



**BENEMÉRITA  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE  
TiO<sub>2</sub> DOPADO CON NANOPARTÍCULAS DE Ag  
(EMPLEANDO UN COPOLIMERO TRIBLOQUE) PARA  
LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO.**

**TESIS PROFESIONAL**

**Que para obtener el Título de:**

**Licenciatura en Ingeniería Química**

**Presenta:**

**SANDRA SERRANO MARISCAL**

**Director de Tesis:**

**DRA. NANCY TEPALE OCHOA**

**Puebla, Pue.**

**Mayo 2018**



Oficio No. FIQ/AC/1070/2017  
Asunto: Prórroga de Registro de Tema de Tesis

**C. SANDRA SERRANO MARISCAL  
PASANTE DE LA LICENCIATURA  
EN INGENIERÍA QUÍMICA  
P R E S E N T E:**

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

**"SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE TiO<sub>2</sub> DOPADO CON  
NANOPARTÍCULAS DE Ag (EMPLEANDO UN COPOLÍMERO TRIBLOQUE) PARA LA  
DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO"**

**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 TRES MESES A PARTIR DEL 15 DE DICIEMBRE DE 2017 AL 15 DE MARZO DEL 2018.**

**ATENTAMENTE**  
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"  
H. Puebla de Z., 8 de diciembre del 2017

*S. Vázquez*  
**MLC MA. GPE. TITA VAZQUEZ DE LOS MONTEROS  
SECRETARIA ACADÉMICA**



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

Facultad  
de Ingeniería  
Química

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

CTAI01



**Benemérita Universidad  
Autónoma de Puebla**  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



CIUDAD UNIVERSITARIA

Mtro. Omar Gerardo Aguirre Ibarra  
Director de la Administración Escolar  
De la BUAP.  
Presente

ASUNTO:  
AUTORIZACIÓN  
IMPRESIÓN DE TESIS

Por este conducto me permito presentar a Ud. al C. pasante de la carrera de Ingeniería Química

**Sandra Serrano Mariscal**

Quién presenta como tema de tesis:

**Síntesis, caracterización y evaluación de  $\text{TiO}_2$  dopado con nanopartículas de Ag (empleando un copolímero tribloque) para la degradación de azul de metileno.**

La cual ha sido debidamente revisada y se autoriza para su impresión correspondiente.

Sin otro particular y para los fines que se estimen conducentes reitero mi distinción.

ATENTAMENTE

**“Pensar Bien, para Vivir Mejor”**

H. Puebla de Z., a 07 de Mayo de 2018

*N. Vasquez*

Director de Tesis  
Dra. Nancy Tepale Ochoa.

## AGRADECIMIENTOS.

*Son muchas las personas a las que me gustaría agradecer por su apoyo, amistad y compañía, este es un logro que quiero compartir con ustedes.*

Principalmente a mi motor en la vida, a mi familia, quienes espero se sientan orgullosos. Y especialmente a mis padres por darme su apoyo en todas las cosas que emprendo y confiar en que las haré bien.

A mi mamá que dedica sus días a hacernos la vida más fácil, por su apoyo incondicional y estar siempre presente.

A mi papá que nos da todo y que con su ejemplo y dedicación nos demuestra que es posible si nos empeñamos.

Gracias a ambos por enseñarme que las cosas deben hacerse lo mejor posible, por formarme y hacer de mí la persona que soy.

A mi hermana, a quien espero haberle dado buen ejemplo y en quien confié destacara mucho haciendo lo que más le gusta. Siempre estaré pendiente de ti.

Agradezco también a mi asesora de tesis, la Doctora Nancy Tepale que inicialmente fue mi maestra en diversas materias a lo largo de la carrera, por las enseñanzas otorgadas y por haberme brindado la oportunidad y la confianza de trabajar con ella.

Del mismo modo, agradezco profundamente al Doctor Adán Luna con quien también tuve el placer de tomar clases, por el apoyo y asesoramiento otorgado durante todo este proceso.

Afortunadamente, no solo en la carrera sino en toda mi formación académica tuve excelentes profesores que de alguna manera influyeron y forman parte de la profesionista que ahora soy.

Quiero agradecer a mis amigos, a todos aquellos que estuvieron presentes desde el inicio de la carrera y a aquellos que fui conociendo con el transcurso. Gracias por la aportación que han tenido en mi vida.

Y a ti, por impulsarme a hacer mejor las cosas y nunca dudar en que lo lograría.

## CONTENIDO

RESUMEN.....	7
INTRODUCCIÓN. ....	8
1.1. Agua. ....	11
1.1.1. Situación de los recursos hídricos. ....	11
1.1.2. Escenarios futuros. ....	11
1.2. Calidad del agua. ....	12
1.2.1. Aguas residuales.....	12
1.2.2. Aguas residuales de industrias textiles.....	12
1.2.3. Colorantes.....	13
1.2.4. Azul de metileno .....	14
1.3. Tratamiento de aguas residuales industriales. ....	15
1.3.1. Métodos físicos .....	15
1.3.2. Métodos biológicos .....	16
1.3.3. Métodos químicos y fisicoquímicos.....	16
1.4. Procesos Avanzados de Oxidación .....	17
1.5. Fotocatálisis.....	17
1.6. Semiconductores .....	17
1.7. Dióxido de Titanio. ....	18
1.8. Nanotecnología.....	22
1.8.1. Nanopartículas metálicas.....	22
1.8.2. Resonancia de plasmón superficial. ....	23
1.9. Nanopartículas de plata. ....	24
1.9.1. Reducción química. ....	25
1.10. Copolímero Tribloque .....	26
1.10.1. Concentración micelar crítica.....	30
1.10.2. Copolímero P103.....	31
1.11. Estado del arte. ....	32
2. CAPÍTULO II. METODOLOGÍA. ....	50
2.1. Síntesis de nanopartículas de plata.....	50
2.1.1. Reactivos. ....	50
2.1.2. Preparación de soluciones. ....	51
2.1.3. Síntesis. ....	52
2.1.4. Caracterización.....	52
2.2. Preparación del sistema Ag-TiO <sub>2</sub> .....	53

2.2.1.	Reactivos .....	53
2.2.2.	Síntesis .....	53
2.2.3.	Caracterización.....	54
2.3.	Degradación de azul de metileno. ....	55
2.3.1.	Reactivos.....	55
2.3.2.	Proceso de degradación.....	55
2.3.3.	Caracterización.....	57
3.	CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
3.1.	Síntesis de nanopartículas.....	59
3.1.1.	Caracterización mediante espectroscopía UV-Vis.....	60
3.2.	Fotocatalizador Ag-TiO <sub>2</sub> .....	66
3.2.1	Difracción de Rayos X.....	66
3.2.2.	Microscopía Electrónica de Barrido.....	67
3.2.3.	Espectroscopia UV-Vis DRS.....	69
3.3.	Actividad fotocatalítica del sistema Ag-TiO <sub>2</sub> .....	70
3.3.1.	Fotólisis del Azul de Metileno.....	70
3.3.2.	Degradación con TiO <sub>2</sub> .....	72
3.3.3.	Degradación con Ag-TiO <sub>2</sub> con Luz Ultravioleta.....	73
3.3.4.	Degradación con Ag-TiO <sub>2</sub> con Luz Ultravioleta más Luz Visible.....	74
3.3.5.	Degradación con Ag-TiO <sub>2</sub> con Luz Visible.....	75
3.3.6.	Comparación entre actividad fotocatalítica de TiO <sub>2</sub> y Ag-TiO <sub>2</sub> .....	76
3.3.7.	Comparación de eficiencia en la degradación del azul de metileno.....	76
	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.....	79
	BIBLIOGRAFÍA.....	81
	ANEXOS.....	89

## RESUMEN.

En el presente trabajo se reporta la degradación de azul de metileno a 5ppm bajo luz ultravioleta y luz visible empleando polvos de  $\text{TiO}_2$  decorado con nanopartículas de plata sintetizadas por reducción química. Las nanopartículas se obtienen utilizando una solución precursora de plata, agente reductor  $\text{NaBH}_4$  y variación de concentración en peso (0.01%, 0.1% 0.5%) de copolímero tribloque P103 ( $\text{PEO}_{17}\text{PPO}_{60}\text{PEO}_{17}$ ) como agente estabilizante de tamaño y forma de las nanopartículas. Las reacciones de síntesis de nanopartículas se llevaron a cabo a las temperaturas de  $25^\circ\text{C}$  y  $30^\circ\text{C}$  y fueron caracterizadas mediante espectroscopia UV-Vis donde fue posible conocer las cinéticas de formación y la influencia del agente estabilizante en las nanopartículas. Una vez que se obtienen las nanopartículas estas son incorporadas al  $\text{TiO}_2$  mediante el método de combustión en solución a  $500^\circ\text{C}$ . La caracterización del sistema Ag- $\text{TiO}_2$  se hace mediante Difracción de Rayos X que de acuerdo con la cristalinidad del material permite identificar las fases cristalinas presentes, Microscopía Electrónica de Barrido para conocer la morfología y UV-Vis DRS que muestra la absorbancia de luz en el espectro visible del material. El material decorado  $\text{TiO}_2$  con plata sintetizada en presencia de P103 con concentración en peso de 0.1% mejora la actividad fotocatalítica ya que con luz ultravioleta se obtuvo un porcentaje de degradación de 72% comparado con un 93% obtenido utilizando el  $\text{TiO}_2$  sin decorado. Mientras que con la combinación de lámparas (ultravioleta y visible) se alcanzó el 100% de degradación contra un 80% respectivamente.

## INTRODUCCIÓN.

La industrial textil se caracteriza por su elevada cantidad de agua residual con concentraciones de colorantes, los cuales son difíciles de eliminar en plantas de tratamiento de aguas convencionales. Su toxicidad, resistencia a la degradación natural y su persistencia en el ambiente genera la necesidad de métodos que permitan su eliminación.

Dentro de los métodos que permiten la eliminación de compuestos orgánicos en el agua se encuentran los métodos fisicoquímicos que incluyen la oxidación química, la cual emplea especies altamente oxidantes que convierten los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono, agua y otras especies completamente oxidadas como nitratos y sulfatos. Una especie oxidante descompone los compuestos orgánicos en sustancias más simples que otros métodos (intercambio iónico, destilación) fácilmente pueden separar del agua. (Hathway, 2009).

Los métodos de oxidación pueden ser divididos en dos tipos: convencionales y avanzados. Los procesos convencionales implican agentes de oxidación químicos como ozono, persulfatos y reactivos de Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) (R. Hoffman, Wonyong, Detlef W., & Scot T., 1995). Estos métodos han demostrado su efectividad en la remediación de una amplia gama de productos orgánicos, pero cuentan con varias desventajas como toxicidad y los posibles riesgos de seguridad de los agentes fuertemente oxidantes (como  $\text{H}_2\text{O}_2$  o permanganato). Además, su alta reactividad puede conducir a una vida corta y, por lo tanto, a una oxidación incompleta de compuestos orgánicos que producen intermedios que pueden ser más tóxicos que el contaminante original (Huling, 2015).

La principal alternativa a los procesos convencionales son los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), procesos que implican la creación de oxidantes *in situ* con alto potencial de oxidación (Legrini, Oliveros, & Braun, 1993). Dentro de los PAO se destaca la fotocatalisis heterogénea que es uno de los métodos más eficientes para la degradación de colorantes. Las principales ventajas de la fotocatalisis son bajo costo, facilidad de inicio y detención de la reacción, bajo consumo de energía, y la variedad de contaminantes degradables (Gerrity, 2008).



La fotocatalisis heterogénea es un proceso que ocurre cuando un fotón es absorbido por una partícula semiconductor promoviendo un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (Litter, 1999). Los semiconductores más estudiados son  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CdS}$  y  $\text{ZnS}$  (Fox & Dulay, 1993). Entre los diversos semiconductores utilizados el  $\text{TiO}_2$  ha destacado debido a sus excelentes propiedades tales como alta actividad catalítica, fuerte poder oxidante bajo radiación UV, no tóxico y de alta estabilidad química. Además, el  $\text{TiO}_2$  cuenta con una alta eficiencia de degradación con casi cualquier molécula orgánica (Hurum, Agrios, Gray, Rajh, & Thurnauer, 2003).

Actualmente los semiconductores con nanopartículas de metales nobles están siendo ampliamente estudiados por presentar nuevas propiedades ópticas, electrónicas y funcionalidad mejorada particularmente en el campo de la catálisis. El dopaje de la estructura de  $\text{TiO}_2$  con partículas metálicas se ha utilizado ampliamente para mejorar las propiedades fotocatalíticas (Coronado, Fresno, Hernandez-Alonso, & Portela, 2013). Del mismo modo, la fotocatalisis por óxidos semiconductores se ha potenciado en gran medida debido a la impregnación de nanopartículas de metales nobles en la superficie de los semiconductores (Kochuveedu, Jang, & Kim, 2013).

Hasta años anteriores la técnica de dopaje de materiales se trataba de un concepto ambiguo, este hacía referencia a distintos métodos de incorporación de partículas al semiconductor sin marcar diferencia entre incorporar partículas a la estructura o a la superficie. Actualmente a la incorporación superficial se le conoce como *decorado*.

En esta investigación se reporta la degradación del colorante azul de metileno por fotocatalisis empleando el semiconductor  $\text{TiO}_2$  decorado con nanopartículas de plata sintetizadas a partir de  $\text{AgNO}_3$  como precursor,  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor y el copolímero tribloque P103 como estabilizador (a concentraciones por encima y por debajo de su concentración micelar crítica) para controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas sintetizadas y evaluar su efecto en la fotocatalisis.

# CAPÍTULO I

## *Antecedentes*

“El agua es la fuerza motriz de toda la naturaleza”

— **Leonardo da Vinci.**

## 1. CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

### 1.1. Agua.

El agua es un elemento que se puede encontrar en la naturaleza en estado sólido, líquido y gaseoso. Es inodora, incolora e insípida, su fórmula química es  $H_2O$ , lo cual significa que está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. El agua es una molécula polar, es decir, existe en ella una distribución irregular de la densidad electrónica. Esta polaridad es la que confiere al agua sus propiedades como disolvente universal además de que el agua forma parte importante de todos los organismos vivos (Khan Academy, 2018)

#### 1.1.1. Situación de los recursos hídricos.

La disponibilidad de agua promedio anual en el mundo es de aproximadamente 1 386 billones de  $hm^3$ , de los cuales el 97.5% es agua salada y solo el 2.5%, es decir 35 billones de  $hm^3$  es agua dulce, de esta cantidad casi el 70% no está disponible para consumo humano porque se encuentra en glaciares, nieve y hielo. Del agua que técnicamente está disponible para consumo humano, sólo una pequeña porción se encuentra en lagos, ríos, humedad del suelo y depósitos subterráneos relativamente poco profundos, cuya renovación es producto de la filtración. Mucha de esta agua teóricamente utilizable se encuentra lejos de las zonas pobladas, lo cual dificulta o vuelve imposible su utilización efectiva. Se estima que solamente el 0.77% se encuentra como agua dulce accesible al ser humano.

Anualmente México recibe aproximadamente 1 449 471 millones de metros cúbicos de agua en forma de precipitación. De esta agua, se estima que el 72.5% se evapora y regresa a la atmósfera, el 21.2% escurre por los ríos o arroyos, y el 6.3% restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos. Tomando en cuenta los flujos de salida y de entrada de agua con los países vecinos, el país cuenta anualmente con 446 777 millones de metros cúbicos de agua dulce renovable (CONAGUA, 2016).

#### 1.1.2. Escenarios futuros.

Un aspecto importante a considerar en México es el incremento de la población y la concentración en zonas urbanas, de acuerdo con proyecciones de CONAPO, entre 2015 y 2030 la población del país se incrementara en 16.5 millones de personas lo que ocasionara la disminución del agua renovable per cápita a nivel nacional de 3 692  $m^3/hab./año$  a 3 250  $m^3/hab./año$  (CONAGUA, 2016).

## 1.2. Calidad del agua.

La problemática de la disponibilidad de agua se agrava si se considera que gran cantidad de este recurso disponible no tiene las características que requerimos o bien está contaminada. El problema con la mala calidad del agua por efecto de la contaminación puede conducir a una escasez futura. Independientemente de su uso, la calidad del agua radica principalmente en los materiales y sustancias que lleva disueltos o en suspensión además de organismos que ahí se encuentran. El fenómeno de la contaminación del agua ha acompañado al hombre en toda su historia, sin embargo, el deterioro más severo y extendido de los ríos y lagos del mundo se ha dado partir del siglo XVIII con el inicio de la revolución industrial. Existen tres clasificaciones de contaminación en cuerpos de agua, la contaminación física que es producto de desechos sólidos provenientes del uso humano que se vierten en las aguas e interfieren con flora y fauna acuática, la contaminación química que se produce por presencia de metales pesados, detergentes, aceites, fertilizantes y plaguicidas disueltos y contaminación biológica que por lo general se produce por microorganismos como bacterias, virus y protozoarios (CONAGUA, 2016).

### 1.2.1. Aguas residuales.

Son aquellas aguas cuyas características originales han sido modificadas por actividades humanas y que por su calidad requieren un tratamiento previo antes de ser reusadas, vertidas a un cuerpo natural de agua o descargadas al sistema de alcantarillado. Son principalmente clasificadas en:

- I. Residuales domésticas que son de origen residencial y contienen desechos biológicos.
- II. Residuales municipales que pueden estar mezcladas aguas de drenaje y pluviales.
- III. Residuales industriales que son aquellas que resultan del desarrollo de un proceso productivo (CONAGUA, 2016).

### 1.2.2. Aguas residuales de industrias textiles.

El sector textil ha sido parte fundamental en la economía de nuestro país. Esta industria cuenta con una larga y conocida tradición que como en muchos otros países representa la primera etapa de sus procesos de industrialización. Los procesos utilizados en

esta industria requieren un elevado consumo de agua y productos químicos auxiliares lo que se ve reflejado en generación de grandes cantidades de agua residual (Zaharia & Sutcu, 2011). Los efluentes involucrados generalmente contienen colorantes azoicos junto con metales pesados, blanqueadores y ácidos (Subhasini Sharma *et al.*, 2007). La descarga de efluentes que llevan colorantes en los cuerpos de agua ha suscitado gran preocupación debido al posible peligro para la salud asociado con la toxicidad. Los colorantes o tintes sintéticos al entrar en el agua alteran la química acuosa al cambiar el pH, el color y la demanda química de oxígeno y obstaculizan el crecimiento de organismos microbianos. Los colorantes también impiden la penetración de la luz solar y, por lo tanto, cambia la actividad fotosintética. La eliminación de colorantes de desechos a menudo es más importante que otras sustancias orgánicas porque incluso la presencia de pequeñas cantidades de colorantes (por debajo de 1 ppm) es claramente visible e influye considerablemente en el medio ambiente acuático, es por esto que existe una necesidad urgente de eliminar los contaminantes ambientales antes de que los efluentes se descarguen en sistemas acuáticos (Banat, Nigam, Singh, & Marchant, 1996; Robinson, McMullan, Marchant, & Nigam, 2001; Daneshvar, Salari, & Khataee, 2003; Gautam & Chattopadhyaya, 2016).

### 1.2.3. Colorantes.

Las sustancias altamente coloreadas conocidas como colorantes se pueden utilizar para impartir color a una variedad infinita de materiales descritos técnicamente como sustratos (generalmente fibra textil, cuero, papel, plástico o alimento) (Rai *et al.*, 2007). La mayoría de los colores que ocurren en la naturaleza se deben a la absorción de cierta longitud de luz visible por los compuestos orgánicos.

El grupo cromóforo es el responsable de producir color debido a su capacidad para absorber luz en la región ultravioleta cercana. Algunos cromóforos importantes son  $N=O$ ,  $-NO_2$ ,  $-N=N-$ ,  $-C=O$ ,  $C=S$ ,  $-C=N$ , y  $(CH-CH)_n$  y los compuestos que llevan cromóforos se conocen como cromógenos (Del Río García, Maiques, Molina Puerto, Bonastre Cano, & Cases Iborra, 2012)

Desde 1856 cuando el primer tinte sintetizado fue reportado y hasta nuestros días el uso de colorantes en industrias y hogares ha aumentado notablemente. Hay más de 10 000 colorantes disponibles comercialmente y se producen más de  $7 \times 10^5$  toneladas de colorantes anualmente (Zollinger, 1991).

### 1.2.4. Azul de metileno

El azul de metileno es un colorante ampliamente utilizado en la tinción de estructuras celulares. Este compuesto tiene forma de cristales o polvo cristalino, es de color verde oscuro con brillo bronceado. Es inodoro, estable al aire, y fácilmente soluble en agua; su determinación espectrofotométrica en UV-Vis se realiza a 660 nm. Este compuesto tiene por fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot H_2O$  que pertenece a los compuestos aromáticos sintéticos como se muestra en la Figura 1.1. Su degradación en el ambiente es lenta por lo que se ha acumulado su concentración en los distintos nichos ecológicos. El azul de metileno tiene una estructura química compleja, resistente a la decoloración por exposición a la luz y al agua (Oliveira, Franca, Alves, & Rocha, 2007). Sus propiedades fisicoquímicas se presentan en la Tabla 1.1.



Figura 1.1 Estructura química del azul de metileno.

La estructura del colorante contiene un grupo amino secundario, la fracción aromática del azul de metileno contiene átomos de nitrógeno y azufre. Los grupos dimetilamino están unidos a la unidad aromática. La fracción aromática es plana y la molécula está cargada positivamente. El azul de metileno tiene una carga neta positiva por lo que sería favorablemente adsorbido por una fuerza electrostática en una superficie con carga negativa (SBP Consultants and Engineers, 1994).

El azul de metileno es un colorante ampliamente usado en la industria textil para la tinción de lana de oveja y para fibras de algodón y seda. Según la EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) este colorante no es considerado como altamente tóxico, pero si puede tener varios efectos dañinos. Causa quemaduras en los ojos y puede ser responsable de enfermedades en los ojos de humanos y animales. Por inhalación puede provocar dificultad para respirar y por ingestión causa sensación de quemadura y puede

provocar náusea, vómito y sudoración excesiva. (Khan, Tahir, Uddin, & Hameed, 2005). Considerando estudios realizados con animales, el azul de metileno sólido presenta una DL<sub>50</sub> (Dosis Letal para el 50% de la población) de 1.180mg/kg (oral) (Merck, 2017).

Tabla 1.1. Propiedades fisicoquímicas del azul de metileno.

Peso molecular	Densidad	pH	Solubilidad en agua	Temperatura de fusión
373.9 g/mol	1.9 g/cm <sup>3</sup> (25°C)	3.8 (10g/l, H <sub>2</sub> O, 20°C)	1.5 g/l (20°C)	190°C

Debido a que este colorante es de origen sintético, y con estructuras moleculares complejas, es inerte y difícil de degradar, razón por la cual las plantas de tratamiento convencionales tienen un bajo porcentaje de remoción de este colorante; y es vertido sin ser tratado (Oliveira, Franca, Alves, & Rocha, 2007).

### 1.3. Tratamiento de aguas residuales industriales.

Con la progresión de la industrialización global, la contaminación ambiental se convierte en un problema más serio y, por lo tanto, ha recibido una atención considerable (Zuo *et al.*, 2014). El tratamiento de aguas residuales industriales consta de cuatro procesos: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario (Perry & Green, 1997). El proceso de pretratamiento incluye la igualación y neutralización donde las aguas residuales industriales son tratadas previamente antes de ser descargadas a los sistemas municipales de alcantarillado o a un sistema central de alcantarillado industrial. Después del paso de pretratamiento, se aplican técnicas de separación física o química (tratamiento primario) para eliminar los sólidos suspendidos en las aguas residuales, seguido de un tratamiento secundario. El tratamiento secundario o tratamiento biológico utiliza microorganismos para estabilizar los componentes del desecho antes de pasar al tratamiento terciario. Los procesos de tratamiento terciario (tratamiento químico físico) incluyen la adsorción, el intercambio iónico, la separación, la oxidación química y la separación por membranas (Gupta, V.K, & Suhas, 2009).

#### 1.3.1. Métodos físicos

El tratamiento físico implica procesos de separación de partículas; no hay cambios químicos o biológicos brutos involucrados. Entre los procesos de tratamiento físico se encuentra la adsorción y el intercambio iónico. El proceso de adsorción se ha utilizado

ampliamente en el tratamiento industrial de aguas residuales con colorantes. El término adsorción se refiere a un proceso donde las moléculas de gas, líquido o sólidos disueltos (adsorbato) se adhieren a una superficie (adsorbente) (Freeman, 1989; Danis, Albanis, Petrakis, & Pomonis, 1998; Meenakshi & Chand, 2006). El uso del carbón activado como adsorbente en el proceso de adsorción es efectivo en el tratamiento de aguas residuales, pero el costo del carbón activado es demasiado alto (Sharma & Sanghi, 2012). El intercambio iónico es un proceso por el cual se pasa agua residual sobre una resina de intercambio iónico, donde un componente del agua residual intercambia un ion en la resina hasta que los sitios de intercambio disponibles se saturan. El principal inconveniente del método de intercambio iónico es que no puede eliminar una amplia gama de colorantes (Mishra & Tripathy, 1993).

### 1.3.2. Métodos biológicos

Los métodos de tratamiento biológico utilizan microorganismos, en su mayoría bacterias para descomponer las materias orgánicas en aguas residuales. En general, los métodos de tratamiento biológico se pueden dividir en métodos aeróbicos (que implica oxígeno) y anaeróbicos (sin oxígeno). El primero implica el uso de oxígeno libre o disuelto por microorganismos (aerobios). Los microorganismos convierten los desechos orgánicos en biomasa y dióxido de carbono. Este último implica el proceso de degradación en ausencia de oxígeno, donde los desechos orgánicos complejos se degradan en dióxido de carbono, metano y agua (Perry & Green, 1997) Los métodos de tratamiento aeróbico se usan comúnmente en el tratamiento de aguas residuales para lograr un alto grado de eficiencia de tratamiento y son adecuadas para el tratamiento de aguas residuales de baja concentración mientras que el tratamiento anaeróbico se utiliza en el tratamiento de desechos basado en el concepto de recuperación y utilización de los recursos (Seghezzi, Zeeman, Van Lier, Hamelers, & Lettinga, 1998; Chan, Chong, Law, & Hassell, 2009).

### 1.3.3. Métodos químicos y fisicoquímicos.

Los métodos químicos y los métodos fisicoquímicos son difíciles de diferenciar ya que ambos métodos implican reacciones químicas para mejorar la calidad del agua. La coagulación, la filtración de membrana y los procesos avanzados de oxidación son algunos ejemplos de procesos de tratamiento fisicoquímicos o químicos (Kace & Linford, 1975; Lee, Choi, Thiruvengkatahari, Shim, & Moon, 2006).



#### 1.4. Procesos Avanzados de Oxidación

Los procesos de oxidación avanzada son una alternativa atractiva para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas y de aguas residuales industriales que contienen sustancias antropogénicas no biodegradables, así como la purificación y desinfección del agua potable. Los procesos de oxidación avanzada involucran la generación *in situ* de oxidantes químicos muy potentes como los radicales hidroxilo que han surgido recientemente como una clase importante de radicales por acelerar la oxidación y destrucción de una amplia gama de contaminantes orgánicos en aguas y suelos contaminados.

Los radicales  $\text{OH}\cdot$  son potentes oxidantes, no selectivos y altamente efectivos que reaccionan con la mayoría de los compuestos orgánicos. Estos procesos usualmente usan catalizadores, ozono ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y fotocátalisis (Gerrity, 2008). La principal ventaja de los procesos de oxidación avanzada es el potencial para la completa mineralización de la materia orgánica a dióxido de carbono y agua (Hand, Perram, & Crittenden, 1995). Los PAO son especialmente útiles en un tratamiento terciario de las aguas antes de la descarga a cuerpos receptores (Sharma & Sanghi, 2012).

#### 1.5. Fotocátalisis

La fotocátalisis es una reacción fotoquímica acelerada por la acción de un catalizador. Los catalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos también se llaman fotocatalizadores. Si el fotocatalizador ocurre en una fase diferente en comparación con el medio de reacción, el proceso se conoce como fotocátalisis heterogénea, que son reacciones que involucra un entorno acuoso (fase líquida) como medio de reacción y partículas semiconductoras (fase sólida) como fotocatalizador (Castello, 2013).

#### 1.6. Semiconductores

Los materiales se pueden clasificar como conductores, semiconductores o aislantes, dependiendo de su capacidad para transferir electrones. Esta característica de transferencia de electrones depende de la estructura del material a nivel atómico, específicamente la relación espacial entre la banda de valencia y la banda de conducción. En un átomo, la banda de valencia es la capa más externa que contiene electrones dentro de un átomo. La banda de conducción es el nivel de energía más alto dentro de un átomo, pero este nivel solo contiene electrones cuando están en estado excitado. La banda prohibida es una brecha de energía

entre estas dos bandas. Con respecto a semiconductores, la distancia entre las dos bandas impide el libre flujo de electrones a menos que ese átomo haya absorbido una cantidad de energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida (Hand, Perram, & Crittenden, 1995). Para actuar como buenos fotocatalizadores, los semiconductores deben ser fotoactivos, capaces de usar radiación UV visible y / o cercana, no afectados por la fotocorrosión, biológicamente y químicamente inertes, no tóxicos y económicos. Los semiconductores estudiados más comúnmente incluyen  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnS}$  (Fox & Dulay, 1993). El  $\text{TiO}_2$  ha sido el fotocatalizador más utilizado en aplicaciones de fotocatálisis heterogéneas para el tratamiento de aguas y aguas residuales porque es el semiconductor que mejor se adapta a las características anteriores.

### 1.7. Dióxido de Titanio.

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo n, que indica que el electrón es el portador principal de carga, con una energía de banda prohibida de 3.2 eV (Hand, Perram, & Crittenden, 1995). En función de su energía de banda prohibida, los electrones de la banda de valencia en el dióxido de titanio se excitan a la banda de conducción cuando se exponen a longitudes de onda inferiores a 387 nm que corresponde a menos del 10% del espectro solar terrestre (Figura 1.2), por lo tanto la eficiencia de este semiconductor con radiación solar es baja (Zhang, Li, & Guo, 2018).

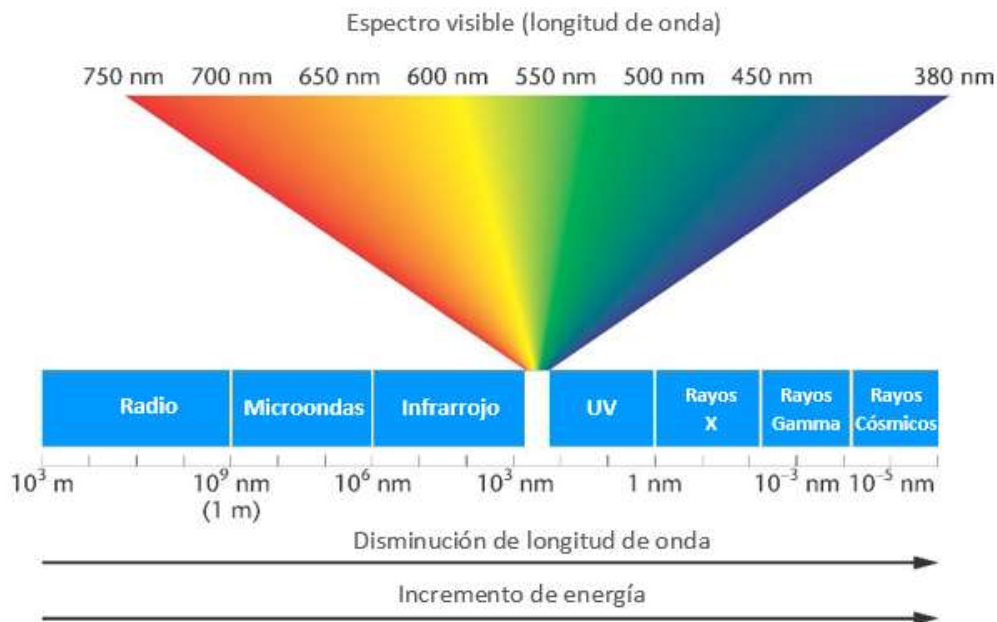


Figura 1.2. Espectro electromagnético.

Durante la fotocatalisis, el  $\text{TiO}_2$  es irradiado con luz (donde la energía de la fuente de excitación es mayor que la energía de banda prohibida) lo cual da como resultado la absorción de fotones y la excitación de electrones ( $e^-_{bc}$ ) de la banda de valencia a la banda de conducción, produciendo así un hueco con carga positiva ( $h^+_{bv}$ ) en la banda de valencia (Ecuación 1) (Banerjee *et al.*, 2014). Esta reacción crea un entorno redox.



En presencia de oxígeno u otro aceptor de electrones adecuado, el electrón de la banda de conducción puede reducir el  $\text{O}_2$  para formar un radical superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) o radicales hidroperóxido. El hueco con carga positiva es capaz de oxidar iones hidróxido u otro donador de electrones adecuado para formar radicales hidroxilo ( $\text{OH}\bullet$ ) (Figura 1.3, Ecuación 2 y 3) (Gerrity, 2008).



El par portador de carga ( $h^+_{bv} + e^-_{bc}$ ) pueden experimentar recombinación reduciendo la eficiencia general del proceso. Los portadores de carga que no sufren recombinación pueden migrar a la superficie del catalizador e iniciar reacciones secundarias con los materiales adsorbidos en la superficie (Banerjee *et al.*, 2014).

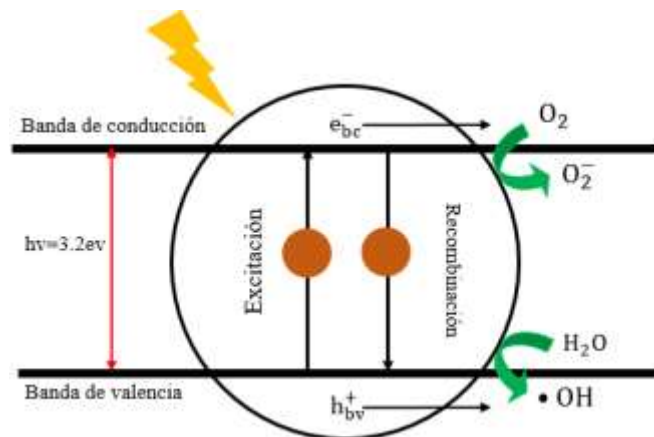


Figura 1.3. Fotocatalisis de  $\text{TiO}_2$ .

El dióxido de titanio existe naturalmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. De los tres, la fase brookita es la única fotoquímicamente inactiva y no es importante en el campo de la fotocatalisis (Isley & Penn, 2006). La fase rutilo fue la primera morfología que se estudió en detalle y, por lo tanto, gran parte del trabajo experimental y teórico inicial sobre  $\text{TiO}_2$  se basó en ésta (Glosh, Wakim, & Addiss, 1969; Pham & Wang, 2015). Teniendo una energía de banda prohibida de (3.0 eV, 418nm), el rutilo parecería más ideal que la anatasa (3.2 eV, 387 nm) siendo más estable termodinámicamente. La anatasa pura comienza a transformarse en rutilo a temperaturas que se encuentran en un rango de 400 a 1200 °C (Hanaor & Sorrell, 2011). Este comienza a aparecer en intervalo de temperaturas moderadas (400-500 °C) y se vuelve la fase predominante a temperaturas mayores de 600 °C (Coronado, Fresno, Hernandez-Alonso, & Portela, 2013).

Debido a la diferencia en el ancho del espacio de banda, la existencia de un interfaz entre diferentes fases de  $\text{TiO}_2$  puede facilitar la separación de carga, y, en consecuencia, reducir la velocidad de recombinación. La mezcla entre fase anatasa y rutilo ha demostrado que crea un efecto sinérgico al contacto entre las partículas de ambas fases, lo que mejora la separación de los electrones y aumenta la actividad fotocatalítica. (Wu, Yue, Deng, Hua, & Gao, 2004). El acoplamiento entre diferentes fases (heterounión) retarda la recombinación del portador de carga mejorando la actividad fotocatalítica en el semiconductor (Figura 1.4). Se produce una transferencia vectorial de electrones y huecos, los electrones migran de la banda de conducción más energética a la menos energética, mientras que, a la inversa, los huecos se mueven de la banda de valencia inferior a la de mayor energía. Por lo tanto, la separación física de cargas disminuye la velocidad de recombinación, y mejora el rendimiento fotocatalítico al aumentar la vida útil de los portadores de carga (Coronado, Fresno, Hernandez-Alonso, & Portela, 2013).

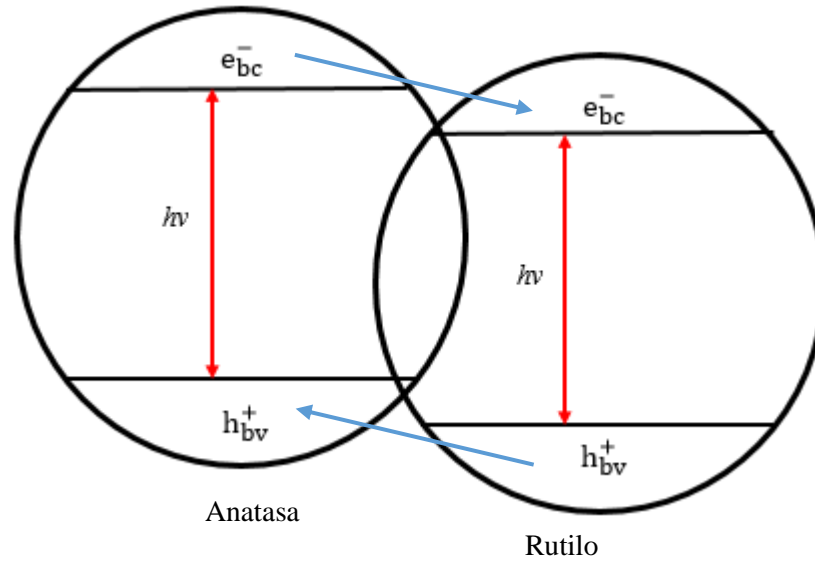


Figura 1.4. Heterounión de fases Anata y Rutilo.

Los principales inconvenientes de los fotocatalizadores basados en  $\text{TiO}_2$  surgen de la recombinación de carga rápida de los pares electrón-hueco, suprimiendo así la eficiencia cuántica, y el ancho de banda que restringe la absorción de luz a solamente la región ultravioleta y por lo tanto limita sus aplicaciones prácticas (Banerjee *et al.*, 2014). Con el fin de desarrollar una estructura del  $\text{TiO}_2$  con alta eficacia fotocatalítica se han probado métodos de modificación del  $\text{TiO}_2$  que incluye principalmente el dopaje y/o decorado con metales o no metales, combinación de materiales semiconductores, y depósito de metales nobles (Liu *et al.*, 2014). El propósito de la modificación es activar el  $\text{TiO}_2$  en un intervalo más amplio de respuesta a la luz, facilitando la separación efectiva de la carga generada y suprimiendo la recombinación del portador (Zhang, Li, & Guo, 2018).

Estudios previos han demostrado que la deposición de metales nobles ha demostrado ser una forma efectiva de restringir la recombinación de los pares foto-generados de electrón-hueco. Del mismo modo, se ha demostrado que nanopartículas (NP) de metales nobles, como Ag y Au pueden también mejorar la foto actividad de la luz visible en el  $\text{TiO}_2$ , en función de su resonancia de plasmón superficial (SPR, del inglés *Surface Plasmon Resonance*) (Liu E. *et al.*, 2014).

## 1.8. Nanotecnología.

La nanotecnología implica el desarrollo de materiales o dispositivos de estructuras con dimensiones de entre 1 a 100 nanómetros. Ha sido demostrado que los materiales a nanoescala tienen propiedades físicas y químicas únicas comparadas con sus homólogos en estado puro y que esas propiedades son altamente prometedoras hacia una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. Uno de sus más fascinantes y útiles aspectos de los nanomateriales son sus propiedades ópticas. Las aplicaciones basadas en su actividad óptica incluyen detectores ópticos, laser, sensores, celdas solares, fotocátalisis, foto electroquímica y biomedicina (Zhang J. Z., 2009).

### 1.8.1. Nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas exhiben un conjunto completo de atractivas propiedades físicas y químicas dependientes del tamaño y la forma, que son dramáticamente diferentes de las de los materiales a granel correspondientes o de los sistemas atómicos y moleculares (Burda, Chen, Narayanan, & El-Sayed, 2005).

Las nanopartículas de metales nobles, como Au, Ag y Cu han atraído una gran atención debido a sus interesantes propiedades ópticas dependientes de la geometría además de propiedades magnéticas y catalíticas. Las propiedades ópticas de las nanopartículas de los metales nobles se basan en la oscilación colectiva de electrones de conducción libres como resultado de su interacción con la radiación electromagnética (Monge, 2009).

Las propiedades únicas de nanoestructuras metálicas provienen de la alta relación superficie-volumen, del confinamiento cuántico del movimiento electrónico en nanopartículas semiconductoras y de la resonancia de plasmón superficial en algunas partículas metálicas (Cushing, Kolesnichenko, & O'Connor, 2004).

Uno de los métodos más comunes para la preparación de las nanopartículas es la reducción química de sales de metales de transición en presencia de agentes estabilizadores. El mecanismo de formación de nanopartículas se basa primordialmente en la reducción de la sal metálica al átomo cero valente y enseguida estos átomos actúan como centros de nucleación dando lugar a la formación de aglomerados cuyo crecimiento continuará a medida que se sigan agregando los átomos, formándose así, partículas de mayor tamaño y formas poliédricas más complejas (Turkevich & Kim, 1970). No obstante, es necesario estabilizar

las partículas mediante la envoltura de moléculas o agentes estabilizadores (polímeros generalmente) que se adsorben en su superficie, inhibiendo de esta manera el proceso de aglomeración. La principal ventaja del método de reducción química es su reproducibilidad y la posibilidad de obtener coloides monodispersos con una distribución estrecha en el tamaño de las nanopartículas (Sinfontes *et al.*, 2010).

### 1.8.2. Resonancia de plasmón superficial.

Las características ópticas de las nanopartículas metálicas están esencialmente determinadas por las oscilaciones colectivas de electrones libres, conocidos como resonancia de plasmón superficial (SPR). El fenómeno de resonancia ocurre porque los electrones en la superficie de una nanopartícula metálica oscilan al interactuar con una onda electromagnética (Figura 1.5) y se induce un momento dipolar sobre la partícula en un intervalo de tiempo creándose una fuerza restauradora en la nanopartícula que intenta compensar ese efecto, resultando en una longitud de onda que confiere el color característico a las disoluciones coloidales de nanopartículas de metales nobles (Monge, 2009; Martínez, Zuñiga, & Lafarga, 2013).

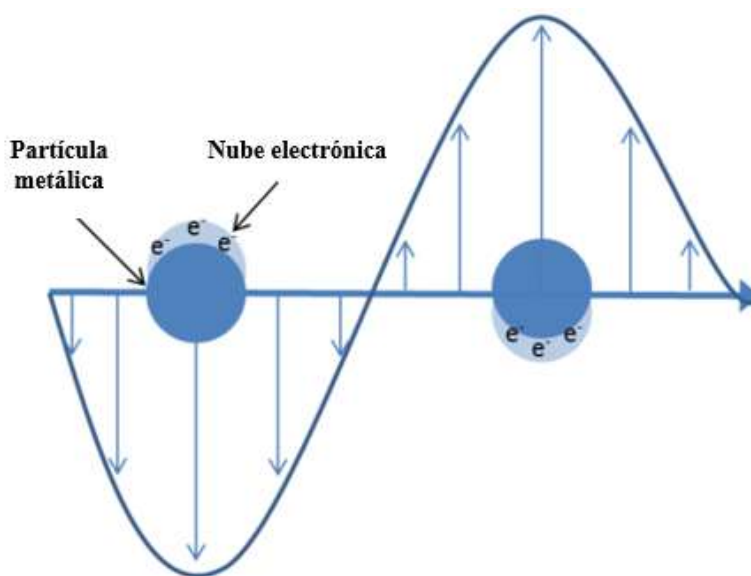


Figura 1.5. Representación del efecto oscilante de los electrones de superficie en nanopartículas metálicas y su interacción resonante con la luz incidente.

Metales como Au, Ag, Cu, y los metales alcalinos que poseen electrones libres muestran plasmón de resonancia en el espectro visible, dando lugar a colores no observados en los mismos materiales a escala macrométrica. Para las nanopartículas metálicas, las

frecuencias de resonancia del plasmón dependen del tamaño y la forma de las nanopartículas ya que las oscilaciones de los electrones libres están limitadas por los límites de las partículas sobre las dimensiones finas a escala nanométrica. Las frecuencias de resonancia de plasmón de una nanopartícula metálica no solo son una función de las propiedades electrónicas del metal constituyente y las propiedades dieléctricas del medio circundante sino también, especialmente en la escala de longitud del nanómetro, del tamaño y la forma de la partícula, lo que ha estimulado los crecientes intereses en una serie en expansión de geometrías (Loo, Lowery, Halas, West, & Drezek, 2005; Huang, El-Sayed, Qian, & El-Sayed, 2006). Cambiando las rutas de síntesis, se pueden formar partículas con diferentes formas: esferas (Panigrahi *et al.*, 2006), cilindros (Lee, Kim, Chai, & Geun, 2004), triangulares (Pastoriza-Santos & Liz-Marzan, 2008) y tamaños (de pocos nanómetros a cientos) en diferentes medios (agua, alcoholes, polímeros). Típicamente, las soluciones coloidales de nanopartículas esféricas de oro (<40 nm) presentan un color rojo con su banda centrada a 520 nm, mientras que las nanopartículas esféricas de plata presentan un color amarillo con su SPR centrada en aproximadamente 420 nm (Wilcoxon, 2008) como se muestra en la Figura 1.6.

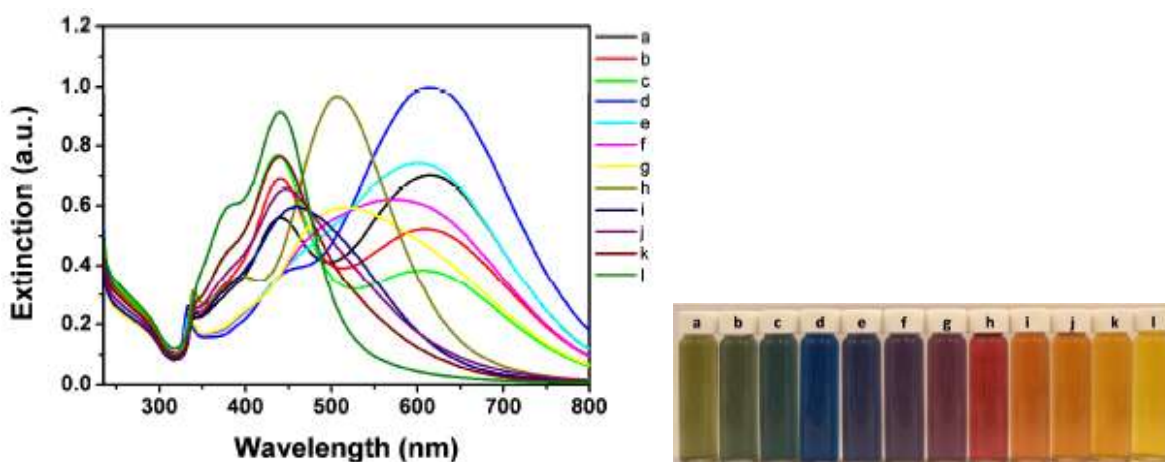


Figura 1.6. Espectros UV-Vis de soluciones de nanopartículas de plata con diferente radio. \*Tang *et al.*, 2013.

### 1.9. Nanopartículas de plata.

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en aplicaciones como joyería, utensilios, moneda, fotografía o explosivos (Klasen, 2000). Entre varios metales, las nanopartículas de plata (NPAg) son de particular interés debido a sus notables propiedades antimicrobianas y de resonancia de plasmón superficial, que le otorgan aplicaciones únicas tales como ópticas, eléctricas y térmicas que se incorporan



a aplicaciones industriales de electrónica, catálisis y fotónica (Natsuki, Natsuki, & Hashimoto, 2015). Además, las nanopartículas de plata son conocidas por ser un agente antibacteriano efectivo con baja toxicidad (Morones *et al.*, 2005).

Actualmente, existen muchos métodos para la síntesis de NPAg mediante el uso de rutas químicas, físicas, fotoquímicas y biológicas.

### 1.9.1. Reducción química.

La reducción química es el método más común debido a su conveniencia y equipo simple, generalmente, este tipo de reacción se llevan a cabo en soluciones acuosas y el producto tiene características coloidales (Cushing, Kolesnichenko, & O'Connor, 2004). Es bien sabido que las nanopartículas de plata pueden producirse por reacción química a bajo costo y en alto rendimiento. En general, el proceso de síntesis química de NPAg en solución emplea los siguientes tres componentes principales: precursores metálicos, agentes reductores y agentes estabilizadores. La formación de soluciones coloidales a partir de la reducción de sales implica la reducción, nucleación, crecimiento o aglomeración (Figura 1.7).

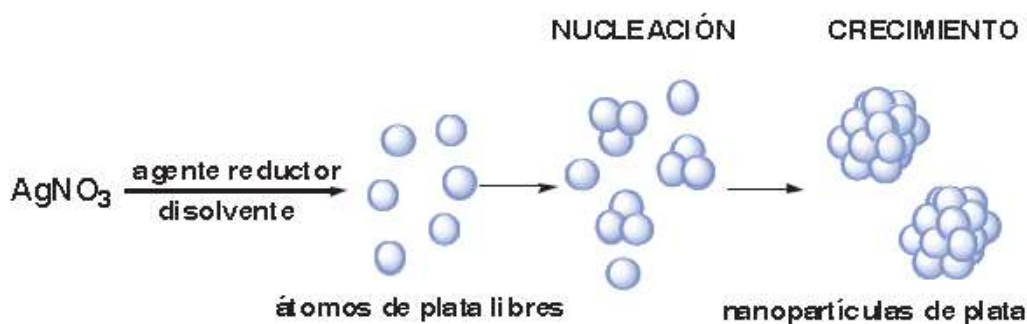


Figura 1.7. Mecanismo de formación de nanopartículas de platas a partir del precursor metálico  $\text{AgNO}_3$ .

El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerá de las velocidades relativas de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.) (Figura 1.8) (Burda, Chen, Narayanan, & El-Sayed, 2005).

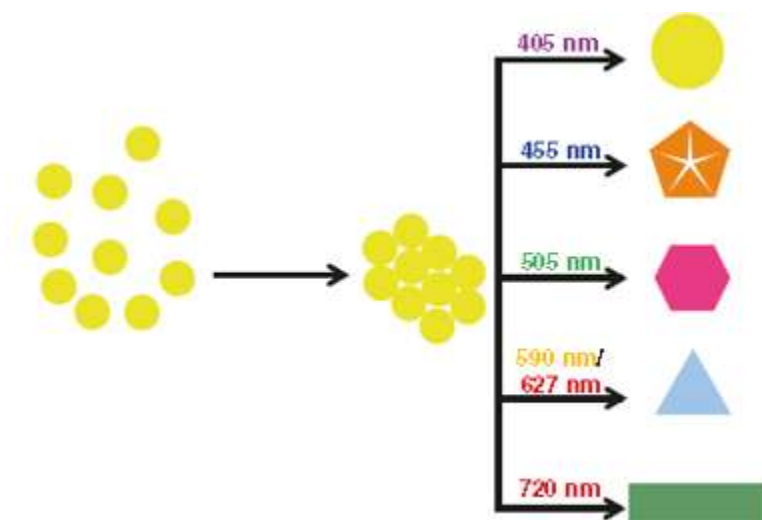


Figura 1.8. Representación del mecanismo de agregación que conduce a la transformación morfológica de las nanopartículas de plata. \* Stamplecoskie & Scaiano, 2010.

También se han desarrollado métodos de síntesis de nanopartículas de plata mediante el uso de polímeros, micelas o micelas inversas. Estas entidades supramoleculares formadas a partir de tensoactivos se pueden considerar como nanoreactores en los que se puede producir la reacción de reducción de una sal de plata en presencia de un agente reductor químico como ácido ascórbico,  $\text{NaBH}_4$  (Cason, Khambaswadkar, & Roberts, 2000) o  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Maillard, Giorgio, & Pileni, 2003; García Barrasa, López de Luzuriaga, & Monge, 2010).

### 1.10. Copolímero Tribloque

Durante las últimas décadas, los copolímeros de bloque anfifílicos han sido objeto de gran interés científico, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, debido a sus propiedades únicas y numerosas aplicaciones que incluyen medicina, biología, biomateriales, microelectrónica, materiales fotoeléctricos, catalizadores, etc. Su característica más importante es la capacidad de auto ensamblarse dando lugar a gran cantidad de morfologías resultantes que incluyen micelas esféricas, micelas cilíndricas, laminares, entre otras (Riess, 2003). La gama creciente de arquitecturas de copolímeros de bloque disponibles incluye copolímeros de bloques lineales, copolímeros de injerto, polímeros dendríticos, polímeros en

forma de estrella, polímeros cíclicos, que pueden auto organizarse en agregados de diversas morfologías bajo ciertas condiciones (Riess, 2003).

Las micelas de copolímeros de bloque son útiles cuando se adsorben en una superficie sólida. Esto proporciona una ruta, por ejemplo, para la deposición controlada de nanopartículas inorgánicas, preparadas a partir de precursores (por ejemplo, sales metálicas) atrapadas dentro del núcleo micelar (Llorca *et al.*, 2008).

Los copolímeros de bloques disueltos en disolventes selectivos, es decir, disolventes que son buenos para un tipo de bloque, pero desfavorable para el otro pueden asociarse espontáneamente para formar micelas, con el bloque insoluble en disolvente localizado en el núcleo de micela y el bloque soluble en disolvente formando una corona alrededor del núcleo (Alexandridis & Spontak, 1999). Los copolímeros de bloque se auto ensamblan en micelas en soluciones acuosas a concentraciones superiores a la concentración crítica micelar (CMC) (Capek, 2017).

La morfología micelar más abundante es la de las micelas esféricas, estas pueden resultar del autoensamblaje de copolímeros tribloque de tipo ABA. Cuando estos copolímeros se disuelven en un disolvente selectivo para los bloques A externos, forman micelas en forma de "estrella", como se ve en la Figura 1.9 (a). La situación es más compleja para la micelización de copolímeros de ABA en un disolvente selectivo del bloque B donde se pueden ensamblar micelas aisladas tipo "flor" (Figura 1.9 (b)) (Karayianni & Pispas, 2016).

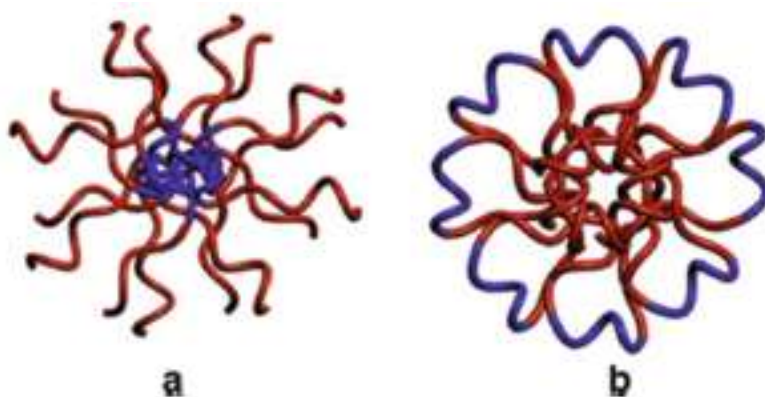


Figura 1.9. Autoensamblaje de copolímeros tribloque ABA bajo diferentes condiciones. (a) Micelas tipo "estrella" (b) micelas tipo "flor". \*Karayianni & Pispas, 2016.

Una clase de copolímero de bloque soluble en agua son los copolímeros 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). Un copolímero tribloque se vuelve predominantemente hidrofílico cuando el número de unidades de PEO excede el número de unidades de PPO, pero adquiere una naturaleza hidrofóbica cuando lo inverso sucede (Khullar *et al.*, 2010). Las propiedades los copolímeros de bloque PEO-PPO-PEO se encuentran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades de copolímeros de bloque PEO-PPO-PEO. \*Alexandridis *et al.*, 1994.

Pluronic	Peso molecular	PEO, % en peso	Bloque PPO Peso molecular	Bloque PEO Peso molecular	cmc ,mM (25 °C)	Formula nominal
L43	1850	30	1295	555		EO <sub>6</sub> PO <sub>22</sub> EO <sub>6</sub>
L44	2200	40	1320	880		EO <sub>10</sub> PO <sub>23</sub> EO <sub>10</sub>
L62	2500	20	2000	500		EO <sub>6</sub> PO <sub>34</sub> EO <sub>6</sub>
L64	2900	40	1740	1160	26.31	EO <sub>13</sub> PO <sub>30</sub> EO <sub>13</sub>
P65	3400	50	1700	1700	38.22	EO <sub>19</sub> PO <sub>29</sub> EO <sub>19</sub>
F68	8400	80	1680	6720	320.5	EO <sub>76</sub> PO <sub>29</sub> EO <sub>76</sub>
P84	4200	40	2520	1680	6.190	EO <sub>19</sub> PO <sub>43</sub> EO <sub>19</sub>
P85	4600	50	2300	2300	8.695	EO <sub>26</sub> PO <sub>40</sub> EO <sub>26</sub>
F88	11400	80	2280	9120	11.51	EO <sub>103</sub> PO <sub>39</sub> EO <sub>103</sub>
P103	4950	30	3465	1485	0.141	EO <sub>17</sub> PO <sub>60</sub> EO <sub>17</sub>
P104	5900	40	3540	2360	0.508	EO <sub>27</sub> PO <sub>61</sub> EO <sub>27</sub>
P105	6500	50	3250	3250	0.461	EO <sub>37</sub> PO <sub>56</sub> EO <sub>37</sub>
F108	14600	80	2920	11680	3.082	EO <sub>132</sub> PO <sub>50</sub> EO <sub>132</sub>
P123	5750	30	4025	1725	0.052	EO <sub>19</sub> PO <sub>69</sub> EO <sub>19</sub>
F127	12600	70	3780	8820	0.555	EO <sub>100</sub> PO <sub>65</sub> EO <sub>100</sub>
PEO	6000	100	0	6000		EO <sub>136</sub>

El agua, es el disolvente más comúnmente utilizado en aplicaciones de copolímeros de bloques PEO-PPO-PEO, es un buen disolvente para PEO y relativamente (por encima de cierta temperatura) mal disolvente para PPO. La solubilidad en agua de PEO y PPO disminuye al aumentar la temperatura (Alexandridis, Holzwarth, & Hatton, 1994). Por debajo de aproximadamente 15 ° C, el agua es un buen disolvente para PPO, mientras que PPO a temperaturas más altas se agrega. El poli (óxido de etileno) (PEO), por otro lado, es

dominantemente hidrófilo dentro del intervalo de temperatura de 0 a 100 ° C. Su forma micelar es una buena aproximación de objetos esféricos compuestos de un núcleo central de poli (óxido de propileno) y con una corona exterior de unidades de poli (óxido de etileno) hidratadas (Figura 1.10). Por encima de aproximadamente 70 ° C, la estructura esférica micelar de los agregados se transforma en agregados elipsoidales (Mortensen & Pedersen, 1993).

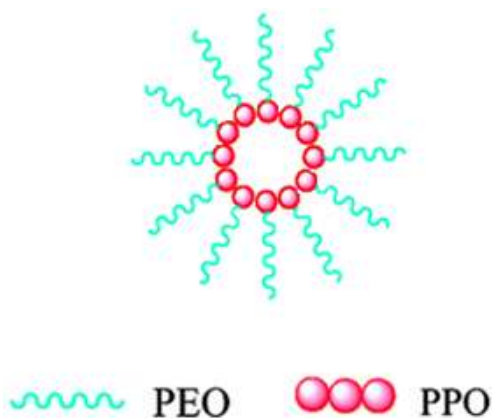


Figura 1.10. Micelas esféricas de polímero tribloque PEO-PPO-PEO.

La corona de la micela compuesta por unidades PEO que están dispuestas en forma de cavidades superficiales y se encuentran en contacto directo con la fase acuosa. Estas cavidades superficiales actúan como sitios para las reacciones redox debido a la presencia de oxígenos de éter (Figura 1.11) (Khullar *et al.*, 2011).

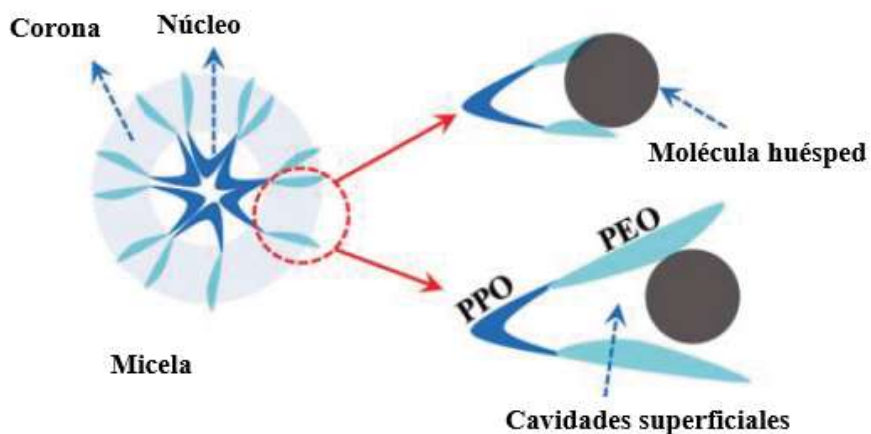


Figura 1.11. Cavidades superficiales en micelas de copolímero tribloque. \*Khullar *et al.*, 2011.

Los copolímeros de bloques de poli (óxido de etileno) -poli (óxido de propileno) -poli (óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO), se encuentran disponibles comercialmente como pluronics (BASF Corp.) y poloxámeros (ICI Corp.) (Wanka, Hoffmann, & Ulbricht, 1994).

#### 1.10.1. Concentración micelar crítica.

Cuando se disuelve un copolímero de bloque en un disolvente a una temperatura fija, por encima de una concentración específica llamada concentración micelar crítica (cmc), tiene lugar la micelización. La temperatura a la que esto sucede se le conoce como temperatura crítica de micela (cmt). Calentamiento adicional más allá de la cmt reduce drásticamente la hidratación de las micelas dando como resultado una fase predominantemente hidrófoba. La temperatura donde esto ocurre se le conoce como punto de enturbiamiento o cp (de sus siglas en inglés *cloud point*). Tanto cmt y cp son específicos para una concentración particular de copolímero en fase acuosa (Khullar *et al.*, 2011).

El proceso de micelización para copolímeros de bloques de PEO-PPO-PEO puede inducirse aumentando la concentración de la solución para que esté por encima de la cmc y/o ajustando la temperatura para superar la cmt (Figura 1.12). Por encima de la cmt hay una región de amplitud referido como la región de transición monómero a micela, en el que cantidades significativas de ambas moléculas de copolímero libre y asociado coexisten. Por encima de la región de transición, la mayoría de las moléculas de copolímero están en micelas (Alexandridis, Holzwarth, & Hatton, 1994; Alexandridis & Hatton, 1995; Glatter, Schef, Schillen, & Brown, 1994). Debajo del cmt, los copolímeros tribloque existen en forma de un estado predominantemente monomérico o pre agregado, por lo tanto, las micelas bien definidas existen solo más allá del cmt (Khullar *et al.*, 2010).

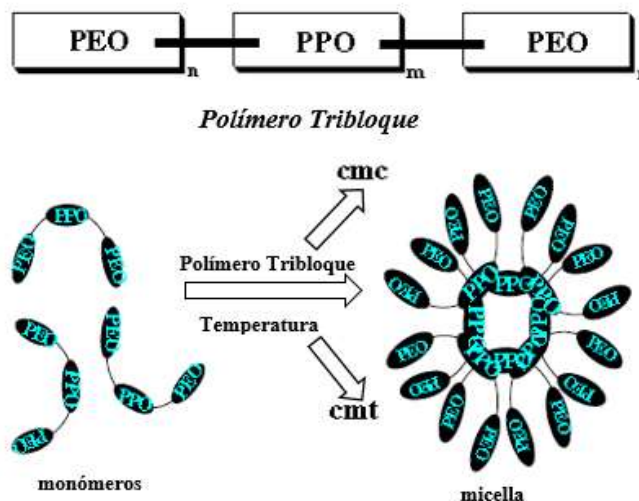


Figura 1.12. Esquema de la estructura general del copolímero tribloque y la formación de micelas con respecto al incremento en concentración y temperatura. \*Singh *et al.*, 2013.

La razón por la que se necesita una temperatura más alta para formar micelas es que las interacciones efectivas de PEO-PEO, PPO-PPO y PEO-PPO dependen de la temperatura. La formación de micelas es un proceso impulsado por la entropía extremadamente dependiente de la temperatura que da como resultado una gran disminución de la CMC al aumentar la temperatura. Este comportamiento ha llevado a la amplia aplicabilidad de CMT como un conveniente parámetro micelar (Singh, Khullar, Dave, & Kaur, 2013).

### 1.10.2. Copolímero P103

El copolímero P103 consiste en 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 hidrofóbico (Khullar *et al.*, 2010). Las propiedades del copolímero P103 se encuentran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades del copolímero P103. \*Alexandridis *et al.*, 1994.

Pluronic	Peso molecular	PEO, % en peso	Bloque PPO Peso molecular	Bloque PEO Peso molecular	cmc, mM (25 °C)	Formula nominal
P103	4950	30	3465	1485	0.141	EO <sub>17</sub> PO <sub>60</sub> EO <sub>17</sub>

### 1.11. Estado del arte.

Existen investigaciones que hacen empleo de agentes estabilizadores en la síntesis de nanopartículas con el propósito de controlar el tamaño y forma de las nanopartículas metálicas. Los conjuntos de polímeros proporcionan plantillas o matrices excelentes para la organización espacial de nanopartículas inorgánicas, lo que da como resultado nanomateriales híbridos (Khullar *et al.*, 2010).

Dentro de los autores que lo han estudiado, en el trabajo de Sakai *et al.*, (2015) se examinó el efecto de la temperatura de reacción y concentración del copolímero de bloque PEO-PPO en la reducción de iones de plata  $\text{Ag}^+$  para la formación de nanopartículas de Ag en solución acuosa en ausencia de otro agente.

Las nanopartículas se sintetizaron mezclando una solución  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{AgNO}_3$  con soluciones acuosas de copolímeros de bloque PEO-PPO. Dentro de los copolímeros de bloque evaluados se trabajó con los Pluronic® F68, F88, F108, F127 y P103. El uso de diversos polímeros permitió examinar los efectos de la actividad de reducción de iones metálicos debido a la longitud total de la cadena del copolímero.

La formación de NP<sub>Ag</sub> fue monitoreada por espectrofotómetro UV-Visible (Figura 1.13)

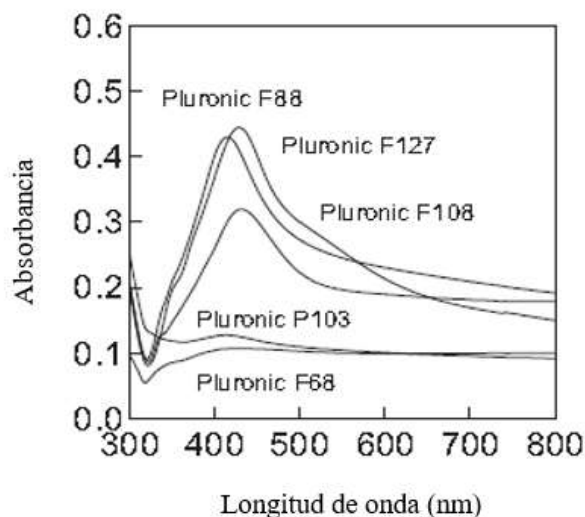


Figura 1.13. Espectros de absorción 24 h después de mezclar una solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  con una solución acuosa de PEO-PPO a 10% en peso a  $120^\circ\text{C}$ .



En la banda de absorción centrada  $\sim 410$  nm perteneciente al SPR de NPAg se observó para las soluciones acuosas de Pluronic F88, F127 y F108 pero no para el F68 ni P103 lo que concluye que copolímeros de bloque con cadena más larga (mayor peso molecular) son más reactivas con  $\text{Ag}^+$ .

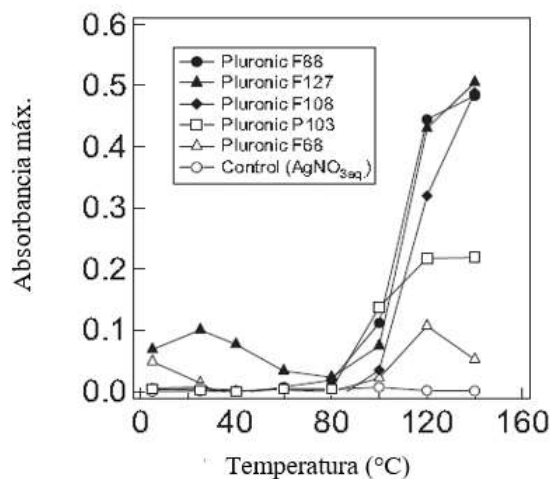


Figura 1.14. Absorbancia a 410 nm correspondiente al SPR de nanopartículas de plata registradas a las 24 horas de mezclar la solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  con las soluciones acuosas de copolímero a 10% en peso representados en función de la temperatura de reacción.

La Figura 1.14 indica que no se formaron NP de plata en soluciones acuosas de copolímero PEO-PPO en el rango de temperatura de 5 a 100 °C. En el rango de 120 a 140 °C la banda de absorción característica del SPR mostro mayor intensidad para los Pluronic F88 (—●—), F127 (—▲—) y F108 (—◆—). La baja actividad del Pluronic F68 (—△—) y P103 (—□—) para la reducción de  $\text{Ag}^+$  es debida a que sus cadenas poliméricas lineales son más cortas.

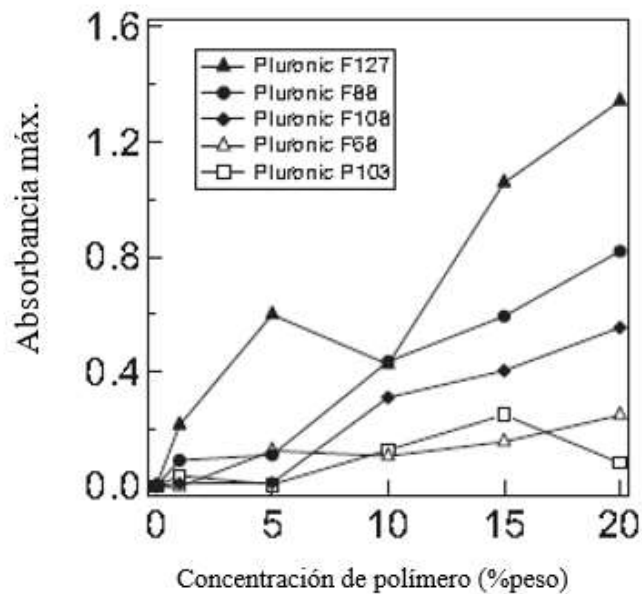


Figura 1.15. Absorbancia registrada a las 24 horas de mezclar la solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  con solución acuosa de copolímero PEO-PPO a diferentes concentraciones: 0, 1%, 5%, 10%, 15% y 20% en peso a  $120^\circ\text{C}$ .

La Figura 1.15 reveló que el aumento en la concentración de polímero promovió la reducción de  $\text{Ag}^+$  y la formación de NPAg. Nuevamente se observa que los Pluronic F68 ( $\Delta$ ) y P103 ( $\square$ ) muestran menor actividad reductora del precursor  $\text{AgNO}_3$ .

Por medio de TEM se obtuvieron el tamaño y forma de las NPAg.

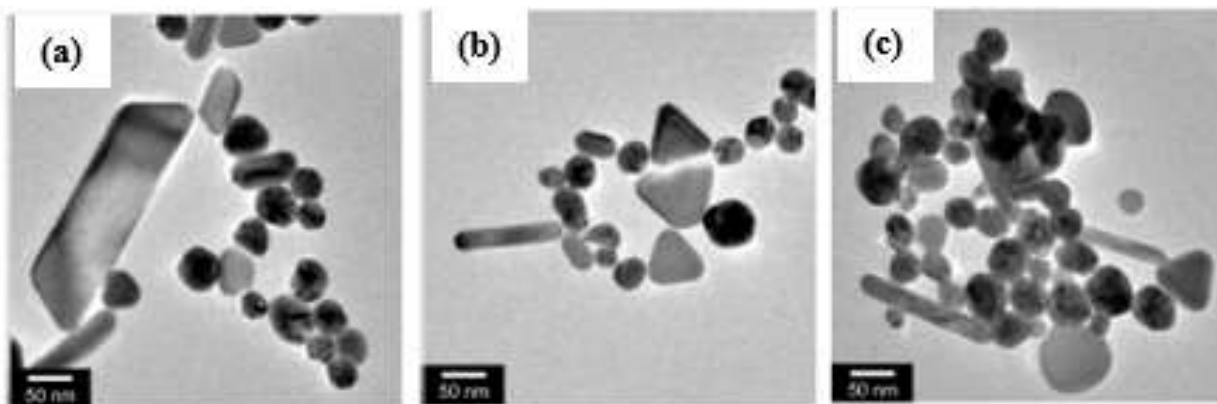


Figura 1.16. Imágenes TEM de nanopartículas de Ag sintetizadas en 10% en peso de soluciones acuosa de copolímero de bloques PEO-PPO a  $120^\circ\text{C}$ : (a) Pluronic F88, (b) Pluronic F127, (c) Pluronic F108.

La observación TEM (Figura 1.16) reveló la formación de nanopartículas de Ag esféricas similares a placas y varillas a 120 °C en soluciones acuosas de Pluronic F88, F127 y F108.

La formación de nanopartículas de Ag también se confirmó a partir del patrón de difracción de rayos X (Figura 17).

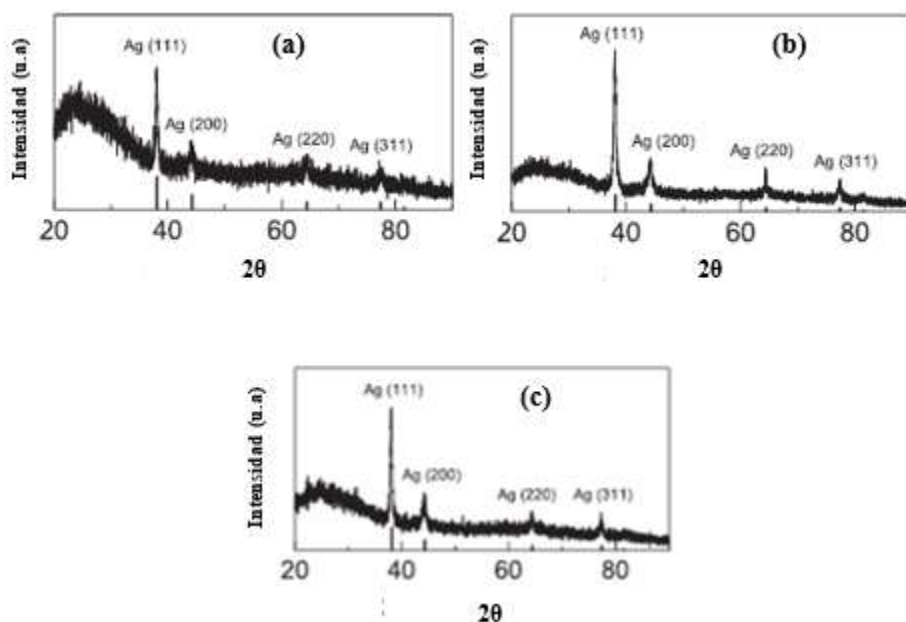


Figura 1.17. Patrones de difracción de rayos X de NPAg sintetizadas en 10% en peso de soluciones acuosas de copolímero de bloque PEO-PPO a 120 °C: (a) Pluronic F88, (b) Pluronic F127, (c) Pluronic F108.

La medición de la difracción de rayos X observados en la Figura 1.17 confirmó la formación de nanopartículas de Ag con picos obvios en los patrones que se encuentran en las posiciones (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) correspondientes a la plata elemental. Resultados similares han sido obtenidos por otros autores, Kumar & Yadav, 2009 y Jeeva *et al.*, 2014 quienes denotan las posiciones los picos cristalinos de Ag en 32.28°, 46.28°, 54.83°, 67.47° y 76.69°.

Con respecto al copolímero P103, en la investigación de Tepale *et al.*, (2016) se reportó el efecto de la concentración del Pluronic® P103 y la temperatura de síntesis en el crecimiento, tamaño y morfología de nanopartículas de oro (NPAu).

Se empleó  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  como precursor de oro y polímero tribloque P103 ( $\text{PEO}_{17}$ ,  $\text{PPO}_{60}$ ,  $\text{PEO}_{17}$ ) como reductor estabilizador. Las muestras se prepararon al 10, 15 y 20 % en peso de P103 con 2.0 mM de  $\text{HAuCl}_4$  a temperaturas de 30, 35, 40, 43, 45 y 50 °C.

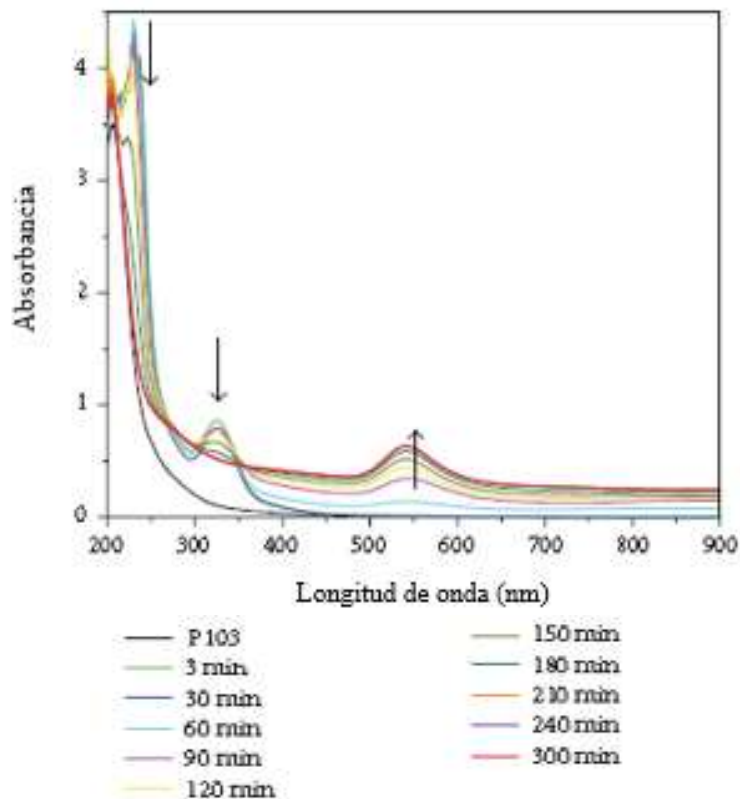


Figura 1.18. Absorbancia vs longitud de onda de solución de  $\text{HAuCl}_4$  (2mM) y P103 (10% en peso) a diferentes tiempos y síntesis de 30 °C. La línea referenciada como P103 corresponde a la solución de referencia (sin  $\text{HAuCl}_4$ ).

La Figura 1.18 muestra los espectros UV-Vis de una muestra preparada con una solución acuosa de P103 al 10% en peso y temperatura de síntesis de 30°C. Bajo estas condiciones, el P103 formó micelas esféricas. Se puede observar que la solución acuosa de P103 no mostró ninguna banda de absorción en la región visible, Sin embargo, tan pronto como se agrega  $\text{HAuCl}_4$  tres prominentes bandas aparecieron a 220, 320 y 540 nm debido a la presencia de iones  $\text{AuCl}_4^-$ , aglomerados y nanopartículas de oro respectivamente. El efecto de la temperatura de reacción para diferentes concentraciones de P103 en la síntesis de nanopartículas de oro se muestra en la Figura 1.19.

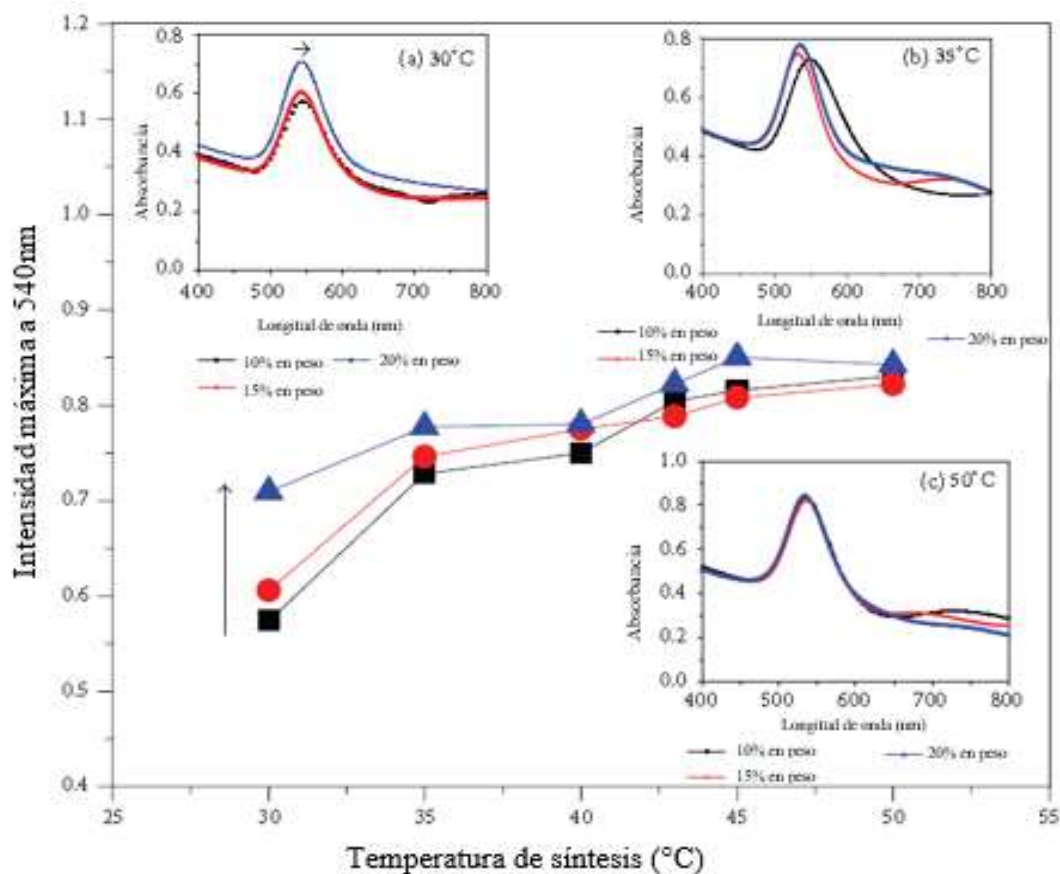


Figura 1.19. Intensidad del pico de absorción UV-Vis medido a 540 nm contra temperatura de síntesis para soluciones acuosas de  $\text{HAuCl}_4$  y P103: (■) 10 % (●) 15% y (▲) 20% en peso.

En este espectro UV-Vis (Figura 1.19) es posible observar bandas amplias con absorbancia máxima a 540 nm. Cuando la concentración de polímero aumentó, originó no solo un incremento en la absorbancia sino también un ligero desplazamiento en la banda de absorción a una longitud de onda mayor sugiriendo que el tamaño de nanopartículas aumentó. (Ver recuadro (a) en Figura 1.19). En el recuadro (b) de la Figura 1.19 una banda centrada en aproximadamente 548 nm para 10% en peso, indica la formación de nanopartículas de oro esféricas. Cuando la concentración de P103 aumentó (15% en peso) una banda ancha adicional cercana a 740 nm parece haberse originado a partir de la auto agregación de grandes NP.

El efecto de la concentración de P103 es confirmado por las imágenes TEM.

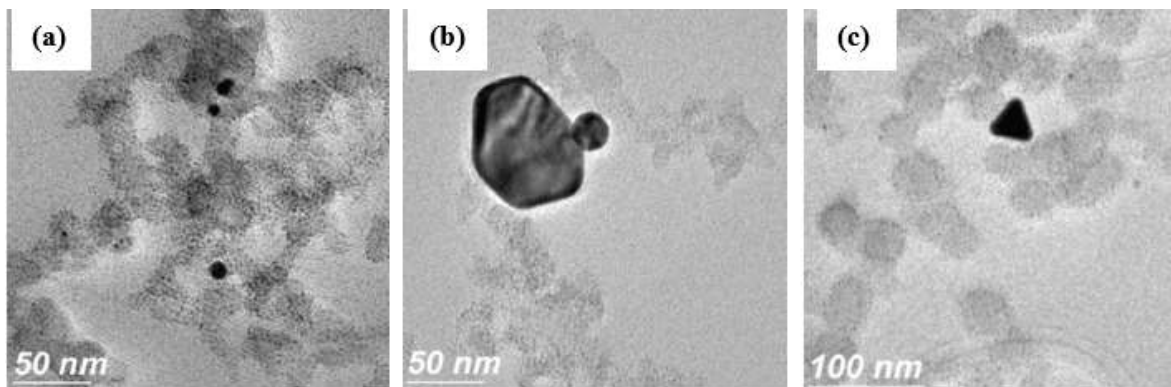


Figura 1.20. Imágenes TEM que muestran la morfología de NPAu preparadas a diferentes concentraciones de P103 a 35°C: (a) 10% en peso (b) 15% en peso (c) 20% en peso.

Un aumento en la cantidad de P103 produjo una gran variedad de morfologías presentándose partículas esféricas, rómbicas, elipsoidales y hexagonales. Además, la temperatura de síntesis modificó la forma y el tamaño de nanoestructuras (Figura 1.20). El carácter anfifílico del P103 permitió la formación de nanomateriales híbridos de oro con diferentes formas y tamaños. Los resultados concluyen que la morfología final de las nanopartículas está completamente controlada por la forma de ensamblajes micelares.

La efectividad de las nanopartículas de Ag como catalizador fue investigado por Saha *et al.*, (2016) en la degradación de azul de metileno usando nanopartículas sintetizadas vía verde en presencia de  $\text{NaBH}_4$ . La síntesis verde de NPAg fue hecha usando  $\text{AgNO}_3$  como precursor y extracto acuoso de *G. arborea* como agente bio-reductor y bio-estabilizante.

La espectroscopia UV-Vis se usó para seguir el progreso de formación de nanopartículas de plata mediante la reducción de los iones de plata en presencia del extracto de *G. arborea*. La solución incolora de nitrato de plata acuosa se volvió marrón amarillento pocos minutos después de la adición de extracto de *G. arborea* a 60°C con agitación magnética. Es bien sabido que este color amarillento de la mezcla surge debido a la excitación de resonancia del plasmón superficial. La Figura 1.21 muestra la banda de absorción de SPR de las nanopartículas de Ag en función del tiempo de reacción. El recuadro de la Figura 1.21 corresponde a la gráfica de la absorbancia máxima (418 nm) vs tiempo de reacción, aquí se observa que a 4 h la reducción está casi completa.

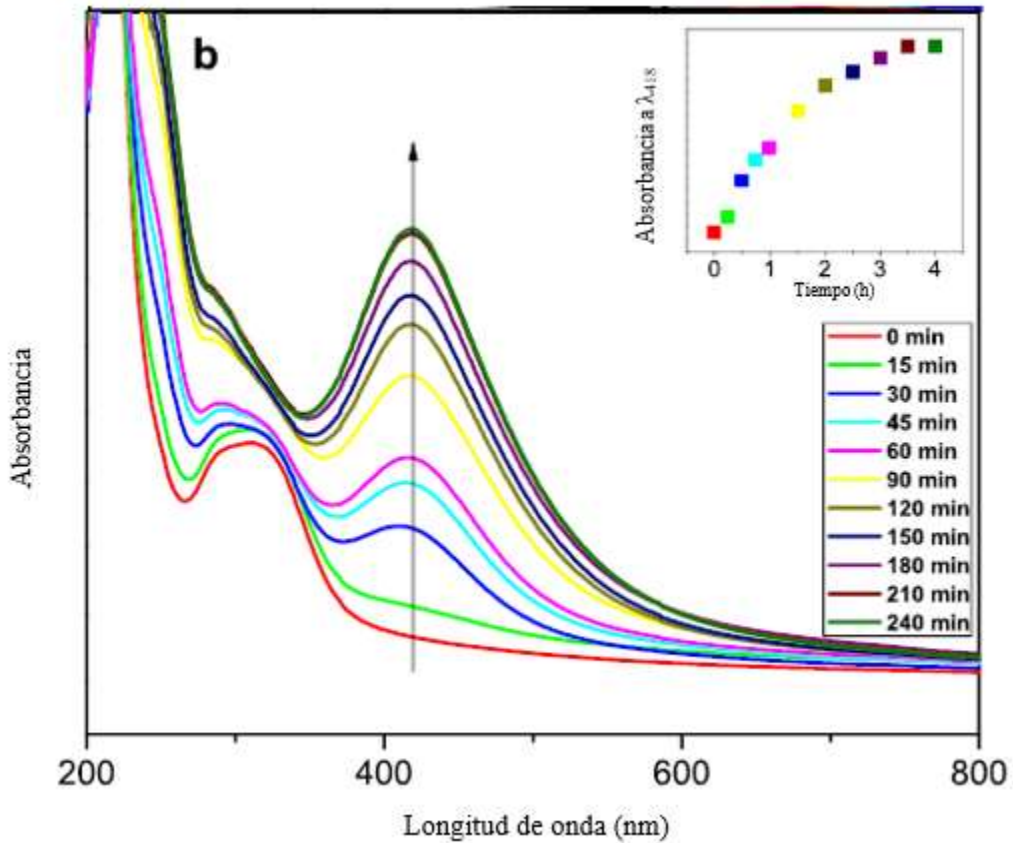


Figura 1.21. Espectros de absorción de la mezcla de reacción de 30 mL de  $\text{AgNO}_3$  (1mM) y 0.5 mL de extracto de *G. arborea* que muestran el SPR a aproximadamente 420 nm indicando la formación de NP de Ag.

El tamaño y forma de las NPAG preparadas fueron estudiadas por TEM y HRTEM.

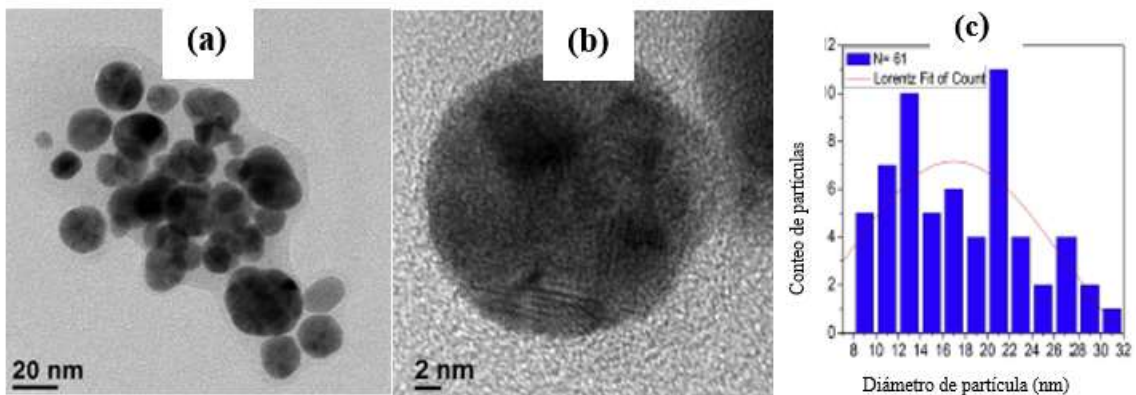


Figura 1.22. Análisis TEM de nanopartículas sintetizadas por vía verde. (a) Imagen TEM. (b) Imagen HRTEM de una sola nanopartícula esférica. (c) Histograma que muestra la distribución del tamaño de las partículas.

La Figura 1.22 muestra que la mayoría de las partículas son de forma esférica mientras que algunas son ligeramente de forma elíptica.

La plata elemental en las nanopartículas preparadas fue reconocida por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS o EDX, por sus siglas en inglés Energy Dispersive X-Ray)

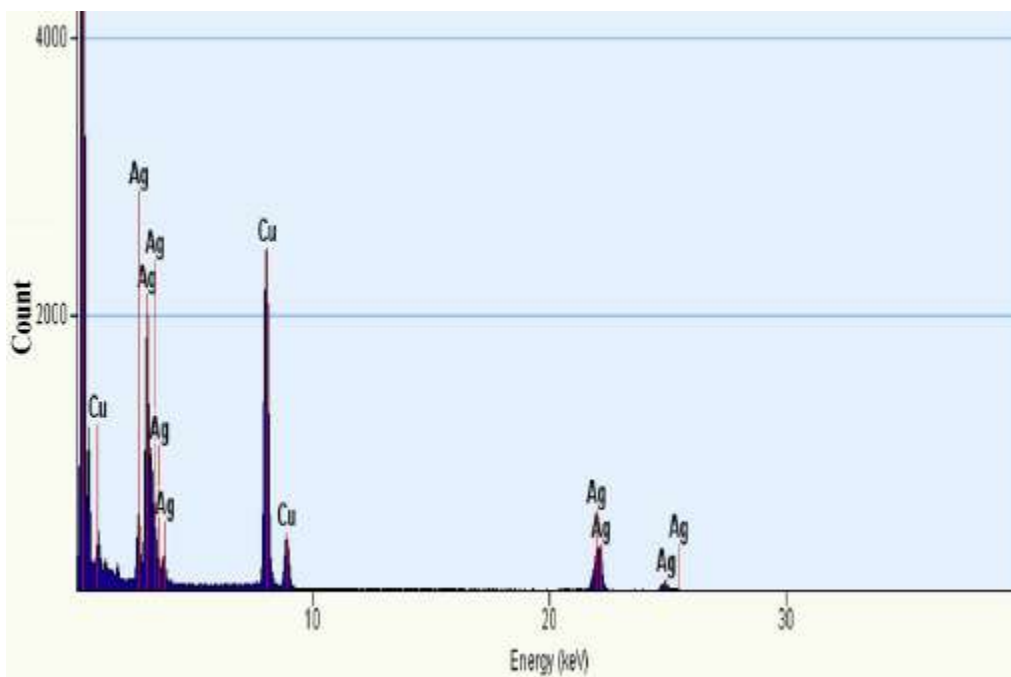


Figura 1.23. Espectro EDX de las nanopartículas de plata sintetizadas.

En la Figura 1.23 se observa un pico principal alrededor de 3 keV que confirma la presencia de componentes elementales de plata en las nanopartículas preparadas. Además de plata, se muestra señal de Cu que podría haber surgido de la rejilla de cobre utilizado como soporte para la preparación de muestras.

La actividad catalítica de las NPAg preparadas se evaluó contra un colorante tóxico (azul de metileno) en presencia de  $\text{NaBH}_4$ . Tres diferentes muestras fueron preparadas con 10 mL de una solución 10 mM de azul de metileno que fue mezclada con 3 mL de una solución fresca 1 mM de  $\text{NaBH}_4$ . En las primeras dos muestras se añadieron 1.5 mL y 3.0 mL de NPAg coloidales respectivamente, mientras que la tercera muestra se utilizó como blanco de reacción para fines de comparación por lo que quedó en ausencia de NPAg. El color de las muestras que contenían NPAg fue gradualmente cambiando con el tiempo de azul oscuro a azul claro y finalmente se volvió incoloro. La reducción del colorante fue monitoreada a intervalos de cinco minutos usando un espectrofotómetro UV-Vis.



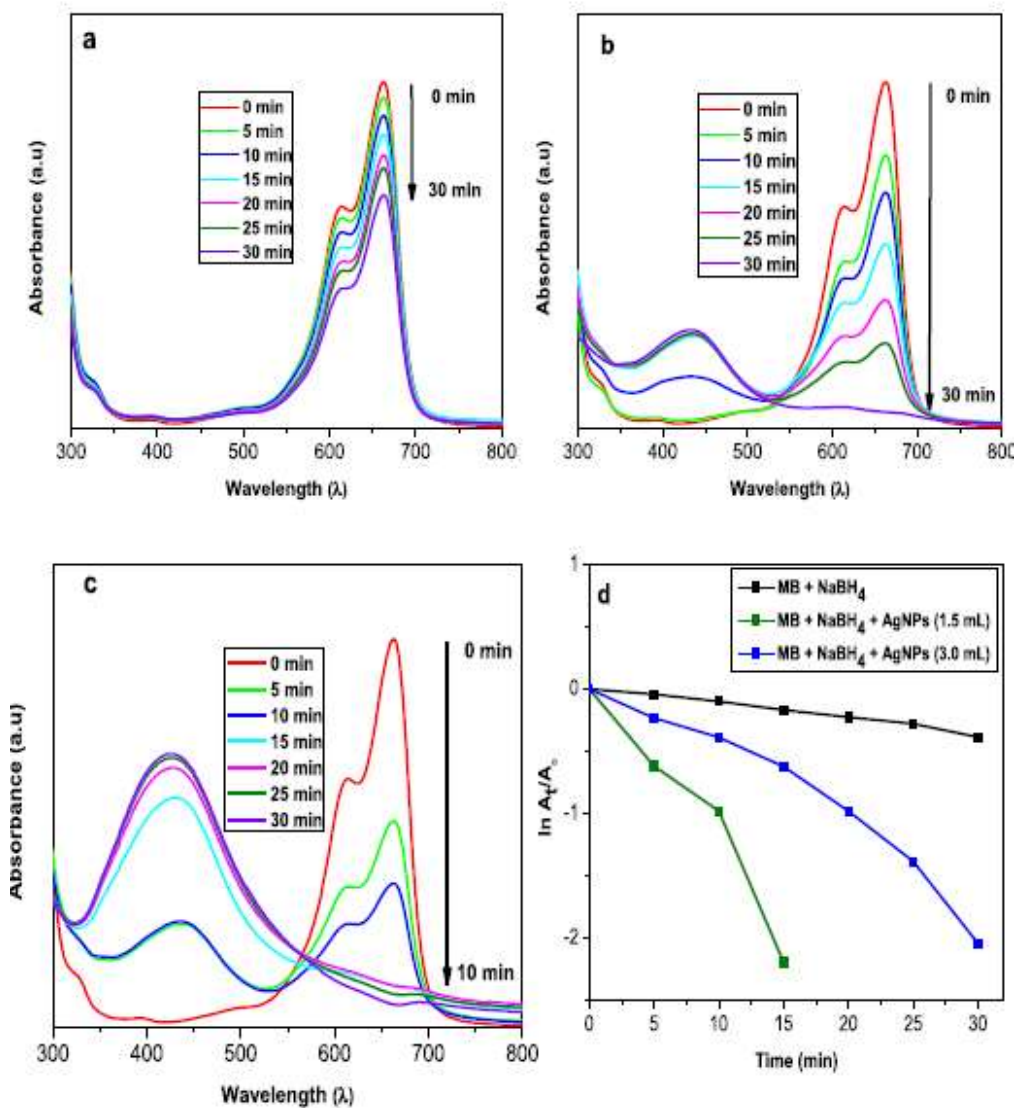


Figura 1.24. Espectros de absorción UV-Vis con intervalos de 5 minutos que muestra la reducción de AM por  $\text{NaBH}_4$  a temperatura ambiente: (a) mezcla sin NPAg, (b) mezcla con 1.5 mL de NPAg, (c) solución con 3.0 mL de NPAg, (d) Comparación de porcentaje entre las tres muestras de diferente concentración de NPAg.

El progreso de la degradación catalítica puede seguirse fácilmente mediante la disminución de la banda de absorción a 663 nm seguido de la formación de una nueva en aproximadamente 432 nm que aumenta su intensidad respecto al tiempo que se observa en la Figura 1.24. Es claramente visible a partir de la Figura 24 (a) que la velocidad de reducción fue significativamente más lenta en ausencia de NPAg en comparación con la presencia de ellas (Figura 1.24 (b) y (c)). La tasa de reducción aumenta a medida que incrementa la concentración de NPAg en la mezcla de reacción (Figura 1.24 (c))

Respecto a la síntesis y decorado de  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas de plata Chen *et al.*, (2018) mediante foto deposición se decoró el  $\text{TiO}_2$  con diferentes metales, entre ellos plata y evaluaron su actividad fotocatalítica mediante la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído bajo irradiación con luz visible.

Los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  se prepararon en una síntesis típica donde se mezclaron ácido acético, agua y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, ( $[\text{bmim}] \text{BF}_4$ ) y posteriormente se añadió butóxido de titanio, resultando una solución transparente que se colocó en un sistema de microondas durante 4 h. Los metales nobles (Au, Ag, Pt y Pd) se soportaron sobre los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  mediante foto deposición *in situ*. Para las nanopartículas de plata se usó un precursor de  $\text{AgNO}_3$  que fue dispersado en metanol junto con el  $\text{TiO}_2$  y una vez homogeneizado fue irradiado con luz UV durante 2 h.

La morfología de las muestras preparadas fue investigada por TEM y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) (Figura 1.25).

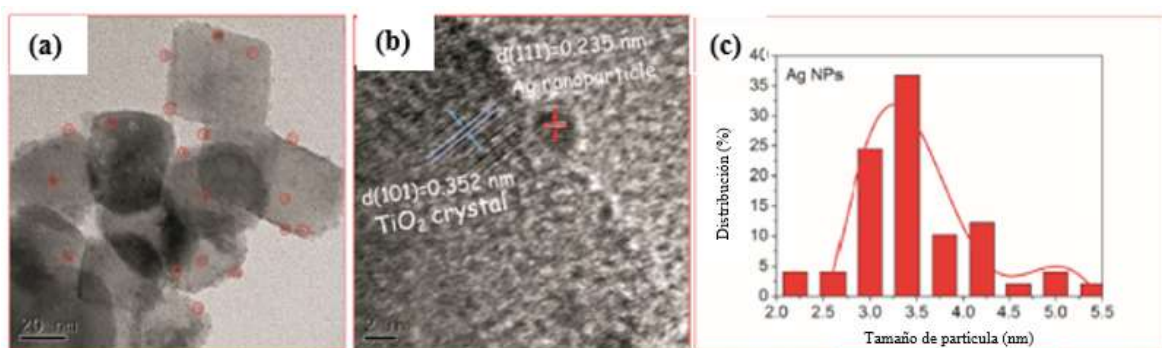


Figura 1.25. (a) TEM y (b) HRTEM imágenes de  $\text{TiO}_2$  decorado con nanopartículas de plata, (c) distribución de tamaño de nanopartículas.

Las imágenes indican claramente la presencia de nanopartículas esféricas de plata presentes en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , como se ilustra por los círculos rojos (Figura 1.25 recuadro (a)).

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras se tomó en la región 300 a 800 nm.

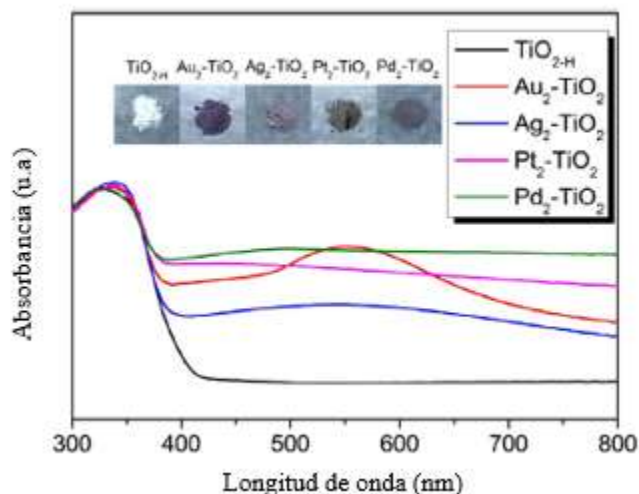


Figura 1.26. Espectro UV-Vis reflectancia difusa (DRS) de  $\text{TiO}_2$  prístino ( $\text{TiO}_{2\text{-H}}$ ) y sistemas de metales –  $\text{TiO}_2$  a 2% en peso.

La Figura 1.26 muestra la comparación entre la respuesta óptica de los metales depositados en el  $\text{TiO}_2$  preparados por foto reducción y el blanco  $\text{TiO}_2$ . Todos los fotocatalizadores muestran fuerte absorción  $< 400$  nm, atribuida a la absorción propia del  $\text{TiO}_2$ ; el sistema  $\text{Au}_2\text{-TiO}_2$  exhibe una absorción de luz significativamente mejorada en la región visible, con una banda de absorción localizada a aproximadamente 570 nm proveniente del efecto de resonancia de plasmón superficial de las nanopartículas de oro. El catalizador  $\text{Ag}_2\text{-TiO}_2$  exhibe una banda de absorción centrada en 550 nm debido a las NPAg y los catalizadores  $\text{Pt}_2\text{-TiO}_2$  y  $\text{Pd}_2\text{-TiO}_2$  exhibieron una intensa absorción en las longitudes de onda visible en comparación con el  $\text{TiO}_2$ . Esta característica óptica indico que las nanopartículas de Pt y Pd no presentan absorción de plasmón localizada en el espectro visible.

La oxidación fotocatalítica de alcoholes se realizó en un reactor casero, disolviendo 10 mg de fotocatalizador y 0.1 mmol de alcohol bencílico en 1.5 mL de trifluorotolueno. La solución se saturó con  $\text{O}_2$  durante cinco minutos, se selló con un tapón de goma y fue sometida a ultrasonido durante 5 minutos para asegurarse que el catalizador se mezclara uniformemente en la solución. La solución se irradio bajo agitación magnética usando una lámpara de xenón de 300 W con un filtro UV para proporcionar luz con longitudes de onda  $> 460$  nm. Para comparar el comportamiento fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  decorado primero se investigó la oxidación del alcohol bencílico con el uso de  $\text{TiO}_2$  prístino ( $\text{TiO}_{2\text{-H}}$ ) con lo que se consiguió 9.13% de oxidación bajo irradiación con luz visible. Posteriormente se observó

una mejora efectiva en el rendimiento fotocatalítico para los sistemas de TiO<sub>2</sub> decorado con metales.

La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído, en la Figura 1.27 se resume la cantidad de benzaldehído formado después de cuatro horas de reacción fotocatalítica bajo irradiación con luz visible.

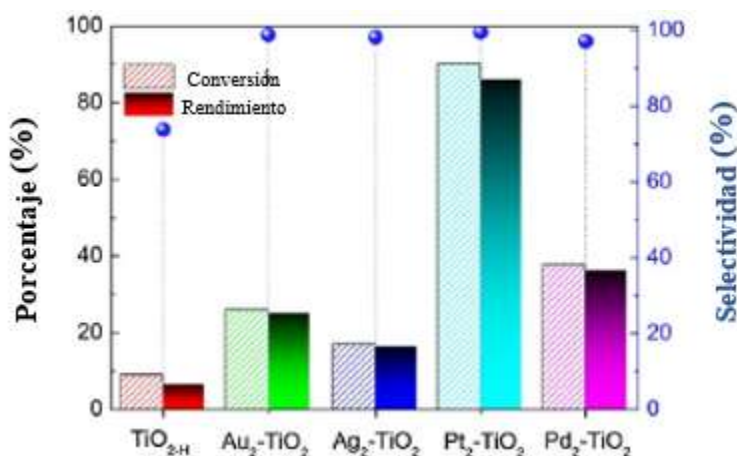


Figura 1.27. Conversión, rendimiento y selectividad para la fotooxidación de alcohol bencílico a benzaldehído sobre TiO<sub>2-H</sub> y TiO<sub>2</sub> decorado con Au, Ag, Pt y Pd. Condiciones de reacción: atmosfera de O<sub>2</sub>, tiempo de reacción a 4 h y lámpara de xenón de 300 W con  $\lambda > 460$  nm.

En comparación con el TiO<sub>2-H</sub> prístino, los nanocompuestos de M-TiO<sub>2</sub> (M = Au, Ag, Pt y Pd) resultantes demostraron una mejor foto actividad frente a la oxidación selectiva del alcohol bencílico bajo irradiación con luz visible (Figura 24). La foto actividad mejorada se atribuye predominantemente a la contribución de las nanopartículas de metales nobles en el aumento de la absorbancia de luz visible.

Con relación al decorado de TiO<sub>2</sub> con NPAg y su uso como fotocatalizador, en el trabajo de Varma *et al.*, (2018) se reportó la comparación entre dos sistemas Ag-TiO<sub>2</sub> y con estos se evaluó la degradación fotocatalítica de p-nitrofenol y azul de metileno.

El primer sistema está basado en un modelo que consiste en TiO<sub>2</sub> decorado con nanopartículas de plata y el segundo consiste en TiO<sub>2</sub> dopado y decorado simultáneamente con nanopartículas de plata. Para la síntesis de TiO<sub>2</sub> se utilizó butóxido de titanio [Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>], etanol, agua destilada y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) donde la solución resultante se gelificó, lavó con etanol y agua y se secó a 120°C para eliminar exceso de disolventes y posteriormente se calcino en un horno a 450°C durante 2 h.

Como fuente de Ag se utilizó  $\text{AgNO}_3$ , mediante un método incipiente de impregnación húmeda, donde se suspendió el  $\text{TiO}_2$  en una solución de  $\text{AgNO}_3$  de concentración deseada (0.5, 1, 2, 6 en % atómico). El  $\text{TiO}_2$  cargado con Ag se sometió a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 h para el dopaje simultáneo y la formación de NP de Ag en la superficie. El  $\text{TiO}_2$  decorado se preparó usando el mismo método, pero bajo foto reducción UV.

Las técnicas de caracterización para identificar la cristalinidad, estructura y diferentes fases en las muestras fueron XRD, Raman, TEM, HRTEM, EDS, DRS.

Los espectros de absorción óptica de las muestras se midieron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis DRS) en el rango de 200 a 800 nm.

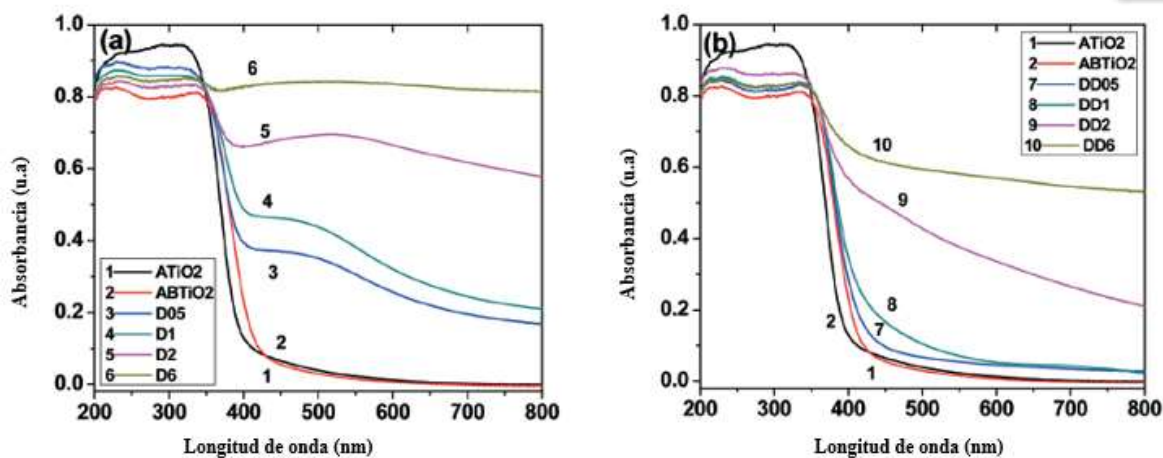


Figura 1.28. Espectro de absorción UV-Vis reflectancia difusa para (a)  $\text{TiO}_2$  decorado y (b)  $\text{TiO}_2$  dopado y decorado simultáneamente.

La Figura 1.28 muestra los espectros de absorción UV-Vis DRS para los sistemas  $\text{TiO}_2$  decorado y  $\text{TiO}_2$  dopado (recuadro (a)) y decorado (recuadro (b)) para diferentes concentraciones de plata. Todos los fotocatalizadores preparados mostraron alta absorbancia en la región  $< 400$  nm correspondiente a la absorbancia natural del  $\text{TiO}_2$ . La adición de iones de plata por el método de impregnación causa cambios significativos en el espectro de absorción dando como resultado una alta absorbancia en la región visible, que es característica de la absorción de plasmón superficial. El incremento en la absorbancia resulta ser proporcional al aumento en el porcentaje atómico de  $\text{AgNO}_3$  en la solución precursora.

Se puede observar con claridad, que el plasmón correspondiente a la plata no se forma de manera clara en las muestras del sistema decorado y dopado, contrario a las muestras únicamente decoradas con NP que muestran el plasmón bien definido.

La caracterización estructural de ambos sistemas de Ag-TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo por XRD y Raman.

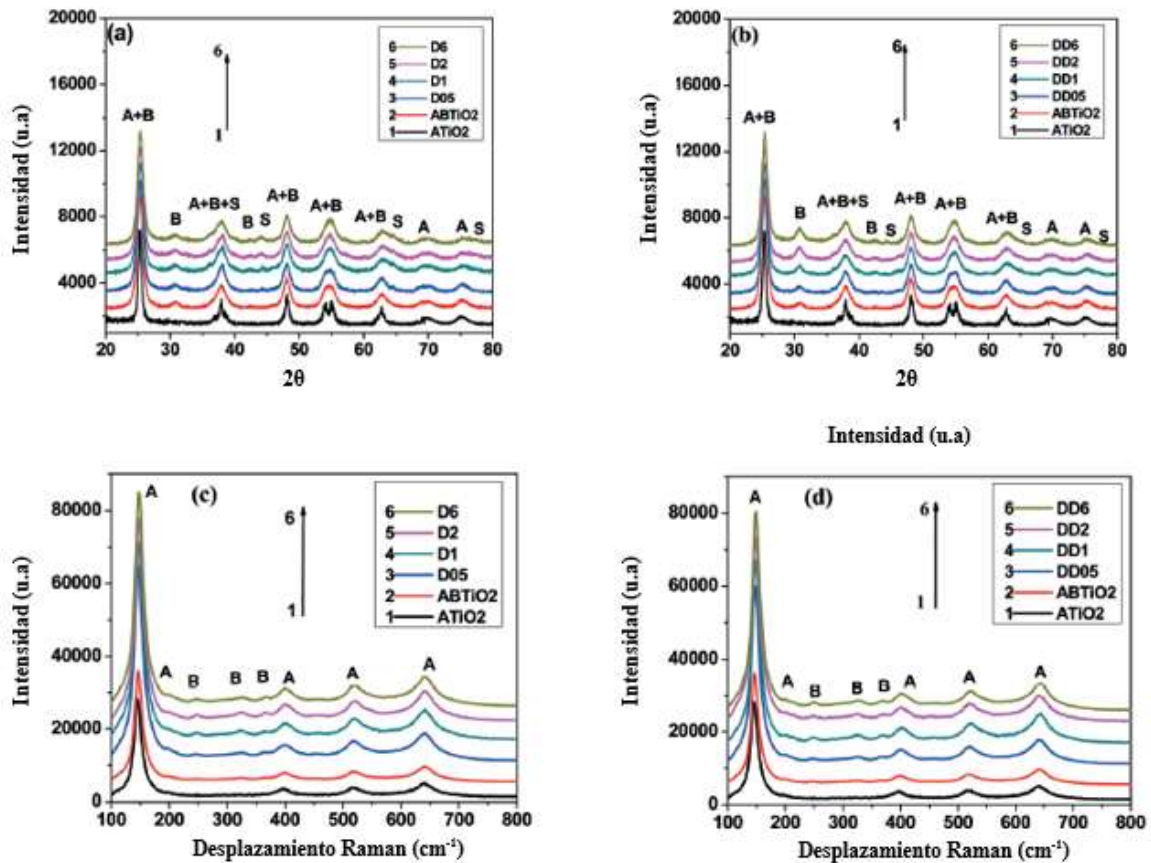


Figura 1.29. Patrones XRD y espectros Raman ((a) y (c)) de Anatasa TiO<sub>2</sub>, Anatasa +Brookita TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> decorado con diferentes concentraciones de plata, (b) y (c) Anatasa TiO<sub>2</sub>, Anatasa + Brookita TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> decorado y dopado con diferentes concentraciones de plata.

Los patrones de XRD muestran la presencia de picos correspondientes a las fases cristalinas de anatasa y brookita. (Figura 1.29 (a) y (b)). La deducción de que la plata está presente en el TiO<sub>2</sub> se extrae de los patrones XRD de ambos conjuntos (Figura 1.29 (a) y (b)). En base a bibliografía se sabe que los picos de difracción correspondientes a la plata elemental (designada con la letra S, Figura 1.29 (a) y (b)) se encuentran en las posiciones 32°, 46°, 54°, 67°, 76°. Estos patrones se encuentran superpuestos con los picos de las fases anatasa y brookita. Los espectros Raman también confirman la presencia de las dos fases del

TiO<sub>2</sub> (Figura 29 (c) y (d)). Se observa que las intensidades de los picos Raman característicos de Anatasa más Brookita TiO<sub>2</sub> aumentan tanto para las muestras de decorado como para las de decorado más dopado con el aumento de la concentración de Ag. Este aumento en la intensidad se debe a la dispersión de Raman mejorada en la superficie que se produce en presencia de NPAg.

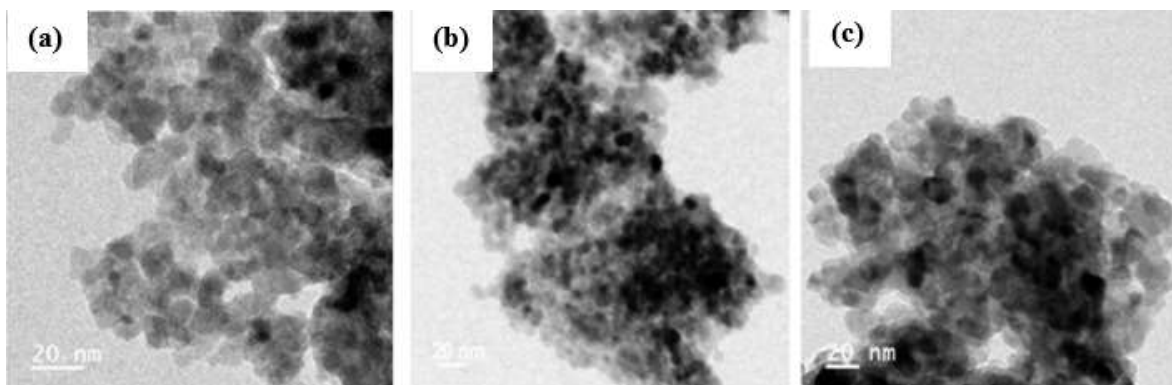


Figura 1.30. Imágenes TEM: (a) TiO<sub>2</sub> blanco, (b) TiO<sub>2</sub> decorado con NPAg, (c) TiO<sub>2</sub> decorado y dopado con NPAg.

Las imágenes TEM (Figura 1.30) muestran que los tamaños del blanco de TiO<sub>2</sub> y el TiO<sub>2</sub> decorado, están en el mismo rango, mientras que para la muestra de decorado y dopado, el tamaño incrementa (de 7-8 nm hacia 7-9 nm).

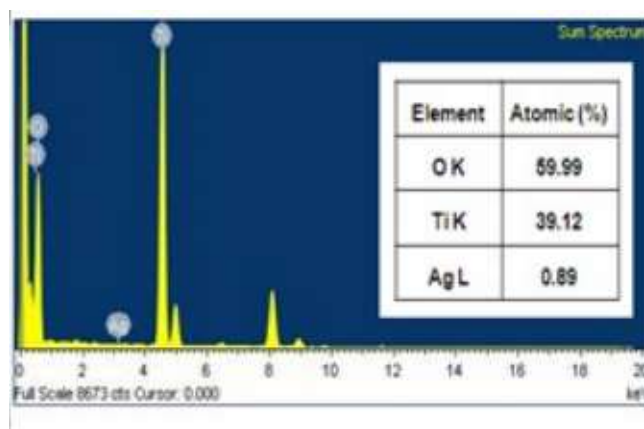


Figura 1.31. Mapeo elemental e información del análisis de la muestra Ag-TiO<sub>2</sub> decorada y dopada simultáneamente.

Un análisis de mapeo de espectrofotometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, Figura 1.31) de la muestra de TiO<sub>2</sub> dopada y decorada también confirmó que las nanopartículas preparadas compuestas de Ag elemental están dispersas en la superficie de

TiO<sub>2</sub>. Note que la señal de Ag es muy tenue en la posición de 3 keV debido al bajo porcentaje atómico de plata en el sistema.

Las propiedades fotocatalíticas de los nanocompositos se evaluaron en la degradación de p-nitrofenol y azul de metileno. 50 mg de fotocatalizador fueron dispersados en 50 mL de una solución a 10 ppm del contaminante (AM o p-nitrofenol), las muestras fueron irradiadas con una lámpara de xenón de 150 W.

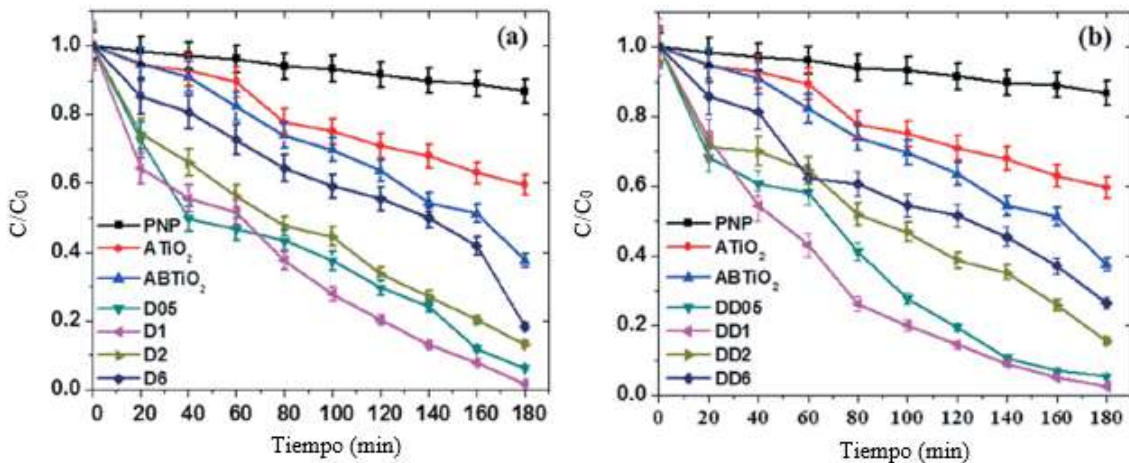


Figura 1.32. Comparación de la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos (PNP) para (a) TiO<sub>2</sub> decorado y (b) TiO<sub>2</sub> dopado y decorado simultáneamente.

La actividad fotocatalítica de las muestras se evaluó mediante la concentración del contaminante en función del tiempo (Figura 1.32 (a y b)). Los porcentajes de degradación con y sin catalizador se muestran en la Figura 1.32 (c) y (d). Se puede ver que el decorado y el decorado y dopaje simultaneo del TiO<sub>2</sub> con Ag favorece la remoción de contaminantes orgánicos. A mayor concentración de Ag, la eficiencia decrece lo que indica que una óptima concentración es requerida. En comparación con las muestras decoradas con Ag, las muestras dopadas y decoradas con Ag muestran una actividad fotocatalítica mejorada debido a efectos sinérgicos.



# CAPÍTULO II

## *Metodología*

“Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico, es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”

—Marie Curie.

## 2. CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.

A continuación, en la Figura 2.1 se muestra un resumen del trabajo experimental realizado.

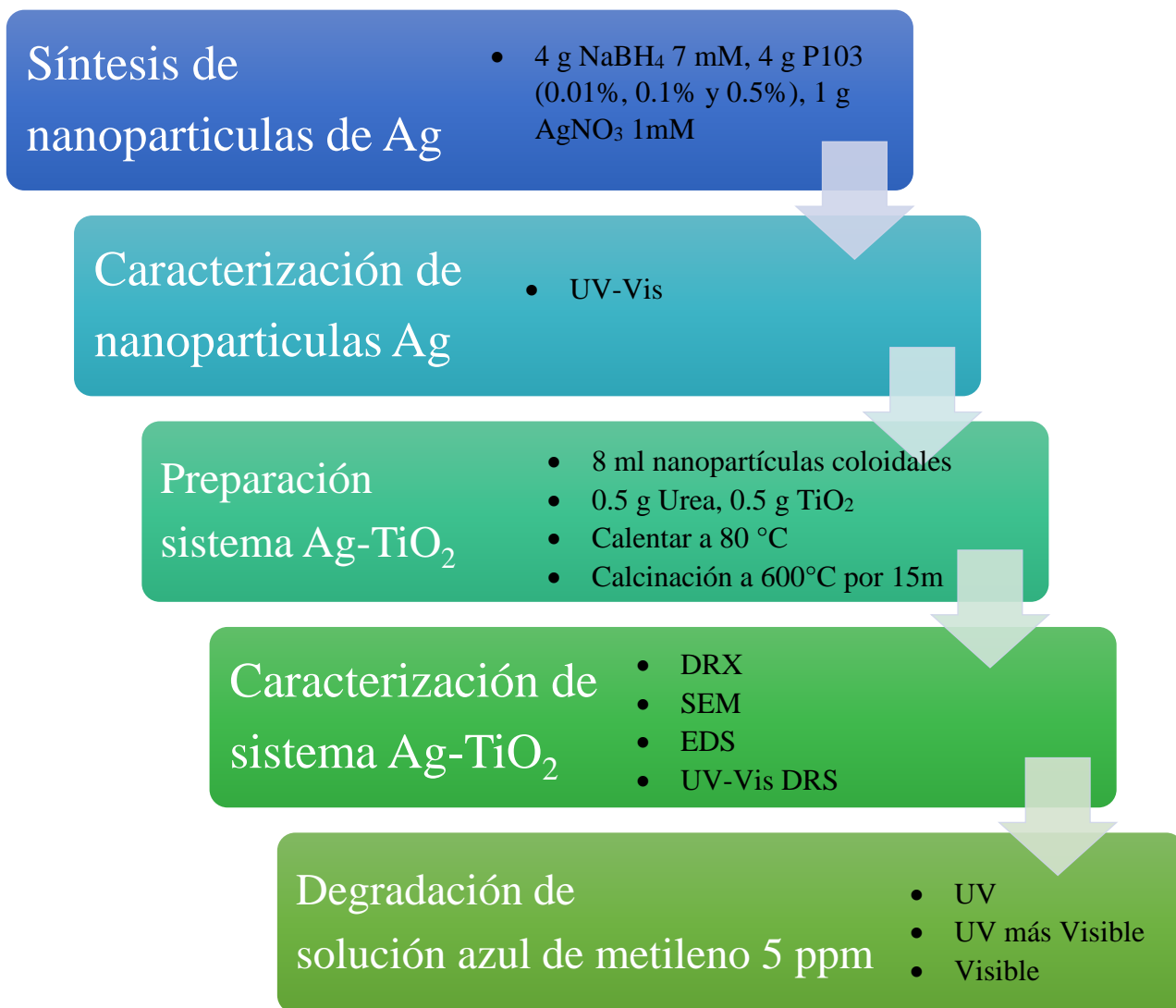


Figura 2.1. Metodología llevada a cabo durante las pruebas experimentales.

### 2.1. Síntesis de nanopartículas de plata.

#### 2.1.1. Reactivos.

Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con pureza de 99.99% proveniente de Sigma-Aldrich, borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) de con una pureza de 99.99% proveniente de Aldrich, copolímero tribloque P103 ( $\text{PEO}_{17}\text{PPO}_{60}\text{PEO}_{17}$ ) de BASF Corp., y agua tridestilada suministrada por Meyer.

### 2.1.2. Preparación de soluciones.

Para la obtención de nanopartículas de plata fueron preparadas tres soluciones:  $\text{AgNO}_3$  1 mM como precursor de iones de Ag,  $\text{NaBH}_4$  7mM como agente reductor de los iones plata y el polímero P103 a concentración de 0.5%, 0.1% y 0.01% en peso como agente estabilizador. Cada solución se preparó en un vaso de precipitados pesando la cantidad deseada de reactivo y posterior agregando agua tridestilada para formar la concentración deseada. Las soluciones a diferentes concentraciones de P103 se dejaron 12 horas a su previa utilización en agitación constante y a temperatura de reacción (Figura 2.2). Las soluciones de  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{AgNO}_3$  se prepararon al momento y se cubrieron con papel aluminio para evitar foto degradación, se colocaron en el baño térmico y se estabilizaron a la temperatura de reacción deseada (Figura 2.3). Las reacciones se llevaron a cabo a las temperaturas de 25° y 30°C.

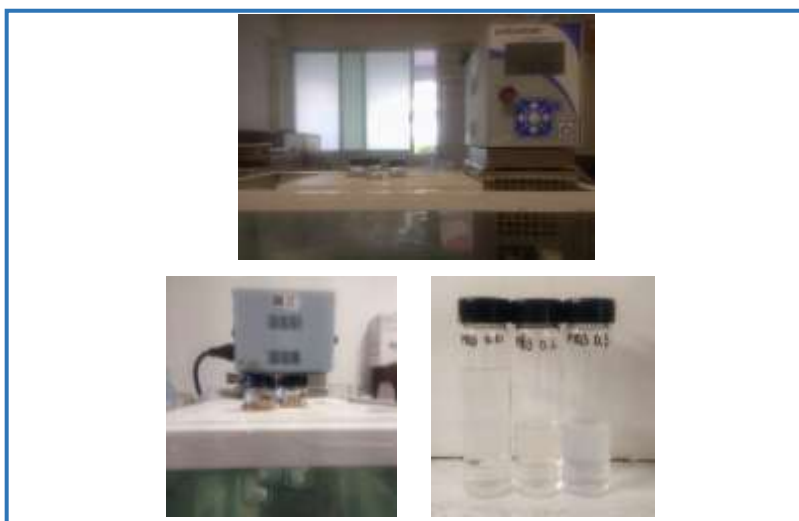


Figura 2.2. Soluciones de polímero P103 en baño térmico y agitación por 12 horas.



Figura 2.3. Soluciones de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{NaBH}_4$  frescas.

### 2.1.3. Síntesis.

Las nanopartículas fueron sintetizadas siguiendo la metodología establecida por Angelescu *et al.*, (2012). En un vaso de precipitado se colocaron 4 gramos de la solución acuosa de polímero P103 que se dejó en baño térmico con agitación a la temperatura correspondiente por un tiempo de 12 horas junto con 4 gramos de solución de  $\text{NaBH}_4$  y se dejó estabilizar por un momento, posteriormente se le añadió 1 gramo de solución de  $\text{AgNO}_3$ . Una vez iniciada la reacción se conservó en agitación constante en baño término a la temperatura deseada.

Con el fin de equiparar el efecto del polímero P103 como agente estabilizante en la síntesis se prepararon nanopartículas en ausencia de este utilizando en la misma cantidad el agente precursor ( $\text{AgNO}_3$ ) y el agente reductor  $\text{NaBH}_4$ .

### 2.1.4. Caracterización.

El avance de cada reacción se siguió con la ayuda del espectrofotómetro UV-Vis (GENESYS 10S UV-VIS) que se muestra en la Figura 2.4, los espectros de absorción de las soluciones coloidales de nanopartículas fueron obtenidos en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Se tomaron alícuotas al tiempo de 1, 5, 15, 30, 60, 120 minutos para observar la absorbancia y su longitud de onda. Cada alícuota se colocó en una celda de cuarzo para ser analizada por medio del espectrofotómetro y una vez hecho esto la alícuota se regresó al recipiente de origen donde se llevaba a cabo la reacción con el propósito de no afectar el volumen de reacción. Además de cada muestra, se analizó también las soluciones de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$  y de copolímero con el propósito de verificar que no existieran interferencias.



Figura 2.4. Espectrofotómetro UV-Vis.

## 2.2. Preparación del sistema Ag-TiO<sub>2</sub>

### 2.2.1. Reactivos

Urea (H<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) y TiO<sub>2</sub> provenientes de J.T.Baker.

### 2.2.2. Síntesis

Para la preparación del fotocatalizador Ag- TiO<sub>2</sub> se colocaron 8 mL de la muestra líquida de nanopartículas sobre 0.5g de TiO<sub>2</sub> y 0.5g de Urea. Posteriormente se calentó en una estufa de vacío (VO1824SA LINDBERG BLUE M) a una temperatura de 80°C para eliminar el exceso de humedad que formara una pasta (Figura 2.5) que después fue colocada en un crisol para llevarla a calcinar en una mufla precalentada a 500°C por quince minutos (Figura 2.6).

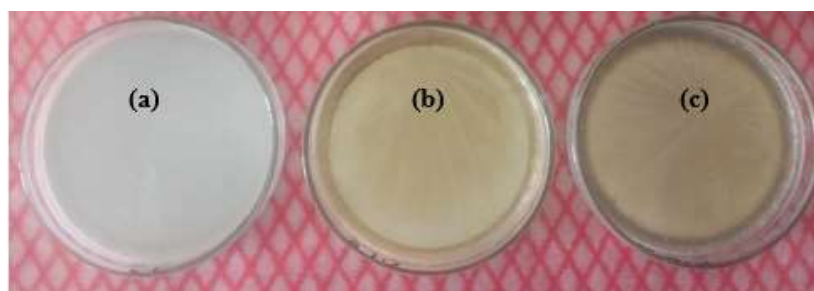


Figura 2.4. Pasta del sistema Ag-TiO<sub>2</sub> después de eliminar exceso de solvente: (a) 0.01% en peso de P103, (b) 0.1% en peso de P103 y 0.5% en peso de P103.



Figura 2.6. Proceso de calcinación de las muestras.

Así mismo, se utilizó  $\text{TiO}_2$  comercial con propósito de comparación con el catalizador decorado con nanopartículas.

### 2.2.3. Caracterización.

Los polvos se analizaron por medio de un equipo de difracción de rayos X (DRX) D8 DISCOVER con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) que permite conocer la estructura cristalina del material (Figura 2.7). La morfología se observó por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) JEOL JSM-6610LV (Figura 2.8).



Figura 2.7. Equipo de difracción de rayos X.



Figura 2.8. Microscopio electrónico de barrido utilizado para observar la morfología de la muestra.

Con el propósito de obtener información sobre las especies presentes en el material, se utilizó espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) a través de un espectrofotómetro Evolution 600 (Figura 2.9).



Figura 2.9. Espectrofotómetro UV-Vis DRS.

## 2.3. Degradación de azul de metileno.

### 2.3.1. Reactivos.

Azul de metileno cloruro ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) y agua tridestilada suministrada por Hycel.

### 2.3.2. Proceso de degradación.

Se preparó una solución de azul de metileno a una concentración de 5 ppm, pesando 0.0050 g de colorante y aforando hasta 1000 mL en un matraz volumétrico (Figura 2.10). Para evitar foto degradación de la muestra, esta se cubrió con papel aluminio. La solución se analizó en el espectrofotómetro de UV-VIS colocando una alícuota en una celda como se muestra en la Figura 2.11.



Figura 2.10. Solución de azul de metileno a 5ppm



Figura 2.11. Alícuota para medición de espectro.

Se tomaron 50 mL de la solución de 5 ppm de azul de metileno, se colocó en un vaso de precipitado y se agregó 0.0125g del polvo de Ag-TiO<sub>2</sub>. Para garantizar una distribución homogénea del catalizador en la solución, la muestra se colocó en un baño ultrasónico (Cole-Parmer 08895-00) por quince minutos, pasado este tiempo se colocó en un fotorreactor aislado como el que se muestra en la Figura 2.12 y Figura 2.13 en donde se burbujea aire a la muestra acuosa y así garantizar que la mezcla se mantenga homogénea. La muestra fue irradiada con luz ultravioleta proveniente de una lámpara fluorescente Tecno Lite de 20 W que emite una radiación con longitud de onda entre 365 y 465 nm.

De la misma manera se preparó otra muestra similar pero que fue irradiada con luz blanca proveniente de una lámpara LED Tecno Lite de 8.5 W con un flujo luminoso de 800 lumen e IRC de 80.

Antes de iniciar la degradación, la muestra se deja quince minutos en el fotorreactor en oscuridad para establecer equilibrio en la adsorción-desorción del catalizador. Se tomaron alícuotas al momento de encender la lámpara, a los 5, 15, 30, 45 y 60 minutos para seguir la degradación.



Figura 2.12. Sistema fotorreactor



Figura 2.13. Muestra de solución con catalizador al interior del fotorreactor

Las alícuotas fueron recolectadas en tubos y se centrifugaron con el fin de separar el catalizador de la solución de azul de metileno y que este no interfiriera en las lecturas. Las muestras se centrifugaron en una centrifuga 5804 marca Eppendorf durante quince minutos a 4650 rpm (Figura 2.14 y 2.15).





Figura 2.14. Centrifuga Eppendorf.



Figura 2.15. Muestras por centrifugar para retirar catalizador.

### 2.3.3. Caracterización.

Las alícuotas fueron analizadas usando el espectrofotómetro de UV-VIS para comparar la absorbancia resultante con la absorbancia inicial del colorante antes de la degradación.

La actividad fotocatalítica fue evaluada con el porcentaje de desvanecimiento del colorante. Para determinar el porcentaje de degradación se utilizó la Ecuación 5 donde  $A_0$  es la absorbancia inicial de la solución al momento de prender la lámpara y  $A$  es la absorción obtenida a  $n$  tiempo expuesta a irradiación. Con los datos se construyó una gráfica de porcentaje de degradación en función del tiempo para cada muestra.

Ecuación 4. 
$$\% \text{ Degradación} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

Con una ecuación similar a la anterior se calculó el porcentaje de adsorción del azul de metileno por el catalizador.

Ecuación 5. 
$$\% \text{ Adsorción} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Donde  $C_0$  es la concentración al inicio del proceso adsorción-desorción y  $C$  la concentración al finalizar este proceso.

Para el caso de la muestra de fotocatalizador de  $\text{TiO}_2$  sin nanopartículas de plata se siguió la misma metodología para la degradación.

# CAPÍTULO III

## *Resultados y Discusión*

“La nanotecnología curará el cáncer, combatirá la contaminación y aliviará el hambre del mundo”

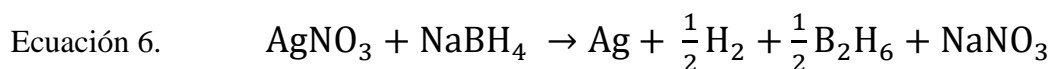
— **K. Erick Drexler.**

### 3. CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En esta sección se presentan y analizan los resultados de las pruebas de degradación del colorante azul de metileno en solución acuosa mediante fotocatalisis con el semiconductor TiO<sub>2</sub> decorado con nanopartículas de plata.

#### 3.1. Síntesis de nanopartículas.

A continuación, se reporta la síntesis de nanopartículas metálicas a 30 °C siguiendo la metodología empleada por Angelescu *et al.* Las nanopartículas se obtienen por reducción del nitrato de plata en presencia del agente reductor NaBH<sub>4</sub>. La reacción química es:



El uso de un agente reductor fuerte como NaBH<sub>4</sub>, da como resultado partículas diminutas dispersas (Khatoon, Rao, & Rao, 2012). El método de reducción de AgNO<sub>3</sub> por NaBH<sub>4</sub> en presencia de copolímero P103 abre una ruta para la fabricación de nanopartículas estabilizadas (Batista *et al.*, 2017). Esta ruta permite la síntesis de partículas de tamaño controlado.

Desde la agregación de la primera gota del agente precursor a la mezcla del agente reductor y estabilizante se presentó un cambio en la coloración de la muestra, este color fue característico para cada muestra de nanopartículas con diferente concentración en peso del polímero (3.1).

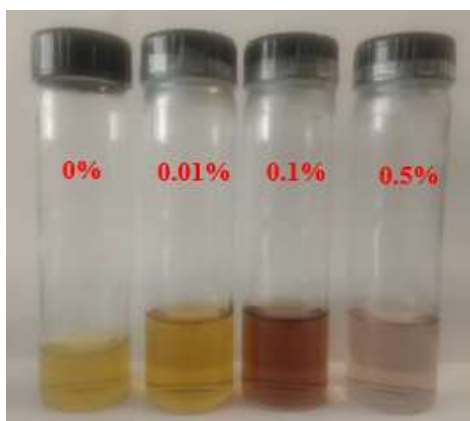


Figura 3.1. Nanopartículas de plata con concentración de polímero P103 a 0%, 0.01%, 0.1% y 0.5% en peso. Se puede observar notablemente cambios de color debido a la concentración del polímero.

Los espectros de las nanopartículas sintetizadas a 25°C se encuentran en Anexos Figura A1, se reportan únicamente los resultados de la reacción llevada a cabo a 30°C ya que el aumento de temperatura mejoro la formación de las nanopartículas.

### 3.1.1. Caracterización mediante espectroscopía UV-Vis.

Los espectros de absorción son obtenidos por espectroscopia UV-Vis. En la Figura 3.2 se grafica la absorbancia vs longitud de onda para las muestras preparadas con concentración de 0%, 0.01%, 0.1% 0.5% en peso de P103 a 30 °C. Se puede observar como desde el primer minuto de iniciar la reacción en todos los casos (concentraciones por debajo y encima del cmc) se reducen los iones de plata y se forma una banda de absorción correspondiente al plasmón de superficie, lo cual indica la formación de nanopartículas (Song, Lee, Park, & Lee, 2009). Se sabe que el SPR exhibe un desplazamiento hacia el extremo rojo o el extremo azul del espectro electromagnético dependiendo del tamaño y forma de partícula (Smitha, Nissamudeen, Philip, & Gopchandraan, 2008).

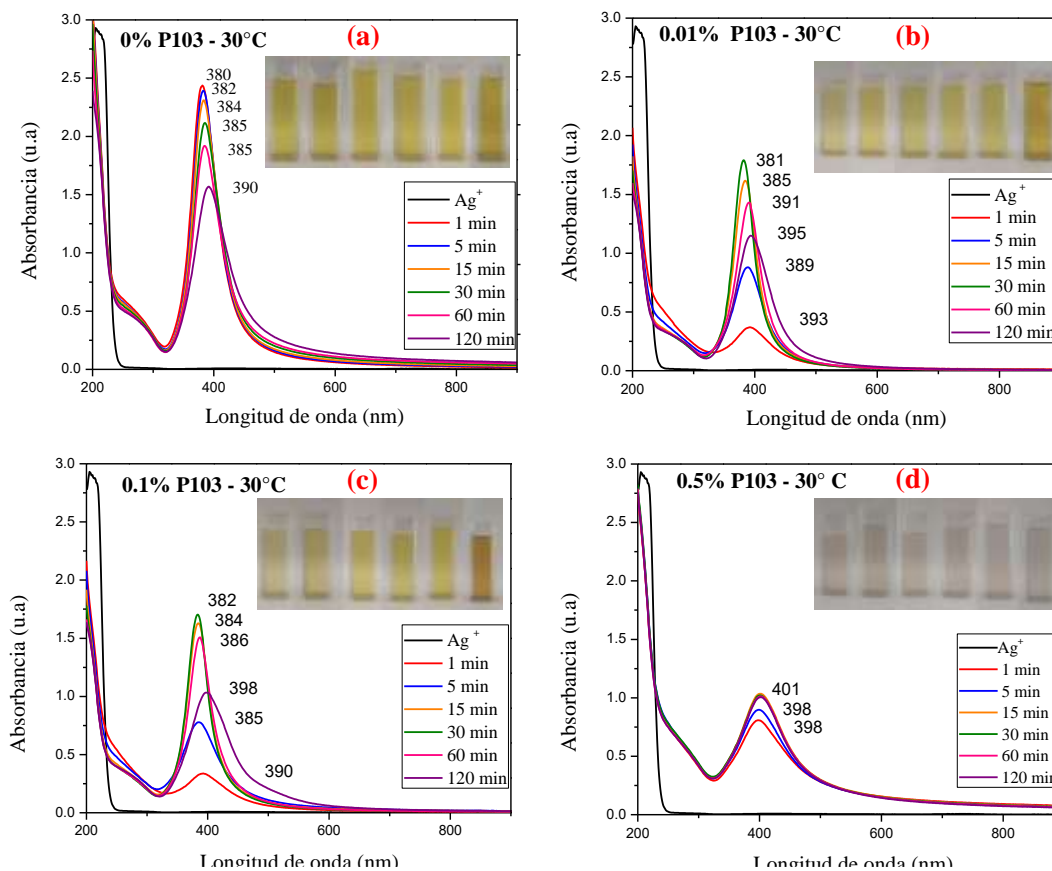


Figura 3.2. Espectros de absorción de nanopartículas de plata sintetizadas a temperatura de reacción a 30 °C. (a) Nanopartículas de plata en ausencia de P103, (b) AgNP a 0.01% en peso de P103, (c) AgNP a 0.1% en peso de P103, (d) AgNP a 0.5% en peso de P103.

En la Figura 3.2 (a) en ausencia de polímero se presentan bandas estrechas, la banda de absorción muestra intensidad de  $\sim 2.4$  u.a con  $\lambda_{\max}=380$ nm, conforme avanza el tiempo las bandas muestra un ligero corrimiento hacia 390 nm. El corrimiento del SPR hacia el lado rojo de las líneas espectrales o “*redshift*” indica un aumento en el tamaño de la partícula (Mock, Smirth, Schultz, & Schultz, 2002). En (b) con concentración de 0.01% en peso la banda inicial tiene una intensidad de  $\sim 0.4$  u.a con  $\lambda_{\max}=393$  nm, las intensidades de absorbancia aumentan acorde al tiempo. Al finalizar las dos horas de reacción se tiene una intensidad de  $\sim 1.2$  u.a con  $\lambda_{\max}=395$  nm, comparando el inicio y el final de la reacción las bandas se mantienen casi equivalentes con respecto a la longitud de onda, la única diferencia es que a 120 minutos la banda se amplió y cuanto más amplio es la banda de absorción, más amplia es la distribución de tamaños de las partículas (Šileikaitė, Puišo, Prosyčėvas, & Tamulevičius, 2009).

En (c) con concentración de 0.1% (por encima de cmc) al primer minuto de reacción, se muestra una intensidad de  $\sim 0.3$  u.a con  $\lambda_{\max}=390$  nm, según literatura, bandas de absorción amplias en el comienzo de la formación se atribuyen a partículas muy pequeñas o “semillas” (Krylova, Eremenko, Smirnova, & Eutis, 2005). Con el aumento del tiempo, las bandas de absorción aumentan de intensidad debido a la formación continua de nanopartículas. Al detener la reacción se encuentra en  $\sim 1.0$  u.a y  $\lambda_{\max}=398$  nm, el corrimiento hacia la derecha revela un incremento del tamaño de la partícula.

Para la mayor concentración en peso (d) la banda de absorción correspondiente al primer minuto es de  $\sim 0.83$  u.a con  $\lambda_{\max}=398$  nm. El espectro muestra bandas anchas y constantes a partir del minuto quince con  $\sim 1.1$  u.a con  $\lambda_{\max}=401$  nm, esto significa que la reacción ha alcanzado su punto máximo de conversión. Se puede ver que en tiempos más largos la banda de absorción se extendió, concretando que la distribución del tamaño de las nanopartículas se hace más amplio (Šileikaitė, Puišo, Prosyčėvas, & Tamulevičius, 2009).

Con el propósito de comparar las cuatro diferentes concentraciones de P103 se agruparon las bandas de absorción a los 120 minutos de reacción.

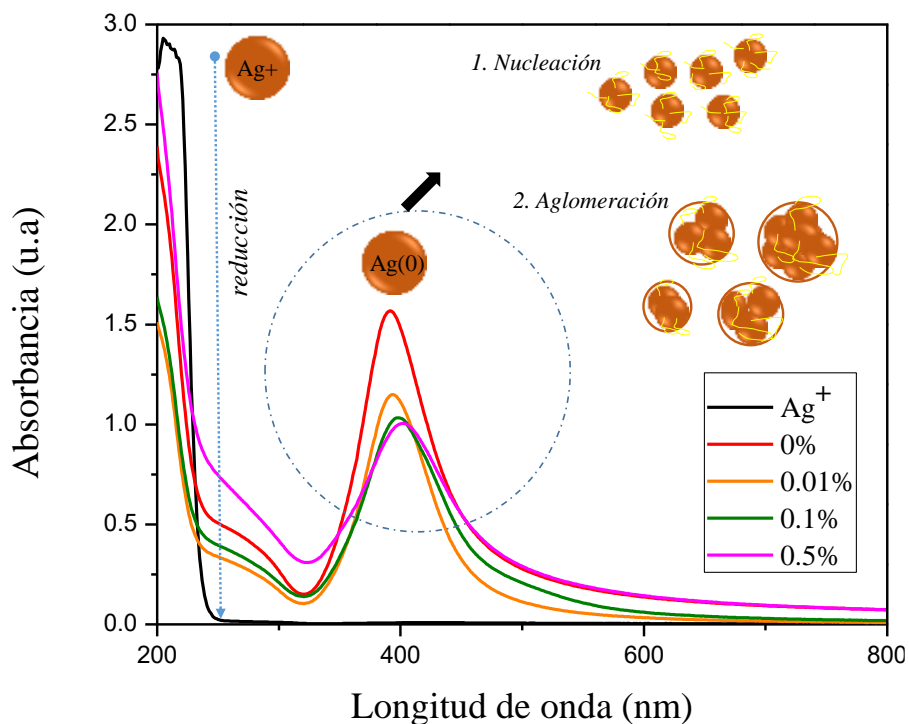


Figura 3.3. Absorbancia vs longitud de onda de las diferentes concentraciones en peso de copolímero P103.

El mecanismo de formación de nanopartículas de plata a partir de la reducción de  $Ag^+$  consta de dos etapas diferentes.

1ª etapa. Nucleación: Es el proceso en el cual se agregan un número mínimo de átomos o moléculas para formar un sólido estable, llamadas semillas o centros de nucleación.

2ª etapa. Aglomeración: Es el proceso en el cual los centros de nucleación o semillas se adhieren entre sí para formar aglomerados de mayor tamaño. (Martínez, 2015).

Como se muestra en la Figura 3.3 las intensidades difieren debido a la concentración de copolímero P103. Para 0% en peso (—) la intensidad de banda es mayor que el resto, esto se debe a que en ausencia de copolímero (agente estabilizador) la formación y agregación de nanopartículas es continua teniendo mayor variedad en la distribución de tamaños. Para 0.01% (—) la intensidad disminuye y se puede notar un efecto del agente estabilizador. Lo mismo sucede con 0.1% (—) y 0.5% (—) donde las absorbancias son de menor intensidad apuntando a nanopartículas de tamaño controlado.

Estudios realizados demuestran que se obtienen nanopartículas más grandes cuando se usa mayor cantidad de polímero. Esta tendencia posiblemente esté relacionada con una mayor cantidad de polímero que forma parte de los ensambles (Batista *et al.*, 2017).

Las cinéticas de reacción correspondientes a la formación de las nanopartículas de plata se muestran en la Figura 3.4 absorbancia máxima vs tiempo y Figura 3.5 longitud de onda máxima vs tiempo.

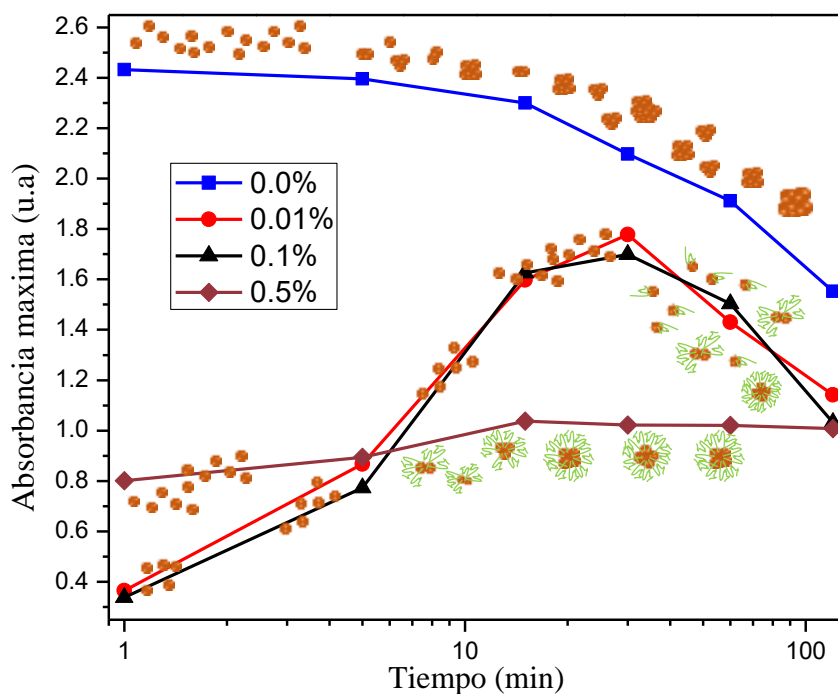


Figura 3.4. Gráfica semi-logarítmica de absorbancia máxima vs tiempo en la síntesis de nanopartículas de plata a 0%, 0.01%, 0.1% y 0.5% en peso de P103.

Al analizar la gráfica absorbancia máxima vs tiempo Figura 3.4, para las NPAg con 0% de concentración en peso (—■—) de Pluronic P103 se nota que al inicio se tiene una absorbancia máxima más intensa en comparación a las demás concentraciones lo que indica probablemente que su nucleación es más veloz y constante debido a la ausencia de un agente estabilizante que module este fenómeno, después por si solas las nanopartículas comienzan a aglomerarse presentando una caída en la absorbancia que demuestra la ausencia de nanopartículas estables, es decir nanopartículas que mantengan mismo tamaño y forma durante todo el tiempo de reacción, esto se debe de igual manera a que en ausencia de un agente estabilizante las nanopartículas se encuentran en estado de agregación continuo.

Cuando la concentración es de 0.01% en peso (—●—) de P103 (debajo de la cmc) durante el inicio se observa una absorbancia más baja en comparación con 0% debido a que en presencia del agente estabilizante P103 la nucleación se lleva a cabo de manera más controlada, conforme avanza el tiempo se muestra un crecimiento cuasilineal indicando la agregación continua de átomos para la formación de semillas. Posteriormente se da una reducción gradual en la absorbancia que podría indicarnos el fenómeno de la aglomeración, donde las semillas formadas en la nucleación se adhieren entre sí para formar aglomerados de mayor tamaño. El mismo comportamiento resulta con 0.1% en peso (—▲—) lo que nos indica que posiblemente, al estar por debajo de la cmc, la coexistencia de cadenas poliméricas lineales y micelas definen el tamaño de las nanopartículas controlando la nucleación y aglomeración.

Para 0.5% en peso (—◆—) del Pluronic se presentó al inicio un aumento lento en la absorbancia indicando una nucleación llevada a cabo de manera más ordenada para después mantenerse constante, que resulta en un tamaño de nanopartícula más controlado; este crecimiento ordenado se debe a que la concentración de polímero al estar por encima de la cmc forma micelas bien definidas.

La nucleación rápida da como resultado una alta concentración de partículas que finalmente produce pequeñas partículas, mientras que con una nucleación lenta se obtiene una baja concentración y producción de nanopartículas proporcionalmente más grandes (Shevchenko *et al.*, 2003; Baghbanzadeh, Carbone, Kappe, & Cozzoli, 2011).

Durante la nucleación las nanopartículas se encuentran dispersas, conforme avanza la reacción estas se aglomeran reflejando una disminución de la absorbancia conforme al tiempo. Este fenómeno se presenta para todas las concentraciones de copolímero P103.



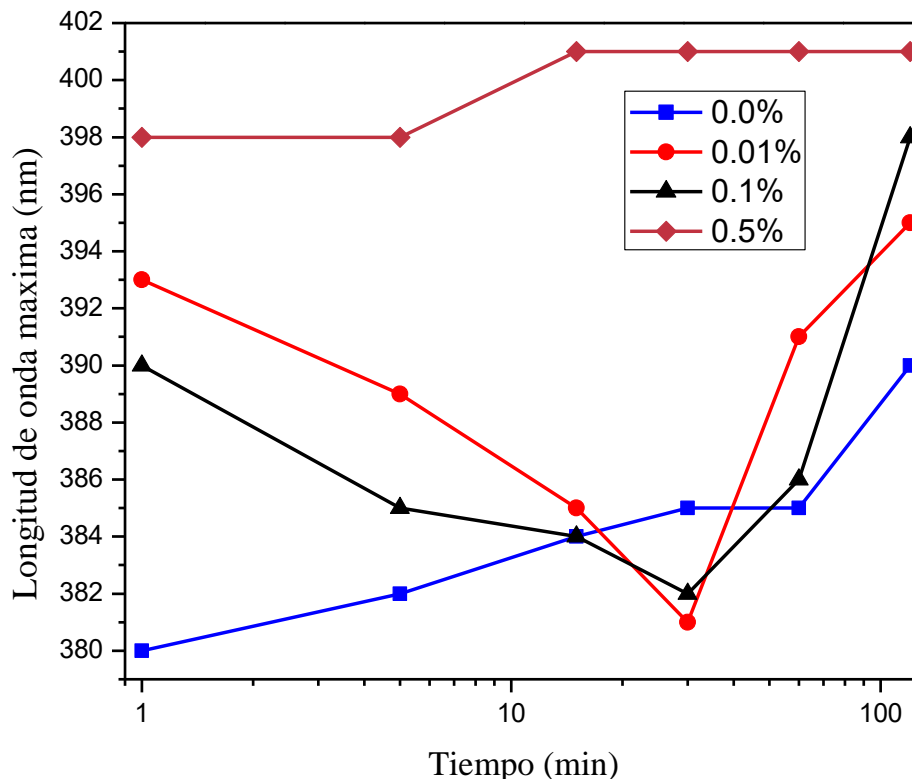


Figura 3.5. Gráfica semi-logarítmica de longitud de onda máxima vs tiempo, en la síntesis de nanopartículas de plata a 0%, 0.01%, 0.1% y 0.5% en peso de P103.

La longitud de onda tiene relación con el tamaño de partícula, analizando la gráfica longitud de onda máxima vs tiempo de la Figura 3.5 para la concentración en peso de 0% (—■—) se observa que durante toda la reacción la longitud de onda incrementa conforme al tiempo (de 380 a 390 nm), el corrimiento hacia longitudes de onda más grandes permite inferir un aumento en el diámetro medio de la nanopartícula de plata, la ausencia de agente estabilizante genera que la aglomeración de estas partículas sintetizadas sea siempre creciente. Longitudes de onda,  $\lambda_{\max}$ , entre 388 y 410 nm estima la existencia de tamaños de partículas de 25 nm aproximadamente. (Pradhan, Pal, & Pal, 2002). Para 0.01% (—●—) y 0.1% (—▲—) en peso los valores de longitud de onda decrecen de forma drástica teniendo un corrimiento hacia el lado izquierdo, este desplazamiento hacia el azul podría dar como resultando formas más esféricas, pero de tamaños más pequeños (Mogensen & Kneipp, 2014). Para ambas concentraciones incrementan los valores sugiriendo que en ese momento las nanopartículas son de un tamaño más grande. A 0.5% (—◆—) en peso se presenta incremento en la longitud de onda o bien, un corrimiento hacia el lado derecho del espectro ‘redshift’ de manera regulada, la longitud de onda se vuelve constante y esto se interpreta

como un tamaño controlado. De acuerdo con literatura entre 392 y 402 nm se estiman tamaño de partículas de 20 nm (Solomon *et al.*, 2007).

### 3.2. Fotocatalizador Ag-TiO<sub>2</sub>.

#### 3.2.1 Difracción de Rayos X.

Los polvos de TiO<sub>2</sub> se analizaron por difracción de rayos X. El análisis cualitativo mediante DRX se fundamenta en la posición de señales obtenidas. El patrón de difracción de rayos X de cualquier sustancia es único y característico de la misma distinguiéndola del resto de materiales, esta propiedad permite la identificación de un compuesto diferenciando incluso formas alotrópicas de una misma sustancia. Los patrones del TiO<sub>2</sub> decorado con NPAg se muestran en la Figura 3.6.

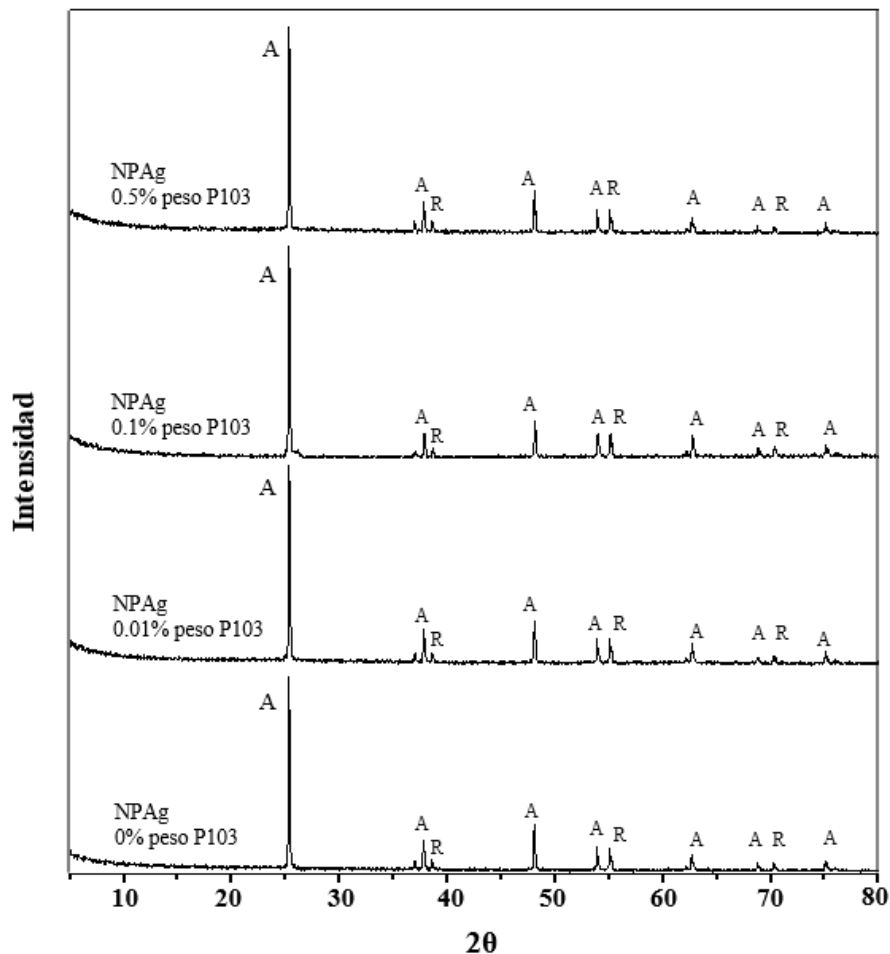


Figura 3.6. Señales obtenidas por difracción de rayos X de TiO<sub>2</sub> comercial decorado con NP de Ag sintetizadas a diferentes concentraciones en peso de P103. (A: Fase Anatasa, R: Fase Rutilo)

Los patrones (Figura 3.6) obtenidos mediante DRX de los polvos  $\text{TiO}_2$  decorados con nanopartículas de plata sintetizadas con diferentes concentraciones en peso de P103 se mantienen similares para todos los casos indicando que no hay diferencias en la cristalinidad de las muestras. Por el contrario, no se revelan patrones adicionales correspondientes de Ag. Esto puede atribuirse a diversas causas: tamaño de partícula imperceptible, la plata no forma cristales, buena dispersión de las partículas de Ag en la matriz de  $\text{TiO}_2$ , superposición del patrón de Ag con el del  $\text{TiO}_2$  y / o que la adición de Ag no modifico la estructura del  $\text{TiO}_2$  infiriendo que las partículas se depositaron de forma homogénea sobre la superficie. (Lee & Chen, 2014) (Esfahani & Habibi, 2008) (Gafoor, Musthafa, & Pradyumnan, 2012).

### 3.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.

La microscopia electrónica es una técnica que nos permite obtener información acerca de la morfología de los sistemas. En la figura 3.7 se muestra la imagen SEM del  $\text{TiO}_2$  comercial que se compara más adelante con los sistemas de Ag- $\text{TiO}_2$ .

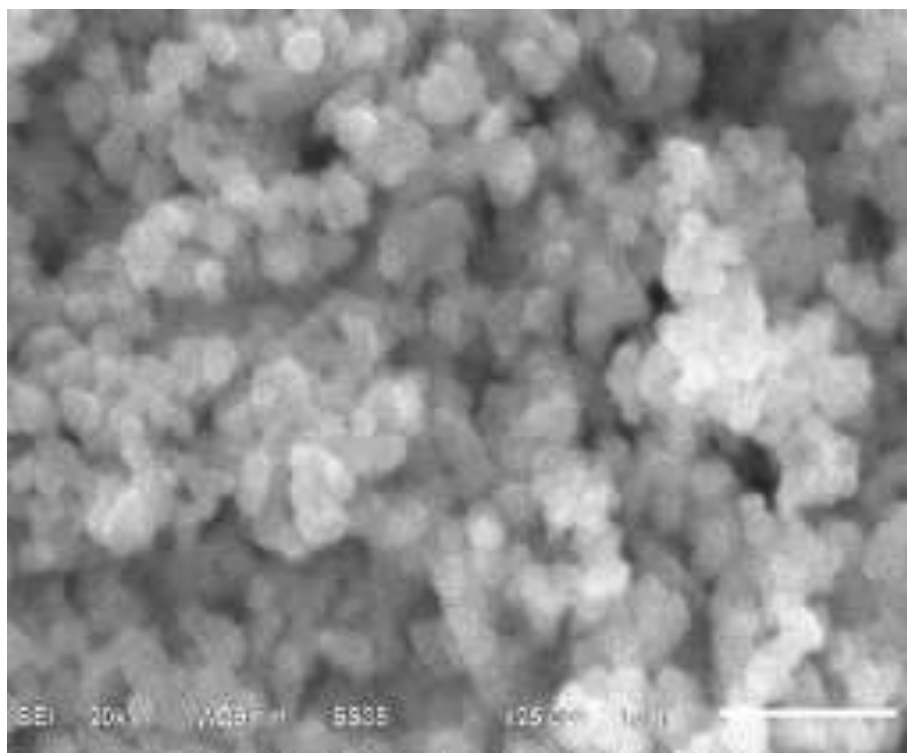


Figura 3.7. Imagen SEM de  $\text{TiO}_2$  comercial con un aumento de  $1 \mu$ . (Recuperado de: Tesis con título Síntesis, caracterización y evaluación de  $\text{TiO}_2$  dopado con nanopartículas de Ag para la degradación de azul de metileno, Cervantes 2014.)

Se observa que la morfología del  $\text{TiO}_2$  (Figura 3.7) muestra partículas aglomeradas y de estructura semiesférica. Los polvos de Ag- $\text{TiO}_2$  se ven en la Figura 3.8.

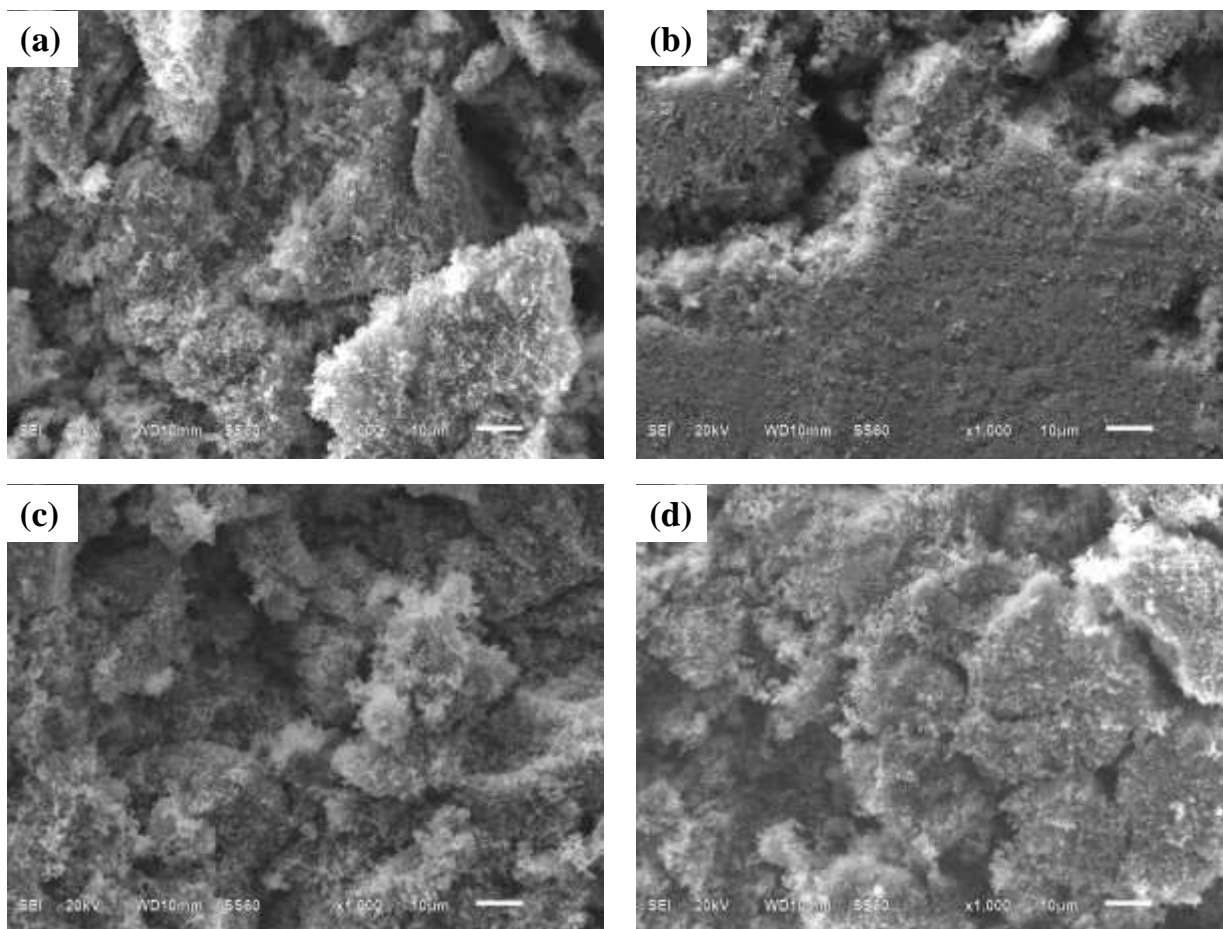


Figura 3.8. Imagen SEM del  $\text{TiO}_2$  decorado con NPAg sintetizadas empleando copolímero P103: (a) 0% (ausencia de P103), (b) 0.01%, (c) 0.1% y (d) 0.5% en peso con un aumento de 10  $\mu$ .

Por el corto acercamiento de las imágenes SEM (Figura 3.8, (a), (b), (c) y (d)) no se logra una apreciación de partículas de Ag.

Respecto al análisis químico elemental realizado por EDS en la Figura 3.9 se muestra lo siguiente:

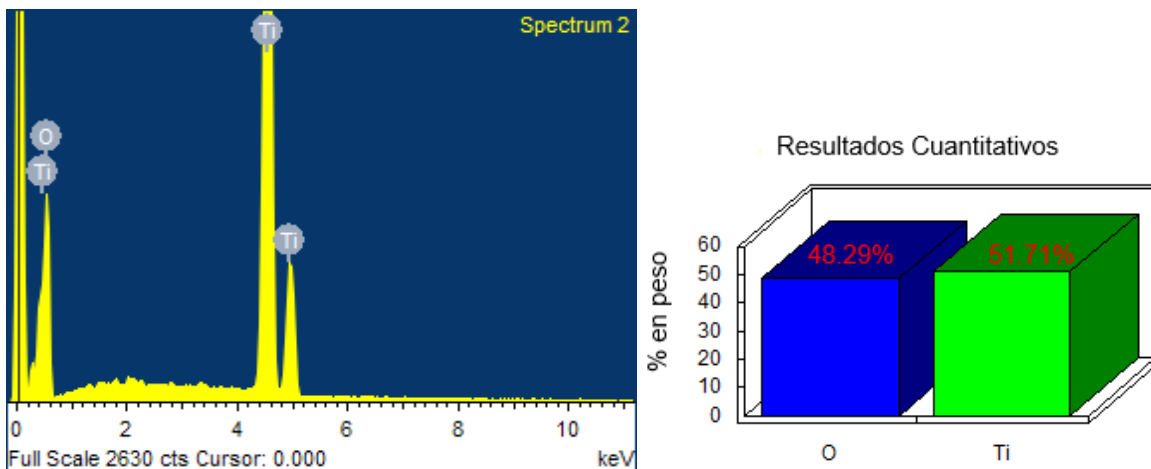


Figura 3.9. EDS de sistema Ag-TiO<sub>2</sub> con nanopartículas sintetizadas en 0.1% en peso de copolímero P103.

Conforme a la Figura 3.9 correspondiente al análisis EDS se encontró que la muestra representativa Ag-TiO<sub>2</sub> con 0.1% en peso de P103 está constituida por O y Ti. La Ag no aparece en el análisis elemental, esto se atribuye al mínimo porcentaje de concentración en el sistema que existe de las nanopartículas de Ag respecto al TiO<sub>2</sub>.

### 3.2.3. Espectroscopia UV-Vis DRS.

Los espectros de absorción óptica de las muestras se midieron utilizando un espectrofotómetro de reflectancia difusa en el rango de 250 a 800 nm. Se analizó únicamente un blanco de TiO<sub>2</sub> contra el TiO<sub>2</sub> decorado con NPAg sintetizadas en presencia de 0.1% en peso de P103 (Figura 3.10).

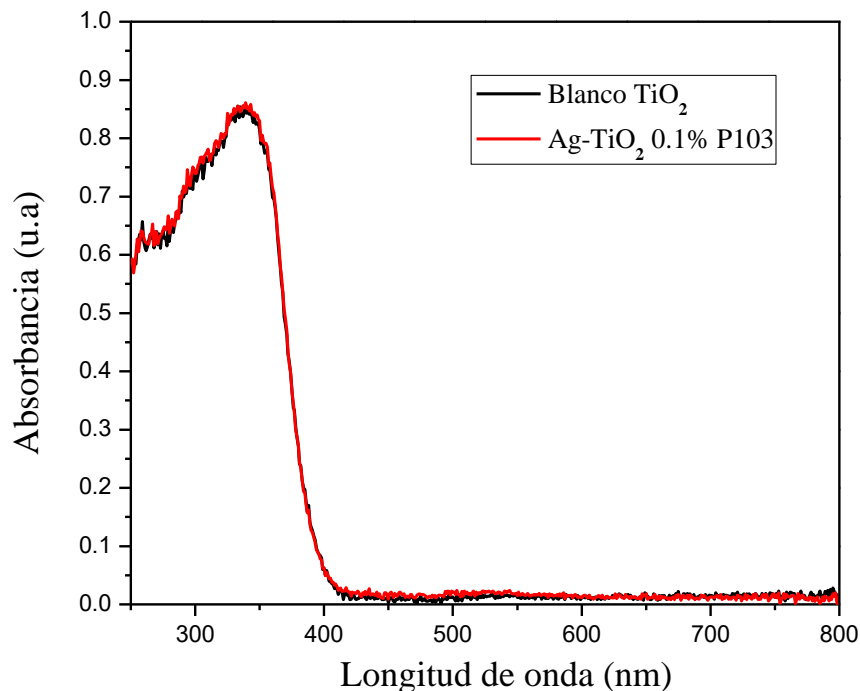


Figura 3.10. Espectro UV-Vis DRS de blanco de TiO<sub>2</sub> y Ag-TiO<sub>2</sub> con 0.1% en peso de P103.

El espectro de TiO<sub>2</sub> consiste en una sola absorción por debajo de aproximadamente 370 nm, generalmente atribuido a la transferencia de carga de la banda de valencia a la banda de conducción (Chen *et al.*, 2017). Se esperaría que exista diferencia entre las bandas de absorción mostradas en la Figura 3.10 debido a la presencia de plata en el sistema Ag-TiO<sub>2</sub> dando como resultado una absorbancia en la región visible. Este fenómeno no ocurre debido a que el plasmón de resonancia de las nanopartículas de plata sintetizadas en este experimento absorbe en la región ultravioleta cercana (entre 390 y 401 nm) y no logran un corrimiento en el espectro visible, esto se ve reflejado en una baja absorción en la región visible.

### 3.3. Actividad fotocatalítica del sistema Ag-TiO<sub>2</sub>.

Con el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> comercial decorado con nanopartículas de plata preparado a diferentes concentraciones de P103 (por encima y debajo de la cmc) se llevó a cabo la degradación de 50 mL de solución de azul de metileno (5 ppm) durante una hora irradiándola con luz uv, luz visible y la combinación de ambas.

#### 3.3.1. Fotólisis del Azul de Metileno.

Para efectos de comparación se realizó la degradación con azul de metileno con luz uv, visible y la combinación de luz uv más visible.

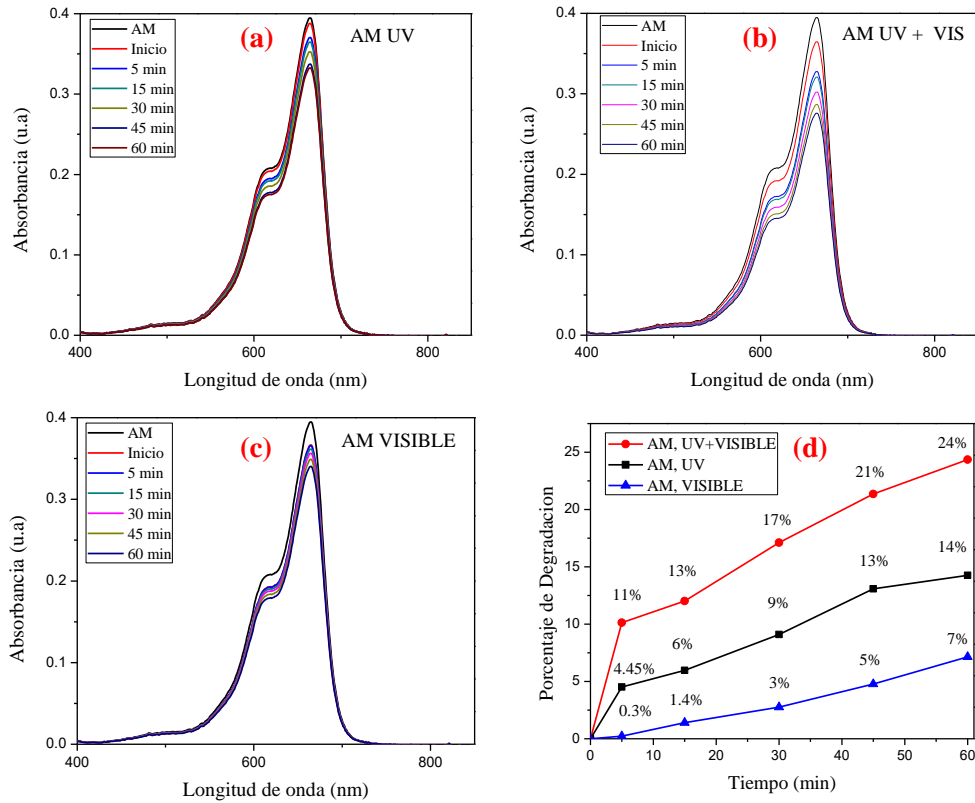


Figura 3.10. Fotólisis del azul de metileno.

En la Figura 3.11 se presenta el proceso de fotólisis del azul de metileno empleando diferentes fuentes de radiación. Como puede observarse en el recuadro (d) el máximo porcentaje de degradación es de 24% después de 60 min de irradiación uv más visible. La fotodegradación con luz uv alcanza 14% y con luz visible únicamente un 7% de degradación.

La fotólisis del azul de metileno se debe a que, en soluciones acuosas bajo irradiación de luz solar se pueden formar radicales hidroxilos altamente reactivos a través de la reducción de AM por el ion hidroxilo (Soltani & Entezari, 2013):



El radical hidroxilo puede reaccionar entre sí y producir  $H_2O_2$  que es una especie activa importante en los procesos de degradación



El oxígeno como un agente oxidante puede reaccionar con el radical  $AM\bullet$  y formar  $O_2^-\bullet$  como otra especie intermedia importante según la reacción 9:



Por lo tanto, la fotólisis del azul de metileno puede estar precedida por reacciones directas de azul de metileno con especies radicales altamente reactivas formadas en presencia de irradiación solar. (Soltani & Entezari, 2013)

### 3.3.2. Degradación con $TiO_2$ .

Para propósito de comparación entre el  $TiO_2$  comercial y  $TiO_2$  decorado se realizó la degradación con el  $TiO_2$  comercial proveniente de J. T. Baker (Figura 47).

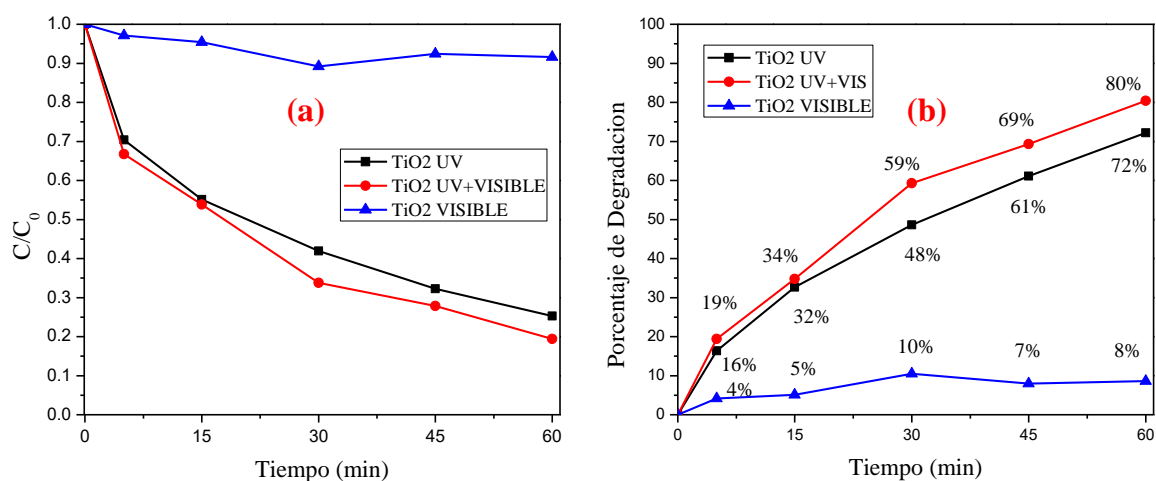


Figura 3.12. (a) Concentración de azul de metileno y (b) porcentaje de degradación del azul de metileno con fotocatalizador  $TiO_2$  comercial irradiado con UV, UV más Visible y Visible.

La Figura 3.12 recuadro (a) muestra los perfiles de concentración conforme al tiempo. Se puede ver como la muestra irradiada con luz uv más luz visible (—♦—) logra una mayor disminución de la concentración del colorante, lo mismo se confirma con el recuadro (b) donde se muestra el proceso de degradación conforme al tiempo, el  $TiO_2$  activado con ambas lámparas logró más efectividad al lapso de 60 minutos alcanzando un 80 % de degradación en comparación con el 72% alcanzado con luz ultravioleta (—■—) y 8% con luz visible (—▲—). Los espectros de degradación del azul de metileno con  $TiO_2$  se encuentran en Anexo Figura A2.



### 3.3.3. Degradación con Ag-TiO<sub>2</sub> con Luz Ultravioleta.

En la Figura 3.13 se muestra los perfiles de concentración y porcentaje de degradación con el TiO<sub>2</sub> decorado con nanopartículas de Ag sintetizadas con diferentes concentraciones de P103 irradiadas con luz ultravioleta.

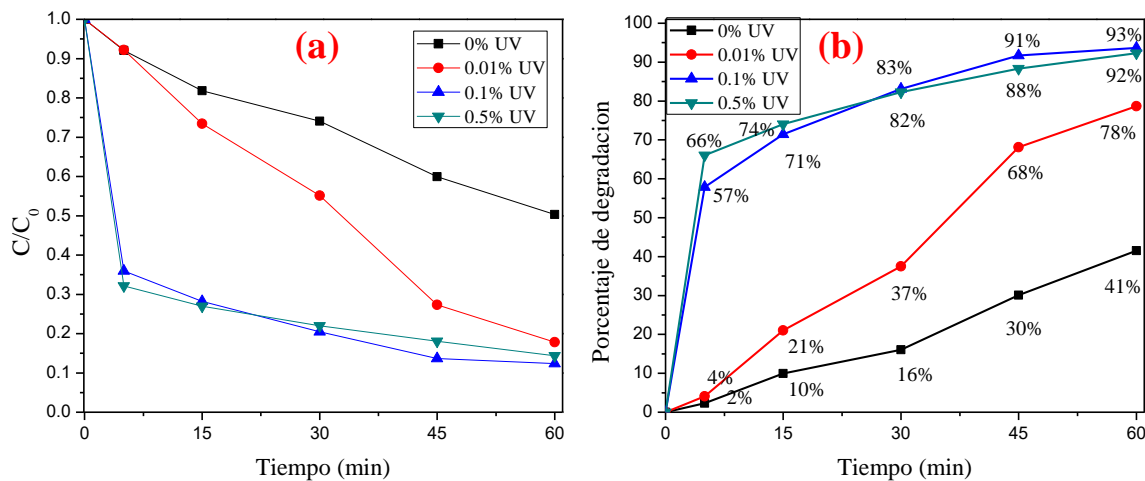


Figura 3.13. Degradación de la solución de azul de metileno con luz ultravioleta. (a) Concentración de azul de metileno y (b) porcentaje de degradación respecto a 60 minutos.

La Figura 3.13 muestra el transcurso de la degradación del colorante con luz ultravioleta. A los cinco minutos de haber iniciado el proceso, el porcentaje de degradación es elevado alcanzando más del 50% de degradación utilizando los fotocatalizadores decorados con nanopartículas sintetizadas en presencia de P103 a concentración en peso de 0.1% (—▲—) y 0.5% (—▼—). Estas mismas concentraciones fueron las más efectivas en la disminución del colorante alcanzando un 93% y 92% de degradación respectivamente.

La degradación con NPAg a concentración en peso de 0.01 (—◆—) y 0 (—■—) alcanzó apenas un 78% y un 41% en la eliminación del colorante. Esto se atribuye a que el tamaño de partícula es menor respecto a las partículas sintetizadas a concentración en peso mayor.

Las gráficas de absorción de las muestras con luz ultravioleta se encuentran en el Anexo Figura A3.

### 3.3.4. Degradación con Ag-TiO<sub>2</sub> con Luz Ultravioleta más Luz Visible.

En la Figura 3.14 se muestra los perfiles de concentración y porcentaje de degradación con el TiO<sub>2</sub> decorado con nanopartículas de Ag sintetizadas con diferentes concentraciones de P103 irradiadas con luz ultravioleta más visible.

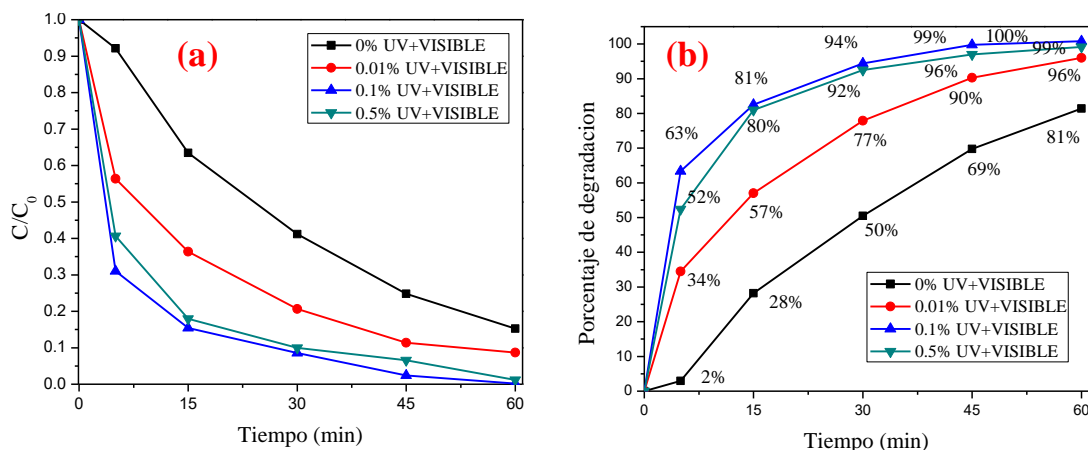


Figura 3.14. Degradación de la solución de azul de metileno con luz ultravioleta más luz visible. (a) Concentración de azul de metileno y (b) porcentaje de degradación respecto a 60 minutos.

La integración de la luz visible activa catalíticamente las nanopartículas de Ag que no son activadas en su totalidad por luz ultravioleta. El efecto sinérgico de la plata más las fuentes de irradiación da como resultado la degradación del colorante en forma más veloz comparada con la que se irradia únicamente con luz ultravioleta. Nuevamente, pero de forma más rápida las concentraciones de 0.1% en peso (—▲—) y 0.5% en peso (—▼—) alcanzaron mayor eficiencia en la degradación del azul de metileno con un 100% y un 99% de degradación respectivamente.

Note como para la concentración de 0.01% en peso (—●—) el efecto sinérgico de la plata y las fuentes de irradiación combinadas logran una mejoría en el porcentaje de degradación alcanzado en tiempos cortos (34% a cinco minutos) en comparación con el porcentaje de degradación obtenido usando únicamente luz ultravioleta (4% a cinco minutos).

Las gráficas de absorción de las muestras con luz ultravioleta más visible se encuentran en el Anexo Figura A4.

### 3.3.5. Degradación con Ag-TiO<sub>2</sub> con Luz Visible.

Con respecto a la degradación del azul de metileno con únicamente luz visible no se logró un proceso efectivo. Esto puede atribuirse a las siguientes causas:

- El TiO<sub>2</sub> no se activa en el intervalo correspondiente a la luz visible.
- No se logró la activación catalítica en el espectro visible por la baja concentración de NPAg depositadas sobre la superficie del semiconductor TiO<sub>2</sub>.

No se muestran graficas de porcentaje de degradación ni de concentración vs tiempo, debido al bajo porcentaje obtenido en el proceso de degradación del colorante, sin embargo, se presentan los espectros UV-Vis en la Figura 3.15 en los que se puede observar como las bandas de absorción se mantienen sin disminución considerable en intensidad.

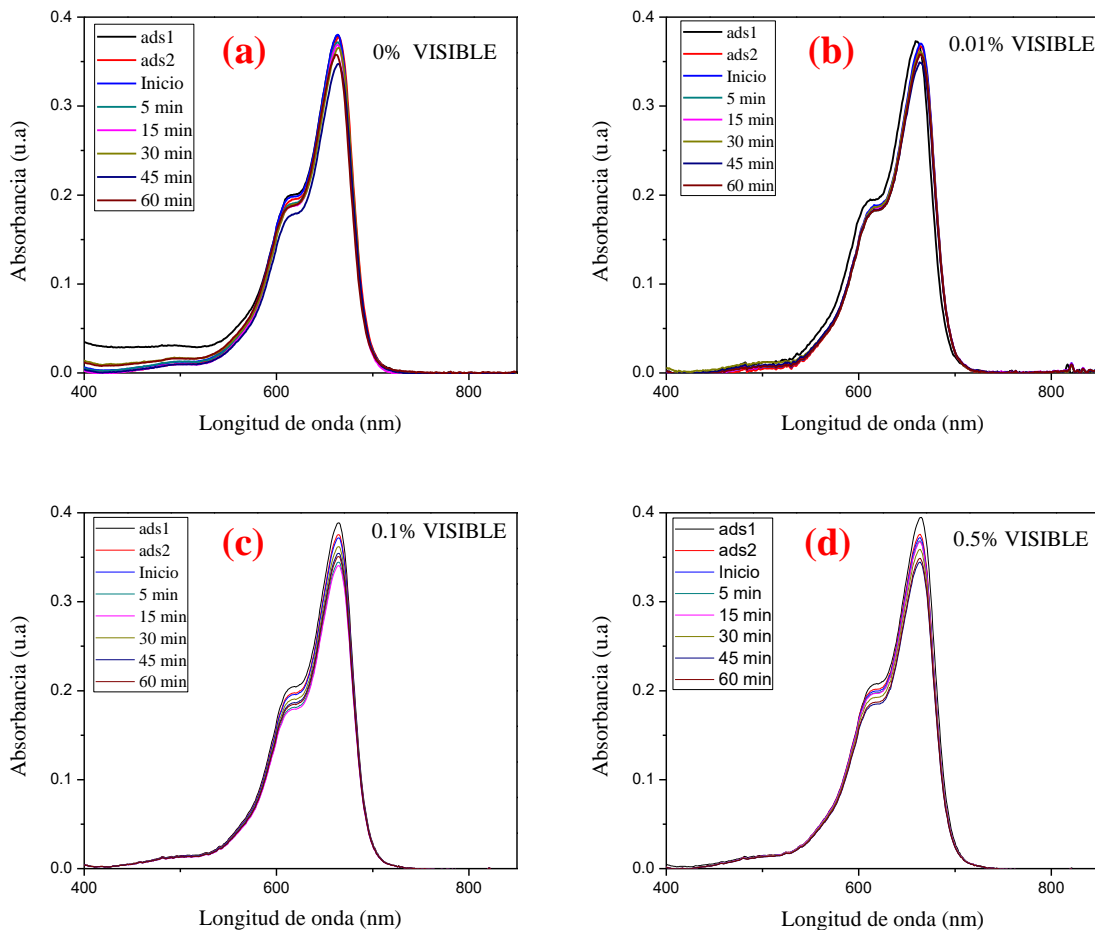


Figura 3.15. Degradación de azul de metileno empleado luz visible.

### 3.3.6. Comparación entre actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_2$ y $\text{Ag-TiO}_2$ .

Con el propósito de comparar la actividad fotocatalítica entre el  $\text{TiO}_2$  comercial y el decorado con nanopartículas de plata en la Figura 3.16 se presentan los perfiles de concentración y los porcentajes de degradación (a)  $\text{TiO}_2$  comercial y (b)  $\text{Ag-TiO}_2$  0.1% en peso de P103.

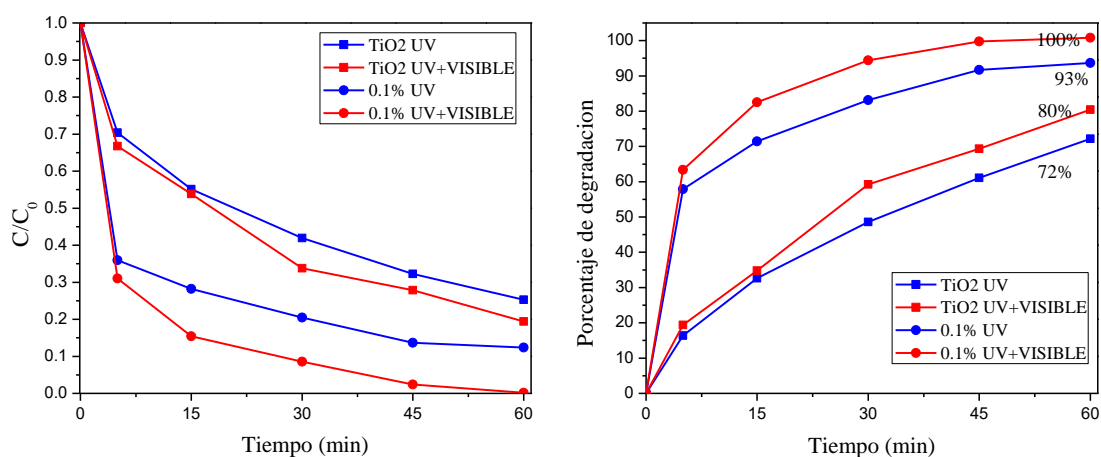


Figura 3.16. Comparación entre  $\text{TiO}_2$  comercial y  $\text{Ag-TiO}_2$  0.1% en peso de copolímero: (a) Perfil de concentración (b) porcentaje de degradación. ( $\text{TiO}_2$  comercial: degradación con luz uv —■—, luz uv más visible —■—,  $\text{TiO}_2$  decorado: degradación con luz uv —●—, luz uv más visible —●—)

La Figura 3.16 nos permite observar el efecto del decorado del  $\text{TiO}_2$  con las nanopartículas. Al tiempo de 5 minutos de iniciar el proceso de degradación, el  $\text{TiO}_2$  comercial (—■—, —■—) ronda aproximadamente un 20% de eliminación del colorante mientras que el sistema  $\text{Ag-TiO}_2$  0.1% (—●—, —●—) un 60%.

Al tiempo de 60 minutos el  $\text{TiO}_2$  comercial alcanza con luz uv y luz uv más visible 72% y 80% de degradación del colorante respectivamente. En cuanto al sistema  $\text{Ag-TiO}_2$  0.1% se logra un 93% y 100% respectivamente. Para que el  $\text{TiO}_2$  alcance el 100% de degradación del azul de metileno son necesarios más de 90 minutos de reacción (ver Figura A2, anexo)

### 3.3.7. Comparación de eficiencia en la degradación del azul de metileno.

En esta sección se muestran recursos gráficos con los porcentajes de degradación de todas las muestras evaluadas en el proceso de eliminación del colorante. Estos mismos datos fueron recolectados en tablas junto con los porcentajes de adsorción obtenidos mediante operaciones matemáticas en base a los espectros obtenidos por el espectrofotómetro.

Tabla 3.1. Comparación de eficiencia con luz ultravioleta.

Luz Ultravioleta						
	Azul de Metileno	TiO <sub>2</sub> comercial	0% en peso P103	0.01% en peso P103	0.1% en peso P103	0.5% en peso P103
% Adsorción @15min	/	0.67	1.17	6.42	3.38	4.96
% Degradación @60min	14	72	41	78	93	92

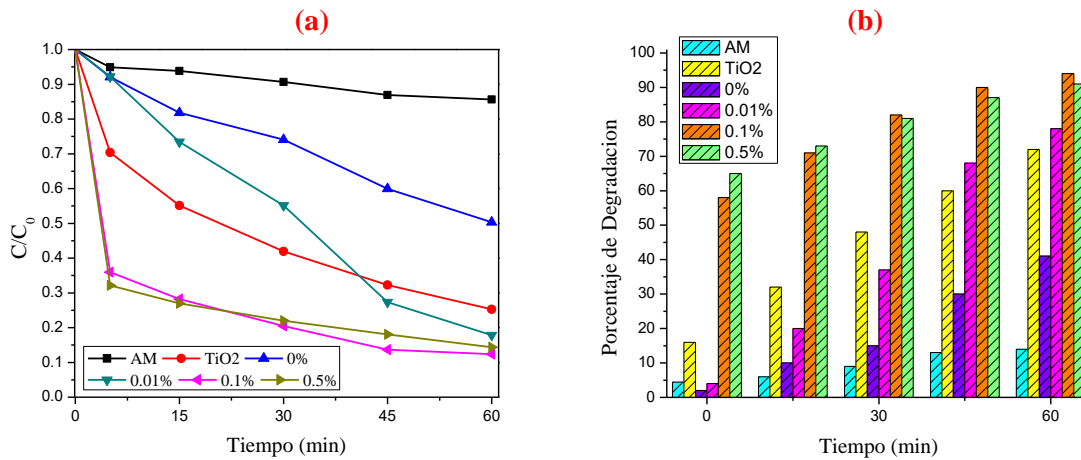


Figura 3.17. Concentración de azul de metileno durante el proceso de degradación bajo luz ultravioleta con cinco diferentes fotocatalizadores (TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub> 0%, Ag-TiO<sub>2</sub> 0.01%, Ag-TiO<sub>2</sub> 0.1% y Ag-TiO<sub>2</sub> 0.5%): (a) perfiles de concentración (b) porcentaje de degradación

Tabla 3.2. Comparación de eficiencia con luz ultravioleta más luz visible.

Luz Ultravioleta + Luz Visible						
	Azul de Metileno	TiO <sub>2</sub> comercial	0% en peso P103	0.01% en peso P103	0.1% en peso P103	0.5% en peso P103
% Adsorción @15min	/	5.11	2.63	5.46	0.65	7.68
% Degradación @60min	24	80	81	96	100	99

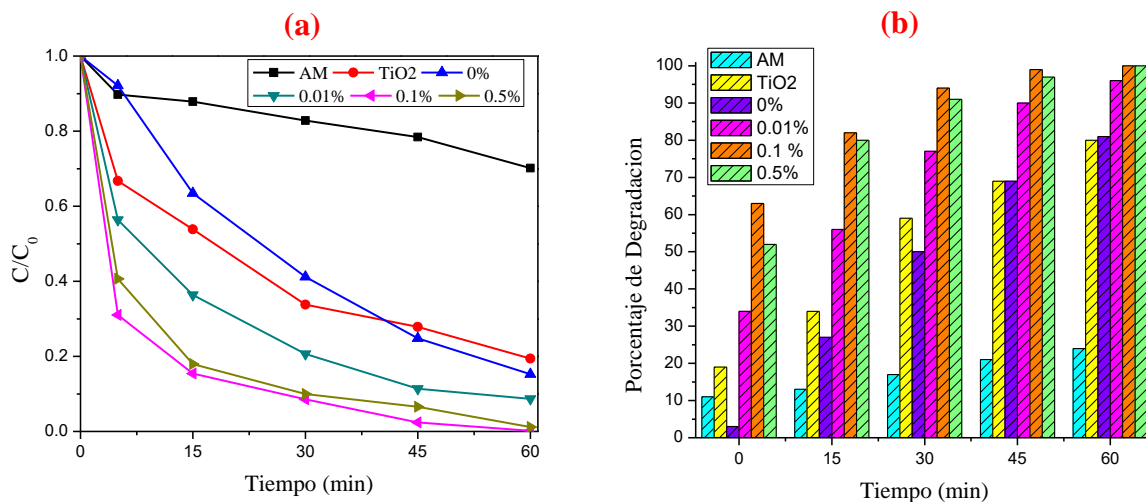


Figura 3.18. Concentración de azul de metileno durante el proceso de degradación bajo luz ultravioleta más luz visible con cinco diferentes fotocatalizadores (TiO<sub>2</sub>, Ag-TiO<sub>2</sub> 0%, Ag-TiO<sub>2</sub> 0.01%, Ag-TiO<sub>2</sub> 0.1% y Ag-TiO<sub>2</sub> 0.5%): (a) perfiles de concentración (b) porcentaje de degradación.

Los porcentajes de adsorción de la Tabla 3.1 y 3.2 reflejan la capacidad que tiene cada material de adsorción de colorante. Al no ser elevados los valores esto indica que la adsorción de cada fotocatalizador no influye en porcentaje de degradación del azul de metileno.

En la Figura 3.17 y 3.18 se muestra el conjunto final de porcentajes de degradación de la fotólisis y fotocatalisis del azul de metileno. Se observa que el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> decorado con NPAg sintetizadas con 0.1% en peso de copolímero tribloque P103 es el que presenta mejor actividad fotocatalítica consiguiendo un 94% de degradación con luz ultravioleta (Figura 3.17) y el 100% con luz ultravioleta más visible (3.18). Es notorio también que la concentración de 0.5% alcanza de igual manera el 100% de degradación con el conjunto de ambas lámparas e irradiada con solo ultravioleta consigue un 91%. El TiO<sub>2</sub> decorado con NPAg sintetizadas en ausencia de P103 respecto a degradación con luz uv muestra poca actividad fotocatalítica siendo incluso superada por el TiO<sub>2</sub> sin decorado esto puede deberse a que en ausencia de un agente estabilizador las nanopartículas no conservan una distribución de tamaño normal, entonces su función como trampa de electrones que evita la recombinación electrón-hueco ocurrida en las bandas de valencia y conducción del TiO<sub>2</sub> no mantiene la misma eficiencia para todos los tamaños de partícula. En el otro caso (Figura 3.18) con luz ultravioleta más visible a 60 minutos es ligeramente mejor el fotocatalizador

decorado que el comercial debido a la sinergia de ambas lámparas, aun así, las NPAg a 0% en P103 muestra eficiencia muy por debajo en comparación de las NPAg sintetizadas con agente estabilizador, lo que nos hace suponer que con tamaño y forma controlados de nanopartículas el proceso de fotocatalisis se lleva a cabo de mejor manera.

En base en los espectros de absorción de la Figura 3.3 se muestra que las bandas de absorción de las nanopartículas sintetizadas en presencia de P103 a concentración de 0.1% y 0.5% en peso fueron más anchas y alcanzaron ligeramente una longitud de onda mayor, indicando un mayor tamaño de partícula y mayor distribución de tamaños respecto a las otras concentraciones (0% y 0.01%). La diferencia entre las NPAg de 0.1% y 0.5% y que hizo más eficiente a 0.1% en la degradación del azul de metileno a pesar de que la banda de absorción quedó en 398 nm (3 nm menos que 0.5%) fue la intensidad del pico de absorción, ligeramente más intenso que el de 0.5% que se interpreta como mayor concentración de nanopartículas depositadas en la superficie del TiO<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

La formación de nanopartículas de plata se logró de manera exitosa por reducción química en presencia del agente estabilizante (copolímero P103). El efecto de éste fue notorio en las bandas de absorción propias de cada muestra de NP con concentración diferente de copolímero que tuvo como resultado bandas de absorción con diversas intensidades y amplitudes durante la reacción que tienen consecuencia en el tamaño, forma y concentración de las partículas. Por bibliografía se puede inferir que el tamaño de las nanopartículas fue de 20 nm, pero se sugiere recurrir a microscopia electrónica de transmisión (TEM) para examinar la forma y tamaño de éstas.

Se comprobó mediante comparación con el TiO<sub>2</sub> comercial (sin decorar) que la incorporación de las nanopartículas en el semiconductor tiene un efecto positivo en la actividad fotocatalítica en la eliminación del colorante azul de metileno. Por medio de la caracterización DRX se identificó que el sistema se encontraba en las fases cristalinas anatasa y rutilo, y no tuvo modificaciones debido a la incorporación de las nanopartículas de plata de diferente tamaño por lo que se concluyó que la plata se depositó de manera homogénea sobre

la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Las caracterizaciones por medio de SEM, EDS y UV-Vis DRS no lograron comprobar la presencia de las nanopartículas, lo que sugiere el uso de técnicas más avanzadas como, por ejemplo, microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Las nanopartículas sintetizadas a  $30^\circ$  con concentración de 0.1% en peso de copolímero P103 lograron mayor eficiencia en la degradación del colorante alcanzando a los 60 minutos un 93% de degradación utilizando lámpara ultravioleta y 100% cuando se usó la combinación de la lámpara ultravioleta y lámpara de luz blanca (visible). No se logró una degradación considerable utilizando únicamente lámpara de luz blanca ya que la concentración de nanopartículas incorporadas en el  $\text{TiO}_2$  fue insuficiente para activarlas catalíticamente y lograr un porcentaje eficiente en la degradación.

En base en la experiencia adquirida se sugiere aumentar la concentración de nanopartículas de plata incorporadas en el  $\text{TiO}_2$  y evaluar de este modo su actividad fotocatalítica y encontrar una concentración óptima que genere mejores resultados y así ampliar el uso del fotocatalizador en la degradación de más colorantes usados en la industria. De este modo también, se espera que las técnicas de caracterización logren identificar la presencia de la plata.

Se sugiere también evaluar la reutilización del fotocatalizador y de este modo buscar generar un proyecto sostenible que genere menos desechos tóxicos al reducir el uso de agentes químicos y de este mismo modo sea viable económicamente.



## BIBLIOGRAFÍA

- Alexandridis, P., & Hatton, A. (1995). 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 A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1-46.
- Alexandridis, P., & Spontak, R. J. (1999). Solvent-regulated ordering in block copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130-139.
- Alexandridis, P., Holzwarth, J. F., & Hatton, A. (1994). Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association. *Macromolecules*, 2414-2425.
- Angelescu, D. G., Vasilescu, M., Anastasescu, M., Baratoiu, R., Donescu, D., & Teodorescu, V. (2011). Synthesis and association of Ag(0) nanoparticles in aqueous Pluronic F127 triblock copolymer solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 57-66.
- Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Kappe, C., & Cozzoli, P. D. (2011). Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 1312-1359.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: A review. *Bioresource Technology*, 217-227.
- Banerje, S., Pillai, S., Falaras, P., O'Shea, K. E., Byrne, J. A., & Dionysiou, D. D. (2014). Photocatalysis, New Insights into the Mechanism of Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2543-2554.
- Batista, C. C., Albuquerque, L. J., Ribeiro, C. A., de Castro, C. E., Miranda, E. G., Nantes, I. L., . . . Giacomelli, F. C. (2017). Nano-Sized Silver Colloids Produced and Stabilized by Amino-Functionalized Polymers: Polymer Structure-Nanoparticle Features and Polymer Structure-Growth Kinetics Relationships. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1608-1618.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., & El-Sayed, M. (2005). Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chemical Reviews*, 1025-1102.
- Capek, I. (2017). *Noble Metal Nanoparticles: Preparation, Composite Nanostructures, Biodecoration and Collective Properties*. Ottawa: Springer.
- Cason, J. P., Khambaswadkar, K., & Roberts, C. B. (2000). Supercritical Fluid and Compressed Solvent Effects on Metallic Nanoparticle Synthesis in Reverse Micelles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 4749-4755.
- Castello, G. K. (2013). *Handbook of Photocatalysts Preparation, Structure and Applications*. London : Nova Science Publishers Inc.
- Chan, Y. J., Chong, M. F., Law, C. L., & Hassell, D. G. (2009). A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 175-190.

- Chen, Y., Wang, Y., Li, W., Yang, Q., Hou, Q., Wei, L., . . . Ju, M. (2017). Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO<sub>2</sub> nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 352-367.
- CONAGUA. (Octubre de 2016). *Comisión Nacional del Agua*. Obtenido de Comisión Nacional del Agua: <https://www.gob.mx/conagua>
- Coronado, J. M., Fresno, F., Hernandez-Alonso, M. D., & Portela, R. (2013). *Design of advanced photocatalytic materials for energy and environmental applications*. London: Springer.
- CTR Scientific. (s.f.). Obtenido de CTR Scientific: [www.ctr.com.mc](http://www.ctr.com.mc)
- Cushing, B. L., Kolesnichenko, V. L., & O'Connor, C. J. (2004). Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 3893-3946.
- Daneshvar, N., Salari, D., & Khataee, A. R. (2003). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111-116.
- Danis, T. G., Albanis, T. A., Petrakis, D. E., & Pomonis, P. J. (1998). Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates. *Water Research*, 295-302.
- Del Río García, A., Maiques, O., Molina Puerto, F., Bonastre Cano, J., & Cases Iborra, F. (2012). Tratamiento electroquímico de colorantes bifuncionales tipo Hexl en una célula. *Dyna Ingeniería e Industria*, 679-688.
- Esfahani, M. N., & Habibi, H. M. (2008). Silver Doped TiO<sub>2</sub> Nanostructure Composite Photocatalyst Film Synthesized by Sol-Gel Spin and Dip Coating Technique on Glass. *International Journal of Photoenergy*, 1-11.
- Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 341-357.
- Freeman, H. M. (1989). *Standard handbook of hazardous waste treatment and disposal*. New York: McGraw-Hill.
- Gafoor, A. A., Musthafa, M. M., & Pradyumnan, P. P. (2012). AC Conductivity and Diffuse Reflectance Studies of Ag-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials*, 2387-2392.
- García Barrasa, J., López de Luzuriaga, J. M., & Monge, M. (2010). Silver nanoparticles: synthesis through chemical methods in solution and biomedical applications. *Central European Journal of Chemistry*, 7-19.
- Gautam, R. K., & Chattopadhyaya, M. (2016). *Nanomaterials for Wastewater Remediation*. Oxford: ELSEVIER.
- Gerrity, D. W. (2008). *Photocatalytic disinfection with titanium dioxide and low-pressure UV light*. Arizona: ProQuest.

- Glatter, O., Schef, G., Schillen, K., & Brown, W. (1994). Characterization of a Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Triblock Copolymer (EO27-PO39-EO27) in Aqueous Solution. *Macromolecules*, 6046-6054.
- Glosh , A. K., Wakim, G., & Addiss, R. R. (1969). Photoelectronic Processes in Rutile. *PHYSICAL REVIEW JOURNALS ARCHIVE*, 979-988.
- Gupta, V.K, & Suhas. (2009). Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal. *Scientific Research*, 2313-2342.
- Halmann, M. M. (1996). *Photodegradation of Water Pollutants*. New York: CRC Press.
- Hanaor, D. A., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 855-874.
- Hand, D. W., Perram, D. L., & Crittenden, J. C. (1995). *Destruction of DBP precursors with catalytic oxidation*. Denver: The Foundation and American Water Works Association.
- Hathway, T. L. (2009). *Titanium dioxide photocatalysis: studies of the degradation of organic molecules and characterization of photocatalysts using mechanistic organic chemistry*. Ames: ProQuest.
- Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W., & El-Sayed, M. A. (2006). Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2115-2120.
- Huling, S. (08 de Septiembre de 2015). *Ground Water and Ecosystems Restoration Research*. Obtenido de Ground Water and Ecosystems Restoration Research: <https://archive.epa.gov/ada/web/html/isco.html>
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., & Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR. *The Journal of Physical Chemistry B*, 4545-4549.
- Islam, A. K., & Mukherjee, M. (2011). Effect of temperature in synthesis of silver nanoparticles in triblock copolymer micellar solution. *Journal of Experimental Nanoscience*, 596-611.
- Islam, A. K., & Mukherjee, M. (2011). Effect of temperature in synthesis of silver nanoparticles in triblock copolymer micellar solution . *Journal of Experimental Nanoscience*, 596-611.
- Isley, S., & Penn, L. R. (2006). Relative Brookite and Anatase Content in Sol–Gel-Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry* , 15134-15139.
- Kace, J. C., & Linford, H. B. (1975). Reduced cost flocculation of a textile dyeing wastewater. *J Water Pollut Control Fed*, 1971-1980.
- Karayianni, M., & Pispas, S. (2016). *Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Selective Solvents*. Greece: Springer.
- Khan Academy*. (Enero de 2018). Obtenido de Khan Academy: Khan Academy
- Khan, A. R., Tahir, H., Uddin, F., & Hameed, U. (2005). Adsorption of Methylene Blue from aqueous Solution on the Surface of Wool Fiber and Cotton Fiber. *Bioline International*, 29-35.

- Khatoon, U. T., Rao, K. V., & Rao, J. R. (2012). Synthesis and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET)*. Chennai: IEEE.
- Khullar, P., Mahal, A., Singh, V., Banipal, T. S., Kaur, G., & Bakshi, M. S. (2010). How PEO-PPO-PEO Triblock Polymer Micelles Control the Synthesis of Gold Nanoparticles: Temperature and Hydrophobic Effects. *Langmuir*, 11363-11371.
- Khullar, P., Singh, V., Mahal, A., Kaur, H., Singh, V., Banipal, T., . . . Bakshi, S. (2011). Tuning the Shape and Size of Gold Nanoparticles with Triblock Polymer Micelle Structure Transitions and Environments. *The Journal of Physical Chemistry*, 10442-10454.
- Klasen, H. J. (2000). Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses. *Burns*, 117-130.
- Kochuveedu, S. T., Jang, Y., & Kim, D. H. (2013). A study on the mechanism for the interaction of light with noble metal-metal oxide semiconductor nanostructures for various photophysical applications. *Chemical Society Reviews*, 8467-8493.
- Krylova, G., Eremenko, A., Smirnova, N., & Eutis, S. (2005). Structure and Spectra of Photochemically Obtained Nanosized Silver Particles in Presence of Modified Porous Silica. *International Journal of Photoenergy*, 193-198.
- Lee, D. S., & Chen, Y. W. (2014). Nano Ag/TiO<sub>2</sub> catalyst prepared by chemical deposition and its photocatalytic activity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 705-712.
- Lee, G.-J., Kim, S.-I., Chai, Y., & Geun, S. (2004). Preparation of Silver Nanorods through the Control of Temperature and pH of Reaction Medium. *Materials Chemistry and Physics*, 197-204.
- Lee, J.-W., Choi, S.-P., Thiruvenkatachari, R., Shim, W.-G., & Moon, H. (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 196-203.
- Legrini, O., Oliveros, E., & Braun, A. (1993). Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 671-698.
- Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89-114.
- Liu, E., Kang, L., Yang, Y., Sun, T., Hu, X., Zhu, C., . . . Fan, J. (2014). Plasmonic Ag deposited TiO<sub>2</sub> nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting. *US National Library of Medicine*, 1-30.
- Liu, E., Kang, L., Yang, Y., Sun, T., Hu, X., Zhu, C., . . . Fan, J. (2014). Plasmonic Ag deposited TiO<sub>2</sub> nano-sheet film for enhanced photocatalytic hydrogen production by water splitting. *Nanotechnology*, 124-179.
- Llorca, J., Casanovas, A., Domínguez, M., Casanova, I., Angurell, I., Seco, M., & Rossell, O. (2008). Plasma-activated core-shell gold nanoparticle films with enhanced catalytic properties. *Journal of Nanoparticle Research*, 537-542.

- Loo, C., Lowery, A., Halas, N., West, J., & Drezek, R. (2005). Immunotargeted Nanoshells for Integrated Cancer Imaging and Therapy. *Nano letters*, 709-711.
- Maillard, M., Giorgio, S., & Pileni, M.-P. (2003). Tuning the Size of Silver Nanodisks with Similar Aspect Ratios: Synthesis and Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry*, 2466-2470.
- Martinez, F. M., Zuñiga, E., & Lafarga, A. K. (2013). Método de síntesis de nanopartículas de plata adaptable a laboratorios de docencia relacionado con la nanotecnología. *Mundo Nano*.
- Martínez, V. J. (Abril de 2015). Síntesis y caracterización de Nanopartículas de plata empleado copolímeros de bloque (F127 y P103). *Tesis*. Puebla, Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Meenakshi, G., & Chand, R. (2006). Activated Carbon Adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 10630-10630.
- Merck. (09 de Julio de 2017). Obtenido de Merck: <https://www.merckgroup.com/en>
- Mishra, G., & Tripathy, M. (1993). A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent. *ResearchGate*, 35-38.
- Mock, J. J., Smirth, B. D., Schultz, D. A., & Schultz, S. (2002). Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics*, 6755-6759.
- Mogensen, K. B., & Kneipp, K. (2014). Size-Dependent Shifts of Plasmon Resonance in Silver Nanoparticle Films Using Controlled Dissolution: Monitoring the Onset of Surface Screening Effects. *Journal of Physical Chemistry*, 28075-28083.
- Monge, M. (2009). Nanopartículas de plata: Métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas. *Anales RSEQ*, 33-41.
- Morones, J. R., Elechiguerra, J. L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J. B., Ramírez, J., & Yacaman, M. J. (2005). The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 2346-2353.
- Mortensen, K., & Pedersen, J. S. (1993). Structural study on the micelle formation of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution. *Macromolecules*, 805-812.
- Murphy, C. J., & Jana, N. R. (2002). Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires. *Advanced Materials*, 80-82.
- Natsuki, J., Natsuki, T., & Hashimoto, Y. (2015). A Review of Silver Nanoparticles: Synthesis Methods, Properties and Applications. *International Journal of Materials Science and Applications*, 325-332.
- Oliveira, L., Franca, A., Alves, T., & Rocha, S. (2007). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *US National Library of Medicine National Institutes of Health*, 507-512.
- Panigrahi, S., Praharaj, S., Basu, S., Ghosh, S. K., Jaha, S., Pande, S., . . . Pal, T. (2006). Self-assembly of Silver Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Optical Properties, and

- Application in Surface-enhanced Raman Scattering. *Journal of Physical Chemistry*, 13436-13444.
- Pastoriza-Santos, I., & Liz-Marzan, L. M. (2008). Colloidal Silver Nanoplates. State of the Art and Future Challenges. *Journal of Materials Chemistry*, 1724-1737.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Pham, H. H., & Wang, L.-W. (2015). Oxygen vacancy and hole conduction in amorphous TiO<sub>2</sub>. *Royal Society of Chemistry*, 1372-1378.
- Pradhan, N., Pal, A., & Pal, T. (2002). Silver Nanoparticle Catalyzed Reduction of Aromatic Nitro Compounds. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 242-257.
- R. Hoffman, M., Wonyong, C., Detlef W., B., & Scot T., M. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 69-96.
- Rai, H., Bhattacharyya, M., Singh, J., Bansal, T. K., Vats, P., & Banerjee, U. C. (2007). Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 219-238.
- Riess, G. (2003). Micellization of block copolymers. *Progress in Polymer Science*, 1107-1170.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 247-255.
- Saha, J., Begum, A., Mukherjee, A., & Kumar, S. (2017). A novel green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic action in reduction of Methylene Blue dye. *Sustainable Environment Research*, 245-250.
- Sakai, T., Ishihara, A., & Alexandridis, P. (2015). Block copolymer mediated synthesis of silver nanoparticles from silver ions in aqueous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 84-91.
- SBP Consultants and Engineers. (1994). *Handbook of Exports Oriented Dyes and Intermediates*. Publication Division.
- Seghezzi, L., Zeeman, G., Van Lier, J. B., Hamelers, H., & Lettinga, G. (1998). A review: The anaerobic treatment of sewage in UASB and EGSB reactors. *Bioresource Technology*, 175-190.
- Sharma, S. K., & Sanghi, R. (2012). *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*. New York: Springer.
- Shevchenko, E. V., Talapin, D. V., Schnablegger, H., Kornowski, A., Festin, Ö., Svendlinh, P., . . . Weller, H. (2003). Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 9090-9101.

- Sifontes, Á. B., Melo, L., Maza, C., Mendes, J. J., Mediavilla, M., Brito, J. L., . . . Albornoz, A. (2010). Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes. *Química Nova*, 1266-1269.
- Šileikaitė, A., Prosyčėvas, I., Puišo, J., Juraitis, A., & Guobienė, A. (2006). Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution. *Materials Science (Medžiagotyra)*, 287-291.
- Šileikaitė, A., Puišo, J., Prosyčėvas, I., & Tamulevičius, S. (2009). Investigation of Silver Nanoparticles Formation Kinetics During Reduction of Silver Nitrate with Sodium Citrate. *Materials Science (Medžiagotyra)*.
- Singh, V., Khullar, P., Dave, P., & Kaur, N. (2013). Micelles, mixed micelles, and applications of polyoxypropylene (PPO)-polyoxyethylene (PEO)-polyoxypropylene (PPO) triblock polymers. *International Journal of Industrial Chemistry*.
- Smitha, S. L., Nissamudeen, K. M., Philip, D., & Gopchandraan, K. G. (2008). Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 186-190.
- Soltani, T., & Entezari, M. H. (2013). Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 197-203.
- Song, K. C., Lee, S. M., Park, T. S., & Lee, B. S. (2009). Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 153-155.
- Stamplecoskie, K. G., & Scaiano, J. C. (2010). Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 1825-1827.
- Subhasini Sharma, Kalpana, Arti, Shweta, Suryavathi, V., Pawan, K. S., . . . Sharma, K. P. (2007). Toxicity assessment of textile dye wastewater using swiss albino rats. *Australasian Journal of Ecotoxicology*, 81-85.
- Tang, B., Li, J., Hou, X., Afrin, T., Sun, L., & Wang, X. (2013). Colorful and Antibacterial Silk Fiber from Anisotropic Silver Nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 4556-4563.
- Tepale, N., Fernandez-Escamilla, V. V., Álvarez, C., Flores-Aquino, E., Gonzales-Coronel, V. J., Cruz, D., & Sanchez-Cantú, M. (2016). Morphological and Rheological Characterization of Gold Nanoparticles Synthesized Using Pluronic P103 as Soft Template. *Journal of Nanomaterials*.
- Turkevich, J., & Kim, G. (1970). Palladium: Preparation and Catalytic Properties of Particles of Uniform Size. *Science*, 873-879.
- Varma, R. S., Thorat, N., Fernandes, R., Kothari, D. C., Patel, N., & Miotello, A. (2016). Dependence of photocatalysis on charge carrier separation in Ag-doped and decorated TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Catalysis Science and Technology*, 8428-8440.

- Wanka, G., Hoffmann, H., & Ulbricht, W. (1994). Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(oxyethylene)-Poly(oxypropylene)-Poly(oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, 4145-4159.
- Wilcoxon, J. (2008). Optical Absorption Properties of Dispersed Gold and Silver Alloy Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*, 2647-2656.
- Wu, C., Yue, Y., Deng, X., Hua, W., & Gao, Z. (2004). Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations. *Catalysis Today*, 93-95.
- Yu, L., Yang, X., Ye, Y., Peng, X., & Wang, D. (2015). Silver nanoparticles decorated anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes for removal of pentachlorophenol from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 100-106.
- Zaharia, C., & Sutcu, D. (2011). Optimization Study of Orange 16 Dye Sorption from Aqueous Systems Using Sawdust Wastes. *Chemical Bulletin of Politechnica University of Timisoara*, 1-28.
- Zhang, J. Z. (2009). *Optical Properties And Spectroscopy Of Nanomaterials*. Santa Cruz: World Scientific.
- Zhang, Y., Li, M., & Guo, Y. (2018). Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Ag/TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Semiconductor Catalysts. *Earth and Environmental Science*, 1-8.
- Zollinger, H. (1991). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. New York: VCH Publishers.
- Zuo, R., Du, G., Zhang, W., Liu, L., Liu, Y., Mei, L., & Li, Z. (2014). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO<sub>2</sub> Impregnated Diatomite. *Hindawi*, 1-7.



ANEXOS.

En la siguiente Figura se muestra los espectros de absorción de las nanopartículas de plata sintetizadas a temperatura de reacción de 25 °C.

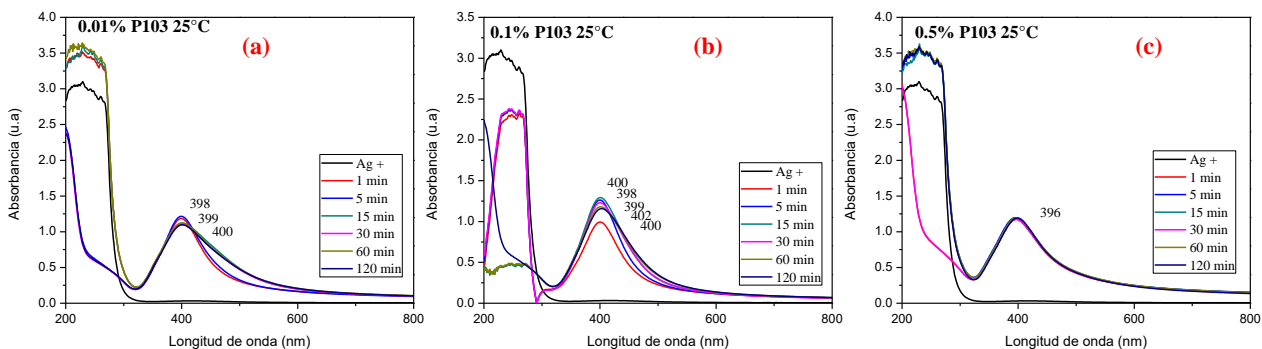


Figura A1. Espectros de formación de nanopartículas de plata sintetizadas a 25°C: (a) 0.01% en peso de P103, (b) 0.1% en peso de P103 y (c) 0.5% en peso.

El efecto de la concentración del polímero no visible en las nanopartículas de plata sintetizadas a 25 °C. (Figura A1).

A continuación, se muestran los espectros UV-Vis de la fotocatalisis del azul de metileno.

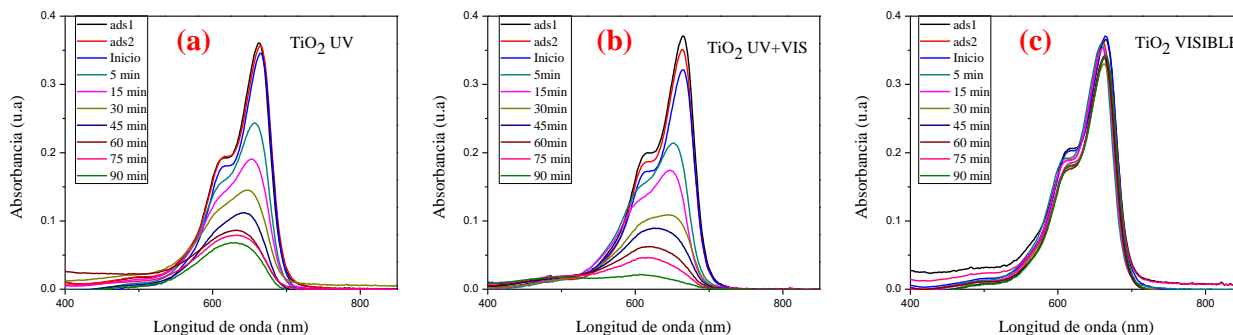


Figura A2. Fotocatalisis de azul de metileno empleando TiO<sub>2</sub> comercial con los tres casos: (a) lámpara uv (b) lámpara uv más visible y (c) lámpara de luz blanca (visible).

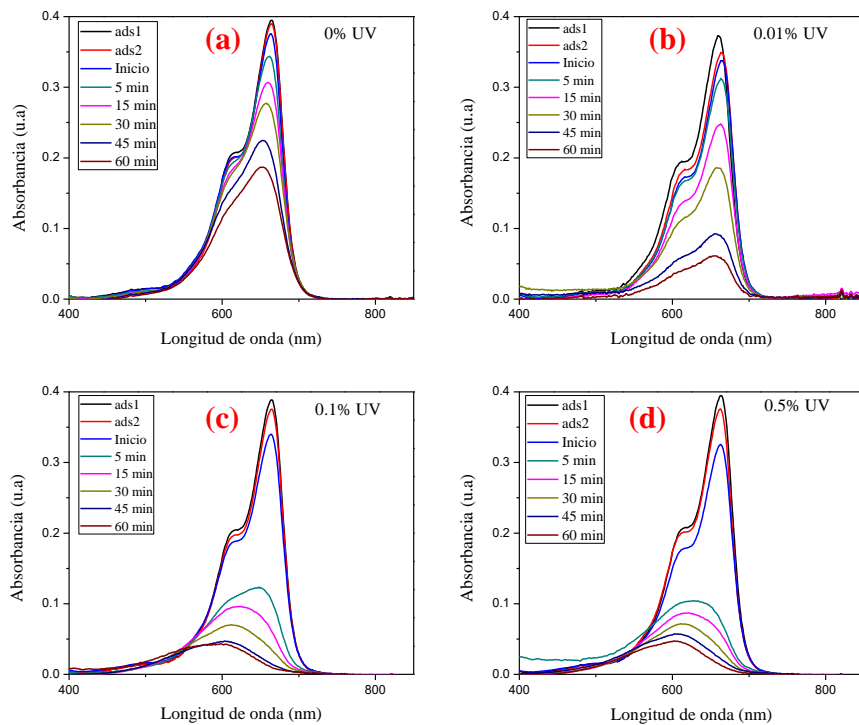


Figura A3. Fotocatálisis de azul de metileno empleando lámpara uv con catalizador  $\text{TiO}_2$  decorado con NP de Plata sintetizadas en presencia de agente estabilizante P103 a diferentes concentraciones en peso: (a) 0% (ausencia de agente), (b) 0.01%, (c) 0.1% y (d) 0.5%.

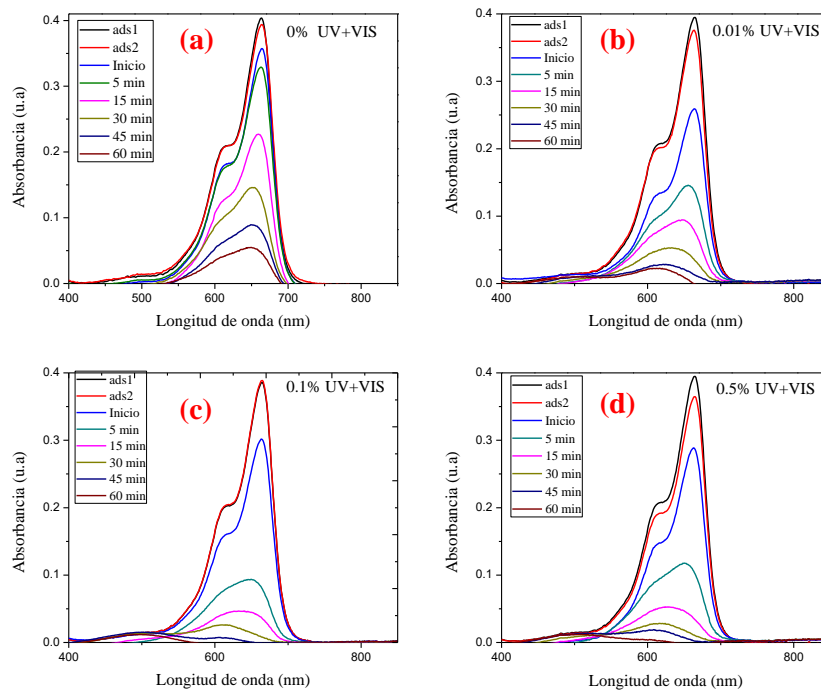


Figura A3. Fotocatálisis de azul de metileno empleando lámpara uv más visible con catalizador  $\text{TiO}_2$  decorado con NP de Plata sintetizadas en presencia de agente estabilizante P103 a diferentes concentraciones en peso: (a) 0% (ausencia de agente), (b) 0.01%, (c) 0.1% y (d) 0.5%.

Las imágenes mostradas a continuación en la Figura A6 son microscopías electrónicas de barrido a una distancia de  $100\ \mu$  correspondientes a los diferentes sistemas Ag-TiO<sub>2</sub> que permiten observar los materiales de manera más superficial. Las imágenes superficiales no nos proporcionan mucha información sin embargo permite percibir cuan poroso es el material.

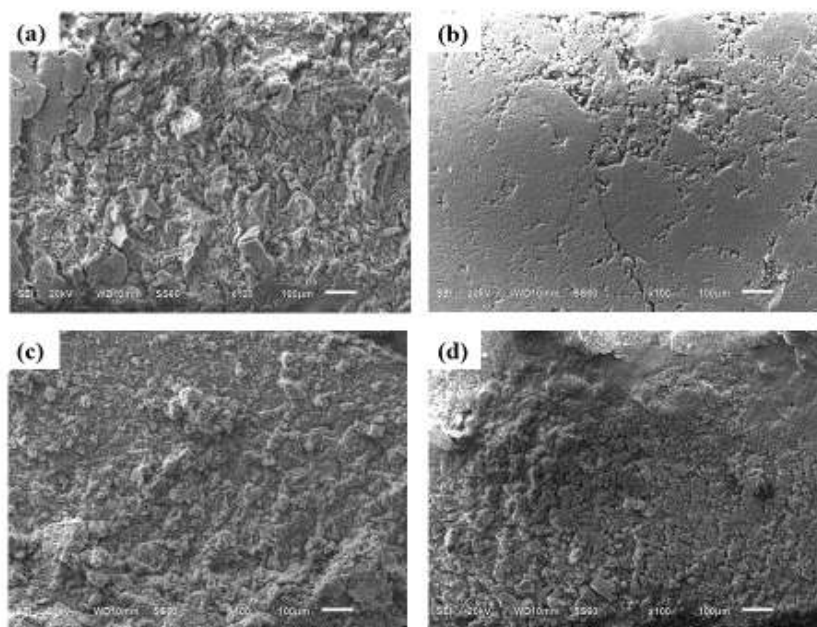


Figura A5. Imagen SEM del TiO<sub>2</sub> decorado con NPAg sintetizadas empleando copolímero P103: (a) 0% (ausencia de P103), (b) 0.01%, (c) 0.1% y (d) 0.5% en peso con un aumento de  $100\ \mu$ .

