cabo debido a la generación de pares electrón/hueco y de radicales OH• y O2 •-

Con la irradiación UV los electrones de la banda de valencia del TiO₂ son excitados a la banda de conducción, lo cual genera huecos positivos y electrones negativos sobre la superficie del TiO₂. La vida de la recombinación del par electrón/hueco es muy corta, por tal motivo el TiO₂ solo no tuvo una actividad fotocatalítica para la degradación del colorante. Por lo tanto, las nanopartículas de Ag se usaron como trampas de superficie, las cuales pueden capturar los electrones de la banda de conducción del TiO₂ y prevenir la recombinación electrón/hueco. [53]

El mecanismo de reacción a través del cual se lleva a cabo la degradación del colorante con Ag-TiO₂ es la siguiente (ecuación 6 a 11): [53]



- Por medio de la irradiación UV, las nanopartículas de Ag y el TiO₂ son excitadas, provocando que los electrones de la banda de valencia se muevan hacia la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia del TiO₂.
- Los electrones y huecos generados en el TiO₂ y Ag reaccionan con H₂O para formar especies de oxígeno reactivas, las cuales producen radicales hidroxilo.
- Por el contrario, los huecos de la banda de valencia reaccionan con el agua adsorbida o iones hidroxilo y producen más radicales OH.
- Estos radicales son especies activas que son los principales responsables de la degradación del azul de metileno. [53] [54]

El primer paso del mecanismo de la degradación de azul de metileno involucra el grupo catiónico, el cual es probablemente adsorbido de forma perpendicular en la superficie, llegando a los productos finales (CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ y NO_3^-), los cuales pueden identificarse mediante el uso de espectrometría de infrarrojo. [55]

El dióxido de carbono, iones nitrato y iones amonio formados como productos en la reacción de degradación, indican la mineralización del colorante por medio del TiO_2 irradiado. [56]

CONCLUSIONES.

Durante el desarrollo de esta investigación se sintetizaron nanopartículas esféricas con tamaño promedio de 10 nm. La síntesis de estas nanopartículas se llevó a cabo gracias al NaBH_4 y al copolímero P103, los cuales promovieron una formación de partículas con forma homogénea y tamaños pequeños, además que al utilizar el P103 a una concentración debajo de su CMC se obtuvo una mayor estabilidad de las nanopartículas ya que éstas no se segregaron.

Por esta razón dichas nanopartículas fueron utilizadas para la síntesis del fotocatalizador con TiO_2 . De acuerdo a los estudios realizados por medio de DRX se verificó que el nanocomposito preparado se presentó en fase anatasa, y a pesar de haberle adicionado la plata, la estructura de éste no cambió, por lo cual se concluyó que la plata se depositó sobre la superficie del TiO_2 .

En conclusión, se verificó que el fotocatalizador sintetizado con las nanopartículas de Ag claramente se degrada el colorante con un porcentaje mayor al obtenido con el TiO_2 sin dopar. Así que las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 mejoran significativamente.

Para futuras investigaciones se sugiere utilizar este nanocomposito para degradar otros tipos de colorante a diferentes concentraciones y así poder evaluar la eficiencia de este fotocatalizador para degradar diferentes colorantes usados en la industria y presentes en aguas residuales.

REFERENCIAS.

- [1] M. V. Angelescu Daniel G., D. Angelescu, M. Vasilescu, M. Anastasescu, R. Baratoiu, D. Donescu, «Synthesis and association of Ag(0) nanoparticles in aqueous Pluronic F127,» *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 57-66, 2012.
- [2] L. J. Sherry, R. Jin, C. A. Mirkin, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, «Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Triangular Nanoprisms,» *Nano Letters*, pp. 2060-2065, 2006.
- [3] V. V. Apyari, S. G. Dmitrienko, Y. A. Zolotov , «Unusual application of common digital devices: Potentialities of ofEye-One Pro mini-spectrophotometer – A monitor calibrator for registration of surface plasmon resonance bands of silver and gold nanoparticles in solid matrices,» *Sensors and actuators B: Chemical*, pp. 1109-1115, 2013.
- [4] A. González, C. Noguez, J. Beránek, A. Barnard, «Size, Shape, Stability, and Color of Plasmonic Silver Nanoparticles,» *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 9128-9136, 2014.
- [5] L. Zhao, K. L. Kelly, G. C. Schatz, «The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays: Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width,» *Journal of Physical Chemistry*, pp. 7343-7350, 2003.
- [6] D. A. Cruz, M. Rodríguez, J. M. López, V. Herrera, A. G. Orive, A. H. Creus, «Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda,» *Avances en ciencia e ingeniería*, pp. 67-68, 2012.
- [7] Z. Zalevsky, I. Abdulhalim, «Chapter 6: Plasmonics,» de *Integrated nanophotonic devices*, pp. 179-182.
- [8] Y. Yang, S. Matsubara, L. Xiong, T. Hayakawa, M. Nogami, «Solvothermal synthesis of multiple shapes of nanoparticles and their SERS properties,» *Journal of physical chemistry*, pp. 9095-9104, 2007.
- [9] H. Aghlara, R. Rostami, A. Maghoul, A. SalmanOgli, «Noble metal nanoparticle surface plasmon resonance in absorbing medium,» *Optik*, pp. 417-420, 2015.
- [10] L. M. Liz Marzán, «Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles,» *Langmuir*, pp. 32-41, 2006.

- [11] T. Hendel, M. Wuithschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann, «In situ determination of colloidal gold concentrations with UV-Vis spectroscopy: Limitations and perspectives,» *Analytical Chemistry*, pp. 11115-11124, 2014.
- [12] T. Dadosh, «Synthesis of uniform silver nanoparticles with a controllable size,» *Materials letters*, pp. 2236-2238, 2009.
- [13] J. Widoniak, S. Eiden-Assmann, G. Maret, «Silver nanoparticles tailoring of shapes and sizes,» *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects*, pp. 340-344, 2005.
- [14] K.-S. Chou, C.-Y. Ren, «Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method,» *Materials chemistry and physics*, pp. 241-246, 2000.
- [15] A. Sileikaite, I. Prosycevas, J. Puiso, A. Juraitis, A. Guobiene, «Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution,» *Materials science*, pp. 287-291, 2006.
- [16] J. Chun-Jiang, F. Schuth, «Colloidal metal nanoparticles as a component of designed catalyst,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 2457-2487, 2011.
- [17] D. G. Angelescu, M. Vasilescu, R. Somoghi, D. Donescu, V. S. Teodorescu, «Kinetics and optical properties of the silver nanoparticles in aqueous L64 block copolymer solutions,» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, pp. 155-162, 2010.
- [18] Z. Peiwen Zheng, J. Xiaowei, X. Zhang, W. Zhang, «Formation of Gold Polymer Core-Shell Particles and Gold Particle Clusters on a Template of Thermoresponsive and pH-Responsive Coordination Triblock Copolymer.,» *Langmuir*, pp. 9393-9396, 2006.
- [19] A. Maidul Islam, S. Mukherjee, S. Nannarone, M. Mukherjee, «Morphology and chemical properties of silver-triblock copolymer nanocomposite thin films,» *Material Chemistry and Physics*, pp. 284-293, 2013.
- [20] G. Riess, R. Hurtrez, «Block copolymers: syntheses, colloidal properties and application possibilities of micellar systems.,» *Solvents and self-organization of polymers.*, pp. 33-51, 1996.
- [21] P. Alexandridis, A. Hatton, «Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling,» *Colloids and surfaces*, pp. 1-46, 1995.
- [22] G. Lingling, G. Rong, Z. Xiaohong, «Formation and Microstructure Transition of F127/TX-100 Complex.,» *Journal of Physical Chemistry B* , pp. 14566-14577, 2008.

- [23] P. Alexandridis, J. Holzwarth, T. A. Hatton, «Micellization of Poly (ethylene oxide)-Poly (propylene oxide)-Poly (ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: thermodynamics of copolymer association.,» *Macromolecules*, pp. 2414-2425, 1994.
- [24] J. Álvarez-Ramírez, V. Fernández, E. Macías, Y. Rharbi, P. Taboada, R. Gámez-Corrales, J. Puig, J. Soltero, «Phase behavior of the Pluronic P103/water system in the dilute and semi-dilute regimes,» *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 1-8, 2009.
- [25] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*, New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [26] S. Vijender, K. Poonam, N. D. Pragnesh, K. Navjot, «Micelles, mixed micelles, and applications of polyoxypropylene (PPO)-polyoxyethylene (PEO)-polyoxypropylene (PPO) triblock polymers,» *International Journal of Industrial Chemistry*, pp. 1-18, 2013.
- [27] T. Sakai, P. Alexandridis, «Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature.,» *Langmuir*, pp. 8426-8430, 2004.
- [28] J.-F. Gohy, «Block copolymer micelles,» *Advanced polymer science*, pp. 65-136, 2005.
- [29] M. Mattei, M. Georgios, R. Gani, «Modeling of the Critical Micelle Concentration (CMC) of Nonionic Surfactants with an Extended Group-Contribution Method,» *Industrial and engineering chemistry research.*, pp. 12236-12246, 2013.
- [30] R. Alanís Oaxaca, J. Jimenez Becerril, «Titanium dioxide modification with oxides of mixed cobal valence for photocatalysis,» *Journal of mexican chemical society*, pp. 164-168, 2010.
- [31] J. M. Hernández Enriquez, L. Garcí Serrano, B. Zeifert Soares, R. García Alamilla, B. B. Zermeño Resendiz, T. Del Ángel Sánchez, A. Cueto Hernández , «Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa,» *Superficies y vacío*, pp. 1-5, 2008.
- [32] W. Thou-Jen, H.-Y. Huang, M.-T. Hsieh, J.-J. Chen, «Laser-Induced Silver Nanoparticles on Titanium Oxide for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue.,» *Int. J. Mol. Sci*, pp. 4707-4718, 2009.
- [33] N. Hadi , Izan Izwan Misnon, L. KhengWei, «Stannic Oxide-Titanium Dioxide Coupled Semiconductor Photocatalyst Loaded with Polyaniline for Enhanced Photocatalytic Oxidation of 1-Octene,» *International Journal of Photoenergy*, pp. 1-6,

2007.

- [34] E. Grabowska, A. Zaleska, S. Sorgues, M. Kunst, A. Etcheberry, C. Colbeau-Justin, H. Remita, «Modification of Titanium (IV) Dioxide with Small Silver Nanoparticles: Application in Photocatalysis.,» *J. Phys. Chem. C*, pp. 1955-1962, 2013.
- [35] Habibi, M. Nasr-Esfahani, M. Hossei, «Silver Doped TiO₂ Nanostructure Composite Photocatalyst Film Synthesized by Sol-Gel Spin and Dip Coating Technique on Glass.,» *International Journal of Photoenergy*, pp. 1-11, 2008.
- [36] N. M. M. S. B. R. M.A. Behnajady, «Enhancement Of Photocatalytic Activity Of TiO₂ Nanoparticles By Silver Doping: Photodeposition Versus Liquid Impregnation Methods.,» *Global Nest Journal*, pp. 1-7, 2008.
- [37] X.-W. Wu, D.-j. Wu, X.-J. Liu, «Silver-Doping Induced Lattice Distortion in TiO₂ Nanoparticles.,» *Chin. phys. lett*, pp. 1-4, 2009.
- [38] L. González Reyes, *Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas*, Instituto Politécnico Nacional, pp. 1-99, 2009
- [39] Z. Jinfeng, Z. Peng, L. Jianjun, Y. Jiaguo, «New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, pp. 20382-20386, 2014.
- [40] A. Cortazar-Martínez, C. González-Ramírez, C. Coronel-Olivares, J. Escalante-Lozada, J. Castro-Rosas, I. J. Villagómez-, «Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes en la industria textil.,» *Universidad y Ciencia*, pp. 187-199, 2012.
- [41] O. G. Juárez, Tesis de licenciatura, *Degradación fotocatalítica de colorantes textiles industriales presentes en aguas residuales empleando TiO₂ dopado con nanopartículas de Au*, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, pp. 1-59, 2013.
- [42] Instituto Nacional de rehabilitación, comité de bioseguridad, *Hoja de seguridad Azul de Metileno*, pp. 1-3, 2013
- [43] V. K. Gupta, Suhas, I. Ali, V. Saini, «Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from.,» *Ind. Eng. Chem. Res*, pp. 1740-1747, 2004.
- [44] K. Poonam, A. Aabroo, V. Singh, T. S. Banipal, G. Kaur, M. S. Bakshi, «How PEO-PPO-PEO Triblock Polymer Micelles Control the Synthesis of Gold Nanoparticles: Temperature and Hydrophobic Effects.,» *Langmuir*, pp. 11363–11371, 2010.
- [45] A. Perdikaki, P. Tsitoura, E. c. Vermisoglou, N. Kanellopoulos, G. Karanikolos, «Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) Amphiphilic Block Copolymer - Mediated Growth of Silver Nanoparticles and their Antibacterial Behavior.,»

Langmuir, pp. 1-30, 2013.

- [46] J. A. Vélez Martínez, *Tesis de licenciatura.. Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata empleando copolímeros de bloque P103 y F127*, Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, pp. 1-90, 2015.
- [47] M. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Rad, «Enhancement Of Photocatalytic Activity Of TiO₂ Nanoparticles By Silver Doping: Photodeposition Versus Liquid Impregnation Methods,» *Global Nest Journal*, pp. 1-7, 2008.
- [48] Y. Guan-Jun, C.-J. Li, X.-C. Huang, C.-X. Li, Y.-Y. Wang, «. Influence of Silver Doping on Photocatalytic Activity of Liquid-Flame-Sprayed- Nanostructured TiO₂ Coating,» *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 881-885, 2007.
- [49] D.-S. Lee, Y.-W. Chen, «Nano Ag/TiO₂ catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity.,» *Journal of Taiwan institute of Chemical Engineers.*, pp. 705-712, 2014.
- [50] S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. Rutkowsky, C. Boritz, L. Mulfinger, «Synthesis and Study of Silver Nanoparticles,» *Journal of Chemical Education*, pp. 322-325, 2007.
- [51] S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic Aspects and Practical Applications*, Berlín: Springer, 2004.
- [52] N. Attarchi, M. Montazer, T. Toliyat, «Ag/TiO₂/B-CD nano composite: Preparation and photo catalytic properties of methylene blue degradation,» *Applied Catalyst A: General*, pp. 107-116, 2013.
- [53] R. Kumar , J. Rashid, M. A. Barakat, «Zero valent Ag deposited TiO₂ for the efficient photocatalysis of methylene blue under UV-C light irradiation,» *Colloids and Interface Science Communications*, pp. 1-4, 2015.
- [54] D. Geetha, S. Kavitha, P. S. Ramesh, «A novel bio-degradable polymer stabilized Ag/TiO₂ nanocomposites and their catalytic activity on reduction of methylene blue under natural sun light,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, pp. 1-9, 2015.
- [55] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, «Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water,» *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 145-157, 2001.
- [56] S. Lakshmi, R. Renganathan, S. Fujita , «Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue,» *Journal of Photochemistry and Photobiology*, pp. 163-167, 1995.

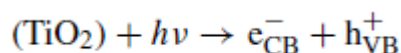
- [57] Y. Zhao, B. Yang, J. Xu, Z. Fu, M. Wu, F. Li, «Facile synthesis of Ag nanoparticles supported on TiO₂ inverse opal with enhanced visible-light photocatalytic activity,» *Thin solid films*, pp. 3515-3522, 2012.
- [58] H. S. Freeman, G. Mock, «Dye Application, Manufacture of Dye Intermediates and Dyes,» de *Kentandriegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, pp. 499-589, 2007.
- [59] K. B. Mogensen, K. Kneipp, «Size-dependent shifts of plasmon resonance in silver nanoparticle films using controlled dissolution: monitoring the onset of surface screening effects,» *The Journal of physical chemistry*, pp. 28075-28083, 2014.
- [60] NanoComposix, «UV-Vis/IR Spectroscopy Analysis of Nanoparticles,» *NanoComposix*, pp. 1-7, 2012.
- [61] Y. Sun, Y. Xia, «Gold and silver nanoparticles: a class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm,» *Analyst*, pp. 686-691, 2003.

ANEXO.

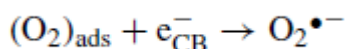
Mecanismo de la degradación de azul de metileno.

En el proceso de fotocatalisis para la mineralización de compuestos orgánicos se lleva a cabo el siguiente mecanismo:

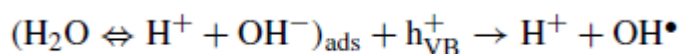
1. Absorción de fotones ($h\nu \geq 3.2$ eV) por el Titanio



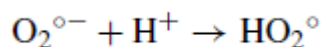
2. Ionosorción del oxígeno (Primer paso de la reducción del oxígeno; el grado de oxidación pasa de 0 a -1/2)



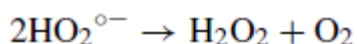
3. Neutralización de grupos OH^- por huecos, los cuales producen radicales OH°



4. Neutralización de $\text{O}_2^{\bullet-}$ por protones



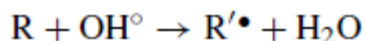
5. Formación de peróxido de hidrógeno y dismutación de oxígeno



6. Descomposición de peróxido y segunda reducción de oxígeno



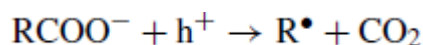
7. Oxidación del reactivo orgánico por medio de ataques sucesivos por radicales OH^\bullet



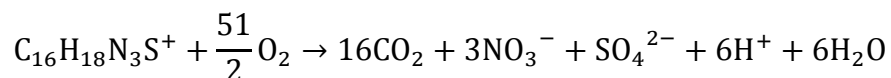
8. Oxidación directa debida a la reacción con los huecos



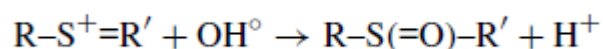
En este último proceso, los huecos pueden reaccionar directamente con ácido carboxílico generando dióxido de carbono.



La ecuación estequiométrica de la oxidación del colorante es la siguiente:

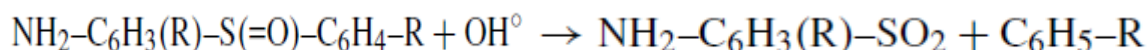


El primer paso para la degradación de azul de metileno comienza con la ruptura de los enlaces del grupo funcional C-S⁺=C, llegando a la formación de sulfóxido. Los radicales OH[°] pueden atacar este grupo funcional, el cual está en interacción con la superficie del titanio (Ver figura A1)

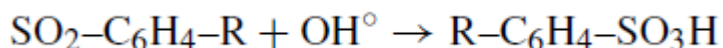


El paso de C-S⁺=C a C-S(=O)-C requiere la conservación del doble enlace de conjugación, el cual induce la apertura del anillo central aromático conteniendo ambos heteroátomos, S y N.

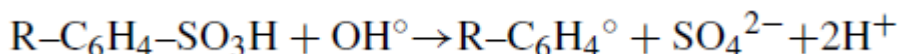
El grupo sulfóxido puede experimentar un segundo ataque por un radical OH[°] produciendo una sulfona y causando la disociación definitiva de los dos anillos bencénicos.



La sulfona puede ser atacada así misma por medio de un radical OH[°] para dar ácido sulfónico.



La liberación final de los iones SO₄²⁻ pueden ser atribuidos a un cuarto ataque por OH[°]

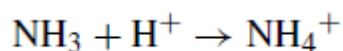
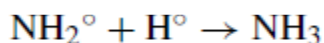
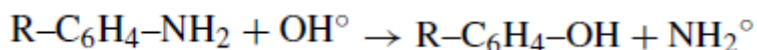


El radical R-C₆H₄ reacciona con OH[°] para formar un compuesto fenólico.

En cuanto a la mineralización de los tres grupos que contienen nitrógeno en la molécula del azul de metileno, se examinan dos casos:

El grupo central imino experimenta una ruptura en el doble enlace N=C inducido por el rompimiento del doble enlace del grupo-S⁺= en el anillo aromático central. La saturación de los dos enlaces amino es obtenida por los radicales OH[°], produciendo una anilina sustituida.

El grupo amino puede ser sustituido por un radical OH° formando el fenol correspondiente y liberando un radical NH_2° , el cual genera amoniaco y iones amonio.



Los otros dos grupos simétricos dimetil-fenil-amino experimentan una progresiva oxidación-degradación de un grupo metil por medio del ataque de un radical OH° produciendo un alcohol, luego un aldehído, el cual es espontáneamente oxidado en un ácido, el cual se descarboxila en CO_2 .

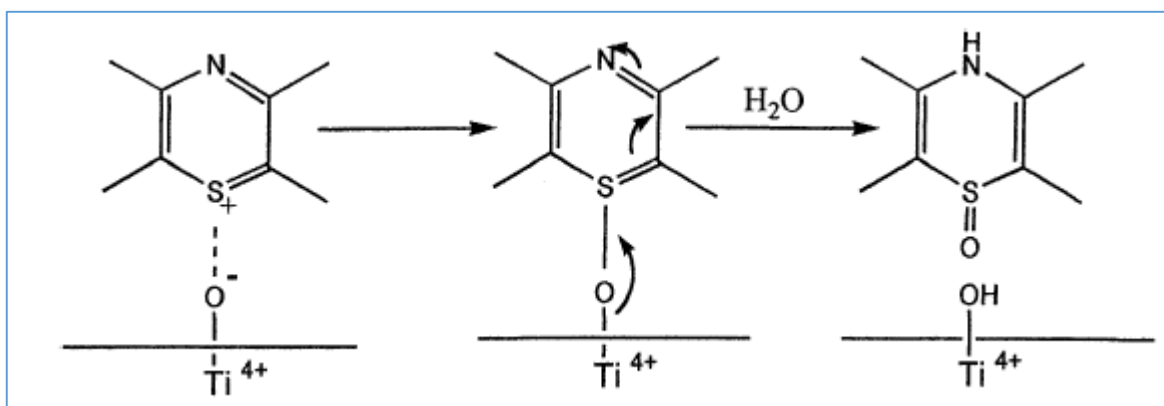
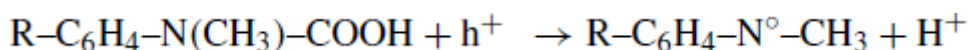
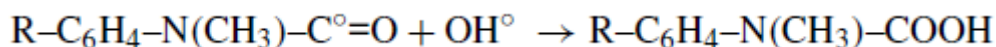
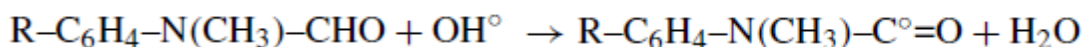
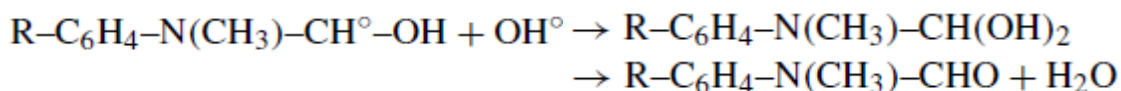
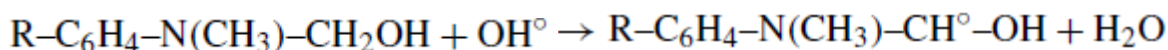
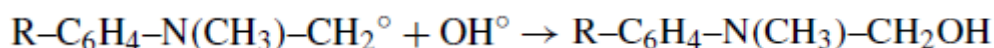
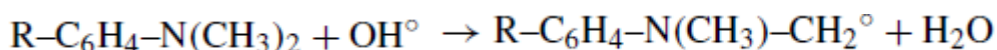


Figura A1. Reorganización electrónica durante el paso de azul de metileno adsorbido a la forma sulfóxido.

En la figura A2 se presenta un esquema de la degradación del azul de metileno. [56]

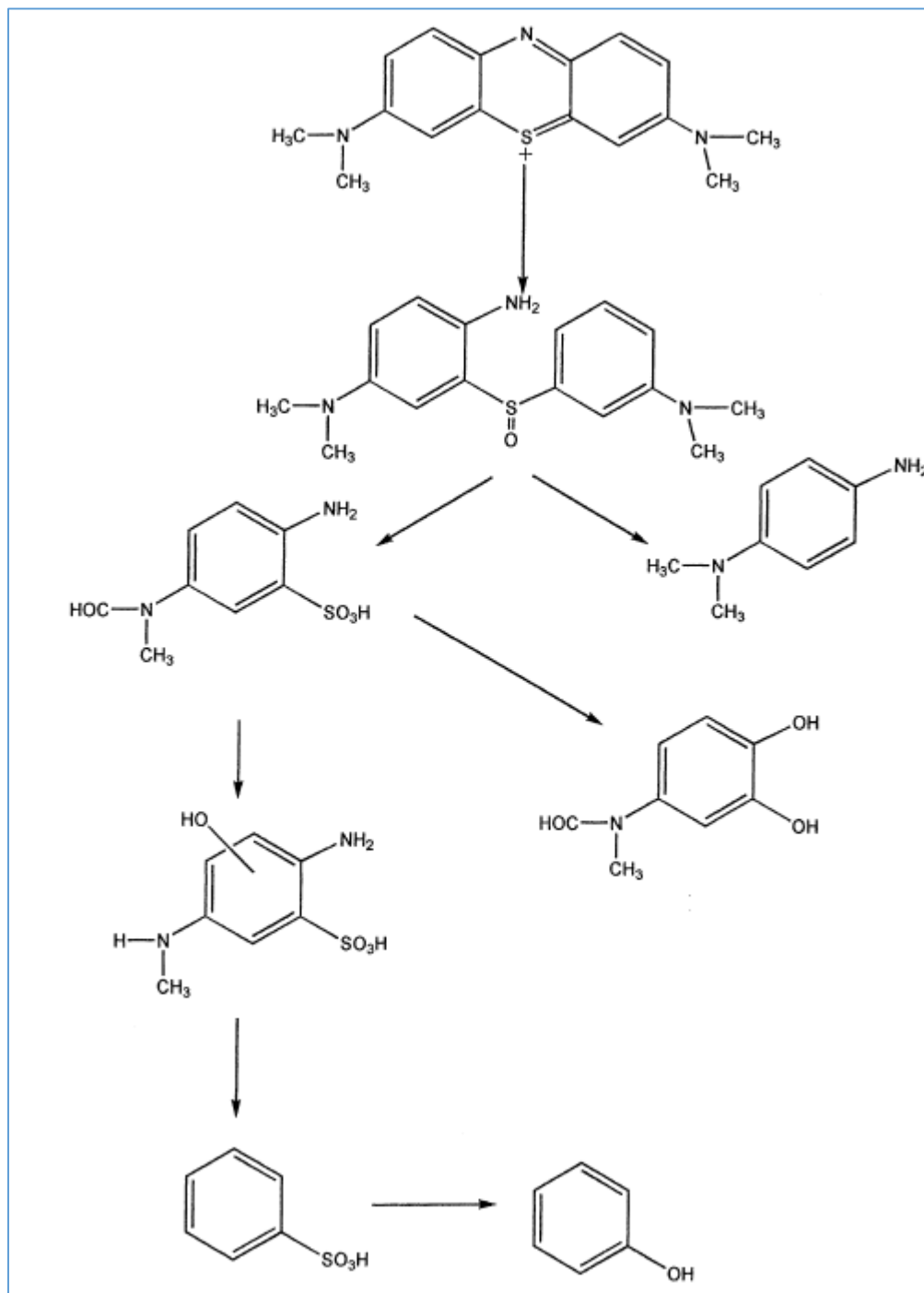


Figura A2. Degradación fotocatalítica del azul de metileno.

