

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Inmersión de nanopartículas de oro y plata en una matriz de
 TiO_2 para fotocátalisis plasmónica**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Christian Andrés Palacios Torrez

Ensenada, Baja California, México
2022

Tesis defendida por
Christian Andrés Palacios Torrez

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Manuel Romo Herrera
Director de tesis

Miembros del comité

Dra. Eunice Vargas Viveros

Dr. Andrey Simakov

Dr. David Alejandro Domínguez Vargas

Dra. Javier Alejandro González Ortega



Dr. José Manuel Romo Herrera
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dr. Pedro Negrete Regagnon
Director de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Christian Andrés Palacios Torrez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Inmersión de nanopartículas de oro y plata en una matriz de TiO_2 para fotocátalisis plasmónica

Resumen aprobado por:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Director de tesis

En este trabajo se probaron tres diferentes rutas para la inmersión de nanopartículas de oro (AuNPs) o plata (AgNPs) en una matriz de Degussa P25 (TiO_2): 1) Mezcla y secado de dispersiones coloidales; 2) modificación de cargas superficiales (previo a la mezcla de dispersiones); 3) reducción directa de sales metálicas sobre TiO_2 . Posteriormente, se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno (MB) con luz UV y visible, buscando registrar un mejoramiento inducido por la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR) excitada en las nanopartículas metálicas. La respuesta óptica de todos los materiales fue monitoreada por espectroscopía UV-Vis y su estructura fue analizada a partir de imágenes elaboradas con microscopía electrónica de transmisión (TEM). La síntesis de AuNPs y AgNPs coloidales dio como resultado dispersiones con absorción máxima en $\lambda \sim 543$ nm y $\lambda \sim 420$ nm, respectivamente. El análisis de imágenes TEM permitió registrar diámetros de 56 ± 4 nm para AuNPs y 31 ± 3 nm para AgNPs, así como su inmersión en la matriz de TiO_2 (rutas 2 y 3). Las constantes de reacción representativas de la fotodegradación de MB (obtenidas a partir de la absorción en $\lambda \sim 664$ nm) fueron, en su mayoría, menores a las pruebas control con TiO_2 . El uso de AgNPs@TiO_2 (ruta 2) bajo luz UV+Visible (352 nm+420 nm) reflejó una constante de reacción 0.005 unidades mayor a la exhibida por TiO_2 bajo las mismas condiciones, siendo el único caso en que se registró un incremento en la actividad fotocatalítica. En conjunto con los resultados obtenidos, la presencia de una capa de polielectrolito (PAH) entre las AgNPs y el TiO_2 en este sistema permitió concluir que, de haberse generado un mejoramiento plasmónico en la fotocátalisis de MB, éste se habría dado a través del mecanismo de transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET).

Palabras clave: Nanopartículas de oro (AuNPs), nanopartículas de plata (AgNPs), dióxido de titanio (TiO_2), resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR), fotocátalisis heterogénea, inyección de electrones calientes, transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET).

Abstract of the thesis presented by **Christian Andrés Palacios Torrez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Immersion of gold and silver nanoparticles in a TiO₂ matrix for plasmonic photocatalysis

Abstract approved by:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Thesis director

The present work aimed to achieve the immersion of gold (AuNPs) or silver (AgNPs) nanoparticles in Degussa P25 (TiO₂) via three different routes: 1) Mixing and drying of colloidal dispersions; 2) surface charge modification (prior to dispersion mixing); 3) direct reduction of metallic salts over TiO₂. Subsequently, photocatalytic activity for methylene blue (MB) degradation was evaluated under UV y visible light, hoping to register an enhancement induced by the localized surface plasmon resonance (LSPR) exhibited by the metallic nanoparticles. Optical response for each material was monitored by UV-Vis Spectroscopy measurements, and its overall structure was analyzed with transmission electron microscopy (TEM) imaging. The products of the synthesis of colloidal AuNPs and AgNPs were dispersions with maximum absorption at $\lambda \sim 543$ nm and $\lambda \sim 420$ nm, respectively. Diameters of 56 ± 4 nm (AuNPs) and 31 ± 3 nm (AgNPs) were confirmed with TEM image analysis, as well as the immersion of said nanoparticles in TiO₂ (routes 2 and 3). Most of the reaction constants for MB photodegradation (calculated from absorption at $\lambda \sim 664$ nm) were lower than those obtained for only TiO₂. Use of AgNPs@TiO₂ (route 2) under UV+Visible light (352 nm+420 nm) yielded a reaction constant 0.005 units higher than that obtained with only TiO₂. This was the only instance where an enhancement of the photocatalytic activity was registered. Based on the aforementioned results, as well as the presence of a polyelectrolyte layer (PAH) between AgNPs and TiO₂, it can be concluded that: If any significant enhancement over the photocatalytic activity of TiO₂ was achieved, it would have been generated via the Plasmon-Induced Resonant Energy Transfer (PIRET) mechanism.

Keywords: Gold nanoparticles (AuNPs), silver nanoparticles (AgNPs), titanium dioxide (TiO₂), localized surface plasmon resonance (LSPR), heterogeneous photocatalysis, hot electron injection, plasmon-induced resonant energy transfer (PIRET).

Dedicatoria

Para Raúl y Sulamita

Presenciaron mis primeros pasos.

Cada paso que les siguió, ustedes lo han caminado conmigo.

Sin importar cuán largo fuera, o cuán lejos me llevara.

Sigamos caminando juntos.

Agradecimientos

Quiero agradecer:

A Dios, porque su mano jamás se ha apartado de mi vida. Reconozco que de no ser su voluntad no estaría en el lugar que me encuentro ahora.

A mis padres, quienes construyeron mi camino con sus sacrificios y me formaron como persona con su amor, disciplina y educación. También quiero agradecer a mis hermanos Raúl y Karen, quienes sin dudarlo me extendieron su mano cuando los necesité. Su apoyo jamás ha pasado ni pasará desapercibido.

A mi director de tesis, el Dr. José Manuel Romo Herrera, quien ha cimentado su lugar como mi mentor y amigo. Le agradezco por todo el conocimiento y experiencia compartidos. Este trabajo está permeado de sus virtudes, aunque está lejos de representarlas en su totalidad.

A cada miembro de mi comité de tesis, por sus valiosas aportaciones en la construcción y terminación de este proyecto.

A mis colegas Enrique Contreras, José Ruiz, Erick Toledo y Luis Miranda, quienes libraron conmigo innumerables batallas dentro y fuera del laboratorio. Les agradezco por su amistad, su confianza y su solidaridad. Espero que una porción de su determinación, ingenio y creatividad me acompañen por el resto de mi vida.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), por proveer todo lo necesario para mi formación profesional y el desarrollo del presente trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por permitirme llevar a cabo mis estudios y experimentos relevantes dentro de las instalaciones del Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), así como por el apoyo financiero brindado a través del proyecto DGAPA-PAPIIT IN105719.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (993771) que permitió financiar gran parte de mis estudios en el Posgrado en Nanociencias. Asimismo, agradezco por el financiamiento de esta investigación a través de los proyectos de Fordecyt 272894 y ciencia básica A1-S-17539.

A los doctores Rubén Cadena, Noé Díaz y Mercedes Oropeza, así como a los M.C. María Cecilia Ortiz y Carlos Eduardo Soto, por su invaluable apoyo en todas las mediciones de potencial Z relevantes a este trabajo.

A los técnicos Francisco Ruiz y Jaime Mendoza, por su colaboración en el uso de los equipos necesarios para la obtención de imágenes con Microscopía Electrónica de Transmisión.

A mis maestros y amigos del Posgrado en Nanociencias de CICESE-UNAM, así como a aquellos que me permitieron integrarme a esta comunidad y me aceptaron con los brazos abiertos. Este ha sido un esfuerzo en conjunto, y por ello nos corresponde celebrarlo de la misma manera. Los sueños, metas y experiencias que compartieron conmigo a lo largo de esta etapa cultivaron mi amor por la ciencia, al mismo tiempo que nutrieron mi perspectiva acerca de la vida.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	i
Resumen en inglés	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xiii
 Capítulo 1. Introducción	 1
1.1 Fotocatálisis heterogénea y su utilidad en procesos de remediación ambiental	1
1.1.1. Procesos de oxidación avanzada.....	1
1.1.2. TiO ₂ como fotocatalizador modelo.....	2
1.2 Mejoramiento plasmónico de la eficiencia fotocatalítica	3
1.2.1. Resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR).....	3
1.2.2. Decaimiento de LSPRs y generación de electrones calientes.....	5
1.2.3. Mecanismos de transferencia de energía plasmónica.....	6
i) Inyección de electrones calientes.....	6
ii) Transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET).....	7
iii) Dispersión de luz.....	8
1.3 Propuesta de investigación.....	9
1.3.1. Hipótesis.....	10
1.3.2. Objetivos generales.....	10
1.3.3. Objetivos particulares.....	10
 Capítulo 2. Antecedentes	 11
2.1. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales.....	11
2.1.1. Síntesis y crecimiento de AuNPs.....	11
2.1.2. Síntesis de AgNPs.....	13
2.2. Anclaje de nanopartículas metálicas.....	14
2.3. Descomposición fotocatalítica de colorantes orgánicos sobre heterouniones de TiO ₂ con nanopartículas (NPs) metálicas.....	15
2.3.1. Fotocatálisis plasmónica de azul de metileno (MB).....	21

Capítulo 3. Metodología experimental.....	27
3.1. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales.....	27
3.1.1. Síntesis de AuNPs coloidales; LSPR~540 nm.....	27
3.1.2. Síntesis de AgNPs coloidales; LSPR~420 nm.....	27
3.1.3. Evaluación del pico de absorción LSPR por fotoespectroscopía de absorción en el rango del Ultravioleta-Visible (UV).....	28
3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	29
3.2. Inmersión de AuNPs o AgNPs en una matriz de TiO ₂ (Degussa P25).....	29
3.2.1. Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales.....	29
3.2.2. Ruta 2: Modificación de cargas superficiales.....	30
a) Envolvimiento de NPs metálicas con hidrocloreuro de polialilamina (PAH)...	30
b) Dispersión de TiO ₂ en citrato de sodio (SC).....	31
c) Mediciones de potencial Z.....	31
d) Ensamblaje de AuNPs o AgNPs sobre TiO ₂	31
3.2.3. Rutas alternas.....	32
a) Reducción directa de H ₂ AuCl ₄ con urea sobre TiO ₂	32
b) Reducción directa de AgNO ₃ en presencia de TiO ₂ con hexanol y Tritón X-100 como surfactante.....	33
3.3. Actividad fotocatalítica.....	33
3.3.1. Monitoreo de la concentración de azul de metileno midiendo la foto-absorbancia con la ley de Beer-Lambert	34
3.3.2. Fotólisis de azul de metileno con luz UV.....	34
3.3.3. Fotólisis de azul de metileno con luz visible.....	35
3.3.4. Optimización de las condiciones de reacción.....	35
a) Concentración inicial de fotocatalizador.....	35
b) Toma y análisis de muestra.....	35
c) Pruebas de adsorción	35
3.3.5. Fotodegradación de MB con TiO ₂	36
3.3.6. Fotodegradación de MB con AuNPs@TiO ₂ o AgNPs@TiO ₂	36
a) Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales.....	36
b) Ruta 2: Modificación de cargas superficiales.....	36
c) Rutas alternas.....	36
Capítulo 4. Resultados.....	37
4.1. Síntesis de nanopartículas metálicas	37
4.1.1. Respuesta óptica	37

4.1.2. Distribución de tamaños	39
4.2. Inmersión de AuNPs o AgNPs en una matriz de TiO ₂ (Degussa P25).....	40
4.2.1. Ruta 1: Mezcla y secado de dispersiones coloidales	40
4.2.2. Ruta 2: Modificación de cargas superficiales	41
a) Envolvimiento de AuNPs o AgNPs con hidrocloreuro de polialilamina (PAH).....	41
b) Dispersión de TiO ₂ en citrato de sodio (SC).....	43
c) Ensamblaje de Au o AgNPs sobre TiO ₂	43
4.2.3. Rutas alternas	45
a) Reducción de HAuCl ₄ en presencia de TiO ₂	45
b) Reducción de AgNO ₃ en presencia de TiO ₂	46
4.3 Actividad fotocatalítica	47
4.3.1. Fotólisis con luz UV	47
4.3.2. Fotólisis con luz visible	47
4.3.3. Optimización de las condiciones de reacción.....	48
a) Concentración inicial de fotocatalizador	48
b) Toma y análisis de muestra.....	49
c) Pruebas de adsorción	49
4.3.4. Fotodegradación de MB con TiO ₂	49
4.3.5. Fotodegradación de MB con AuNPs@TiO ₂ o AgNPs@TiO ₂	50
a) Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales	50
b) Ruta 2: Modificación de cargas superficiales	51
c) Rutas alternas.....	52
4.4 Determinación y comparación de constantes de reacción	53
Capítulo 5. Discusiones.....	58
5.1 Sintonizando la respuesta óptica de NPs plasmónicas	58
5.2 Ruta 1: Ventajas y desventajas.....	58
5.3 Ruta 2: Ventajas y desventajas.....	59
5.4 Rutas alternas: Ventajas y desventajas.....	59
5.5 Parámetros claves y su relación con los mecanismos de transferencia plasmónica....	59
Capítulo 6. Conclusiones.....	61
Literatura citada.....	62
Anexos.....	67

Lista de figuras

Figura		Página
1	Esquema del proceso de fotocátalisis heterogénea.....	2
2	Celda unitaria de TiO_2 en su fase (a) anatasa y (b) rutilo.....	3
3	A) Efecto del campo eléctrico de luz incidente sobre los electrones de conducción (nube electrónica) de nanopartículas metálicas. B) Esquema de la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR)	4
4	a) Espectro de extinción de Au, Ag y Cu. Intensidad de la luz solar a diferentes longitudes de onda. b) Espectro de extinción de nanovarillas, nanoesferas y nanocubos de Ag. c) Espectro de extinción por tamaño de nanocubos de Ag.....	4
5	Fotoexcitación y relajación tras la iluminación de NPs metálicas.....	5
6	Mecanismos de transferencia de energía plasmónica metal-semiconductor.....	6
7	Inyección de electrones calientes desde un metal plasmónico a un semiconductor.	7
8	Condiciones energéticas necesarias para cada mecanismo de transferencia de energía plasmónica.....	8
9	Esquema del mecanismo de dispersión de luz.....	9
10	Fotocátalisis mejorada en TiO_2 por Au/AgNPs, bajo luz visible.....	10
11	A) Imágenes de TEM de semillas de Au y AuNPs obtenidas después de diferentes pasos iterativos de crecimiento. B) Espectro UV-Vis de coloides de Au después de diferentes pasos de crecimiento.....	12
12	A) Imágenes de TEM de AuNPs obtenidas usando diferentes concentraciones de semillas. B) Espectro de absorción UV-Vis de coloides de Au a diferentes concentraciones de semillas.....	13
13	A) Imágenes TEM de AgNPs obtenidas usando diferentes razones TA/SC. B) Espectro de absorción UV-Vis de coloides de Ag a diferentes razones TA/SC. C) Distribución de tamaños medida por DLS.....	14
14	A) Esquema del ensamblaje de MWCNTs@AuNPs asistido por envolvimiento con polielectrolitos. B) Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs ensamblados por envolvimiento con polielectrolitos.....	15
15	A) IPCE de Au- TiO_2 y TiO_2 . B) Cambios en absorbancia a 680 nm de Au/ TiO_2 y TiO_2 en solución con etanol 0.5 M saturada con N_2 bajo luz blanca, antes y después de burbujear O_2 . C) Espectro de absorción de Au- TiO_2 en electrolito saturado con N_2	16
16	A) Evolución de H_2 sobre Au/ TiO_2 y volumen de H_2 evolucionado (V_{H_2}) en ensayos de fotocátalisis ($\lambda > 400$ nm) con diferentes cargas de Au y metanol como donador irreversible. B) Evolución de O_2 sobre Au/ TiO_2 y volumen de O_2 evolucionado (V_{O_2}) en ensayos con Au(1.5%wt)/ TiO_2 y diferente aceptor de electrones.....	17
17	Espectro UV-Vis y eficiencia fotocatalítica de (A) Cu_2O , (B) Au@ Cu_2O , y (C) Au@ SiO_2 @ Cu_2O . (D) Fotodegradación de naranja de metilo con luz visible	19
18	Control del mecanismo de mejoramiento plasmónico.....	20

19	Estructura del azul de metileno (MB)	21
20	Reorganización electrónica en el paso de MB adsorbato a MB sulfóxido sobre TiO ₂ , en presencia de luz UV y agua.....	21
21	A) Mecanismo de reacción de la degradación fotocatalítica de MB. B) Evolución de iones de SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺ , y NO ₃ ⁻ en solución durante la degradación fotocatalítica de MB. C) Cinética de desaparición de carbono total orgánico (TOC).....	22
22	(A) Cinética de adsorción de MB sobre TiO ₂ en condiciones de oscuridad. (B) Influencia del pH sobre la adsorción de MB.....	23
23	(A) Descomposición fotoquímica y fotocatalítica de MB con luz UV. (B) Transformaciones lineales de 1er orden de la descomposición de MB con luz UV.....	24
24	Cinética de la degradación fotocatalítica de MB a diferentes pH.....	24
25	a) Cinética de descomposición de MB sobre TiO ₂ , nanocubos de Ag, composites Ag/TiO ₂ con 15%wt de esferas, cubos y alambres de Ag, así como un sistema de Au/TiO ₂ (5%wt Au). b-d) Micrografías SEM de Ag/TiO ₂ : b) nanocubos, c) nanoesferas y d) nanoalambres.....	25
26	Espectro de absorción UV-Vis de AuNPs en función de su diámetro.....	28
27	Espectro de absorción UV-Vis de AuNPs al modificarse su superficie con un ligando....	29
28	Esquema general de la mezcla y secado de composites Au/TiO ₂	29
29	Pasos para el envolvimiento de AuNPs con PAH.....	31
30	Ensamblaje de AuNPs-TiO ₂ por modificación de cargas superficiales.....	32
31	Sistema de fotorreacción.....	33
32	A) Espectro de absorción de MB a diferentes concentraciones. B) Relación lineal establecida a partir de la absorbancia medida en ~664 nm.....	34
33	Espectro de absorción UV-Vis de AuNPs después de cada paso de crecimiento para diferentes factores de dilución.....	38
34	Espectro de absorción UV-Vis de AgNPs antes y después de su redispersión en SC 2.2 mM.....	38
35	Micrografía TEM e histograma de AuNPs sintetizadas.....	39
36	Micrografía TEM (izquierda) e histograma (derecha) de AgNPs sintetizadas.....	39
37	Espectro de absorción UV-Vis para mezclas de Au-TiO ₂ con diferentes porcentajes de carga de Au.....	40
38	A) Espectro de absorción UV-Vis de soluciones coloidales de AuNPs, TiO ₂ y Au-TiO ₂ con 20%wt de Au. B) Evolución de la absorbancia después del secado y posterior tratamiento térmico de la solución composito.....	41
39	Potencial Z y espectro de absorción UV-Vis de AuNPs antes y después de su envolvimiento con PAH.....	42
40	Potencial Z y espectro de absorción UV-Vis de AgNPs antes y después de su envolvimiento con PAH.....	42
41	Potencial Z a diferentes pH para TiO ₂ en A) agua desionizada y B) SC 2.2mM.....	43

42	Espectro de absorción UV-Vis de A) $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ y B) $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$. La flecha indica la contribución correspondiente a la absorción del modo LSPR excitado.....	43
43	Espectro de absorción UV-Vis de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ después de su secado.....	44
44	Micrografía TEM de A) AuNPs@SC , B) AuNPs@PAH TiO_2 y C) $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$	44
45	Micrografía TEM de A) AgNPs@SC , B) AgNPs@PAH y C) $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$	45
46	Espectro de absorción UV-Vis y micrografía TEM de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ sintetizadas por reducción de HAuCl_4 con urea en presencia de TiO_2	46
47	Espectro de absorción UV-Vis y micrografía TEM de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ sintetizadas por reducción de AgNO_3 con hexanol y Tritón X-100 en presencia de TiO_2	46
48	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB A) 1 ppm, B) 4 ppm y C) 10 ppm durante 90 min de irradiación con luz UV (352 nm)	47
49	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB 10 ppm durante 90 minutos de irradiación con luz visible de A) 420 nm y B) 540 nm.....	47
50	Evolución de la absorción UV-Vis de MB (20 ppm) durante 90 min de irradiación A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) 540 nm en presencia de TiO_2 (20 ppm).....	48
51	A) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB 10 ppm durante 90 minutos de irradiación UV con 200 ppm de TiO_2 . B-C) Solución de MB (10 ppm) con TiO_2 (200 ppm) B) antes y C) después de la reacción.....	48
52	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm del sobrenadante de la muestra centrifugada.....	49
53	Evolución de: A) el espectro de absorción al irradiar con luz UV y B) la absorbancia de MB a ~ 664 nm durante 90 min de irradiación en presencia de TiO_2	50
54	Comparación entre el grado de descomposición de MB (20 ppm) alcanzado por los materiales compositos sintetizados por la ruta 1 y el obtenido con TiO_2 (20ppm).....	51
55	Evolución de absorbancia de MB en ~ 664 nm al irradiar con luz A) UV+540 nm y B) visible (540 nm) por 60 min en presencia de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ elaboradas por la ruta 2...	51
56	Evolución la absorbancia de MB (10 ppm) en ~ 664 nm durante 60 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+420 nm y C) visible (420 nm) en presencia de $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$ (200 ppm, 2%wt Au) elaboradas por la ruta 2.....	52
57	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+540 nm por 60 min en presencia de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ sintetizadas por la ruta 3.....	52
58	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+420 nm por 60 min en presencia de $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$ sintetizadas por la ruta 3.....	53
59	Evolución de la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV (352 nm) por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ y $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$ elaborados por la ruta 2.....	54
60	Evolución de la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+540 nm por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ elaborados por las rutas 2 y 3.....	55

61	Evolución de la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+420 nm por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2@\text{AgNPs}$ elaborados por las rutas 2 y 3.....	56
62	Evolución de la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz visible por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores elaborados por las rutas 2 y 3.....	57
63	Esquema representativo del potencial Z de una partícula en solución.....	67
64	Velocimetría por Láser Doppler para la medición de movilidad electroforética de partículas en solución.....	68
65	Estructura general de un microscopio electrónico de transmisión.....	69
66	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+540 nm por 90 min en presencia de TiO_2	70
67	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis al irradiar con luz UV+540 nm por y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB después de 90 min de irradiación en presencia de TiO_2	70
68	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+420nm por 90 min en presencia de TiO_2	71
69	Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz 420 nm por 90 min en presencia de TiO_2	71
70	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (20 ppm) durante 120 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm) en presencia de $\text{TiO}_2@\text{AuNPs}$ (20 ppm, 20%wt Au) elaboradas por la ruta 1.....	71
71	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (20 ppm) durante 120 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm) en presencia de $\text{TiO}_2@\text{AuNPs}$ (20 ppm, 2%wt Au) elaboradas por la ruta 1.....	72
72	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB al irradiar con luz A) UV+540 nm y B) visible (540 nm) por 90 min en presencia de $\text{Au}(2\%\text{wt})\text{-TiO}_2$ elaborado por la ruta 2.....	72
73	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB al irradiar con luz A) UV+540 nm y B) visible (540 nm) por 90 min en presencia del fotocatalizador $\text{Au}(20\%\text{wt})\text{-TiO}_2$ elaborado por la ruta 2.....	72
74	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (10 ppm) durante 60 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm) en presencia de $\text{TiO}_2@\text{AuNPs}$ (200 ppm, 2%wt Au) elaboradas por la ruta 2.....	73
75	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (10 ppm) durante 60 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+420 nm y C) visible (420 nm) en presencia de $\text{TiO}_2@\text{AgNPs}$ (200 ppm, 2%wt Ag) elaboradas por la ruta 2.....	73

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Parámetros importantes en el crecimiento optimizado de AuNPs desde G0-G4.....	37

Capítulo 1. Introducción

Más de 100,000 colorantes sintéticos se distribuyen globalmente con una producción de más de 1 millón de toneladas al año, con el propósito de abastecer a las industrias textil, farmacéutica, cosmética, de imprenta y alimenticia. La gran cantidad de colorantes producidos generan grandes volúmenes de aguas residuales contaminadas; solamente la industria textil genera anualmente 200 mil millones de litros de efluentes teñidos al año, producto de sus procesos de coloración, donde el desperdicio de colorantes puede ser desde 5 hasta el 50%, dependiendo del tipo de tela y el colorante utilizado. Algunos de estos colorantes sintéticos no son biodegradables, lo que dificulta su limpieza por métodos convencionales en plantas de tratamiento. Además, diversos estudios han demostrado las propiedades tóxicas de algunos de ellos, incluyendo efectos carcinogénicos, alérgicos y dermatológicos (Tkaczyk et al., 2020). Es importante trabajar en la búsqueda de técnicas efectivas para la degradación de estas moléculas orgánicas, de manera que puedan descomponerse en componentes no tóxicos de fácil extracción en medios acuosos.

1.1. Fotocatálisis heterogénea y su utilidad en procesos de remediación ambiental.

1.1.1. Procesos de oxidación avanzada.

Un fotocatalizador convencional es un material semiconductor que, en presencia de luz, es capaz de promover una reacción química sin ser consumido. Al ser irradiado con fotones de mayor energía a su brecha prohibida de energías (*bandgap*), los electrones en su banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco pueden recombinarse o separarse en portadores de carga independientes, los cuales migran a la superficie del semiconductor y participan en reacciones químicas (Figura 1). (Primo et al., 2011)

La fotocatálisis heterogénea con semiconductores ha ganado atención en los últimos años debido a su gran potencial para la degradación de contaminantes orgánicos en agua, mediante procesos de oxidación avanzada (POA). En ellos, los huecos que migran a la superficie del semiconductor reaccionan con agua para generar radicales hidroxilo ($^{\bullet}\text{OH}$), capaces de oxidar casi todo tipo de moléculas orgánicas, convirtiéndolas en CO_2 , agua, y en algunos casos, ácidos inorgánicos. Por otro lado, los electrones en la banda de conducción reaccionan con O_2 y forman superóxido $^{\bullet}\text{O}_2$, que lleva a la formación de peróxido y finalmente $^{\bullet}\text{OH}$. (Umar y Abdul, 2013)

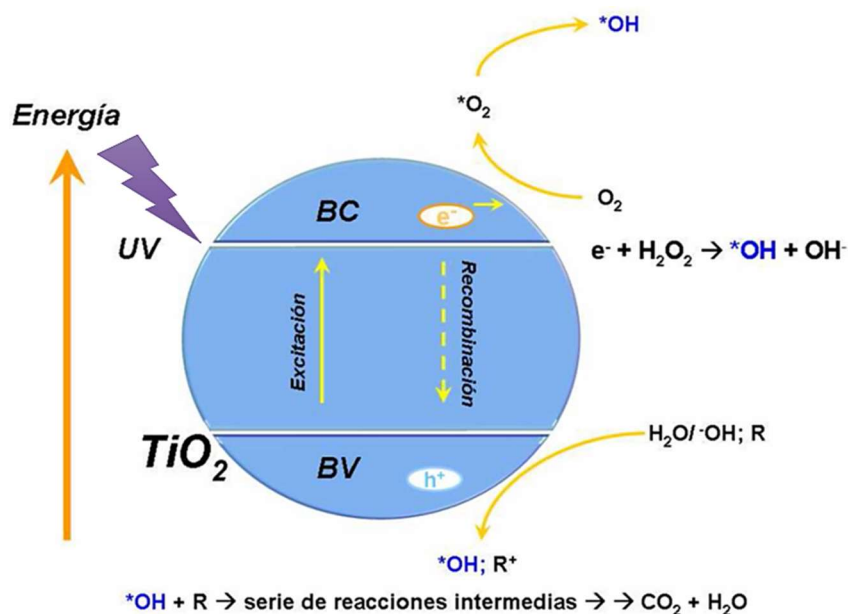


Figura 1. Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea. Imagen adaptada de Guarín et al. (2008).

Algunas ventajas de la fotocatalisis heterogenea de colorantes sobre otros métodos utilizados en la actualidad son: 1) La completa mineralización o descomposición de los contaminantes orgánicos; 2) la baja o nula toxicidad de sus productos; 3) su bajo costo; 4) su alta eficiencia a bajos niveles de presión y/o temperatura. (Bhatkhande et al., 2002; Mills et al., 1993)

1.1.2. TiO_2 como fotocatalizador modelo.

Diferentes materiales semiconductores pueden actuar como fotocatalizadores, pero los óxidos metálicos suelen ser preferidos por su resistencia a la fotocorrosión y sus amplias brechas prohibidas de energías. Entre ellos, el dióxido de titanio (TiO_2 , también llamado titania) ha demostrado ser el semiconductor más efectivo, utilizado extensivamente en estudios de tratamiento de agua y aguas residuales debido a su bajo costo, estabilidad térmica, química y biológica, baja toxicidad, y capacidad para promover la descomposición casi completa de compuestos orgánicos. Su forma más usada, conocida como Degussa P25, es una combinación de dos fases cristalinas, cada una con una brecha prohibida de energías diferente: anatasa (3.20 eV; 75%) y rutilo (3.00 eV; ~25%), y es considerada el estándar de calidad en la industria de fotocatalizadores (Umar y Abdul, 2013). La estructura cristalina de estas fases se presenta en la Figura 2. La forma más común en la naturaleza es el TiO_2 rutilo, debido a su mayor estabilidad termodinámica (por encima de 400-600°C, la anatasa se transforma en rutilo) (Jia et al., 2016).

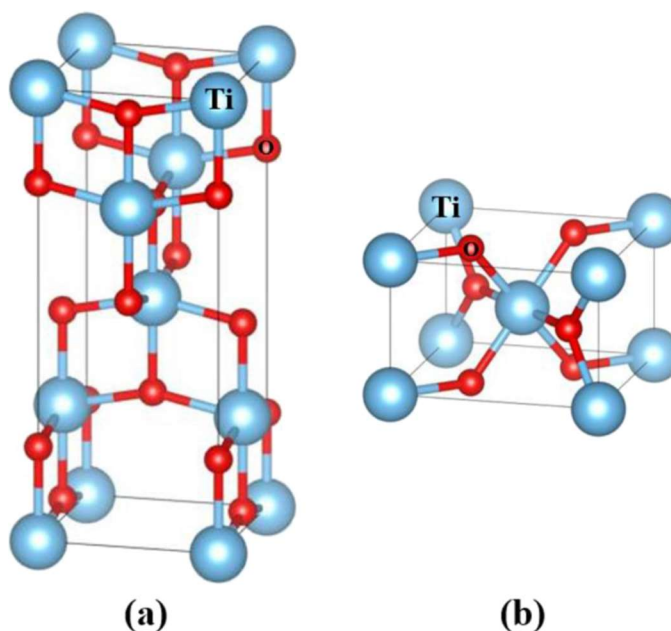


Figura 2. Celda unitaria de TiO₂ en su fase (a) anatasa y (b) rutilo. (Jia et al., 2016)

Lamentablemente, la magnitud de la brecha prohibida de energías del TiO₂ (3.00-3.20eV) limita su actividad fotocatalítica a condiciones de irradiación con luz UV ($\lambda < 390$ nm), por lo que requiere el uso de lámparas UV de alta potencia. En el caso de una planta diseñada específicamente para este propósito, el gasto total de dichas lámparas podría llegar a representar el 70% de los costos totales de operación. (Mazzarino I., 2001)

Una fuente de iluminación alterna que se ha convertido en el enfoque de muchos grupos de investigación es el Sol, pero sólo un 5% de su radiación está constituida por luz ultravioleta. Esto disminuiría en gran manera la eficiencia del TiO₂. No obstante, se ha encontrado que la combinación de nanoestructuras metálicas y semiconductores puede llevar a la obtención de eficiencias fotocatalíticas considerables con longitudes de onda del espectro visible, lo que permitiría activar mecanismos de degradación fotocatalítica en un rango de radiación más cercano al espectro solar. (Linic et al., 2011)

1.2. Mejoramiento plasmónico de la eficiencia fotocatalítica.

1.2.1. Resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR).

La resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés) es un fenómeno exhibido por nanopartículas metálicas que consiste en la oscilación colectiva de sus electrones de conducción,

creada cuando la frecuencia de los fotones incidentes es igual a la frecuencia natural de oscilación de los electrones de la nanopartícula contra la fuerza de los núcleos atómicos (Figura 3). Dicha resonancia genera campos electromagnéticos altamente localizados en la vecindad de las nanopartículas, acompañados de dispersión y absorción selectiva de la luz incidente. (Linic et al., 2011)

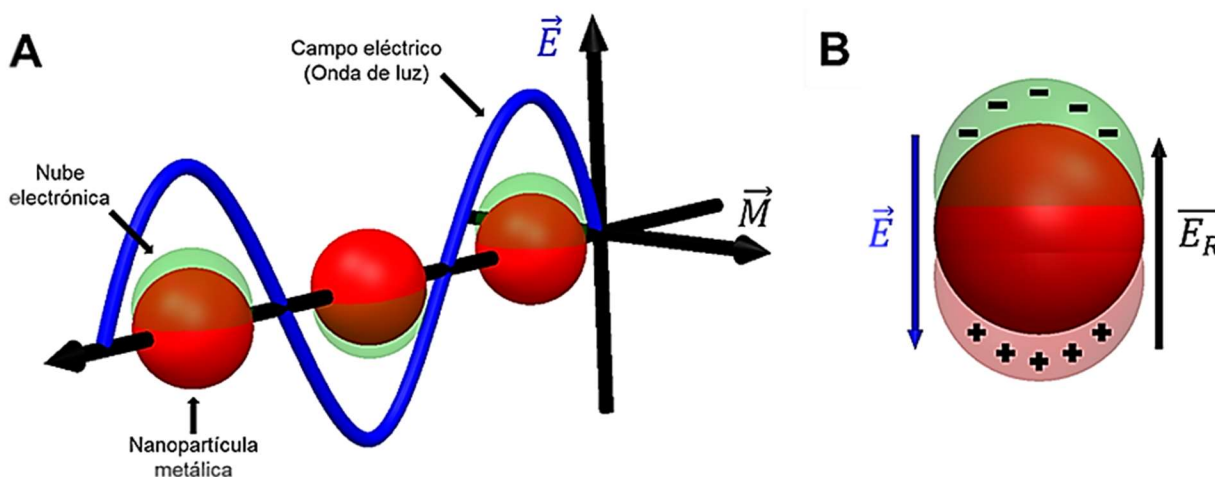


Figura 3. A) Efecto del campo eléctrico de luz incidente sobre los electrones de conducción (nube electrónica) de nanopartículas metálicas. B) Esquema de la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR). (Palacios C., 2019)

La longitud de onda de la LSPR depende tanto de la naturaleza, la forma y el tamaño de la nanoestructura metálica, así como el medio que la rodea; por ejemplo, nanoestructuras de oro, plata y cobre presentan este comportamiento cuando se exponen a luz UV, visible e incluso NIR (Figura 4), por lo que hay interés en su uso para fabricar sistemas capaces de absorber todas las longitudes de onda de la luz solar. (Linic et al., 2011)

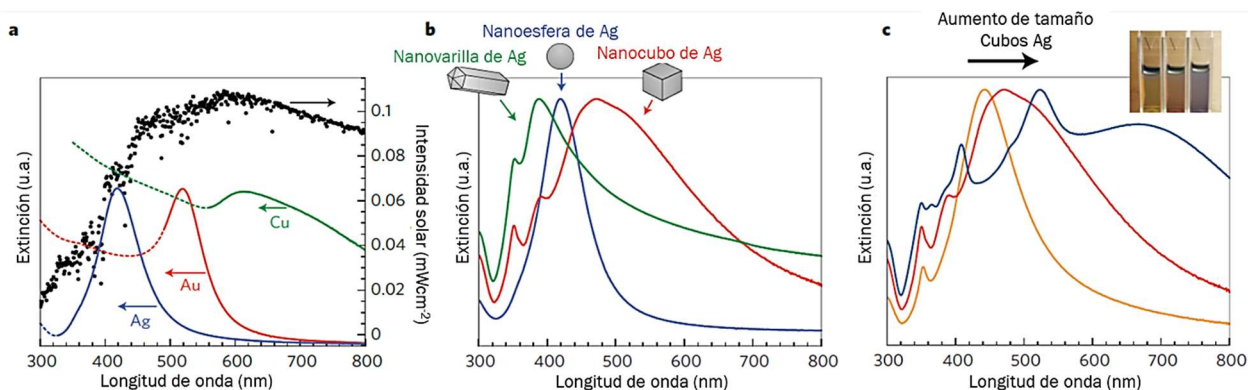


Figura 4. a) Eje izquierdo: Espectro de extinción de Au, Ag y Cu. Eje derecho: Intensidad de la luz solar a diferentes longitudes de onda. b) Espectro de extinción de nanovarillas, nanoesferas y nanocubos de Ag. c) Espectro de extinción en función del tamaño de nanocubos de Ag. Imagen adaptada de Linic et al. (2011).

1.2.2. Decaimiento de LSPRs y generación de electrones calientes.

Los electrones que no están en equilibrio térmico con los átomos de un material se denominan “electrones calientes” y poseen distribuciones de energía que pueden ser descritas con la función de Fermi, aunque con una temperatura efectiva elevada. (Semenov et al., 2002)

Al suspender la excitación de los modos LSPR en una nanoestructura metálica, su proceso de decaimiento se desarrolla en diferentes etapas (Figura 5). En los primeros 1-100 femtosegundos (fs), los modos LSPR sufren un desfaseamiento por amortiguamiento Landau, acompañado de la generación de pares electrón-hueco (electrones/huecos calientes). La energía de los electrones excitados varía desde el nivel de Fermi E_F hasta $E_F + \hbar\omega_0$ (donde $\hbar = h/2\pi$, h es la constante de Planck y ω_0 es la frecuencia de la luz incidente), y la de los huecos correspondientes va desde $E_F - \hbar\omega_0$ hasta E_F . Los pares electrón-hueco sufren un decaimiento a través de dos mecanismos principales: 1) radiativo (re-emisión de fotones, NPs grandes; para Ag, >50 nm) o 2) no radiativo (multiplicación de portadores de carga, NPs <30 nm). En el periodo de 100 fs-1 ps, los portadores excitados transfieren su energía a electrones menos energéticos mediante interacciones electrón-electrón. Finalmente, los pares electrón-hueco se relajan, liberando energía térmica a través de interacciones electrón-fonón en la escala de cientos de picosegundos a nanosegundos. (Zhan et al., 2018)

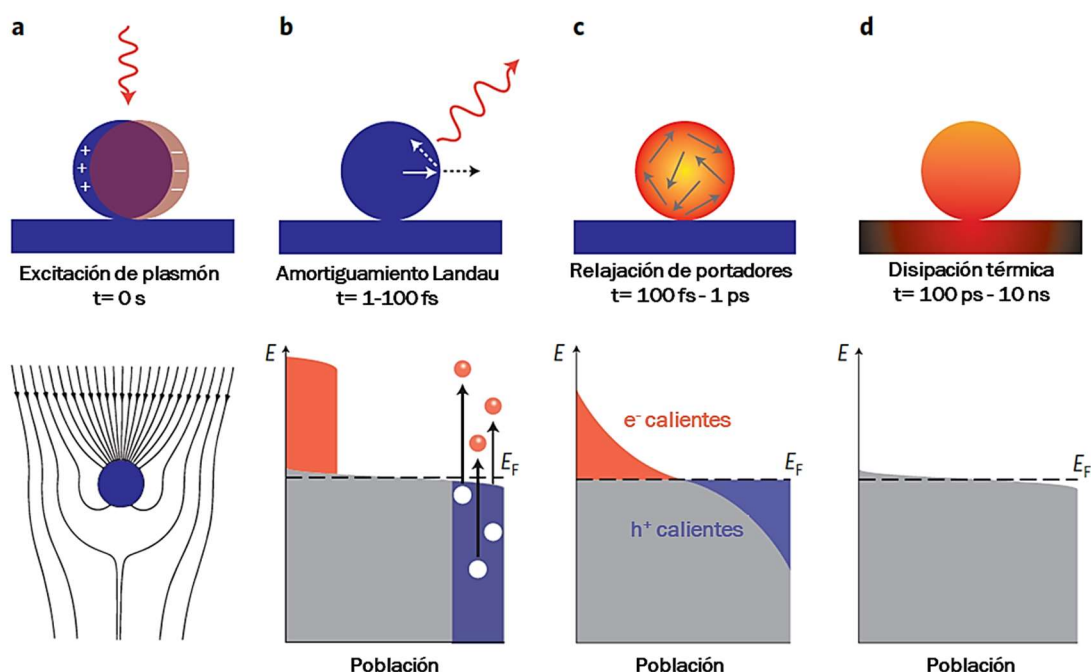


Figura 5. Fotoexcitación y relajación tras la iluminación de NPs metálicas. a) La excitación de modos LSPR redirige el flujo de luz hacia el interior de la partícula. b) La distribución no térmica de pares electrón-hueco decae mediante la re-emisión de fotones o la multiplicación de portadores de carga. c) Los portadores de carga calientes redistribuyen su energía por interacciones electrón-electrón. d) Se transfiere calor al exterior de la estructura metálica. Imagen adaptada de Brongersma et al. (2015).

1.2.3. Mecanismos de transferencia de energía plasmónica.

Bajo las condiciones adecuadas, la energía plasmónica puede transferirse al medio circundante por tres mecanismos principales: i) Inyección de electrones calientes ii) Transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET), y iii) Dispersión de luz (Wu, 2018). Una representación esquemática de cada mecanismo se presenta en la Figura 6.

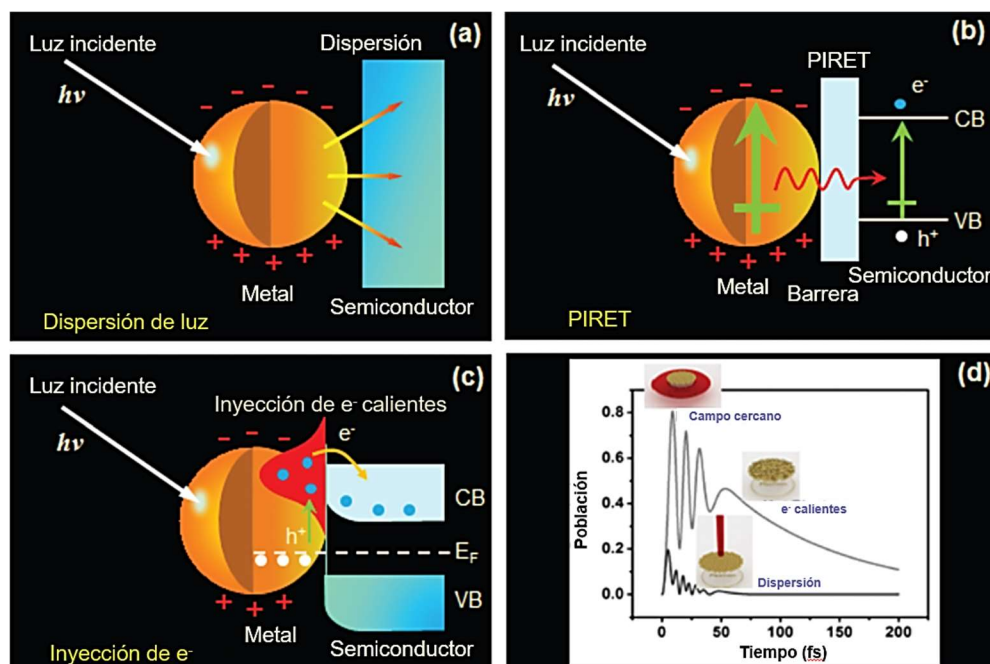


Figura 6. Mecanismos de transferencia de energía plasmónica metal-semiconductor. a) Dispersión de luz. b) Transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET). c) Inyección de electrones calientes. d) Evolución del plasmón tras ser fotoexcitado. Imagen adaptada de Wu (2018).

i) Inyección de electrones calientes.

En los últimos años se ha descubierto que los electrones calientes generados durante el decaimiento de LSPRs pueden ser utilizados en procesos fotocatalíticos al establecer un contacto estrecho entre nanoestructuras metálicas y la superficie de un semiconductor, formando lo que se conoce como una unión Schottky. La alineación de ambos niveles de Fermi posibilita la transferencia de electrones calientes desde el metal a la banda de conducción del semiconductor, siempre y cuando su energía sea suficiente para sobrepasar la barrera Schottky (Clavero, 2014). Este proceso, denominado “inyección de electrones calientes” se encuentra ilustrado en la Figura 7.

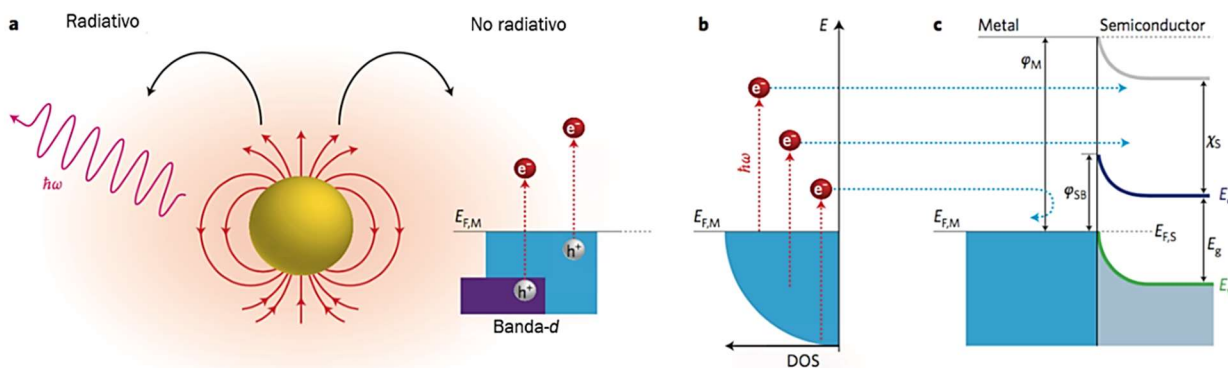


Figura 7. Inyección de electrones calientes desde un metal plasmónico a un semiconductor. a) Procesos de decaimiento del LSPR. b) Excitación de electrones calientes en metales. c) Captura de electrones calientes por medio de una unión Schottky. Imagen adaptada de Clavero (2014).

La menor cantidad de energía requerida para superar la barrera Schottky en comparación al *bandgap* del semiconductor permite generar pares electrón-hueco con luz menos energética. (Clavero, 2014). Además, se ha observado que electrones calientes inyectados desde un metal plasmónico tienen tiempos de vida dos órdenes de magnitud mayores a los fotogenerados en un semiconductor aislado. (Wu, 2018)

ii) Transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET).

Este mecanismo se basa en la interacción del semiconductor y los campos eléctricos intensos localizados en la cercanía de las nanoestructuras metálicas debido a sus modos LSPR excitados (Figura 6b). Estos campos tienen su mayor intensidad en la superficie de la nanopartícula metálica, disminuyendo exponencialmente hasta $\sim 20\text{-}30$ nm de la superficie, y linealmente más allá de esto. Cuando un semiconductor se acerca a la superficie de una nanoestructura plasmónica, estos campos eléctricos cercanos incrementan la tasa de formación de pares electrón-hueco mediante interacciones dipolo-dipolo. La mayor velocidad de formación de pares electrón-hueco se da en las partes más cercanas a la nanoestructura plasmónica, cerca de la superficie (interfaz semiconductor/líquido). Esta formación selectiva de portadores de carga tiene ventajas importantes: 1) facilita la separación de portadores de carga bajo la influencia del potencial en la superficie; 2) provee una distancia menor de migración a la interfaz. Ambas ventajas significan que la probabilidad de participación en reacciones fotocatalíticas se incrementa en relación a la probabilidad de recombinación de los portadores de carga. (Linic et al., 2011)

Este efecto puede ocurrir incluso ante la presencia de un espacio aislante de hasta 25 nm de espesor. La eficiencia del proceso depende de:

- i) La distancia entre el donador (metal) y el aceptor (semiconductor) de energía.
- ii) La superposición espectral de la banda de resonancia plasmónica y la banda de absorción del aceptor (Figura 8). (Wu, 2018)

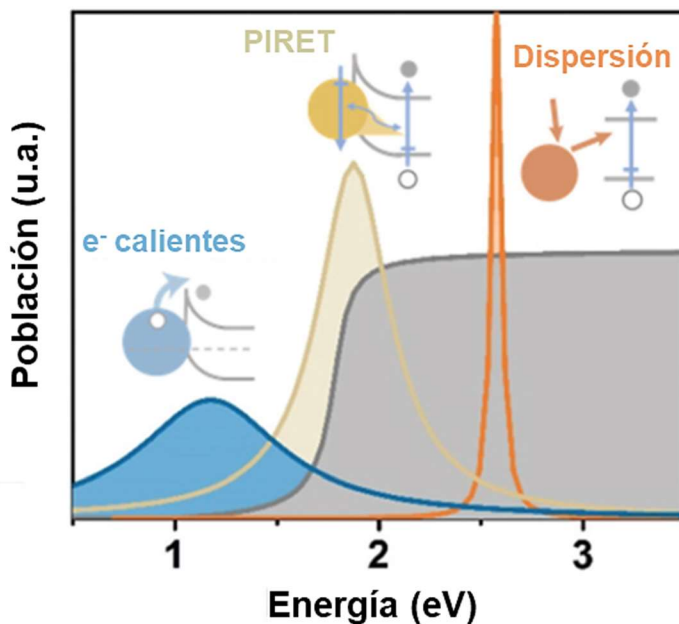


Figura 8. Condiciones energéticas necesarias para cada mecanismo de transferencia de energía plasmónica. Imagen adaptada de Wu (2018).

Como se puede observar en la Figura 8, los procesos de inyección de electrones y PIRET pueden ser controlados por la superposición de bandas y el contacto directo entre el metal y el semiconductor. Por ejemplo, el efecto PIRET se ha registrado en nanopartículas core-shell $\text{Ag-SiO}_2\text{-TiO}_2$, gracias a la superposición de las bandas de Ag y TiO_2 (Cushing et al., 2015). Por otro lado, la inyección de electrones se ha registrado en nanopartículas core-shell Au-TiO_2 por el contacto íntimo entre Au y TiO_2 . Sin embargo, ninguno de éstos se ha registrado en nanopartículas core-shell $\text{Au-SiO}_2\text{-TiO}_2$, debido a la capa aislante en la interfaz y a la falta de una superposición espectral (Wu, 2018).

iii) Dispersión de luz.

La dispersión de luz es característica de nanopartículas grandes (diámetros mayores a 50 nm); cuando éstas se integran en una matriz de semiconductor son capaces de desviar luz incidente e incrementar el tiempo de residencia de los fotones dentro de dicho semiconductor, mejorando la absorción de luz y la

separación de sus cargas en el semiconductor (Figura 6c). Este efecto (conocido comúnmente como *light trapping* o confinamiento de luz) incrementa el camino promedio de los fotones, lo que a su vez produce un aumento en la formación de pares electrón-hueco dentro del semiconductor (Wu, 2018). Dicho de otra manera, las nanoestructuras plasmónicas funcionan como nanoespejos: los fotones que en un inicio podrían pasar por el semiconductor sin ser absorbidos son dispersados e incrementan su tiempo de viaje por el composito (Figura 9) (Linic et al., 2011).

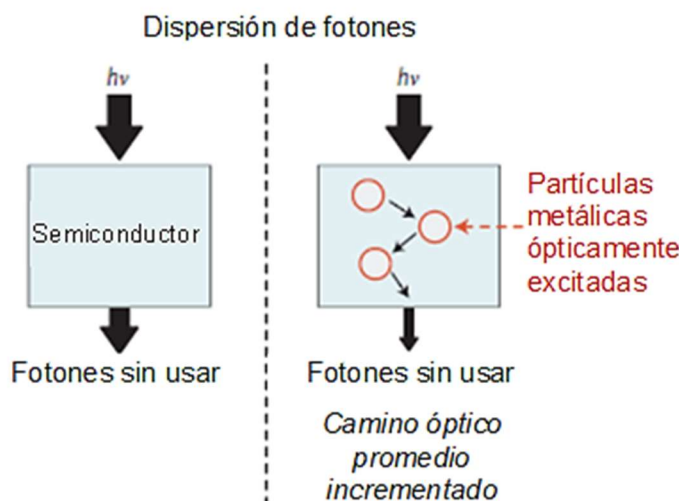


Figura 9. Esquema del mecanismo de dispersión de luz. (Linic et al., 2011)

Es importante resaltar que el espectro de absorción en sistemas fotocatalíticos no puede ser extendido por medio de este mecanismo, ya que sólo se pueden generar pares electrón-hueco si el fotón dispersado tiene una energía mayor al bandgap del semiconductor empleado. Para maximizar la eficiencia de este efecto lo mejor es implementar una banda plasmónica que coincida con la banda de absorción del semiconductor (Figura 8) (Wu, 2018).

1.3. Propuesta de investigación.

Considerando el problema fundamental en el uso de TiO_2 como fotocatalizador (requerimiento de luz UV para excitar electrones por encima de su *bandgap*), en el presente trabajo se propone la inmersión de nanopartículas metálicas (Au o Ag) en una matriz de material semiconductor (compuesta de nanopartículas de TiO_2), procurando promover el mecanismo de inyección de electrones. Esto permitiría la activación de procesos de oxidación avanzada (POA) bajo luz visible, debido a la transferencia de la energía plasmónica procedente del decaimiento de LSPRs en las nanopartículas metálicas.

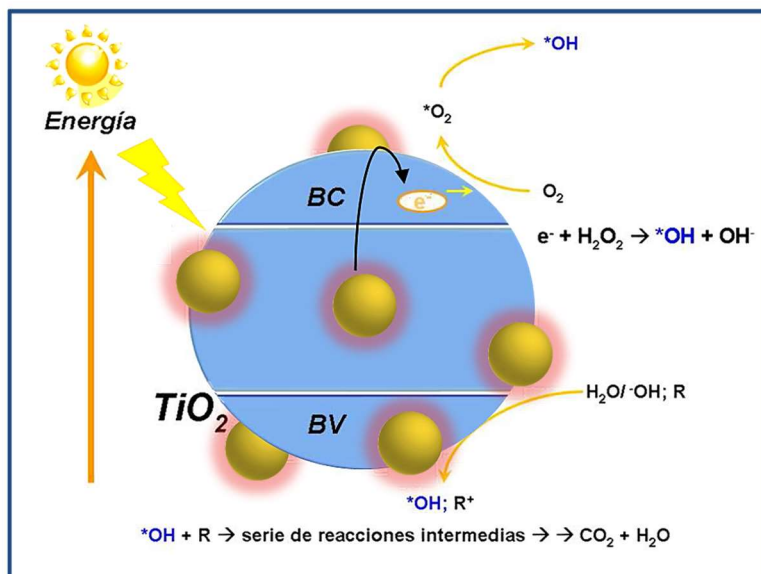


Figura 10. Fotocatálisis mejorada en TiO_2 por Au/AgNPs, bajo luz visible. Adaptada de Guarín et al. (2008).

1.3.1. Hipótesis.

Al mezclar soluciones coloidales de nanopartículas metálicas (AuNPs o AgNPs) con polvos de TiO_2 (Degussa P25) se obtienen materiales híbridos con actividad fotocatalítica bajo luz visible, la cual es mayor en los sistemas con energías de excitación plasmónica cercanas a la energía de brecha prohibida del semiconductor.

1.3.2. Objetivos generales.

Cuantificar la diferencia en la actividad fotocatalítica exhibida bajo luz visible de materiales de TiO_2 con nanopartículas metálicas de diferente naturaleza (Au o Ag) y tamaño ($\text{LSPR}_{\text{Au}} \sim 540 \text{ nm}$, $\text{LSPR}_{\text{Ag}} \sim 420 \text{ nm}$).

1.3.3. Objetivos particulares.

- Sintetizar nanopartículas de plata (AgNPs) con absorción por excitación plasmónica en $\lambda \sim 420 \text{ nm}$.
- Sintetizar nanopartículas de oro (AuNPs) con absorción por excitación plasmónica en $\lambda \sim 540 \text{ nm}$.
- Obtener materiales de TiO_2 con nanopartículas de Au o Ag inmersas (AuNP@TiO_2 o AgNP@TiO_2) mediante la mezcla de soluciones coloidales de AuNPs o AgNPs con polvos de TiO_2 (Degussa P25).
- Determinar la eficiencia fotocatalítica del material obtenido en la degradación de azul de metileno con distintas longitudes de onda de excitación.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales.

Uno de los procesos más utilizados para la síntesis de nanopartículas metálicas con propiedades plasmónicas, corresponde a los métodos de química coloidal en los cuales la reducción de complejos metálicos juega un papel medular (Brock, 2004). La formación de nanopartículas metálicas monodispersas en tamaños y formas se logra mediante la combinación de diferentes precursores y agentes reductores de manera que las reacciones de reducción, la nucleación inicial y el subsecuente crecimiento de las nanopartículas estén debidamente controlados. El oro coloidal ha sido ampliamente estudiado desde 1857, cuando Faraday publicó sus estudios en la preparación y propiedades de éste (Huang et al., 2001). En 1951, los resultados de Turkevitch et al. permitieron diseñar un método para la síntesis de AuNPs estabilizadas con citrato de sodio (SC), mediante la reducción de ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) con SC en fase acuosa (Turkevitch et al., 1951); excluyendo algunas modificaciones llevadas a cabo por Frens et al. (Frens, 1973), este método se mantiene como el más usado para la obtención de AuNPs coloidales. Los coloides preparados de esta manera presentan gran estabilidad y diámetros uniformes con tamaños sintonizables (5-150 nm) en función del número de núcleos iniciales, el pH de la solución y el solvente utilizado (Ji et al., 2007; Klein et al., 1997; Ojea-Jiménez y Campanera, 2012). Con el paso del tiempo, nuevos métodos basados en la reducción de sales metálicas han posibilitado la síntesis de nanopartículas coloidales con tamaños y formas diferentes, soportando modos LSPRs en longitudes de onda específicas. Dos métodos desarrollados recientemente para la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) y nanopartículas de plata (AgNPs) se describen a continuación.

2.1.1. Síntesis y crecimiento de AuNPs.

A pesar de la versatilidad del método desarrollado por Turkevitch et al. y refinado por Frens et al., la calidad (tamaño y distribución de tamaños) de las partículas sintetizadas es relativamente pobre cuando se procura obtener diámetros grandes (>30 nm), presentando formas irregulares y polidispersas (Kimling et al., 2006). En respuesta a ello, se han desarrollado estrategias de síntesis basadas en la separación temporal de los pasos de nucleación y crecimiento, las cuales han demostrado tener un control eficiente sobre el tamaño y la forma de nanopartículas metálicas (Bigall et al., 2008; Perrault and Chan, 2009). La mayoría de estos procedimientos involucran el uso de moléculas que se adhieren fuertemente a la superficie de las NPs (limitando su funcionalización) o la incorporación de *clusters* y un posterior tratamiento térmico (Niu et al., 2007; Ziegler and Eychmüller, 2011). En 2011, Bastús et al. reportó un

método de crecimiento mediado por semillas capaz de producir AuNPs estabilizadas con SC, con una forma cuasi-esférica y una distribución estrecha de tamaños (desde ~ 8 hasta ~ 180 nm de diámetro), empleando el sistema de reacción Turkevich/Frens. Dicho procedimiento se enfoca en la inhibición de nucleaciones secundarias durante los pasos de crecimiento, permitiendo el aumento en tamaño de AuNPs, producto de la reducción de Au^{3+} promovida por SC en su superficie. La eficacia de este método en el control de la cinética del crecimiento es mediante el ajuste de las condiciones de reacción (temperatura, pH y concentración de semillas) (Bastús et al., 2011). De esta manera, el grupo de Bastús et al. reportó la síntesis de AuNPs con LSPRs dipolares desde ~ 520 hasta ~ 606 nm, e incluso LSPRs cuádrupolares correspondientes a las partículas de mayor tamaño (Figura 11).

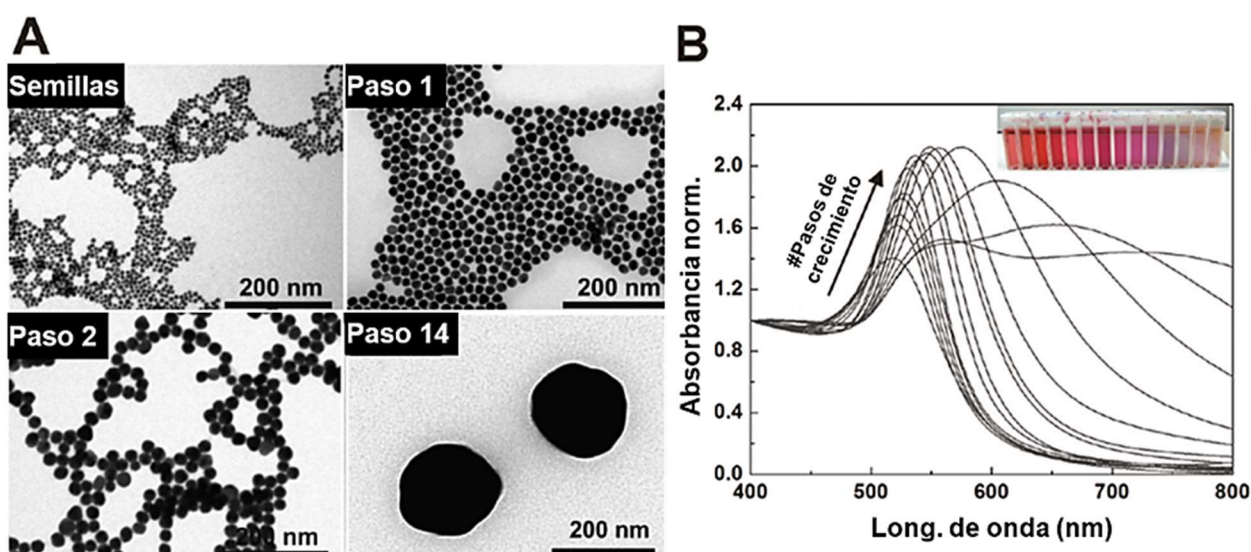


Figura 11. A) Imágenes de TEM de semillas de Au y las AuNPs obtenidas después de diferentes pasos iterativos de crecimiento. B) Espectros de absorción UV-Vis de los coloides de Au después de diferentes pasos de crecimiento. Imagen adaptada de Bastús et al. (2011).

Asimismo, el grupo reportó la posibilidad de acelerar el crecimiento de las partículas, disminuyendo la concentración de partículas en la solución de semillas (Figura 11B): para la menor concentración (1.5×10^{11} NPs/mL) el diámetro de las partículas aumentó de ~ 17 nm (LSPR ~ 521.5 nm) a ~ 36.6 nm (LSPR ~ 526.5 nm) en un solo paso de crecimiento. En las mismas condiciones, la concentración original de las semillas utilizadas (1.9×10^{12} NPs/mL), dio como resultado AuNPs de ~ 22.3 nm de diámetro (LSPR ~ 523.5 nm). No obstante, Bastús et al. advierte que, si la concentración de semillas es muy baja respecto a la concentración de oro en el precursor añadido, inevitablemente se generarán nuevos sitios de nucleación (como se pueden observar en la Figura 12, marcados por flechas rojas). (Bastús et al., 2011)

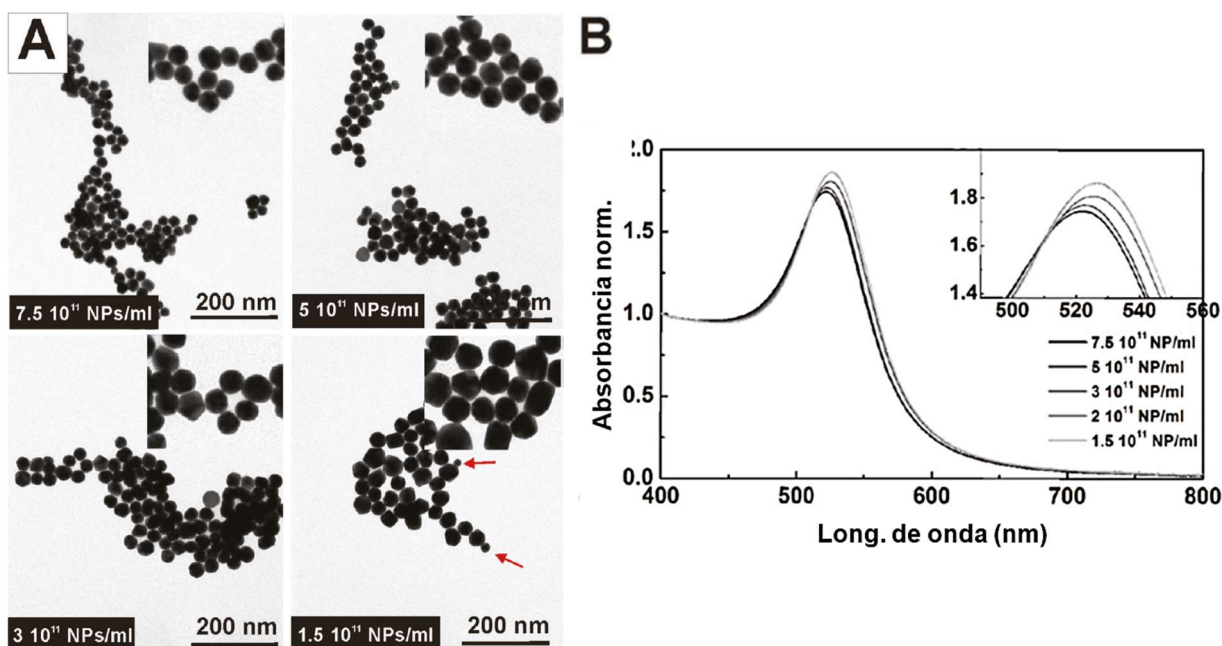


Figura 12. A) Imágenes TEM de AuNPs obtenidas usando diferentes concentraciones de semillas. Se obtuvieron diámetros de 23.3 ± 1.7 nm (7.5×10^{11} NPs/mL), 25.6 ± 2.6 nm (5×10^{11} NPs/mL), 29.2 ± 3.0 nm (3×10^{11} NPs/mL), y 36.6 ± 4.3 nm (1.5×10^{11} NPs/mL). La nucleación de nuevas partículas se suscitó a una baja concentración de semillas respecto al Au en el precursor (indicada por flechas rojas). B) Espectros de absorción UV-Vis de los coloides de Au a diferentes concentraciones de semillas. Imagen adaptada de Bastús et al. (2011).

2.1.2. Síntesis de AgNPs.

De los tres metales que presentan resonancia plasmónica dentro del espectro visible (Au, Ag y Cu), la plata tiene la mayor eficiencia de excitación plasmónica, además de ser el único material cuyo LSPR puede ser sintonizado a cualquier longitud de onda en el rango visible e infrarrojo (Bastús et al., 2016). Similarmente a la síntesis de AuNPs, la reducción de sales metálicas con citrato de sodio es el método más utilizado para la generación de coloides de Ag con superficies accesibles, gracias a la interacción débil de los iones de citrato con superficies metálicas. No obstante, la alta reactividad de los átomos de Ag representa un reto para el control de su morfología, ya que los métodos diseñados con este fin involucran el uso de surfactantes fuertes que bloquean el acceso a su superficie (Bastús et al., 2014).

La mayor desventaja de la síntesis de AgNPs mediada por citrato radica en los múltiples roles de los iones de citrato: al actuar como agentes reductores débiles y estabilizantes fuertes al mismo tiempo, la cinética de reducción se ve afectada y se pierde el control sobre la nucleación/crecimiento de las AgNPs, lo que a su vez impide un control adecuado sobre la morfología final de las partículas. Buscando resolver este problema, Bastús et al. desarrollaron un método para el control cinético de la síntesis de AgNPs altamente monodispersas, basado en la reducción de AgNO_3 con la combinación de dos agentes reductores: citrato de sodio y ácido tánico (TA). De esta manera, el tamaño de AgNPs se incrementó de 10.1 ± 0.9 nm a 14.8 ± 1.4 nm, 23.4 ± 5.0 nm, 36.9 ± 6.2 nm y 46.1 ± 8.3 nm al aumentar la concentración de TA de 0.025 mM a 0.1 mM,

0.25mM, 1mM y 5mM, respectivamente. Como se puede observar en la Figura 13, este cambio en tamaño está acompañado por un desplazamiento al rojo en la absorción del LSPR soportado por las AgNPs, pasando de ~ 397 nm a ~ 401.5 nm, ~ 411.5 nm, ~ 420 nm, y ~ 427 nm. (Bastús et al., 2014)

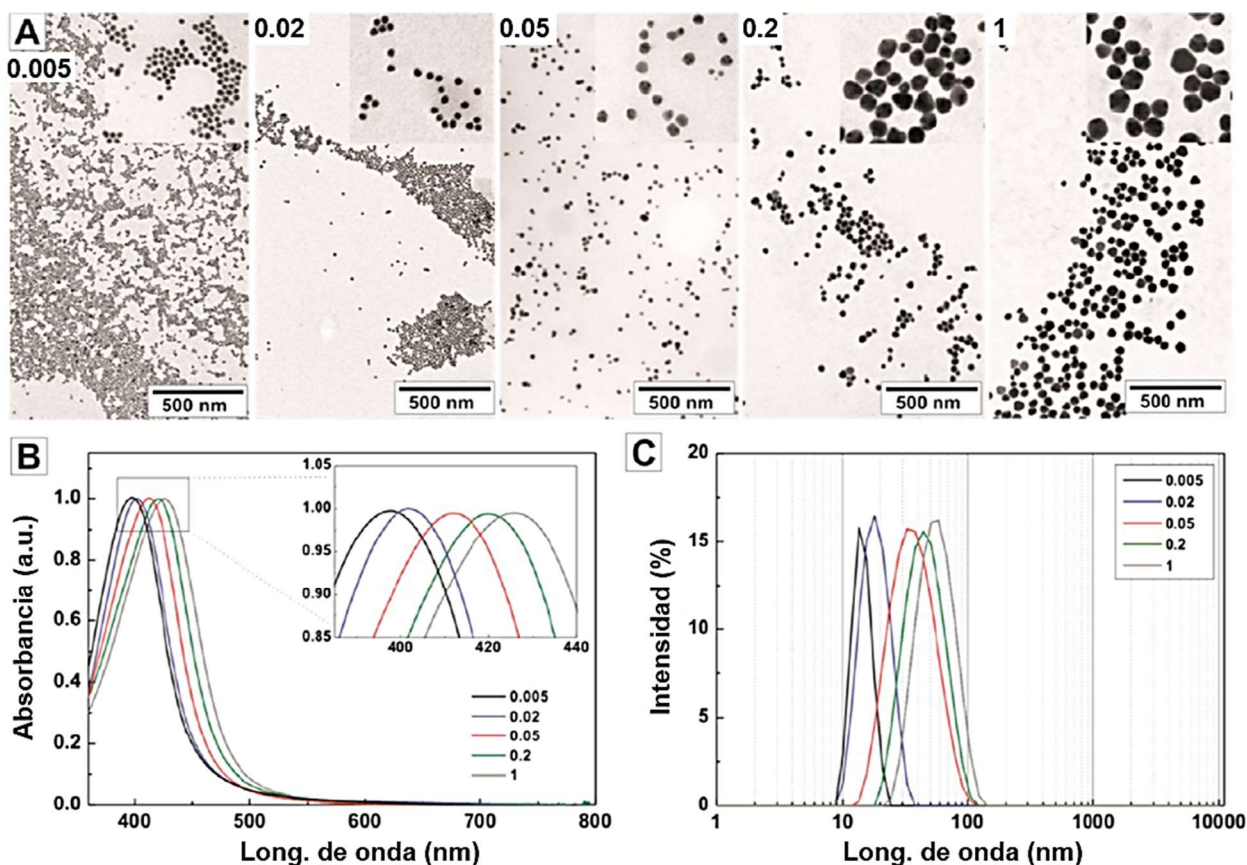


Figura 13. A) Imágenes TEM de AgNPs obtenidas usando diferentes razones TA/SC. El diámetro promedio aumentó de 10.1 ± 0.9 nm (0.005) a 14.8 ± 1.4 nm (0.02), 23.4 ± 5.0 nm (0.05), 36.9 ± 6.2 nm (0.2) y 46.1 ± 8.3 nm (1). B) Espectro UV-Vis de los coloides de Ag a diferentes razones TA/SC. La posición de la banda de resonancia plasmónica se desplazó de ~ 397 nm a ~ 401.5 nm, ~ 411.5 nm, ~ 420 nm, y ~ 427 nm conforme la razón pasó de 0.005 (TA 0.025mM) a 1 (TA 5mM). C) Distribución de tamaños medida por DLS. El diámetro promedio se incrementó de 13.8 nm a 18.2 nm, 34.5 nm, 43.6 nm y 58.0 nm. Imagen adaptada de (Bastús et al., 2014).

2.2. Anclaje de nanopartículas metálicas.

La aplicación de nanopartículas de Au/Ag en sistemas fotocatalíticos requiere métodos que aseguren su incorporación en una matriz de material semiconductor sin alterar sus propiedades físicoquímicas y ópticas. Desarrollado por Smalley et al., el envolvimiento con polímeros es una técnica que permite la funcionalización no covalente de nanoestructuras, basada en la interacción de su superficie con polielectrolitos en solución acuosa (O'Connell et al., 2001). Su uso permitió a Palacios (2019) documentar el anclaje de AuNPs sobre CNTs multipared. En dicho trabajo, CNTs dispersados por tratamiento

hidrotérmico fueron mezclados con poly(4-estirensulfonato de sodio) (PSS, MW~70,000, carga negativa), mientras que AuNPs (d~15 nm) sintetizadas por el método de Turkevich fueron envueltas con hidrocloreto de polialilamina (PAH, MW~17,500, carga positiva). Estos polielectrolitos confirieron carga superficial negativa a los CNTs y carga superficial positiva a las AuNPs, por lo que su mezcla resultó en la formación de un compuesto de CNTs con AuNPs ancladas en su superficie (Figura 14) (Palacios C., 2019).

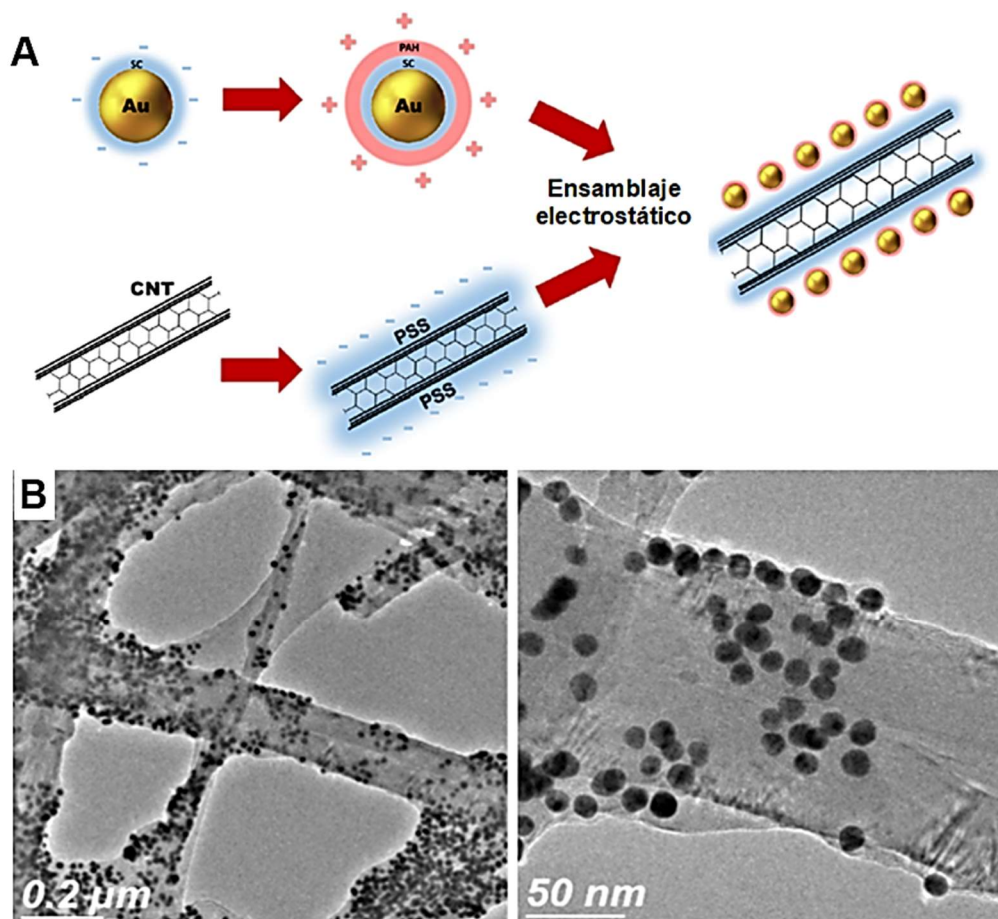


Figura 14. A) Esquema del ensamblaje de MWCNTs@AuNPs asistido por envolvimiento con polielectrolitos. Adaptado de Contreras et al. (2020). B) Imágenes TEM de MWCNTs@AuNPs ensamblados por envolvimiento con polielectrolitos. (Palacios C., 2019)

2.3. Descomposición fotocatalítica de colorantes orgánicos sobre heterouniones de TiO₂ con nanopartículas (NPs) metálicas.

Dado que las energías de excitación plasmónica de las AuNPs y AgNPs son menores a la brecha prohibida de energías de la Titania (TiO₂), el mejoramiento en actividad fotocatalítica sólo podría generarse a partir de la inyección de electrones calientes o el mecanismo PIRET. A continuación se presentan algunos de los trabajos que sentaron las bases para el uso de estos mecanismos en la fotocatalisis heterogénea de colorantes orgánicos.

Las primeras evidencias de la inyección de electrones calientes desde nanopartículas de oro (AuNPs) a TiO_2 fueron publicadas por Tian y Tatsuma en 2004, al medir el potencial y la fotocorriente producidos en un electrodo de Au- TiO_2 irradiado con luz visible. Se observó un mejoramiento considerable de la corriente anódica bajo iluminación visible, la cual desapareció al apagar la fuente de radiación (Recuadro interior en Figura 15A). La relación IPCE (eficiencia de conversión fotón incidente-corriente)-longitud de onda se ajustó casi perfectamente al espectro de absorción de las AuNPs en la película de TiO_2 (Figura 15A), consolidando el papel esencial de la resonancia plasmónica en las nanopartículas de oro sobre la mejora en la respuesta fotoelectroquímica del catalizador. (Tian y Tatsuma, 2004)

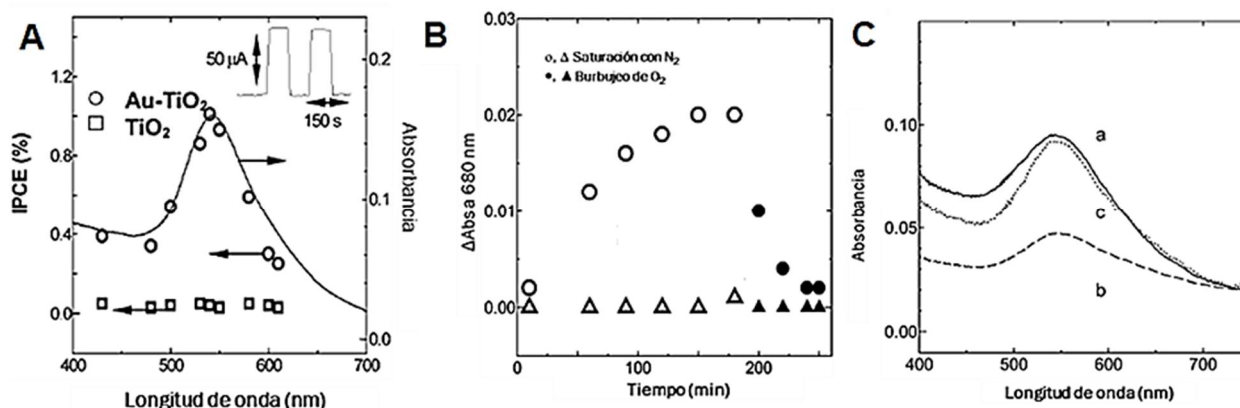


Figura 15. A) IPCE de Au- TiO_2 y TiO_2 . Espectro de absorción de AuNPs en línea sólida. Recuadro: Cambio en fotocorriente en presencia o ausencia de iluminación (540 nm). Imagen adaptada de Tian y Tatsuma (2004) B) Cambios en absorbancia a 680 nm de Au/ TiO_2 (círculos) y TiO_2 (triángulos) en solución con etanol 0.5 M saturada con N_2 bajo luz blanca, antes y después de burbujear O_2 . C) Espectro de absorción de Au- TiO_2 en electrolito saturado con N_2 (TiO_2 restado). (a) Au- TiO_2 en circuito abierto. (b) Au- TiO_2 irradiado con luz blanca (10 mW/cm^2 , $>500 \text{ nm}$) por 30 min. (c) Adición de etanol (0.5 M). Imagen adaptada de Tian y Tatsuma (2005)

En 2005, este grupo de científicos confirmó su hipótesis sobre el mecanismo de transferencia de electrones al registrar cambios en la absorbancia de Au- TiO_2 en una solución electrolítica saturada con N_2 , usando etanol como donador irreversible de electrones (Figura 15B). La absorbancia a 680 nm aumentó gradualmente bajo luz blanca (10 mW/cm^2 , $>500 \text{ nm}$) y se disminuyó rápidamente al burbujear oxígeno. Un cambio similar se obtuvo al aplicar un voltaje de -0.9 V sobre el electrodo, lo que llevó a la conclusión de que los electrones fotoexcitados en las AuNPs se inyectaron a la banda de conducción de TiO_2 . Asimismo, evaluaron la transferencia de electrones de un donador a las partículas de oro (Figura 15C). Se puede observar una disminución en la absorción de las partículas de Au al ser irradiadas con luz blanca, lo que se adjudicó a la transferencia de electrones hacia el semiconductor (curva a-b). En presencia de un donador irreversible, la fotorespuesta de las nanopartículas metálicas se regenera mediante la transferencia de electrones desde el donador a las AuNPs, lo que se observa como un incremento en la absorbancia del Au- TiO_2 . (Tian y Tatsuma, 2005)

Estos experimentos confirmaron el mecanismo propuesto por Tian y Tatsuma: la irradiación con luz visible genera un estado fotoexcitado en las AuNPs basado en modos LSPR. Los electrones fotoexcitados son transferidos al bulto de TiO_2 , y simultáneamente las AuNPs oxidadas pueden recibir electrones de un donador en la solución. (Tian y Tatsuma, 2005)

Con el paso del tiempo, diversos estudios permitieron corroborar el mejoramiento en tasas de fotoreacción al incorporar nanopartículas plasmónicas en materiales semiconductores. En 2011, el grupo de Gomes-Silva reportó la separación fotocatalítica de agua usando Au/TiO_2 . Los fotocatalizadores fueron preparados por precipitación de HAuCl_4 sobre TiO_2 , tras lo cual se secó el material resultante a 373 K y se calcinó a 673 K por 4 h. En la Figura 16 se muestra el volumen de gas generado a partir de las dos semirreacciones que conforman la reacción de separación de H_2O : A) Evolución de H_2 y B) Evolución de O_2 . La fotogeneración de H_2 se llevó a cabo usando luz visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$) de una lámpara de Xe-Hg y metanol como donador irreversible de electrones ($V_{\text{sol}} = 22.5 \text{ mL}$).

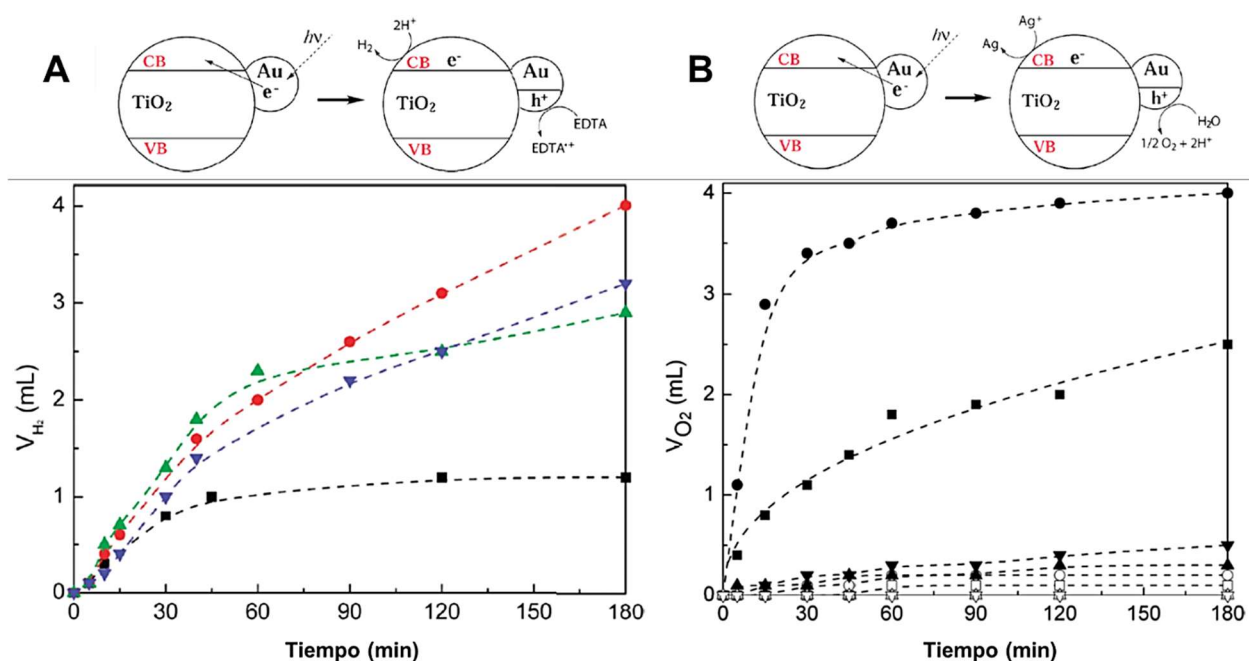


Figura 16. A) Evolución de H_2 sobre Au/TiO_2 y volumen de H_2 evolucionado (V_{H_2}) en ensayos de fotocatalisis ($\lambda > 400 \text{ nm}$) con diferente carga de Au y metanol como donador irreversible: TiO_2 (■), $\text{Au}(0.25\%)/\text{TiO}_2$ (●), $\text{Au}(1.5\%)/\text{TiO}_2$ (▲) y $\text{Au}(2.2\%)/\text{TiO}_2$ (▼). B) Evolución de O_2 sobre Au/TiO_2 y volumen de O_2 evolucionado (V_{O_2}) con $\text{Au}(1.5\text{wt})/\text{TiO}_2$ y diferente aceptor de electrones: AgNO_3 (■ Au/TiO_2 , UV; ▲ Au/TiO_2 , Vis; □ TiO_2 , UV; △ TiO_2 , Vis) o $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (● Au/TiO_2 , UV; ▼ Au/TiO_2 , Vis; ○ TiO_2 , UV; ▽ TiO_2 , Vis). Adaptada de Gomes Silva et al. (2011).

Como se puede observar en la Figura 16A, el volumen de H_2 generado fue mucho mayor sobre los fotocatalizadores con AuNPs (0.25, 1.5 y 2.2%wt) en comparación con P25 TiO_2 , obteniendo la mayor velocidad inicial de reacción para Au(1.5%wt). La generación de O_2 se estudió bajo luz UV y visible ($\lambda > 400$ nm), utilizando $AgNO_3$ o $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ como aceptores de electrones. La Figura 16B muestra el perfil temporal de la evolución de O_2 para Au(1.5%wt)/ TiO_2 y P25 TiO_2 . La primera conclusión al respecto fue que $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ tuvo un mejor desempeño como aceptor de electrones, lo que se explica por la posible formación de estructuras core-shell de Au/Ag producto de la fotólisis de Au en presencia de sales de Ag. No obstante, el resultado más importante fue la formación de O_2 con luz visible, lo que sólo fue logrado en los sistemas de Au/ TiO_2 . Si bien se observó un gran incremento en la actividad fotocatalítica con luz UV, la actividad bajo luz visible es la que permitió al grupo de Gomes-Silva reforzar el mecanismo propuesto de inyección de electrones y su efecto en ambas semirreacciones de la reacción de separación de agua. (Gomes Silva et al., 2011)

El mecanismo PIRET no fue ampliamente estudiado o reconocido hasta el año 2012, cuando Cushing et al. reportaron la actividad fotocatalítica mejorada en estructuras de $Au@SiO_2@Cu_2O$ gracias a lo que inicialmente llamaron RET (Transferencia de Energía Resonante). Su trabajo involucró la comparación de espectros de extinción de Cu_2O , $Au@Cu_2O$ y $Au@SiO_2@Cu_2O$ con su respectiva eficiencia fotocatalítica en la degradación de naranja de metilo bajo luz visible (400-700 nm).

Como se puede observar en la Figura 17, la eficiencia fotocatalítica de las partículas de $Au@Cu_2O$ mostró un mejoramiento significativo en la longitud de onda LSPR, al compararlas con Cu_2O . Este comportamiento fue observado nuevamente para las partículas de $Au@SiO_2@Cu_2O$, donde la capa aislante de SiO_2 impide la inyección directa de electrones calientes. Estos resultados permitieron concluir que el mecanismo predominante en el mejoramiento de la actividad fotocatalítica fue RET. Además, el mayor incremento en la actividad fotocatalítica fue registrado en $Au@SiO_2@Cu_2O$, lo que Cushing et al. explican se debe a que dicho sistema presentó la mayor integral de superposición entre la banda de conducción de Cu_2O y la LSPR. (Cushing et al., 2012)

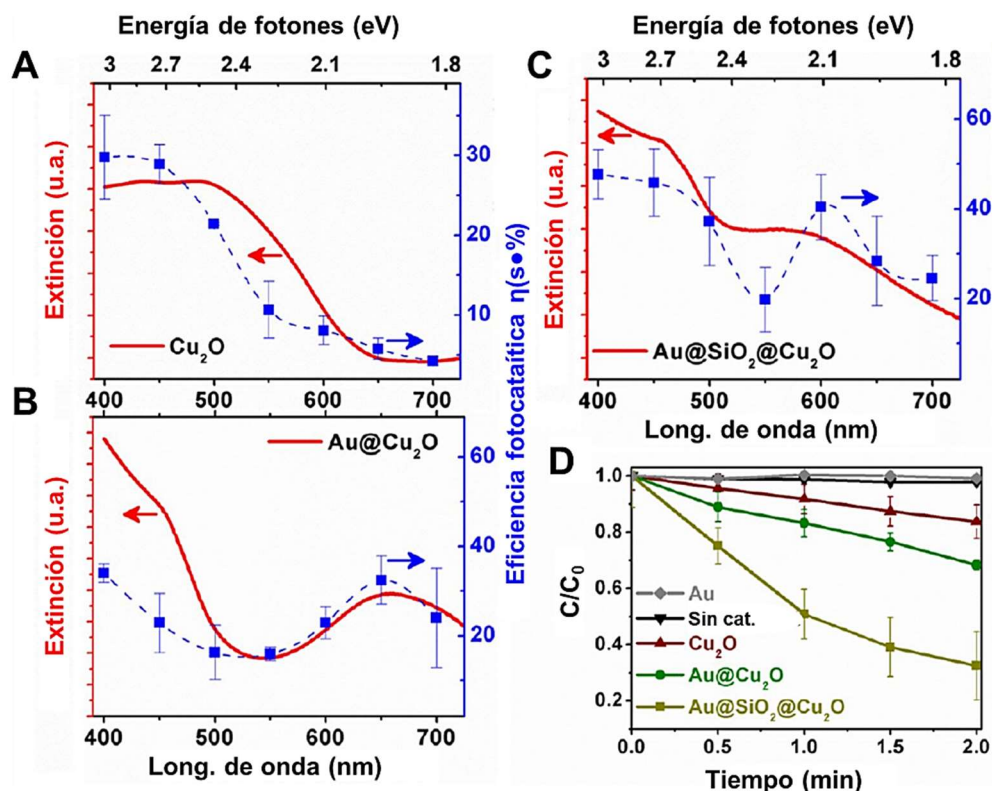


Figura 17. Espectro UV-Vis y eficiencia fotocatalítica de (A) Cu_2O , (B) $\text{Au@Cu}_2\text{O}$, y (C) $\text{Au@SiO}_2\text{@Cu}_2\text{O}$. (D) Fotodegradación de naranja de metilo con luz visible: sin catalizador, con Au, control Cu_2O , $\text{Au@Cu}_2\text{O}$, y $\text{Au@SiO}_2\text{@Cu}_2\text{O}$. Imagen adaptada de Cushing et al. (2012).

En 2015 el término PIRET finalmente sería acuñado por Cushing et al., cuando publicaron un estudio acerca de la respuesta óptica de nanopartículas core-shell Ag@TiO_2 , Au@TiO_2 , Ag@Si@TiO_2 y Au@Si@TiO_2 . Al medir el cambio relativo de transmitancia (obtenido por espectroscopía de absorción transitoria) y graficarlo contra la longitud de onda de excitación en cada sistema core-shell, se elaboraron espectros de mejoramiento plasmónico (Figura 18). Al compararlos con espectros simulados, se confirmó que la superposición de la banda de conducción del TiO_2 y la LSPR posibilita el mecanismo de PIRET, mientras que el contacto estrecho entre el núcleo metálico y el semiconductor permite la inyección de electrones calientes. Además, se confirmó que la presencia de una capa aislante entre el metal y el semiconductor impiden este último mecanismo. De acuerdo a Cushing et al., estos tres factores permiten sintonizar el mejoramiento plasmónico entre la inyección de electrones calientes y PIRET. (Cushing et al., 2015)

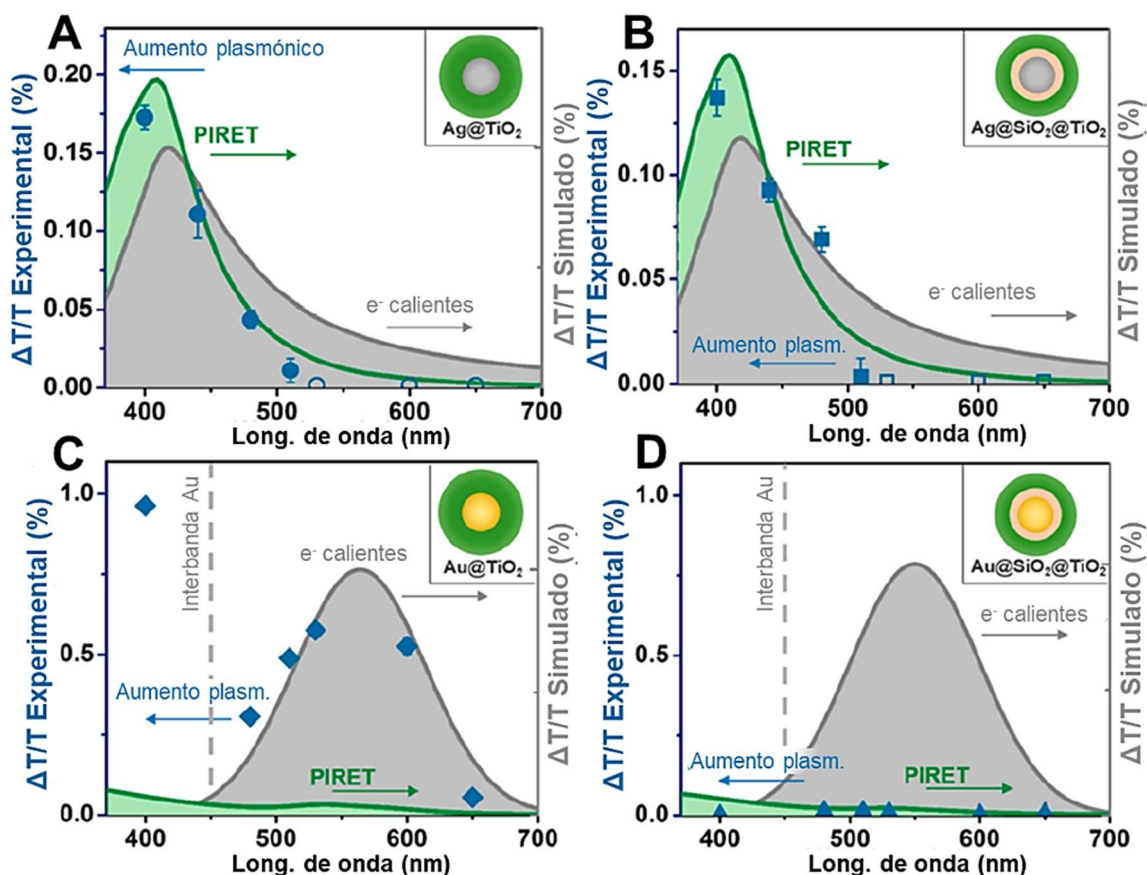


Figura 18. Control del mecanismo de mejoramiento plasmónico. Curvas sólidas: mejoramiento teórico esperado. (A) Ag@TiO_2 , existe contacto y superposición espectral: ambos mecanismos son medidos. (B) SiO_2 elimina la inyección de electrones en Ag@TiO_2 . (C) Au@TiO_2 : No existe superposición espectral: PIRET es eliminado. (D) SiO_2 elimina ambos mecanismos en Au@TiO_2 . El porcentaje de absorción transitoria fue escalado para corregir las fluctuaciones de potencia en cada longitud de onda incidente. Imagen adaptada de Cushing et al. (2015).

Gracias al estudio de estos mecanismos se ha reportado la fotodegradación mejorada de compuestos orgánicos en semiconductores como TiO_2 , ZnO y FeO_2 con Au o Ag incorporados en su estructura, bajo luz visible y UV (Hou y Cronin, 2013). En los últimos años, los colorantes orgánicos han sido ampliamente estudiados en el marco de la fotocatalisis plasmónica; algunos para los cuales se han obtenido tasas de degradación mejoradas son el naranja de metilo (Hou et al., 2011), rojo ácido (Mrowetz et al., 2007), rodamina B (Fu et al., 2019; Gao et al., 2018) y azul de metileno (Christopher et al., 2010; Fu et al., 2019). En estos estudios, los fotocatalizadores empleados consistieron de TiO_2 decorados con nanopartículas de Au/Ag con cargas de metal desde 0.5-20%wt, alcanzando tasas de degradación significativamente aumentadas tanto para luz UV como luz visible. En este trabajo, el colorante elegido para probar la actividad fotocatalítica de los materiales de Au/Ag/ TiO_2 es el azul de metileno. A continuación se presenta una breve explicación de la naturaleza de su degradación fotocatalítica.

2.3.1. Fotocatálisis plasmónica de azul de metileno (MB).

El azul de metileno (MB) (CI No. 52015) es un colorante catiónico de la familia de las tiazidas (compuestos heterocíclicos con átomos de S y N), de fórmula química $C_{16}H_{18}N_3SCl$, peso molecular de 319.85 g/mol y estructura molecular representada en la Figura 19 (Patel y Vashi, 2015). Este compuesto es comúnmente utilizado en la industria de tinción de algodón, seda, lana, madera, papel y cabello, gracias a sus propiedades de alta solubilidad, brillo y estabilidad. Adicionalmente, su inyección contribuye al tratamiento de metahemoglobinemia e infecciones urinarias. No se considera tóxico, pero su exposición prolongada (acumulación en aguas residuales) tiene efectos adversos sobre la salud, como dificultad para respirar, quemaduras en los ojos, vómito, náusea y diarrea. (Bayomie et al., 2020; Moreno et al., 2012)

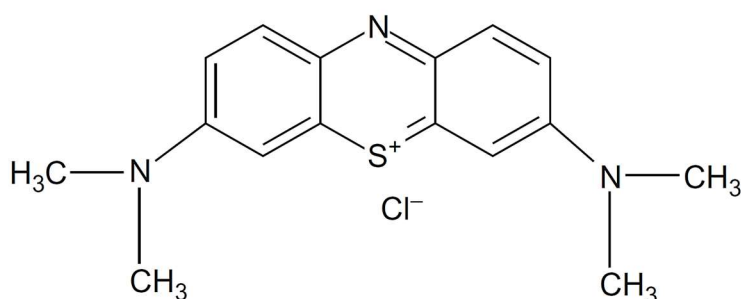


Figura 19. Estructura del azul de metileno (MB). (Patel y Vashi, 2015)

Similarmente a otros procesos de oxidación avanzada (POA), la degradación de MB acuoso con TiO_2 y luz UV involucra la formación de *OH , los cuales se encargan de atacar primeramente al grupo funcional $C-S^+=C$, transformándolo a $C-S(=O)-C$ (Figura 20). (Houas, 2001)

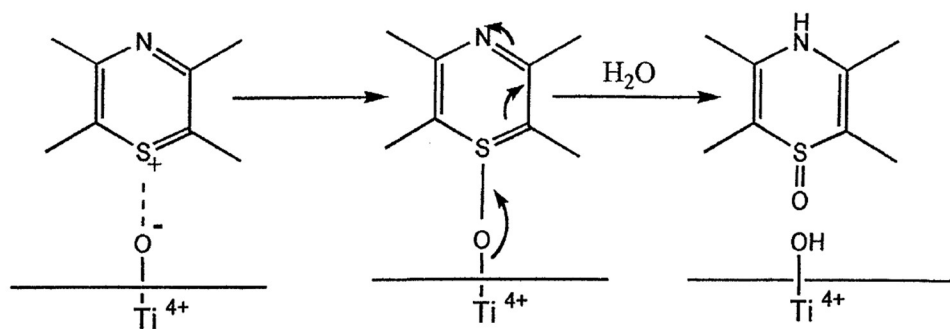


Figura 20. Reorganización electrónica en el paso de MB adsorbato a MB sulfóxido sobre TiO_2 , en presencia de luz UV y agua. (Houas, 2001)

La conjugación de los dobles enlaces induce la apertura del anillo aromático central, iniciando una serie de reacciones en las que los radicales *OH continúan rompiendo la estructura de la molécula de MB, como se puede observar en la Figura 21A. Las moléculas resultantes son progresivamente atacadas por *OH

hasta que los productos finales de la reacción son CO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ , y NO_3^- . Este mecanismo se explica a profundidad en el trabajo de Hous et al. (2015), donde una solución de MB (72 $\mu\text{mol/L}$) y TiO_2 (2.5 g/L) se sometió a constante agitación y se irradió con luz UV de $\lambda \geq 290 \text{ nm}$. (Houas, 2001)

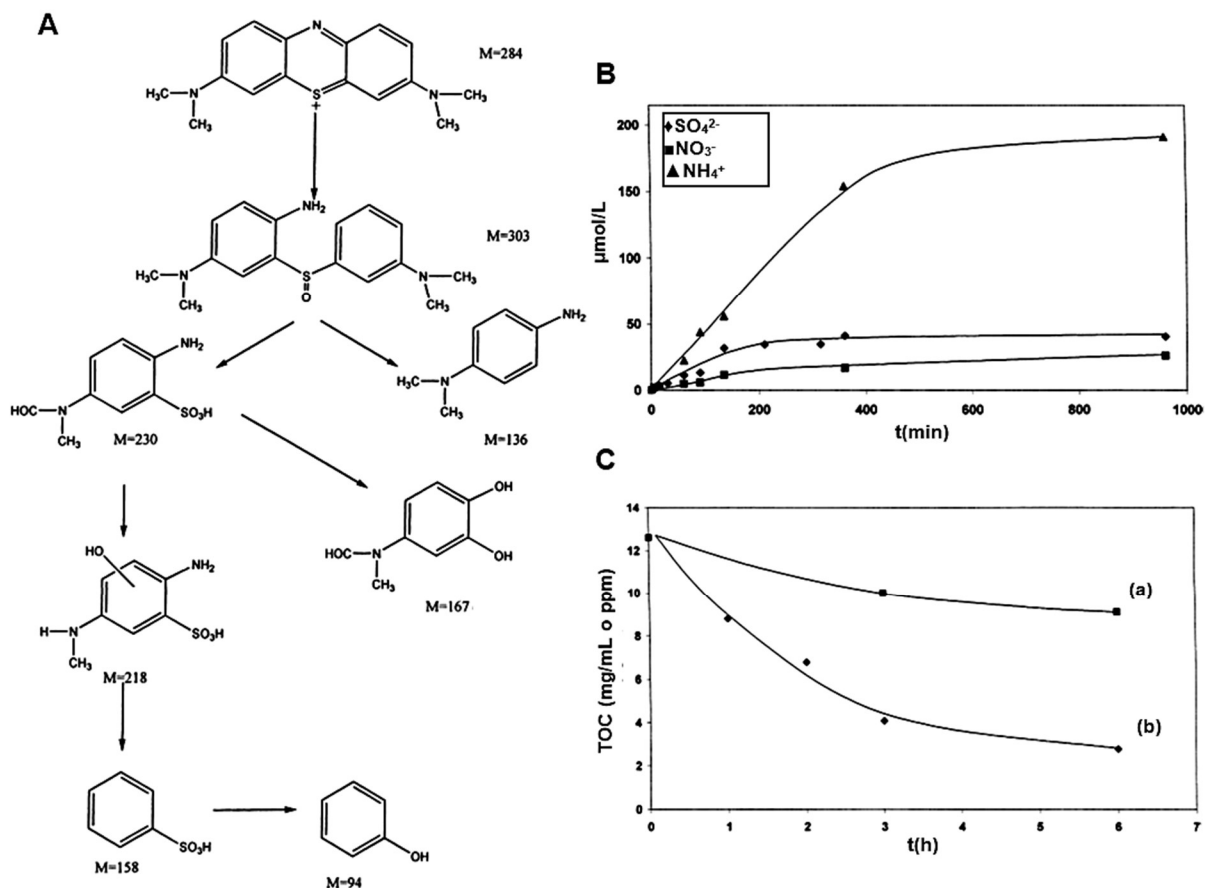


Figura 21. A) Mecanismo de reacción de la degradación fotocatalítica de MB. B) Evolución de iones de SO_4^{2-} , NH_4^+ , y NO_3^- en solución durante la degradación fotocatalítica de MB. C) Cinética de desaparición de carbono total orgánico (TOC) (a) con irradiación (sin TiO_2) y (b) con fotocatalisis ($\text{TiO}_2 + \text{UV}$). (Houas, 2001)

La adsorción de MB sobre la superficie de TiO_2 sigue una cinética de Langmuir, alcanzando el equilibrio en 1 h, sin importar la concentración inicial (Figura 22A). De acuerdo al modelo de Langmuir, la cobertura θ varía de acuerdo a la ecuación 1. (Houas, 2001)

$$\theta = \frac{n_{ads}}{n_0} = \frac{KC}{1+KC} \quad (1)$$

donde n_0 es el número total de sitios de adsorción, K es la constante de adsorción del MB, y C es la concentración de MB. Adicionalmente, el grupo de Houas et al. reportó el incremento en la adsorción al aumentar el pH de 3 a 9 (Figura 22B), en concordancia con la influencia del pH sobre el estado de ionización del TiO_2 . A valores de pH ($\text{pH}=3$) menores al punto isoelectrico del TiO_2 , su superficie adquiere carga

positiva, mientras que a pH mayores adquiere carga negativa como se representa en las ecuaciones 2 y 3. (Houas, 2001)



Debido a la configuración catiónica del MB, su adsorción es favorecida en medios alcalinos. (Houas, 2001)

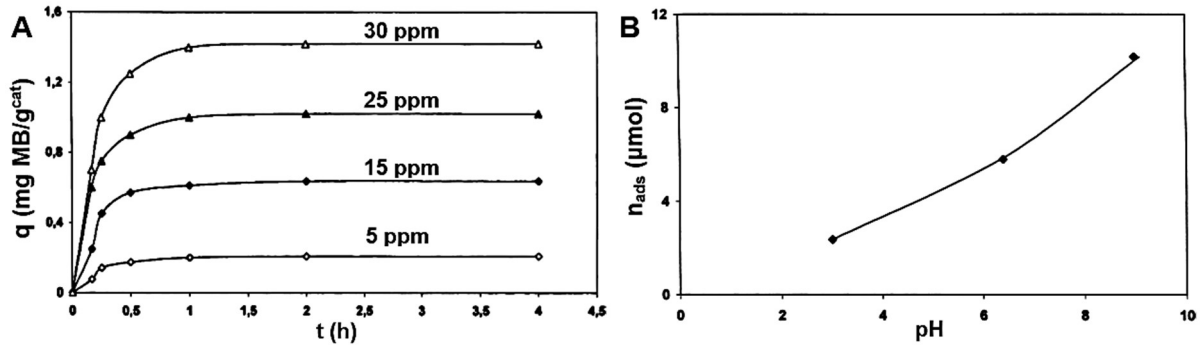


Figura 22. (A) Cinética de adsorción de MB sobre TiO_2 en condiciones de oscuridad. (B) Influencia del pH sobre la adsorción de MB. (Houas, 2001)

La cinética de la desaparición de MB se muestra en la Figura 23A, con un periodo de adsorción de 90 min e irradiación con dos longitudes de onda ($\lambda \geq 290$ nm; $\lambda \geq 340$ nm). Como se puede observar, la reacción sigue una cinética Langmuir-Hinshelwood de primer orden, con una velocidad de reacción v proporcional a la cobertura θ , que a su vez se vuelve proporcional a C a bajas concentraciones, de la manera descrita en la ecuación. (Houas, 2001)

$$v = k\theta = \frac{kKC}{1+KC} \approx kKC = k_{app}C \quad (4)$$

Dado que v es igual a dC/dt , la ecuación 4 se puede reescribir como se muestra en la ecuación 5. Con la adecuada separación de variables e integración sobre el tiempo total de reacción (así como el cambio total en la concentración de MB) (ec. 6), se puede establecer una relación lineal que permite la determinación de la constante de reacción k_{app} (ec. 7).

$$\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (5)$$

$$\int_C^{C_0} \frac{dC}{C} = \int_0^t k_{app} dt \quad (6)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app}t \quad \text{ó} \quad \ln \frac{C}{C_0} = -k_{app}t \quad (7)$$

De esta manera, al obtener la gráfica del logaritmo natural del cociente entre la concentración inicial y final de MB respecto al tiempo, la pendiente de la recta obtenida (o ajustada) será igual a la constante de reacción k_{app} (Figura 23B). En el trabajo realizado por Houas et al., los valores de concentración fueron calculados a partir de la absorbancia en 670 nm mediante un diagrama de Beer-Lambert, donde las pendientes de las rectas reflejaron constantes de reacción aparentes de 0.06 ($\lambda \geq 290$ nm) y 0.025 min^{-1} ($\lambda \geq 340$ nm). (Houas, 2001)

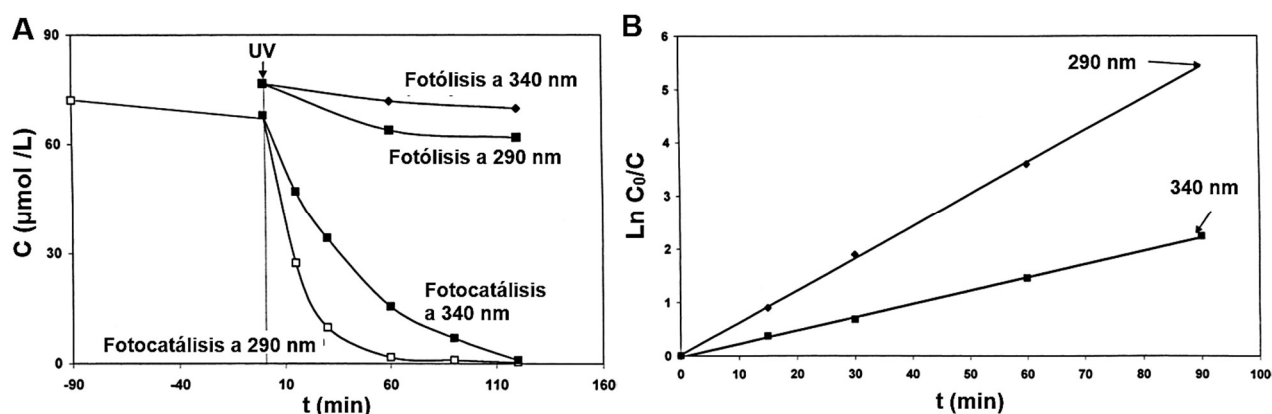


Figura 23. (A) Descomposición fotoquímica y fotocatalítica de MB con luz UV. (B) Transformaciones lineales de 1er orden de la descomposición de MB con luz UV. Imagen adaptada de Houas (2001)

Finalmente, se repitió la degradación fotocatalítica de MB a tres valores de pH distintos (Figura 24), mostrando la misma tendencia que la adsorción del colorante: el mayor grado de descomposición se alcanzó en el pH más básico (pH=9). (Houas, 2001)

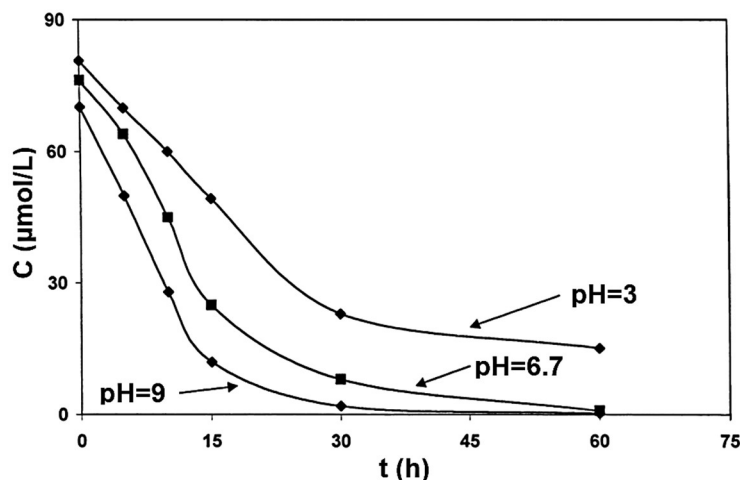


Figura 24. Cinética de la degradación fotocatalítica de MB a diferentes pH. (Houas, 2001)

Este análisis de cinética ha sido la base de numerosos estudios donde se busca cuantificar el mejoramiento fotocatalítico inducido por plasmones (Abdellah et al., 2018; Fu et al., 2019; MURCIA MESA et al., 2017; Ovhal and Thakur, 2010; Primo et al., 2011). Uno de ellos es el reportado por Christopher et al., de particular interés para el presente trabajo debido a la unión física reportada entre TiO_2 y nanopartículas metálicas (Au/Ag). Dicha unión fue lograda mediante el depósito por goteo y secado de AgNPs o AuNPs redispersadas en etanol sobre sustratos de SiO_2 , así como un posterior depósito y secado de TiO_2 en etanol, de manera que la carga de NPs fuera 15 %wt. En la Figura 25 se presenta la cinética de descomposición de MB con luz de 365 nm sobre TiO_2 , NPs solas y los compositos fabricados, así como imágenes SEM de tres compositos Ag- TiO_2 : 22b) nanocubos de Ag; 22c) nanoesferas de Ag; 22d) nanoalambres de Ag.

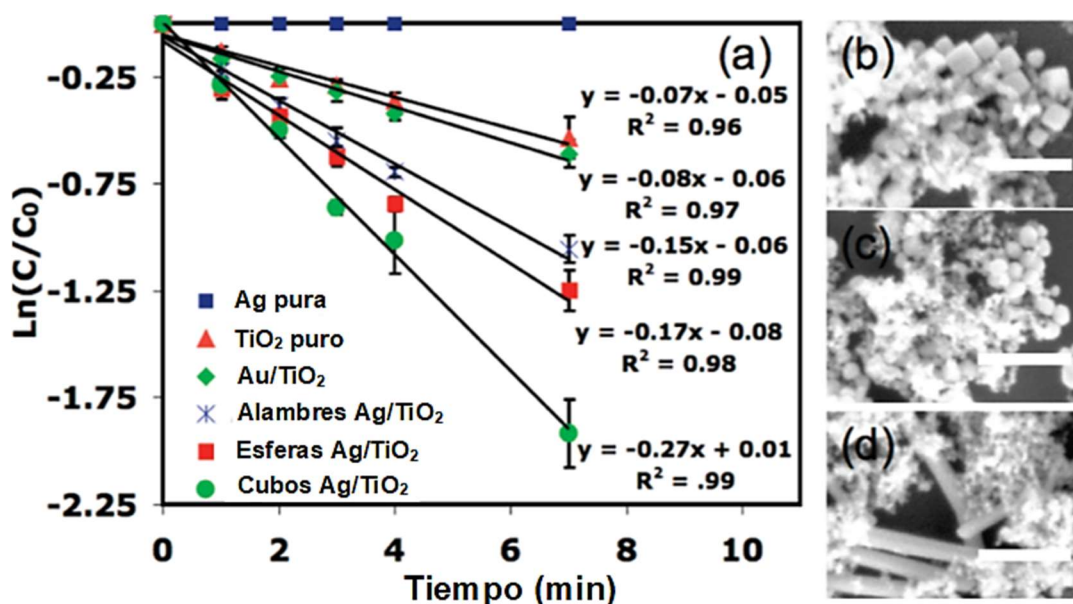


Figura 25. a) Cinética de descomposición de MB sobre TiO_2 , nanocubos de Ag, compositos Ag/ TiO_2 con 15%wt de esferas, cubos y alambres de Ag, así como un sistema de Au/ TiO_2 (5%wt Au). b-d) Micrografías SEM de Ag/ TiO_2 : b) nanocubos, c) nanoesferas y d) nanoalambres. La barra de escala equivale a 250 nm. Imagen adaptada de Christopher et al. (2010).

A partir de estos resultados, el grupo de Christopher et al. concluyó que: (1) la descomposición de MB sigue una cinética aparente de primer orden, (2) los sistemas de NPs puros no mostraron fotoactividad considerable, (3) los compositos mostraron incrementos en la velocidad de descomposición, y (4) la magnitud del mejoramiento de la velocidad de reacción es una función de la forma de las nanoestructuras. Los factores de mejoramiento medidos para los compositos de Ag/ TiO_2 comparados con TiO_2 puro fueron de 2.1 (nanoalambres), 2.4 (nanoesferas) y 3.8 (nanocubos). (Christopher et al., 2010)

El uso de AuNPs permitió descartar la transferencia de electrones desde TiO_2 al metal, ya que los compositos Au/ TiO_2 no mostraron un incremento considerable en fotoactividad al compararse con TiO_2 . Por otro lado, mediciones de la absorbancia de los compositos de Ag/ TiO_2 al ser iluminados con luz de 365 nm mostraron que no se produjo transferencia de electrones desde las AgNPs hacia el TiO_2 , ya que no se presentó la banda característica en 680 nm para TiO_2 cargado ni se observó un desplazamiento al rojo del LSPR. La termodegradación inducida por el calentamiento de las AgNPs también fue refutada al no observarse descomposición de MB en el sistema de Ag. (Christopher et al., 2010)

Con base en los resultados obtenidos (así como análisis adicionales de fotoluminiscencia), se concluyó que la fotoactividad mejorada de los compositos Ag/ TiO_2 fue promovida por la transferencia energética mediada por plasmones desde las AgNPs al TiO_2 (PIRET), resultando en el incremento de pares electrón/hueco en el sistema. Análisis posteriores de absorbancia revelarían una relación lineal del mejoramiento fotocatalítico con la sección transversal de las partículas; dado que los nanocubos poseen la mayor sección transversal de extinción, su mayor grado de mejoramiento en comparación a otras nanoestructuras es consistente con la hipótesis planteada. (Christopher et al., 2010)

Capítulo 3. Metodología

3.1. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales.

3.1.1. Síntesis de AuNPs coloidales; LSPR~540 nm.

Esta síntesis se llevó a cabo utilizando HAuCl_4 25 mM y citrato trisódico dihidratado (SC) 2.2 mM, ambos provistos por Sigma-Aldrich (grado reactivo). Siguiendo el procedimiento reportado por Bastús et al., primeramente se sintetizaron semillas de Au mediante la agitación vigorosa y el calentamiento de SC 2.2 mM hasta llegar a su punto de ebullición, tras lo cual se adicionó HAuCl_4 25 mM en una proporción 1:150 vol. (1 mL HAuCl_4 :150 mL SC 2.2 mM). Después de aproximadamente 10 min, la reacción se consideró terminada. (Bastús et al., 2011)

Una vez concluida la síntesis de las semillas (G0), se disminuyó la temperatura a 90 °C y se adicionó HAuCl_4 en la misma proporción, manteniendo las condiciones de reacción por 30 min para permitir el crecimiento de las partículas. Este proceso de adición y espera se repitió una segunda vez. La solución resultante de AuNPs (G1) se diluyó con SC 2.2 mM antes de repetir el protocolo de crecimiento para obtener la segunda generación de nanopartículas (G2). Las generaciones siguientes se obtuvieron con posteriores iteraciones del protocolo de crecimiento y la subsecuente la dilución con SC. Las condiciones optimizadas involucraron la dilución de la solución G1 en un factor $D=0.101x$ para su crecimiento a G2; los pasos de crecimiento posteriores involucraron un factor $D=0.64x$.

3.1.2. Síntesis de AgNPs coloidales; LSPR~420 nm.

Siguiendo el protocolo descrito por Bastús et al., se calentó una solución de SC 5mM y TA 1mM (ambos reactivos proporcionados por Sigma-Aldrich) hasta el punto de ebullición y se agregó AgNO_3 (Sigma-Aldrich) 25 mM en una proporción 1:100. La concentración de TA utilizada fue escogida para obtener nanopartículas con LSPR en 420 nm ($d \sim 36$ nm). Terminada la síntesis, la solución se dejó enfriar y se centrifugó a 13200 rpm por 1 h, tras lo cual se redispersó en SC 2.2 mM para su posterior uso. (Bastús et al., 2014)

3.1.3. Evaluación del pico de absorción LSPR por fotoespectroscopía de absorción en el rango del Ultravioleta-Visible (UV).

Dado que la LSPR de nanopartículas de oro/plata manifiesta una banda de absorbancia fuerte en el espectro visible, ésta puede ser medida por espectroscopía UV-Vis. El espectro LSPR depende del tamaño y la forma de las nanopartículas, así como del medio dieléctrico que las rodee; no obstante, si se considera una forma constante (en este caso, una esfera), el pico de absorbancia se desplazará en respuesta al diámetro de las partículas. En la Figura 26 se muestran los espectros UV-Vis comúnmente obtenidos para nanopartículas de oro coloidales de diferentes tamaños en medio acuoso (Cytodiagnostics, n.d.).

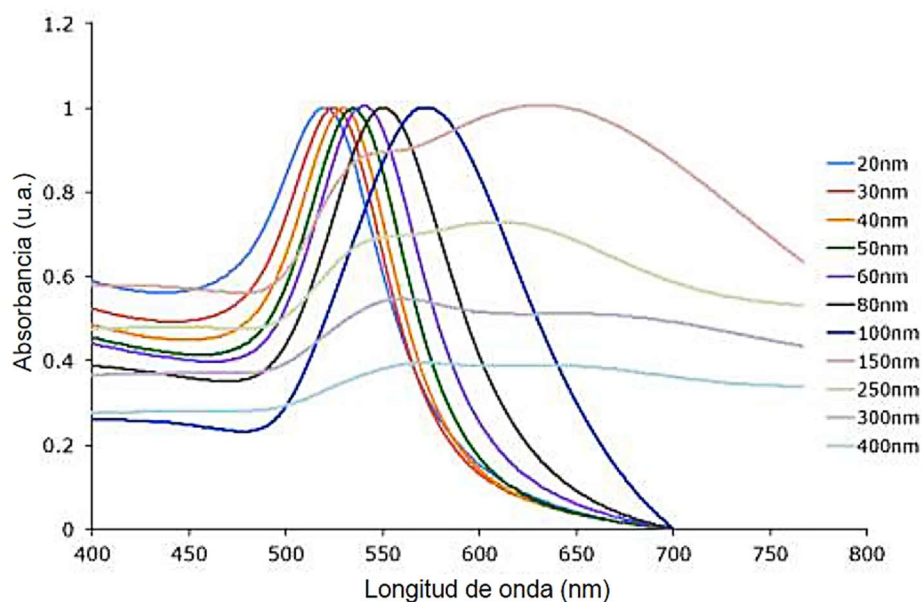


Figura 26. Espectro de absorción UV-Vis de AuNPs en función de su diámetro. Adaptado de Cytodiagnostics (n.d.)

Asimismo, el pico LSPR de las AuNPs puede sufrir un desplazamiento al modificarse su superficie con algún ligando, como se muestra en la Figura 27. Este desplazamiento es resultado de un incremento en el índice de refracción local, siendo más prominente en partículas con formas irregulares, debido a la intensificación de los campos electromagnéticos en las puntas de su superficie.

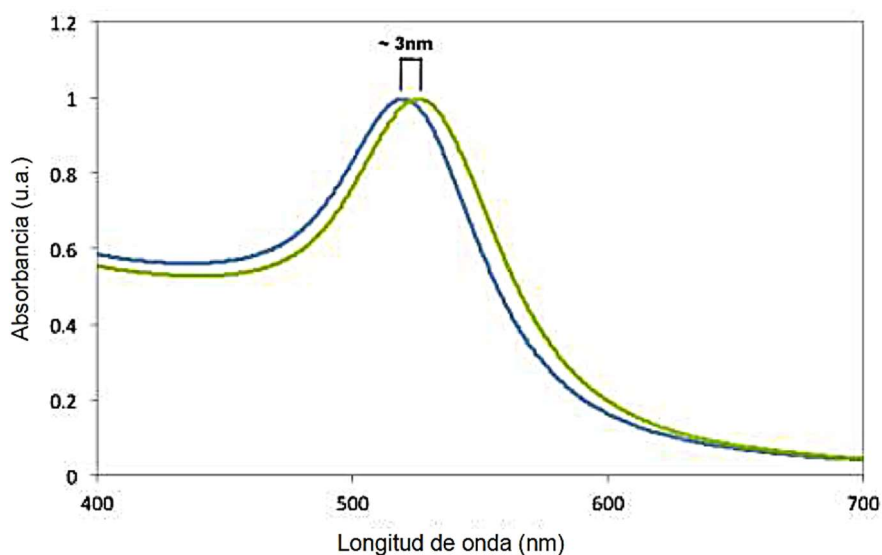


Figura 27. Espectro de absorción UV-Vis de AuNPs al modificarse su superficie con algún ligando (debido al cambio de índice de refracción local). Adaptado de Cytodiagnostics (n.d.)

En este trabajo se utilizó un espectrómetro “UV Cary” en un rango de 200-800 nm y con una configuración de velocidad media para todas las muestras.

3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Las muestras se prepararon secando soluciones de nanopartículas sobre rejillas de *Pure Carbon* (AuNPs, AgNPs, AuNPs@PAH y AgNPs@PAH) y *Lacey Carbon* (AuNPs@TiO₂ y AgNPs@TiO₂). Éstas fueron analizadas con el microscopio JEOL TEM 2010, con un voltaje de aceleración de 200 keV.

3.2. Inmersión de AuNPs o AgNPs en una matriz de TiO₂ (Degussa P25).

3.2.1. Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales.

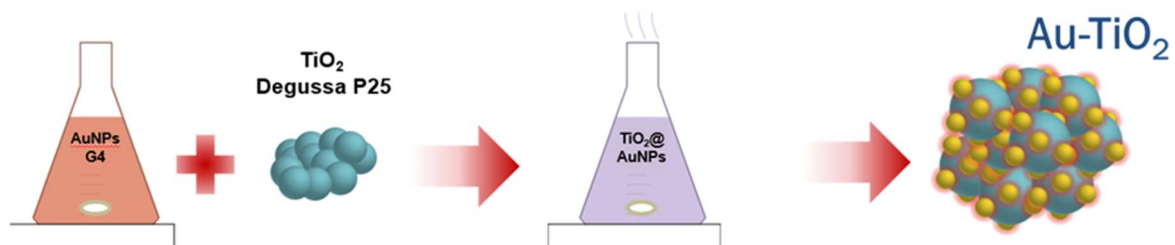


Figura 28. Esquema general de la mezcla y secado de composites Au/TiO₂.

Como se puede observar en la Figura 28, el procedimiento general de esta ruta consistió en:

- 1) Adición de polvos de TiO_2 : Una vez sintetizadas las partículas metálicas (Au), se añadió polvo de Degussa P25 (Sigma-Aldrich, Óxido de Titanio IV, diámetro primario: 21 nm) a la solución y se mantuvo en agitación vigorosa por 24 h.
- 2) Secado de solución composito: La solución resultante del paso anterior se calentó y mantuvo a 80°C (bajo agitación vigorosa) por 1.5 h, hasta que el material quedó completamente seco. Se raspó y recuperó el material obtenido y se almacenó en un lugar seco y oscuro.

Previo a la implementación de esta ruta, se realizaron pruebas modificando el porcentaje (en peso) de carga de AuNPs al cambiar la cantidad de Degussa P25 añadida a la solución de nanopartículas, de manera que se obtuvieron soluciones de Au- TiO_2 con 50, 33.33, 20, 11.11, 5.88 y 2 %wt de Au. Con base en los resultados de absorción obtenidos, se escogió la carga de 20 %wt para monitorear la evolución de la respuesta óptica del material en cada paso del procedimiento.

Se procedió a realizar un tratamiento térmico de prueba con la muestra de 20 %wt de AuNPs@ TiO_2 con el objetivo de mejorar el contacto entre la matriz de TiO_2 y las AuNPs embebidas. Este procedimiento consistió en la introducción de 20 mg de Au- TiO_2 con 20 %wt de AuNPs, en un horno tubular (OTF-1200x, MTI Corporation) para su calentamiento a 400°C por 15 min (con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) bajo una atmósfera de N_2 .

3.2.2. Ruta 2: Modificación de cargas superficiales.

a) Envolvimiento de NPs metálicas con hidrocloreuro de polialilamina (PAH).

El principal objetivo es lograr conferir cargas positivas sobre la superficie de las AuNPs (Figura 29). En este procedimiento, la solución de AuNPs se adicionó por goteo a una solución de hidrocloreuro de polialilamina (PAH; MW~17,500; Sigma-Aldrich) con cloruro de sodio (NaCl), en una proporción 1:1. La mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa por 12 h después de concluir el goteo de la solución de NPs. La solución final se centrifugó a 5000 rpm y redispersó en agua desionizada, con el propósito de retirar el exceso de PAH y ajustar la concentración de Au^0 de acuerdo al %wt de Au deseado. Las concentraciones de PAH y NaCl fueron de 2 g/L y 6 mM, respectivamente.

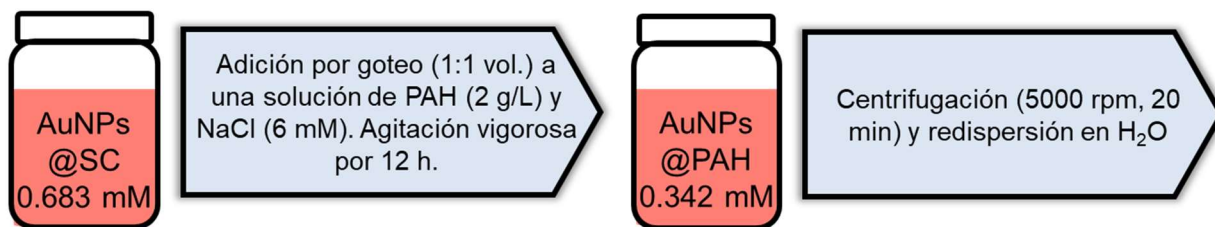


Figura 29. Pasos para el envoltimiento de AuNPs con PAH.

Una vez que se optimizaron los parámetros del procedimiento, este protocolo fue repetido para el envoltimiento de AgNPs, cambiando solamente la velocidad de centrifugación a 12,000 rpm y el tiempo de centrifugado a 1 h, debido a su menor tamaño.

b) Dispersión de TiO_2 en citrato de sodio (SC).

El primer paso de este protocolo involucró la dispersión de Degussa P25 en SC 2.2mM, buscando que los iones de citrato (al ser adsorbidos sobre la Titania) le confirieran una carga neta negativa a su superficie. Para lograrlo, se dispersaron polvos de TiO_2 en SC 2.2 mM de manera que la concentración final fuera de 200 ppm.

c) Mediciones de potencial Z.

En este trabajo las muestras fueron caracterizadas con el equipo Zetasizer Nano; éstas constituyeron soluciones acuosas de Au/AgNPs antes y después de su envoltimiento con PAH, así como TiO_2 en agua desionizada y SC 2.2 mM con pH sintonizado entre 5-9 con NaOH 0.1 M y HCl 0.1 M.

d) Ensamblaje de AuNPs o AgNPs sobre TiO_2 .

La solución de NPs envueltas en PAH (AuNPs o AgNPs) fue adicionada por goteo a la solución de TiO_2 con SC (TiO_2 @SC) en una proporción 1:5 vol., modificando la concentración de AuNPs o AgNPs para obtener cargas metálicas de 2 y 20 %wt. La solución se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 12 h. Adicionalmente, se realizó una prueba para evaluar la respuesta óptica del compuesto obtenido antes y después de su secado.



Figura 30. Ensamblaje de AuNPs-TiO₂ por modificación de cargas superficiales.

3.2.3. Rutas alternas.

a) Reducción directa de HAuCl_4 con urea sobre TiO_2 .

Se llevó a cabo la síntesis de AuNPs directamente sobre TiO_2 mediante la reducción de HAuCl_4 en presencia de TiO_2 . Para ello se adaptó la metodología previamente reportada por Acosta et al. (2012):

1. Se preparó una solución de HAuCl_4 1.6 mM y urea 0.42 M, la cual se sometió a calentamiento con agitación vigorosa, hasta alcanzar 80 °C.
2. Se agregaron 3.15 g de Degussa P25, lo suficiente para tener una carga metálica de 2 %wt de Au, tras lo cual se mantuvieron las condiciones de reacción por 3.5 h, monitoreando que el pH cambiara de ~2 a ~7.
3. La solución final fue sometida a un ciclo de lavado con NH_4OH (25mM) y dos ciclos de lavado con H_2O .
4. Se realizó la filtración de la solución obtenida y se dejó secar el material a temperatura ambiente.
5. El material fue tratado a 275 °C con Ar en el mismo horno tubular OTF-1200x, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

b) Reducción directa de AgNO_3 en presencia de TiO_2 con hexanol y Tritón X-100 como surfactante.

La síntesis de estas partículas fue llevada a cabo por el Dr. Uriel Caudillo, quien proporcionó la muestra obtenida. De manera general, el procedimiento involucró el uso de hexanol y Tritón X-100 para reducir AgNO_3 en presencia de TiO_2 , bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. La solución obtenida (Ag-TiO_2 , 2 %wt Ag) se centrifugó a 13,000 rpm y redispersó en agua desionizada.

3.3. Actividad fotocatalítica.

Todas las pruebas fueron realizadas dentro de un fotorreactor de lecho fijo Rayonet (Figura 31), con capacidad para 16 lámparas de 8 W, aprox. 15.5 mm de diámetro y 287 mm de altura. La solución de reacción (250mL) se colocó en un vaso de cuarzo con capacidad aproximada de 400 mL, se sometió a agitación vigorosa (motor de 12 V; velocidad máxima: 5000 rpm) y burbujeo constante de aire a 20 cm^3/min . Previo al encendido de las lámparas, la solución se mantuvo bajo agitación y oscuridad durante 60 min, con el objetivo de evaluar la adsorción del colorante sobre el fotocatalizador.

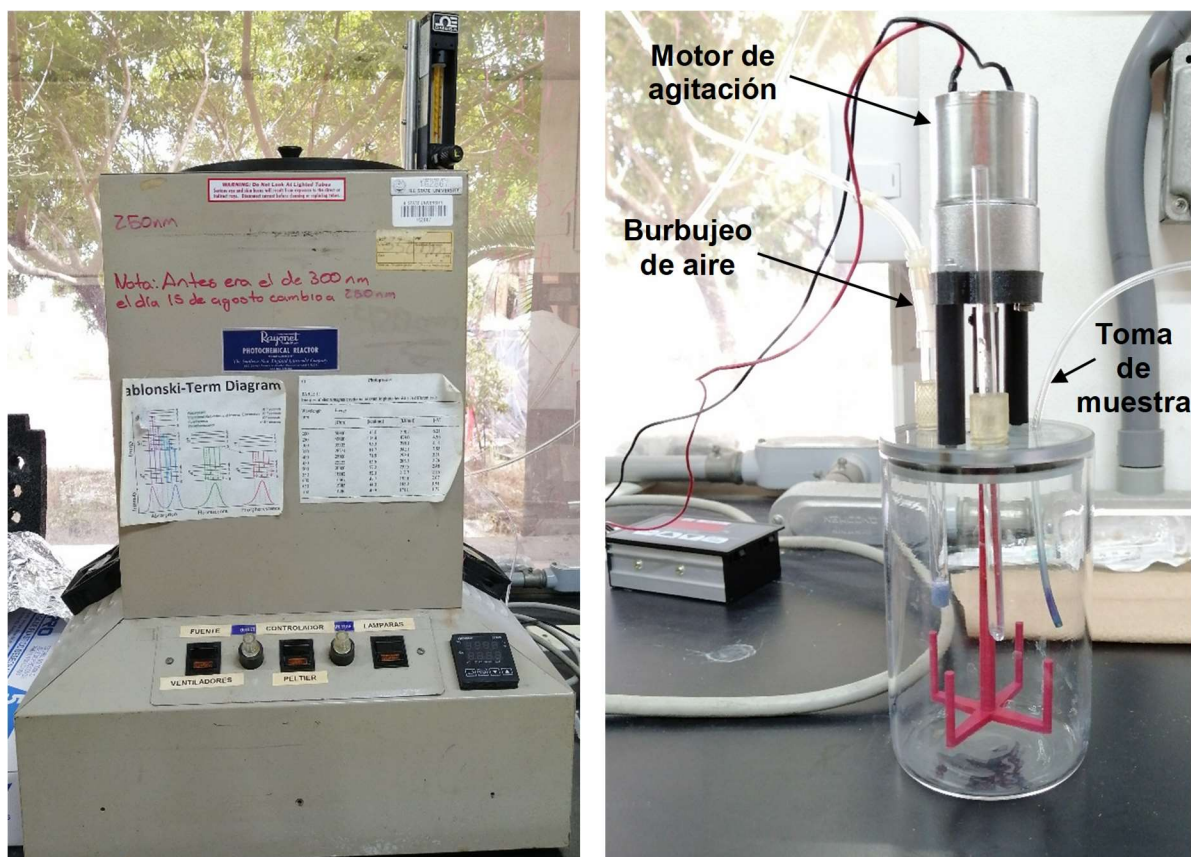


Figura 31. Sistema de fotorreacción: Fotorreactor de lecho fijo Rayonet (izquierda) y vaso de cuarzo con agitación y líneas de burbujeo y toma de muestra (derecha).

3.3.1. Monitoreo de la concentración de azul de metileno midiendo la foto-absorbancia con la ley de Beer-Lambert.

La ley de Beer-Lambert establece que existe una relación lineal entre la absorbancia de una solución y la concentración del soluto:

$$Abs = \epsilon cl \quad (8)$$

donde *Abs* es la absorbancia medida, ϵ es el coeficiente de absorción molar (específico para cada sustancia), *c* es la concentración molar del soluto y *l* es el camino óptico. Esta relación permite calcular la concentración de una solución al medir su absorbancia, lo que suele llevarse a cabo con el uso de curvas de calibración (IUPAC, 1997). Como ejemplo, en la Figura 32 se muestra la curva de calibración utilizada en este trabajo, proporcionada por el M.C. Luis Alejandro Arce Saldaña; dado que tanto el coeficiente de absorción molar como el camino óptico se mantienen constantes, si se obtiene la gráfica de absorbancia a ~664 nm contra la concentración (0-20 ppm) de MB, es posible establecer una relación lineal que permita calcular la concentración de MB a partir de cualquier valor de absorbancia (Figura 32).

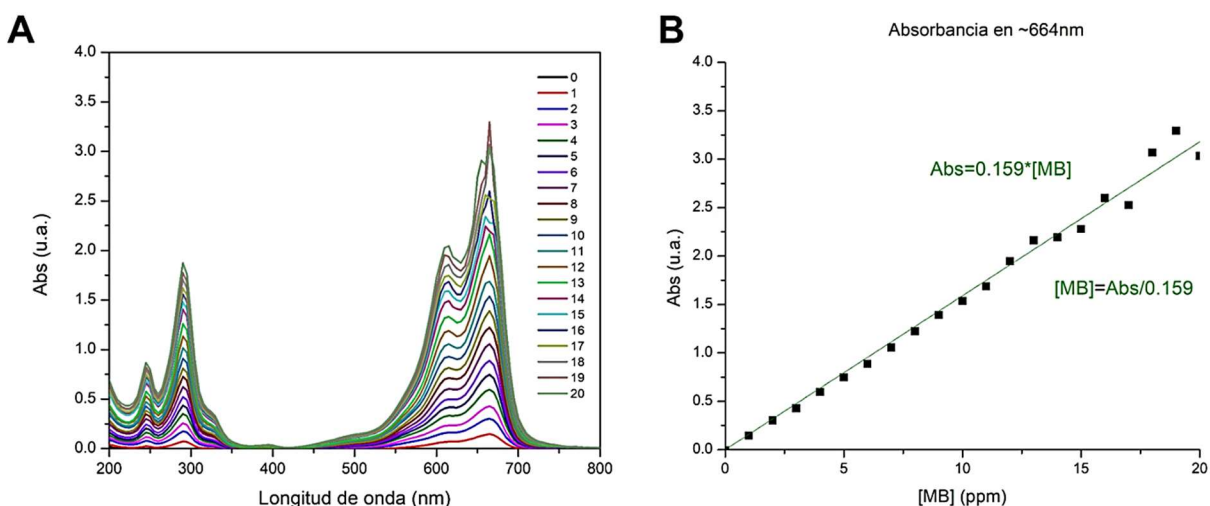


Figura 32. A) Espectro de absorción de MB a diferentes concentraciones (0-20 ppm). B) Relación lineal establecida a partir de la absorbancia medida en ~664 nm.

3.3.2. Fotólisis de azul de metileno con luz UV.

Pruebas de fotólisis fueron llevadas a cabo con 8 lámparas de luz UV (Sankyo Denki, 352 nm) para 1, 4 y 10 ppm de MB. La solución fue agitada al 100% de la velocidad del rotor utilizado durante 90 min con las lámparas encendidas. Se tomaron alícuotas cada 10 min para monitorear la evolución del pico de absorción en ~664 nm.

3.3.3. Fotólisis de azul de metileno con luz visible.

Pruebas de fotólisis para MB 10 ppm fueron llevadas a cabo con 8 lámparas de luz visible a 420 nm (LZC-420, Luzchem), así como 540 nm (Sylvannia Cool White, filtro 540 nm) en un segundo experimento. Las condiciones de reacción restantes fueron iguales a las pruebas de fotólisis con luz UV.

3.3.4. Optimización de las condiciones de reacción.

Se llevaron a cabo diversas pruebas variando las proporciones en la concentración de MB y fotocatalizador, diferentes velocidades de agitación (buscando homogeneidad) y se propuso un protocolo de toma y análisis de muestra.

a) Concentración inicial de fotocatalizador.

La concentración de TiO_2 se varió en 4 experimentos donde la proporción MB: TiO_2 [ppm] se modificó de la siguiente manera: a) 20:20, b) 10:40, c) 10:100 y d) 10:200. La solución se irradió con luz UV, se burbujeó con aire y se mantuvo con agitación constante a 100% de la velocidad del rotor durante 120 min. Se tomaron alícuotas cada 10 min para monitorear el cambio en absorbancia a ~ 664 nm.

b) Toma y análisis de muestra.

En los primeros experimentos de fotodegradación (sección 4.3.5a), la alícuota extraída era directamente introducida en el espectrofotómetro (celda de cuarzo de 1 mm de camino óptico), restando la señal de una solución con la misma concentración de TiO_2 para obtener así el espectro del colorante y poder evaluar el cambio en su absorbancia. No obstante, los resultados obtenidos de esta manera presentaron mucho ruido e inclusive cuentas negativas, dificultando su interpretación. Debido a ello, se propuso un nuevo procedimiento para la toma y análisis de muestra: una vez extraída la alícuota, ésta se centrifugó a 13,200 rpm por 20 min para precipitar el TiO_2 presente, tras lo cual se extrajo el sobrenadante, se diluyó con agua desionizada en una proporción 1:3 y se midió su absorbancia con una celda de 10 mm de camino óptico.

c) Pruebas de adsorción.

Una vez establecido el nuevo protocolo de toma y análisis de muestra, se hicieron pruebas de adsorción (10 ppm MB, 200 ppm TiO_2), manteniendo agitación a 75% de la velocidad máxima por 90 min y tomando alícuotas cada 10 min.

3.3.5. Fotodegradación de MB con TiO_2 .

Una vez que los parámetros de reacción fueron optimizados, se realizaron cinco pruebas control con la proporción 1:20 (10 ppm MB:200 ppm TiO_2), 75% de velocidad de agitación, burbujeo de aire y luz de diferentes longitudes de onda: a) UV, b) UV-540 nm, c) UV-420 nm, d) 540 nm y e) 420 nm. Para la iluminación combinada (UV+Visible) se utilizaron 16 lámparas en total, 8 por cada tipo de radiación. Se tomaron alícuotas cada 10 min, con dos alícuotas adicionales tomadas en los primeros 2 y 5 min de la reacción.

3.3.6. Fotodegradación de MB con AuNPs@TiO_2 o AgNPs@TiO_2 .

a) Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales.

Se emplearon fotocatalizadores Au- TiO_2 con carga de 2 y 20%wt de Au. La solución de reacción se preparó con 20 ppm de MB y 20 ppm de TiO_2 . Las pruebas realizadas involucraron irradiación con luz: a) UV, b) UV-540 nm y c) 540 nm. Tiempo total: 120 min.

b) Ruta 2: Modificación de cargas superficiales.

La fotodegradación con Au- TiO_2 se llevó a cabo para dos valores de carga de Au: 2 y 20 %wt. La solución de reacción se preparó con 10 ppm de MB y 200 ppm de Au- TiO_2 . Las pruebas realizadas involucraron irradiación con luz: a) UV, b) UV-540 nm y c) 540 nm. Tiempo de reacción: 60 min. El procedimiento se repitió con Ag- TiO_2 (2%wt de Ag), cambiando las lámparas para irradiar con luz: a) UV, b) UV-420 nm y c) 420 nm.

c) Rutas alternas.

Ambos compositos (Au/Ag- TiO_2) fueron mezclados con MB en la misma proporción que los elaborados por la ruta 2 (10 ppm MB:200 ppm Au/Ag- TiO_2), y se mantuvieron las mismas condiciones de reacción. Para los fotocatalizadores con Au, la reacción se llevó a cabo con luz UV-540 nm, mientras que para aquellos con Ag se empleó luz UV-420 nm.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Síntesis de nanopartículas metálicas coloidales.

Buscando excitar eficientemente los modos LSPR de las nanopartículas embebidas en la matriz de TiO_2 , se eligieron tamaños de partícula que exhibieran máximos de absorción en las longitudes de onda correspondientes a las lámparas Cool White con filtro ($\lambda=540$ nm) y LZC-420 ($\lambda=420$ nm). De acuerdo a lo reportado por Bastús et al., esto requeriría la síntesis de AuNPs con diámetros de 64.8 ± 3.4 nm (Bastús et al., 2011) y AgNPs con diámetros de 36.9 ± 6.2 nm (Bastús et al., 2014), por lo que se ajustaron las condiciones de reacción para obtener dichos tamaños.

4.1.1. Respuesta óptica.

Las condiciones optimizadas que permitieron alcanzar picos de absorción LSPR cercanos a 540 nm requirieron la aplicación de un factor de dilución (D) de 0.101x en el crecimiento de G1 a G2, obteniéndose la respuesta óptica óptima al llegar a G4 (G4=4ta generación de NPs). El factor de dilución empleado en cada paso de crecimiento, así como la concentración de oro metálico $[\text{Au}^0]$ esperada, se describen en la Tabla 1. La respuesta óptica exhibida hasta la 6ta generación de AuNPs se muestra en la Figura 33.

Tabla 1. Parámetros importantes en el crecimiento optimizado de AuNPs desde G0-G4.

<i>Paso de crecimiento</i>	<i>D (Factor de dilución)</i>	<i>$[\text{Au}^0]$ (mM)</i>
G0-G1	---	0.492
G1-G2	0.101x	0.378
G2-G3	0.64x	0.565
G3-G4	0.64x	0.683

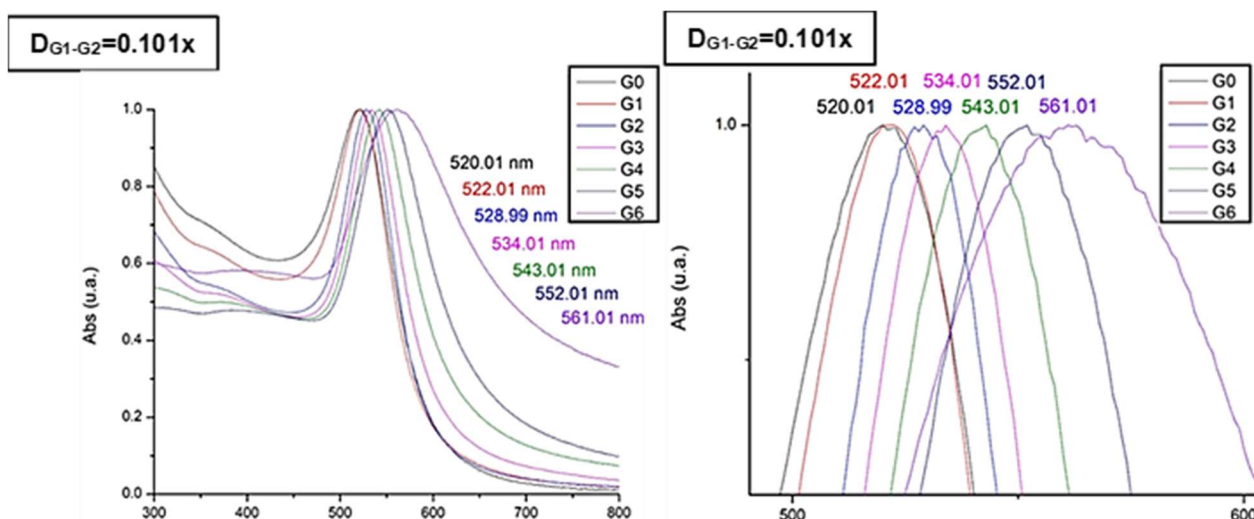


Figura 33. Espectro de absorción UV-Vis de AuNPs después de cada paso de crecimiento. Se presenta la longitud de onda de máxima absorbancia para cada generación de AuNPs, respecto a la cual se normalizó cada conjunto de datos.

En el caso de las AgNPs, el protocolo reportado por Bastús et al. permitió obtener nanopartículas con un pico de absorción por LSPR extremadamente cercano a 420 nm, con una concentración teórica de 0.248 mM de Ag. En la Figura 34 se muestra el espectro UV-Vis de la solución de AgNPs inmediatamente después de su síntesis (donde se puede observar la contribución del ácido tánico disuelto) y su consiguiente redis dispersión en SC 2.2 mM.

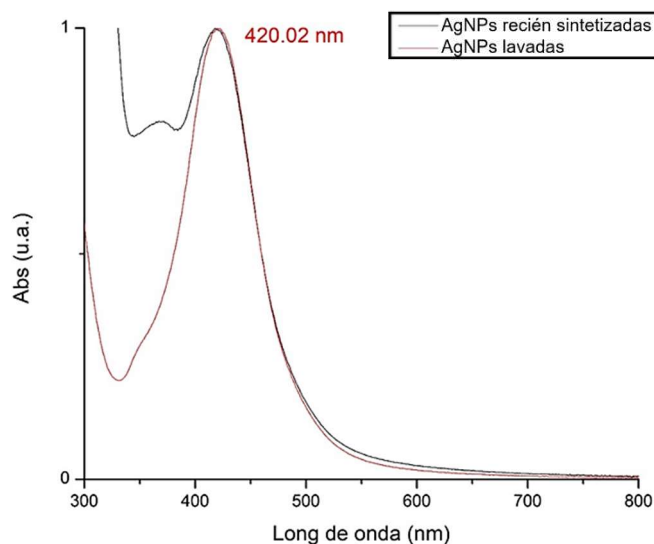


Figura 34. Espectro de absorción UV-Vis de AgNPs antes y después de su redis dispersión en SC 2.2. mM. Se presenta la longitud de onda de máxima absorbancia, respecto a la cual se normalizaron los datos.

4.1.2. Distribución de tamaños.

En la Figura 35 se muestra una de las imágenes representativas de TEM, junto con el análisis estadístico obtenido para las AuNPs sintetizadas. La forma de las nanopartículas obtenidas fue cuasi-esférica, con un tamaño promedio medido de 56 ± 4 nm.

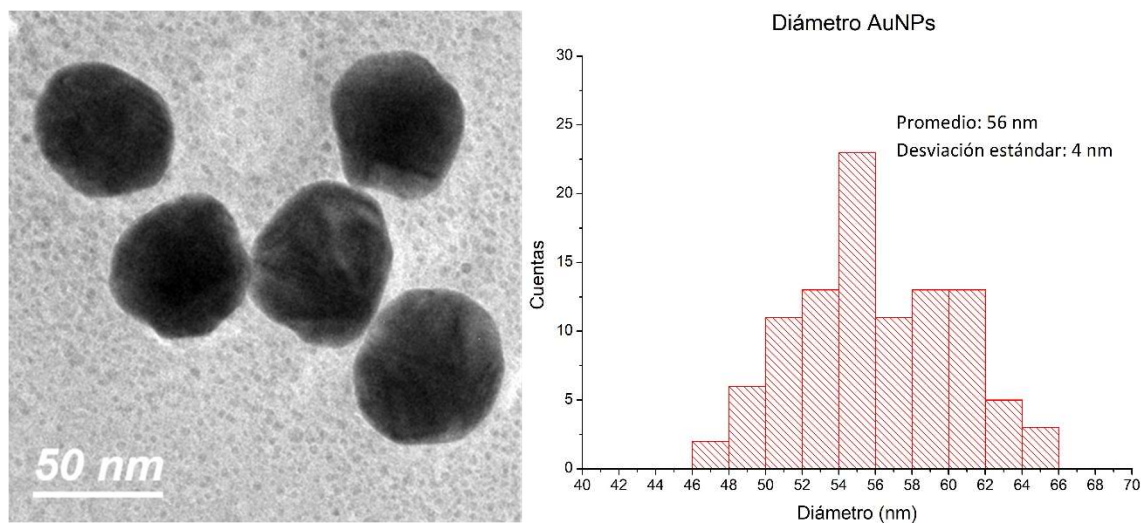


Figura 35. Micrografía TEM (izquierda) e histograma (derecha) de AuNPs sintetizadas.

En el caso de las AgNPs sintetizadas, los resultados del análisis TEM se muestran en la Figura 36. El tamaño promedio obtenido fue de 31 ± 3 nm. La forma presentada fue cuasi-esférica, similarmente a las AuNPs.

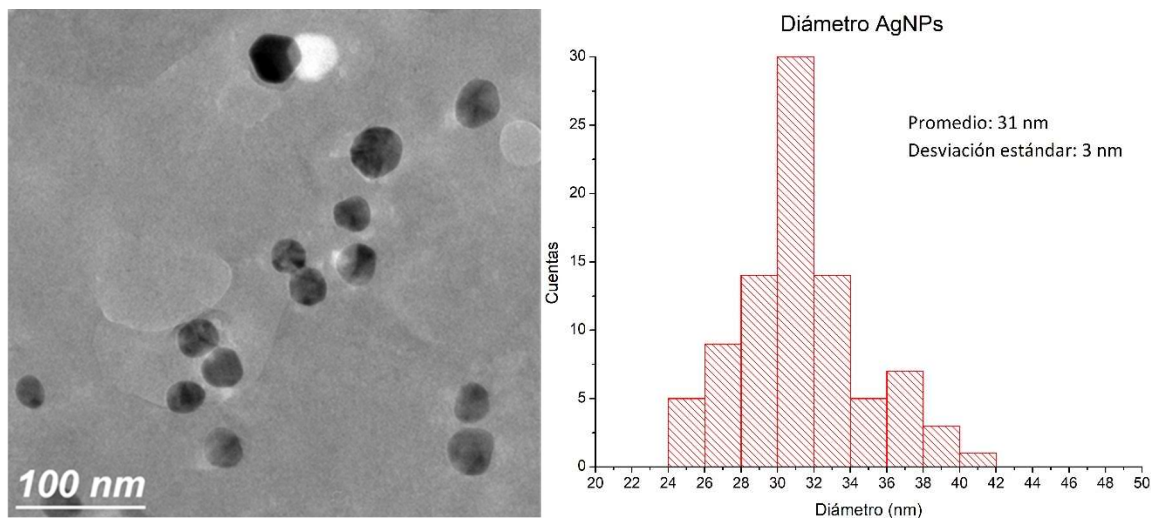


Figura 36. Micrografía TEM (izquierda) e histograma (derecha) de AgNPs sintetizadas.

4.2. Inmersión de AuNPs o AgNPs en una matriz de TiO₂ (Degussa P25).

4.2.1. Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales.

En la Figura 37 se muestra el espectro de absorción medido para dispersiones de AuNPs@ TiO₂ una vez mezcladas con diferente carga (%wt) de Au. Como se puede observar, la contribución de las AuNPs puede percibirse hasta una carga de 11.11%, resaltando su pico con la línea vertical naranja, sobre la cual el perfil se asemeja en gran manera al de TiO₂ solo.

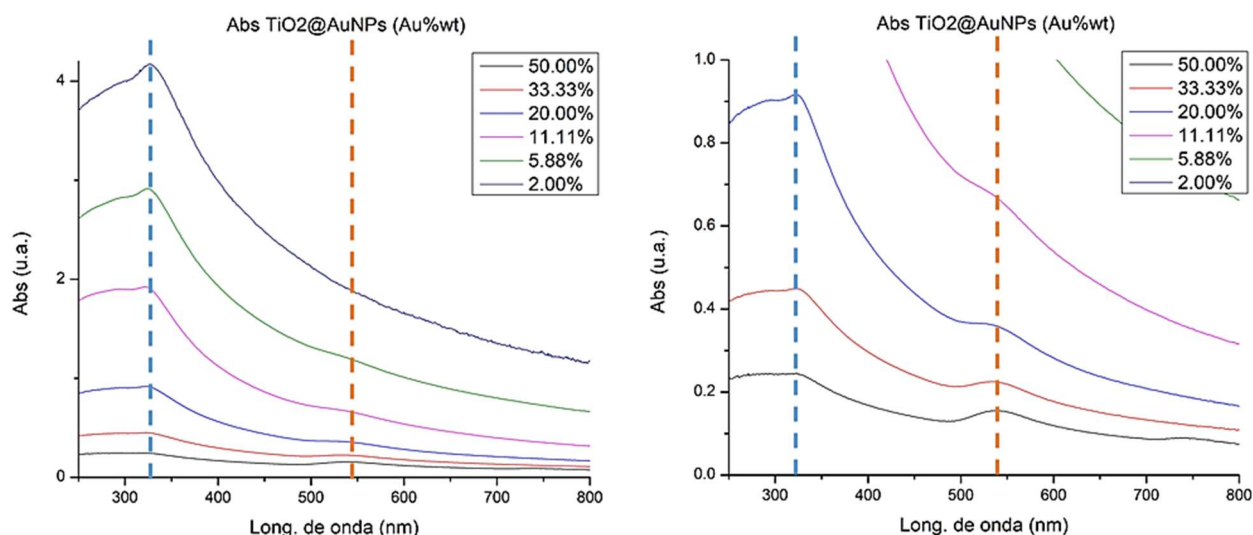


Figura 37. Espectro de absorción UV-Vis para mezclas de Au-TiO₂ con diferentes porcentajes de carga de Au. La línea punteada azul marca el máximo de absorción correspondiente a TiO₂, y la línea punteada naranja indica el pico LSPR de las AuNPs.

Buscando una concentración de Au que permitiera monitorear la evolución de la respuesta óptica de las AuNPs (fundamental para su aplicación en fotocatalisis plasmónica) desde su mezcla con TiO₂ hasta el tratamiento térmico de los composites, se escogió la carga de 20 %wt de Au para los experimentos subsecuentes. La Figura 38 muestra el cambio de absorbancia de AuNPs y TiO₂@AuNPs durante su mezcla, secado y tratamiento térmico.

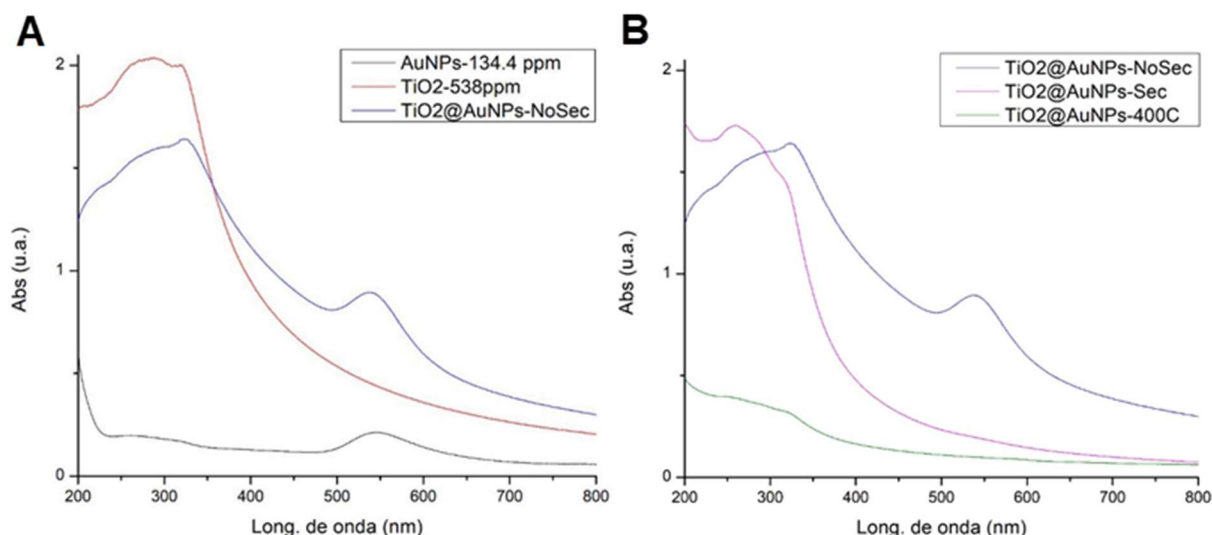


Figura 38. A) Espectro de absorción UV-Vis de soluciones coloidales de AuNPs, TiO₂ y Au-TiO₂ con 20 %wt de Au. B) Evolución de la absorbancia después del secado y posterior tratamiento térmico de la solución compuesto.

En los resultados mostrados en la Figura 38B se observa una pérdida completa de la señal correspondiente a las AuNPs después del secado (curva rosa) y una pérdida considerable de absorción en general al realizar el tratamiento térmico (curva verde). Debido a ello, se decidió utilizar los fotocatalizadores en dispersión coloidal, evitando el secado y tratamiento térmico de la muestra.

4.2.2. Ruta 2: Modificación de cargas superficiales.

Esta estrategia fue propuesta con el objetivo de favorecer la adsorción de AuNPs o AgNPs sobre la superficie de TiO₂ en solución acuosa mediante interacciones electrostáticas. A diferencia de la ruta 1, la unión física de las partículas en solución debería promoverse por la presencia de cargas opuestas en la superficie de las NPs metálicas respecto a la carga superficial de la matriz de TiO₂.

a) Envolvimiento de NPs metálicas con hidrocloreuro de polialilamina (PAH).

En la Figura 39 se muestra el cambio en la carga superficial exhibida por las AuNPs de carga negativa a positiva después de su envolvimiento con PAH, según las mediciones obtenidas de potencial Z. Por otro lado, la parte derecha de la Figura muestra la evolución de su espectro de absorbancia en las tres etapas del procedimiento: 1- Recién sintetizadas, 2- al añadir el PAH y 3- una vez lavadas y concentradas.

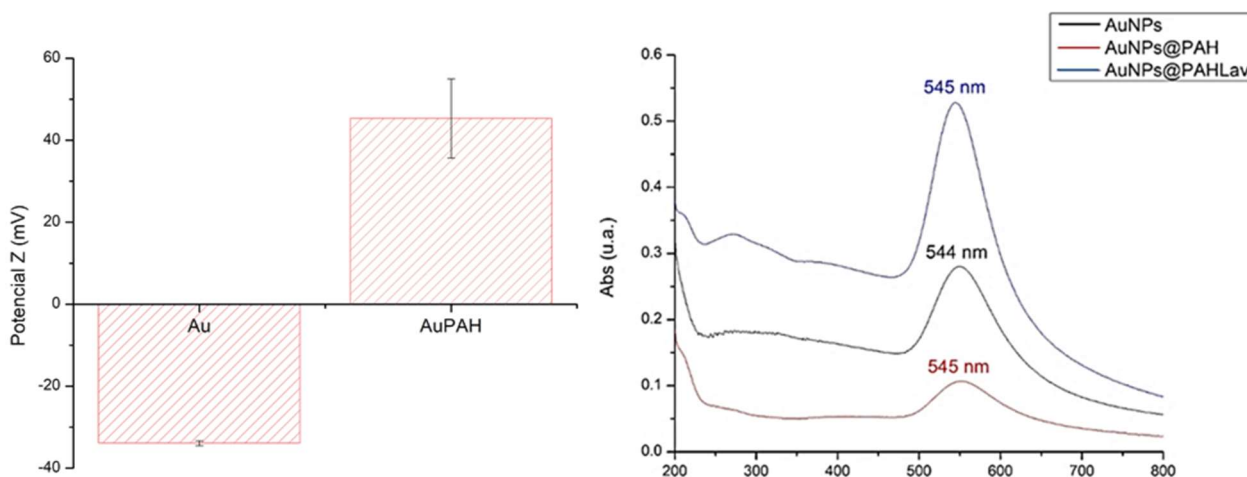


Figura 39. Potencial Z (Izquierda) y espectro de absorción UV-Vis (derecha) de AuNPs antes y después de su envolvimiento con PAH.

El envolvimiento con PAH produjo un cambio significativo en la carga superficial de las AuNPs de -33.91 ± 0.59 mV a 45.30 ± 9.66 mV. Los espectros de absorción UV-Vis reflejan un pequeño desplazamiento en la LSPR, de 544 a 545 nm, así como un cambio en la intensidad, producto de la variación en la concentración de AuNPs en dispersión.

La Figura 40 muestra los resultados del envolvimiento con PAH para las AgNPs. En este caso, la carga superficial cambió de -36.74 ± 6.06 mV a 39.9 ± 12.5 mV.

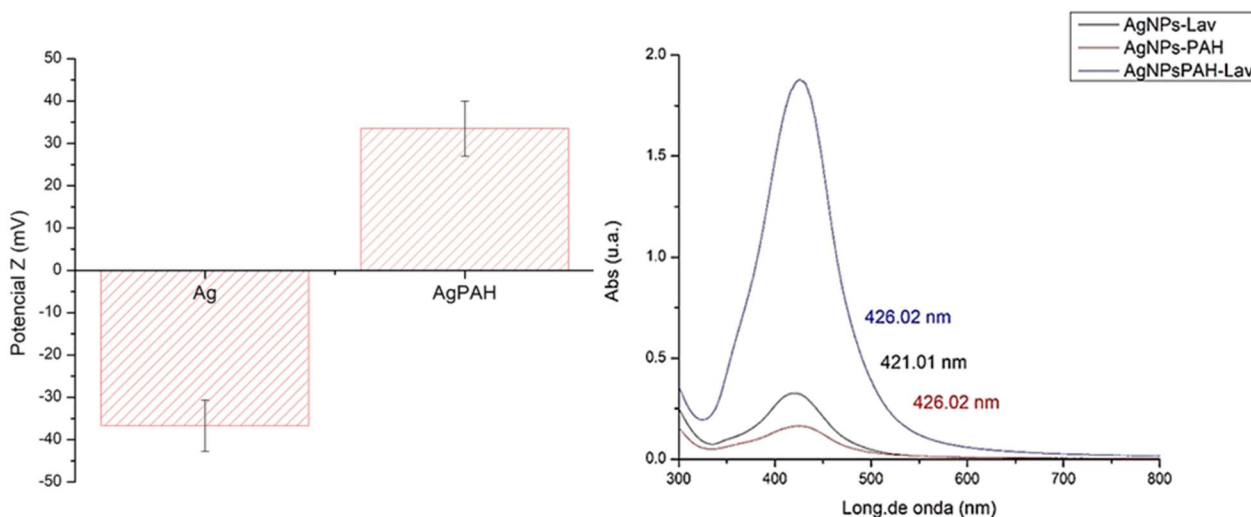


Figura 40. Potencial Z (Izquierda) y espectro de absorción UV-Vis (derecha) de AgNPs antes y después de su envolvimiento con PAH.

b) Dispersión de TiO_2 en citrato de sodio (SC).

La comparación del potencial Z de dispersiones de TiO_2 en agua desionizada y SC 2.2 mM a diferentes valores de pH se muestra en la Figura 41. Si bien ambas dispersiones presentaron potenciales negativos, los valores de mayor magnitud se obtuvieron al usar SC, llegando hasta 41.73 ± 0.46 mV a un pH de 7.69.

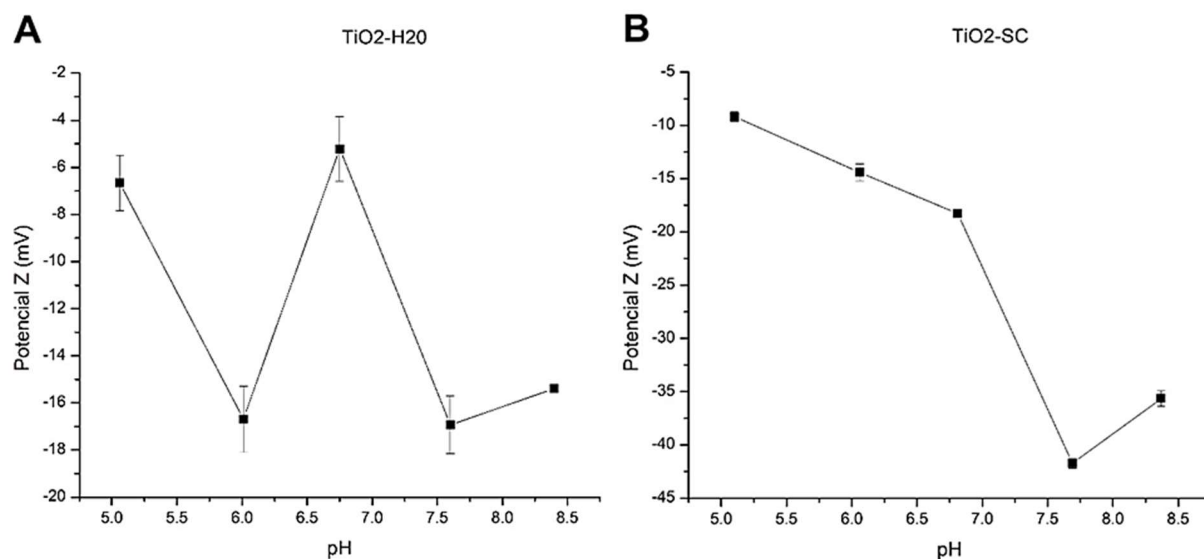


Figura 41. Potencial Z a diferente pH para TiO_2 en A) agua desionizada y B) SC 2.2 mM.

c) Ensamblaje de AuNPs o AgNPs sobre TiO_2 .

En la Figura 42 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de soluciones de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ y $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$ después de la mezcla de sus componentes, utilizando el método de modificación de cargas superficiales. El perfil observado es muy similar a las soluciones de la ruta 1 con 2%wt de Au, donde la contribución notable corresponde a la banda de absorción de TiO_2 .

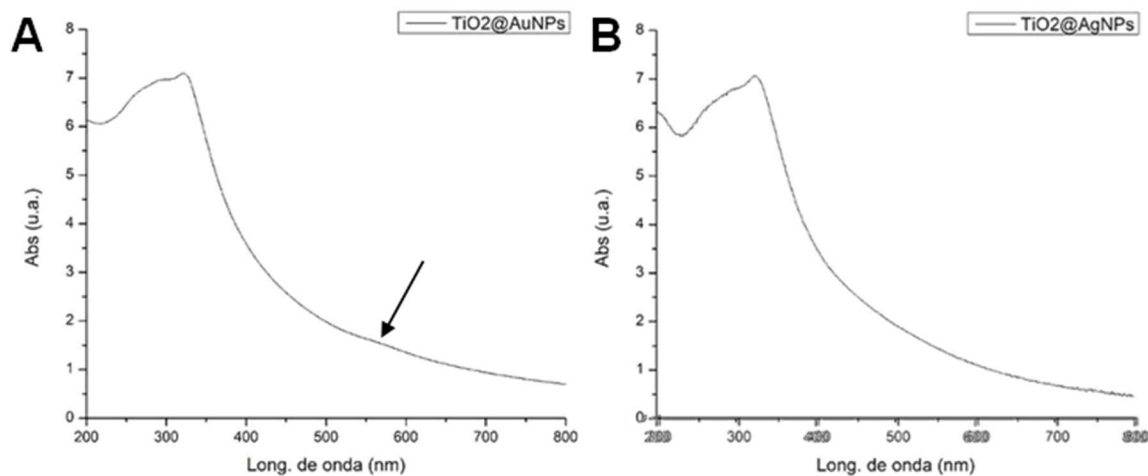


Figura 42. Espectro de absorción UV-Vis de A) $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ y B) $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$. La flecha indica la contribución correspondiente a la absorción del modo LSPR excitado.

Por otro lado, el secado de la dispersión de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ y su redispersión en agua desionizada llevó a una pérdida de la señal observada, como se muestra en la Figura 43. Al no poderse redispersar de forma adecuada, la nueva dispersión da una señal disminuida con mucho ruido, donde no es posible distinguir la contribución de alguno de los componentes. Este resultado reafirmó la decisión de continuar los experimentos sin el secado de las mezclas realizadas, con el objetivo de conservar la respuesta óptica de ambas nanoestructuras.

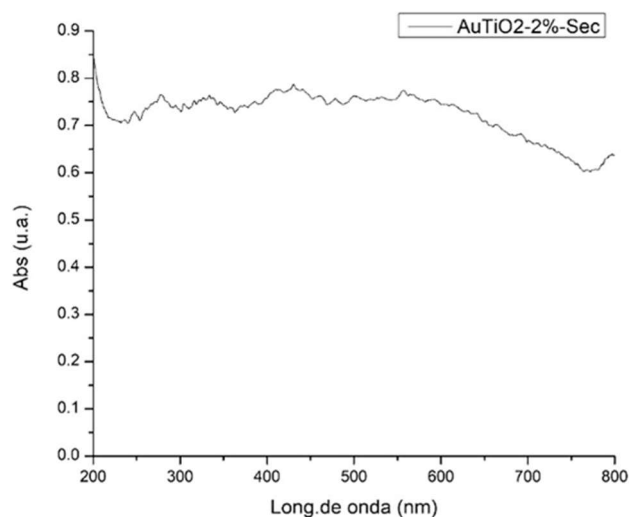


Figura 43. Espectro de absorción UV-Vis de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ después de su secado.

Los resultados del análisis TEM de las AuNPs durante cada paso del proceso se muestran en la Figura 44. Un recubrimiento de 2-4 nm de grosor puede apreciarse alrededor de la superficie de las nanopartículas (Figura 44b) presumiblemente debido al envolvimiento con PAH, el cual favoreció el anclaje de éstas en la matriz de TiO_2 , como se puede observar en la Figura 44C. Es importante denotar que, en este caso, las partículas parecen haber mantenido su forma y tamaño, lo que es ideal para la excitación de sus modos LSPR con las lámparas utilizadas en este trabajo.

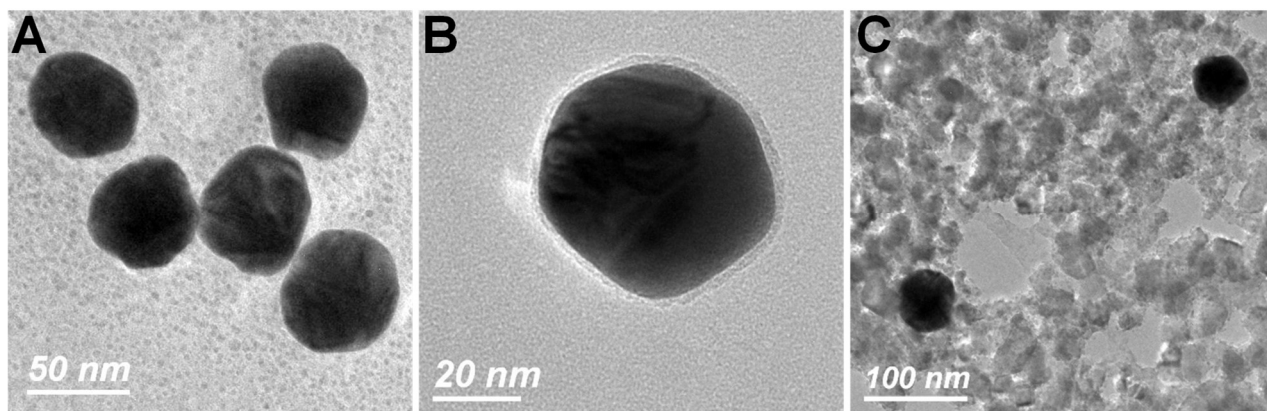


Figura 44. Micrografía TEM de A) AuNPs@SC (producto de su síntesis), B) AuNPs@PAH TiO_2 y C) $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$.

Por otro lado, las imágenes de TEM de AgNPs (Figura 45) muestran un incremento en la polidispersidad de tamaños de AgNPs en las poblaciones que fueron vistas con el microscopio, encontrándose partículas con incluso diámetros menores a 10 nm. De acuerdo al trabajo de Levard et al., altas razones molares Cl/Ag pueden promover la disolución de AgNPs debido a la formación de especies $\text{AgCl}_x^{(x-1)-}$ (Levard et al., 2013), lo que explicaría la disminución en tamaño de las AgNPs al pasarlas a una solución conteniendo NaCl. No obstante, el espectro de absorción refleja que la contribución de estas poblaciones distintas a la original no es muy significativa, ya que el pico de absorción se mantiene cerca de 421 nm. El ensamblaje (Figura 45C) muestra que la incorporación de algunas partículas fue exitosa, pero la falta de un recubrimiento destacable (Figura 45B, recuadro interior) y la pérdida de monodispersidad son problemas que pudieran afectar el rendimiento de los fotocatalizadores elaborados.

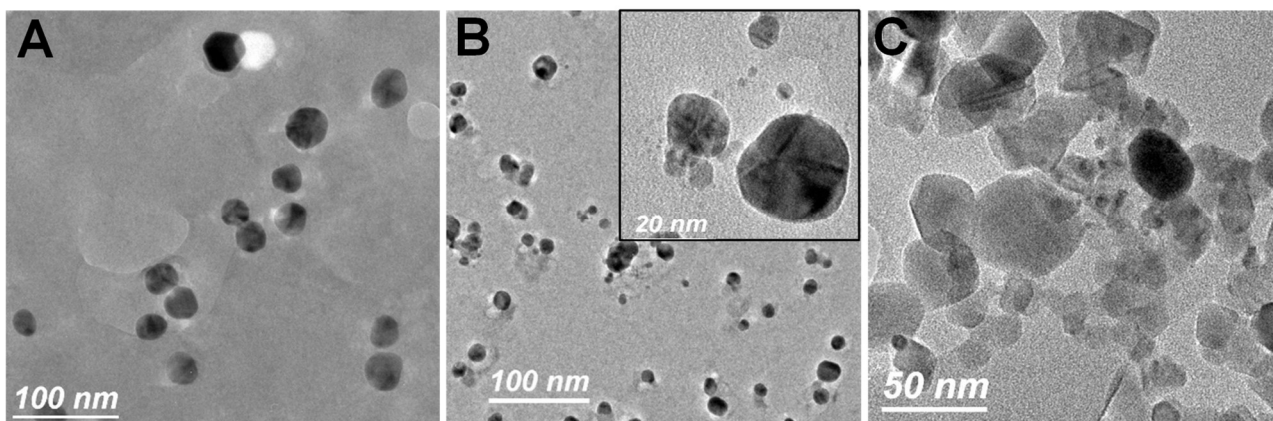


Figura 45. Micrografía TEM de A) AgNPs@SC (producto de su síntesis), B) AgNPs@PAH y C) TiO_2 @AgNPs.

4.2.3. Rutas alternas.

a) Reducción de HAuCl_4 en presencia de TiO_2 .

La absorbancia exhibida por estos fotocatalizadores (Figura 46) es muy similar a la de los fotocatalizadores sintetizados por otras rutas, con una contribución mayoritaria de TiO_2 y un pequeño hombro cerca de 540 nm. Por otro lado, las imágenes TEM muestran que la formación de AuNPs inmersas en la matriz de TiO_2 fue exitosa; sin embargo, la mayoría de las partículas sintetizadas son considerablemente más pequeñas de lo esperado ($d < 60$ nm). Debido a ello, la excitación de su LSPR requiere longitudes de onda menores a la radiación emitida por las lámparas utilizadas en la fotodegradación de MB. Adicionalmente, la polidispersidad en tamaños que presentan estas partículas disminuiría la eficiencia de fotoabsorción para la excitación de LSPRs y su posible influencia sobre la fotoactividad de la Degussa P25 (TiO_2).

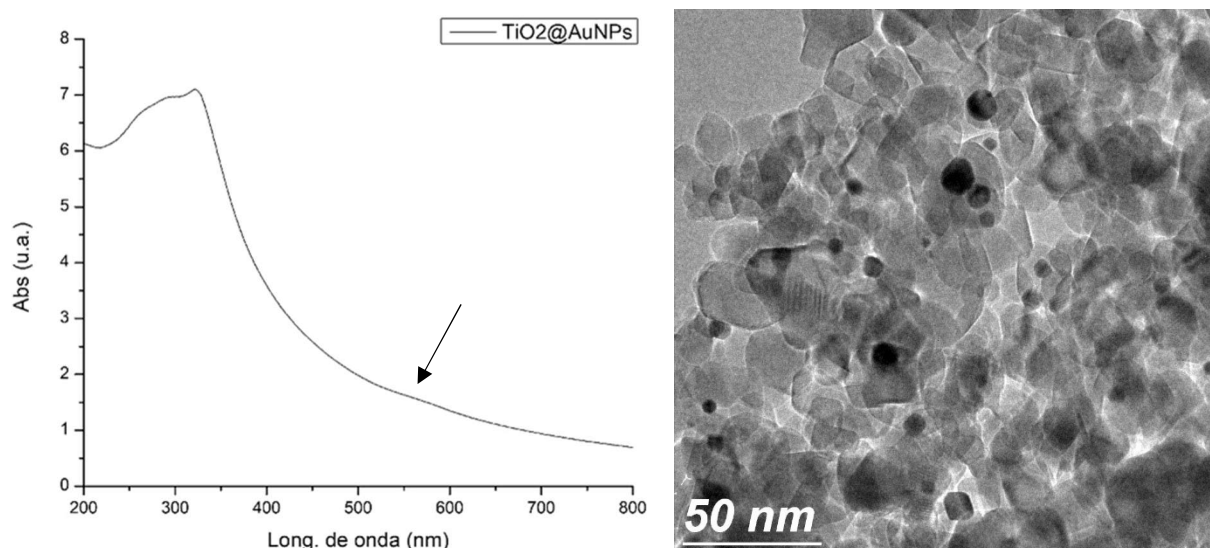


Figura 46. Espectro de absorción UV-Vis (izquierda) y micrografía TEM (derecha) de AuNPs@TiO_2 sintetizadas por reducción de HAuCl_4 con urea en presencia de TiO_2 . Flecha: contribución correspondiente al modo LSPR excitado.

b) Reducción de AgNO_3 en presencia de TiO_2 .

En la Figura 47 se muestra el espectro UV-Vis e imágenes TEM de los fotocatalizadores obtenidos. Nuevamente, el perfil es casi igual al de TiO_2 . En el caso de las imágenes TEM, se pueden observar nanopartículas de Ag inmersas en el material semiconductor, con diámetros menores a 10 nm. De manera similar a los materiales de AuNPs@TiO_2 elaborados con la ruta del inciso anterior, el desplazamiento de la LSPR a longitudes de onda menores a la excitación utilizada en las pruebas de fotodegradación (420 nm) imposibilitaría la transferencia de energía plasmónica al material semiconductor.

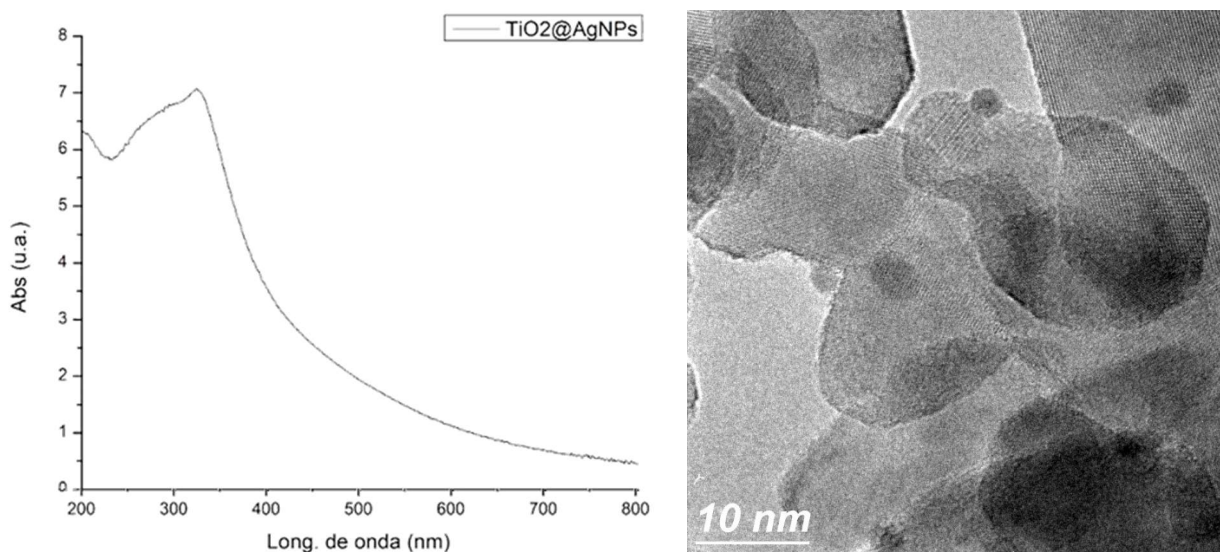


Figura 47. Espectro de absorción UV-Vis (izquierda) y micrografía TEM (derecha) de AgNPs@TiO_2 sintetizadas por reducción de AgNO_3 con hexanol y Tritón X-100 en presencia de TiO_2 .

4.3. Actividad fotocatalítica.

4.3.1. Fotólisis con luz UV.

Como se puede observar en la Figura 48, a 1 y 4 ppm de MB existe una fotólisis significativa del colorante con luz UV durante 90 min, lo que no es deseable para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos. A 10 ppm el perfil del espectro sufrió una pequeña pérdida de intensidad en el pico de ~ 664 nm, pero después de los 90 min sólo se disminuyó en $\sim 16\%$, de manera que se escogió como la concentración de MB para los experimentos consiguientes.

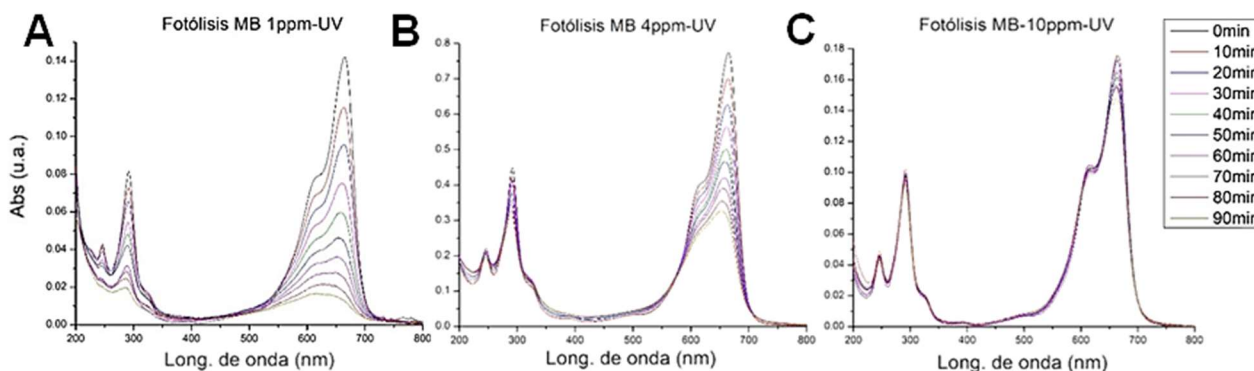


Figura 48. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB A) 1 ppm, B) 4 ppm y C) 10 ppm durante 90 min de irradiación con luz UV (352 nm).

4.3.2. Fotólisis con luz visible.

La Figura 49 muestra que no hubo un cambio significativo en la señal de absorción de MB 10 ppm al irradiar con luz de 420 y 540 nm. Esto confirmó la utilidad de MB para evaluar la influencia del LSPR de las NPs metálicas sobre la degradación del colorante al irradiar con luz visible.

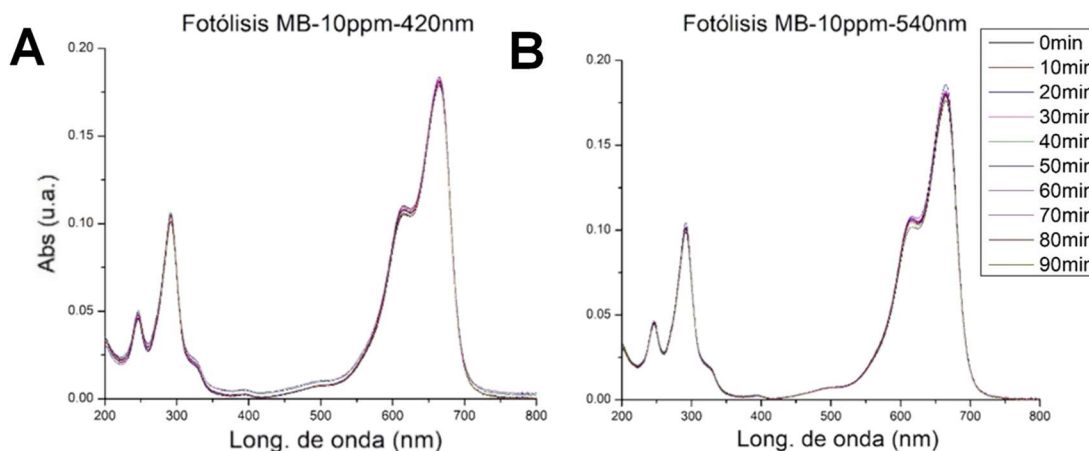


Figura 49. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB 10 ppm durante 90 minutos de irradiación con luz visible de A) 420 nm y B) 540 nm.

4.3.3. Optimización de las condiciones de reacción.

a) Concentración inicial de fotocatalizador.

Las primeras pruebas de fotodegradación involucraron concentraciones de MB y TiO_2 de 20 ppm para ambos. En la Figura 50 se presenta la evolución de la absorción de MB en 120 min de reacción.

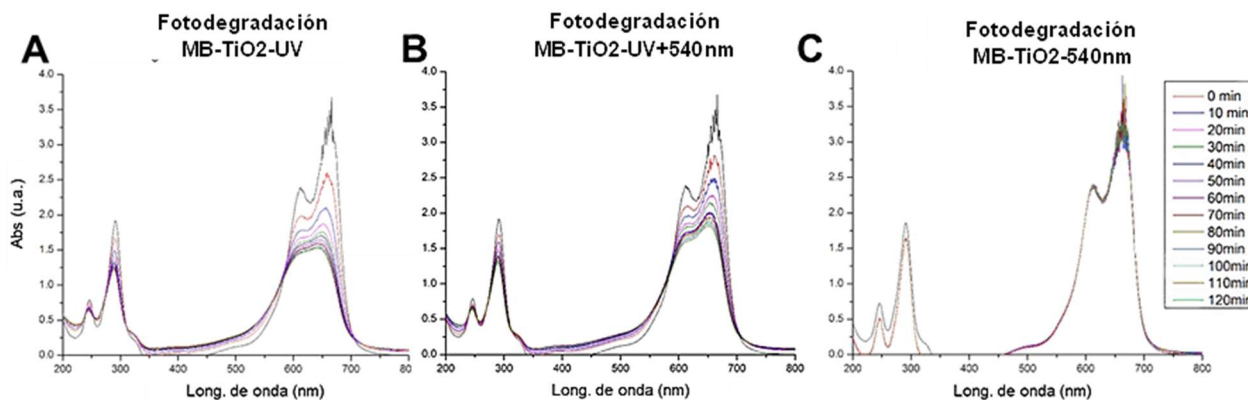


Figura 50. Evolución de la absorción UV-Vis de MB (20 ppm) durante 90 min de irradiación A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) 540 nm en presencia de TiO_2 (20 ppm).

Sin importar la irradiación utilizada, no se logró obtener degradación completa aún después de 120 min. Esto motivó a la modificación de la concentración de los dos componentes principales en esta reacción: MB y TiO_2 . Las pruebas involucraron la disminución de la concentración de MB a 10 ppm, y se modificó la proporción de $[\text{MB}]:[\text{TiO}_2]$ a 1:4, 1:10 y 1:20. Se obtuvo degradación completa para los parámetros 1:20 ($[\text{MB}]=10$ ppm y $[\text{TiO}_2]=200$ ppm), inferido por el cambio en la señal ~ 664 nm y la pérdida total del color característico de la solución (Figura 51). Sin embargo, también se observó un desplazamiento vertical del espectro, que pudiera deberse a pérdidas de TiO_2 (señal base). Debido a ello, se buscó optimizar otros parámetros que pudieran influir en la calidad de la señal medida.

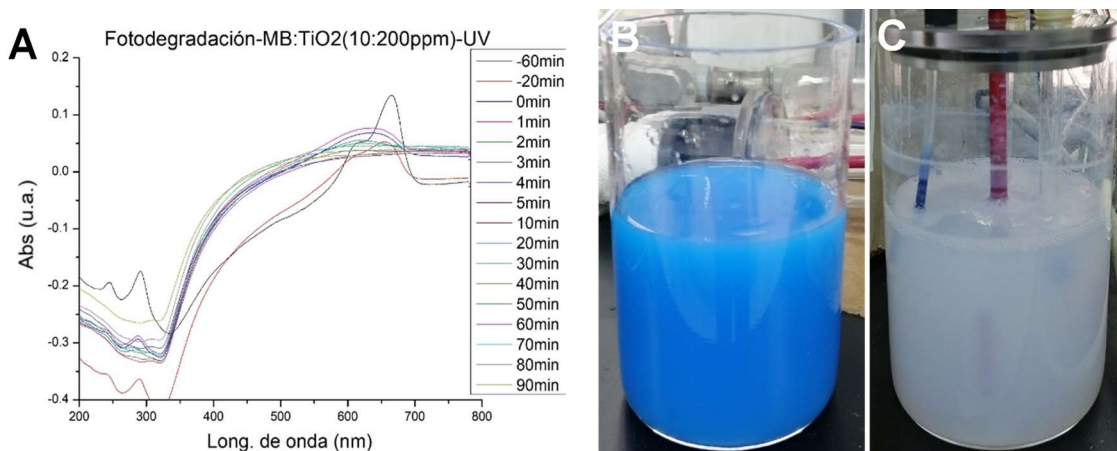


Figura 51. A) Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB 10 ppm durante 90 minutos de irradiación UV con 200 ppm de TiO_2 . B-C) Solución de MB (10 ppm) con TiO_2 (200 ppm) B) antes y C) después de la reacción.

b) Toma y análisis de muestra.

Se analizó el efecto de precipitar las nanopartículas de TiO_2 mediante centrifugación de la alícuota tomada; de forma simultánea, se analizó el grado de adsorción de moléculas de MB sobre la TiO_2 . Los resultados de estas pruebas compuestas se muestran a continuación, en la Figura 52.

c) Pruebas de adsorción.

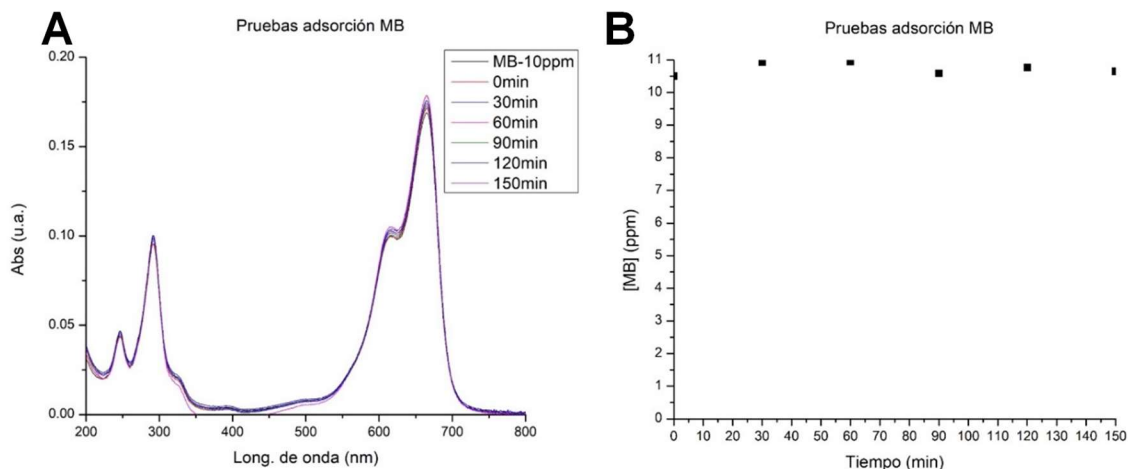


Figura 52. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm del sobrenadante de la muestra centrifugada después de intervalos de agitación a 75% de la velocidad máxima del rotor utilizado.

Los resultados mostrados en la Figura 52 demuestran que la precipitación del TiO_2 disperso en la alícuota tomada es una manera eficiente de obtener espectros de absorción limpios y fácilmente interpretables, dado que las variaciones presentadas son casi despreciables. Procediendo con el análisis de la adsorción de MB, se puede observar que no existe una disminución significativa en la señal debido a este fenómeno. Ambos resultados permitieron establecer el nuevo protocolo de toma de alícuota y análisis de muestra como el método de elección para los experimentos consiguientes.

4.3.4. Fotodegradación de MB con TiO_2 .

En la Figura 53A se muestra un ejemplo de los espectros de foto-absorción obtenidos en las fotodegradaciones de MB con TiO_2 . Con el objetivo de simplificar su análisis, en la Figura 53B se presenta la evolución de la absorbancia en ~ 664 nm, convertida a ppm de MB utilizando la curva de calibración (mediante el uso de la ley de Beer-Lambert) presentada en la Figura 29B. El resto de los espectros correspondientes se encuentra en la sección de anexos.

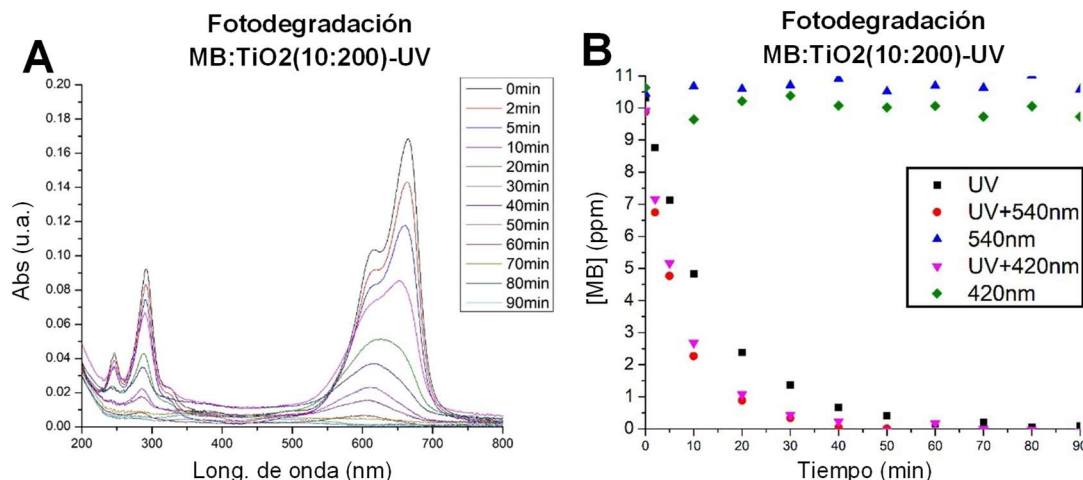


Figura 53. Evolución de: A) el espectro de absorción al irradiar con luz UV y B) la absorbancia de MB a ~ 664 nm durante 90 min de irradiación en presencia de TiO₂.

Estos resultados confirmaron la actividad fotocatalítica de la Degussa P25, alcanzando una degradación casi completa de MB en aproximadamente 60 min. Sin embargo, esto sólo se presentó en los sistemas con luz UV presente. En los casos donde se combinó luz UV con luz visible, la velocidad de reacción se vio aparentemente incrementada; no obstante, los valores de concentración inicial estimados para las pruebas con luz UV+visible fueron menores al obtenido en la prueba con luz UV, por una diferencia de ~ 0.4 ppm. Debido a esto, la concentración de MB después de cada intervalo de tiempo presentó valores menores en las pruebas con luz UV+visible, por lo que no se puede decir que dicha variación se debe a algún fenómeno físico en específico.

4.3.5. Pruebas con fotocatalizadores de AuNPs@TiO₂ o AgNPs@TiO₂.

a) Ruta 1: Mezcla y secado de soluciones coloidales.

Las gráficas presentadas en la Figura 54 muestran la descomposición incompleta de MB con 20 ppm de colorante y 20 ppm de TiO₂ o Au/TiO₂, dado que aún después de 120 min la concentración de MB estimada se mantuvo por encima de 8 ppm. Sin embargo, es posible observar que la introducción de Au en la estructura del fotocatalizador disminuyó su actividad fotocatalítica, llegando a un límite de degradación en ~ 10 ppm para una carga de 2 %wt y ~ 14 ppm para una carga de 20 %wt de Au. Contrario a lo esperado, la inmersión de AuNPs en TiO₂ disminuyó su capacidad para generar POA en respuesta a la incidencia de luz UV, con una disminución mayor conforme se incrementa la cantidad de Au en el fotocatalizador. Lo último puede deberse a la menor área de adsorción disponible en la superficie del TiO₂, así como efectos de apantallamiento donde las partículas de Au reducen la absorción directa de luz por parte del

semiconductor, inhibiendo la generación de pares electrón/hueco (Christopher et al., 2010). Por otro lado, la incorporación de luz visible al sistema no produjo un cambio significativo en el grado de descomposición del colorante, aun cuando se emplearon los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$. De acuerdo a lo descrito en la literatura, esto significaría que no se produjo un contacto estrecho entre las nanoestructuras, impidiendo la inyección directa de electrones de AuNPs a TiO_2 (Linic et al., 2011).

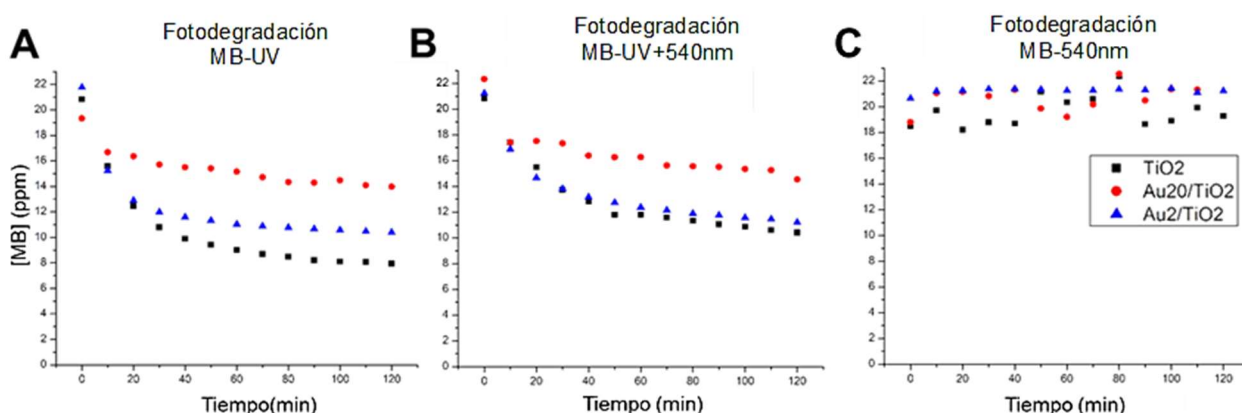


Figura 54. Comparación entre el grado de descomposición de MB (20 ppm) alcanzado por los materiales compuestos sintetizados por la ruta 1 y el obtenido con TiO_2 (20 ppm), al ser expuestos a luz A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm).

b) Ruta 2: Modificación de cargas superficiales.

Dado que no fue posible activar el mecanismo de inyección de electrones en los fotocatalizadores elaborados con la ruta 1, se buscó promover el incremento en la actividad fotocatalítica de TiO_2 a través del mecanismo de PIRET. En la Figura 55 se muestran los resultados preliminares en la fotodegradación de MB con fotocatalizadores ensamblados usando recubrimientos de PAH como intermediarios.

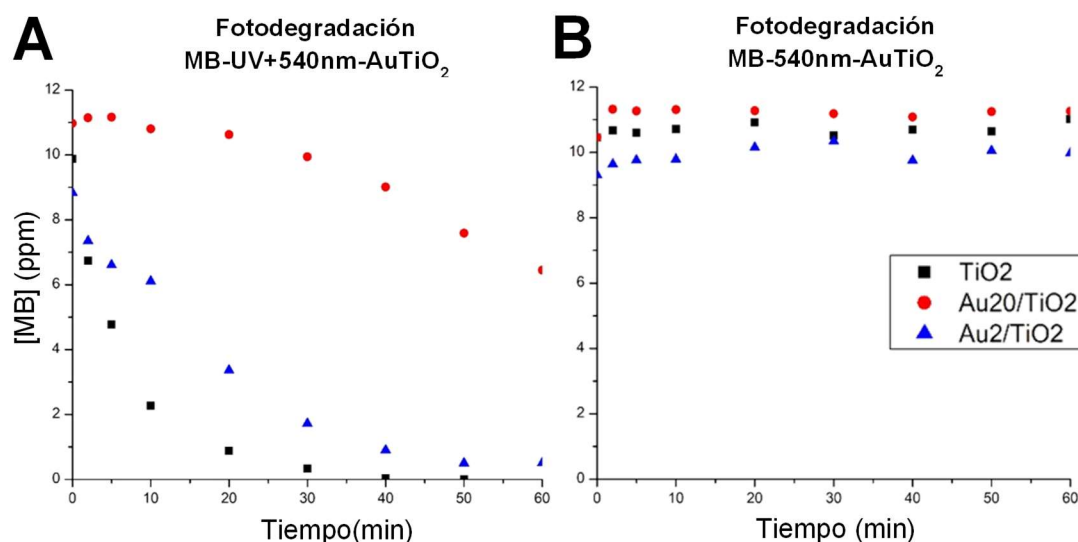


Figura 55. Evolución de la absorbancia de MB en $\sim 664\text{nm}$ al irradiar con luz A) UV+540 nm y B) visible (540 nm) por 60 min en presencia de $\text{TiO}_2/\text{AuNPs}$ elaboradas por la ruta 2.

Similarmente a lo observado en la ruta 1, conforme se incrementó la carga de Au en el fotocatalizador, el grado de degradación obtenido fue menor (mostrándose máximo con solamente TiO_2). Realizando el experimento con luz UV solamente para el fotocatalizador con 2%wt de Au, se obtuvo una fotodegradación muy cercana a la obtenida con TiO_2 (Figura 56). Asimismo, se realizaron pruebas con fotocatalizadores de $\text{TiO}_2@Ag\text{NPs}$, cambiando la luz visible empleada a 420 nm, pero bajo ninguna condición se obtuvieron grados de descomposición significativamente mayores al rendimiento de TiO_2 (Figura 56).

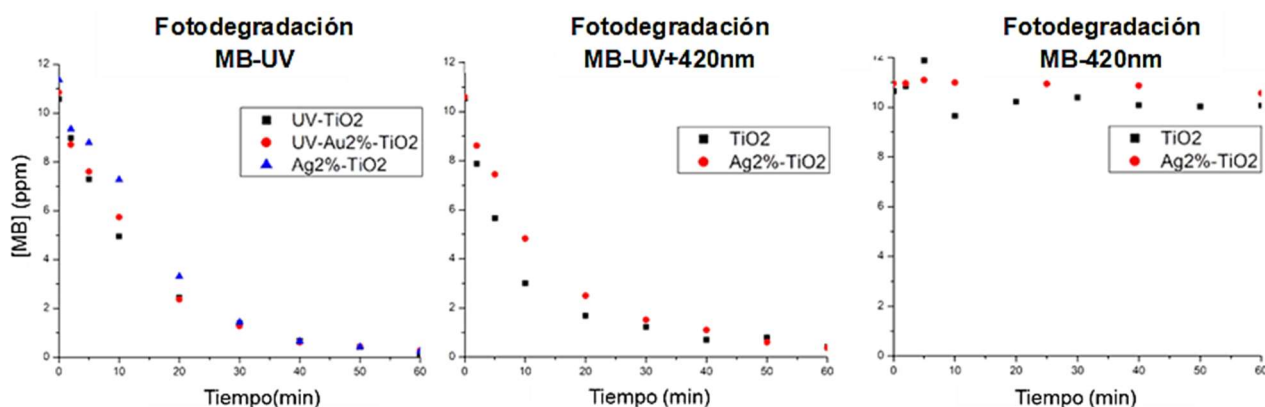


Figura 56. Evolución la absorbancia de MB (10 ppm) en ~ 664 nm durante 60 min de irradiación con luz de UV (352 nm), UV+420 nm y visible (420 nm) en presencia de $\text{TiO}_2@Ag\text{NPs}$ (200 ppm, 2 %wt Au) elaboradas por la ruta 2.

c) Rutas alternas.

Primeramente se muestran los resultados de la actividad fotocatalítica del material compuesto obtenido a partir de la reducción directa de HAuCl_4 en presencia de TiO_2 (Figura 57).

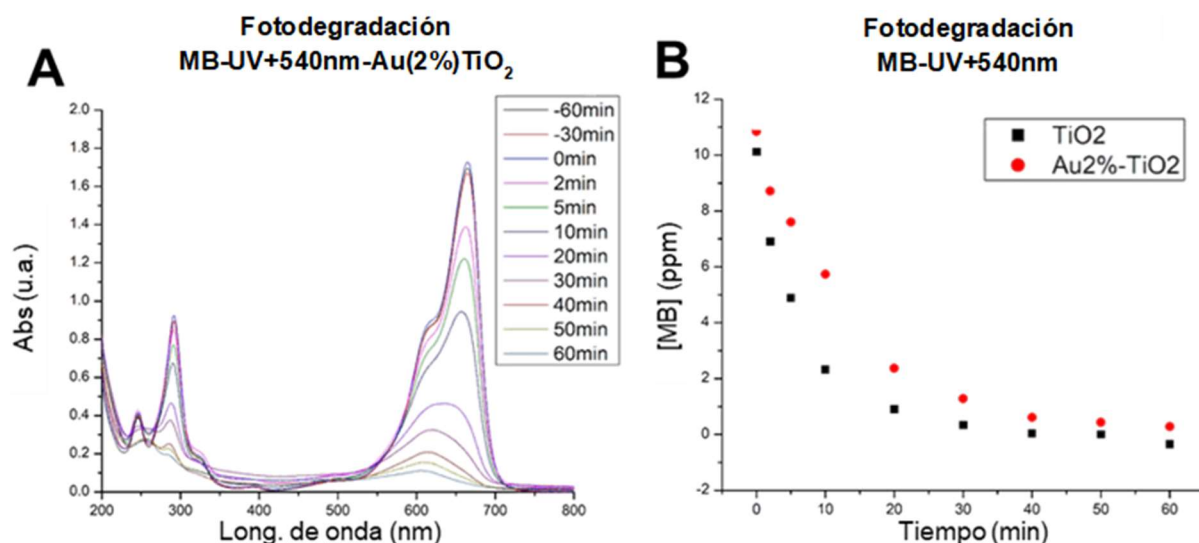


Figura 57. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+540 nm por 60 min en presencia de $\text{TiO}_2@Au\text{NPs}$ sintetizadas por la ruta 3.

De manera similar a los resultados de rutas anteriores, la incorporación de Au tuvo un efecto ligeramente negativo sobre la fotoactividad del material compuesto. En este caso, debido a la naturaleza del método utilizado para la síntesis de los fotocatalizadores, se espera mayor seguridad acerca del contacto estrecho entre las AuNPs y el TiO_2 . No obstante, la desventaja de este método radica en la falta de control sobre el tamaño de las AuNPs crecidas sobre el semiconductor, dado que no hay garantía alguna de que su LSPR se excite con la fuente de luz visible utilizada. Asimismo, se probó la actividad fotocatalítica del material compuesto obtenido a partir de la reducción directa de AgNO_3 en presencia de TiO_2 (Figura 58).

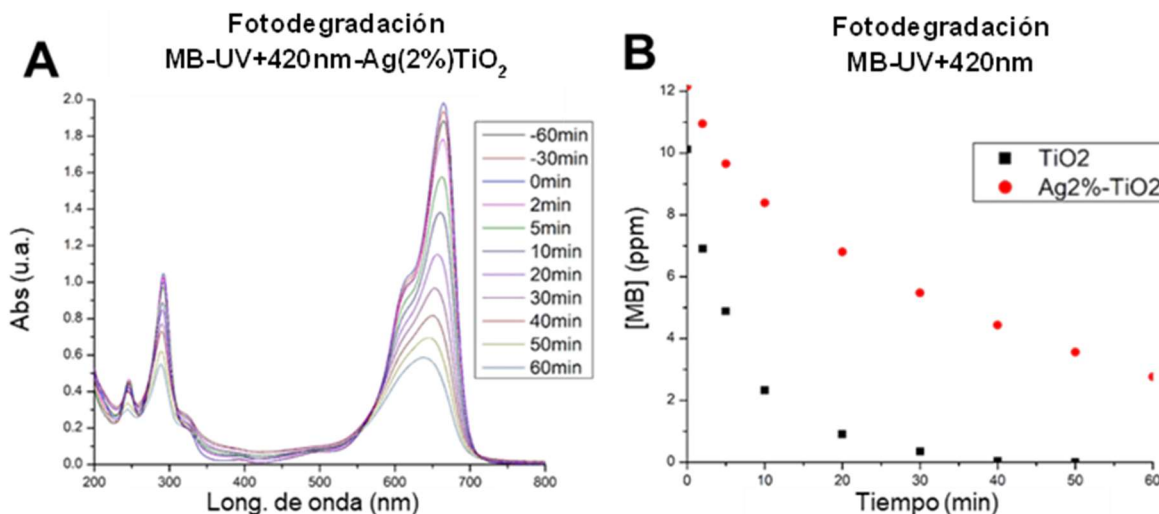


Figura 58. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz UV+420 nm por 60 min en presencia de TiO_2 @AgNPs sintetizadas por la ruta 3.

Este método produjo catalizadores con una mayor disminución en fotoactividad, a pesar de tener la misma cantidad de Ag que aquellos elaborados por la ruta 2. Es posible que una gran cantidad de la luz esté siendo dispersada en sin excitar la LSPR, disminuyendo la generación de pares electrón-hueco en el TiO_2 .

4.4. Determinación y comparación de constantes de reacción.

En las Figuras 59-61 se presenta el procesamiento de los datos de concentración obtenidos de acuerdo al modelo descrito en la ecuación 7. Los ajustes lineales se presentan junto con su respectiva ecuación, de donde se puede extraer la constante de reacción k_{app} (siendo ésta la pendiente de la recta ajustada). En todos los casos se llevó a cabo una comparación entre los fotocatalizadores que mostraron la mayor fotoactividad y el TiO_2 solo como referencia. La Figura 59 muestra la comparación entre las constantes de reacción obtenidas con luz UV para tres sistemas: a) TiO_2 , b) TiO_2 @AuNPs elaboradas por la ruta 2, y c) TiO_2 @AgNPs elaboradas por la ruta 2.

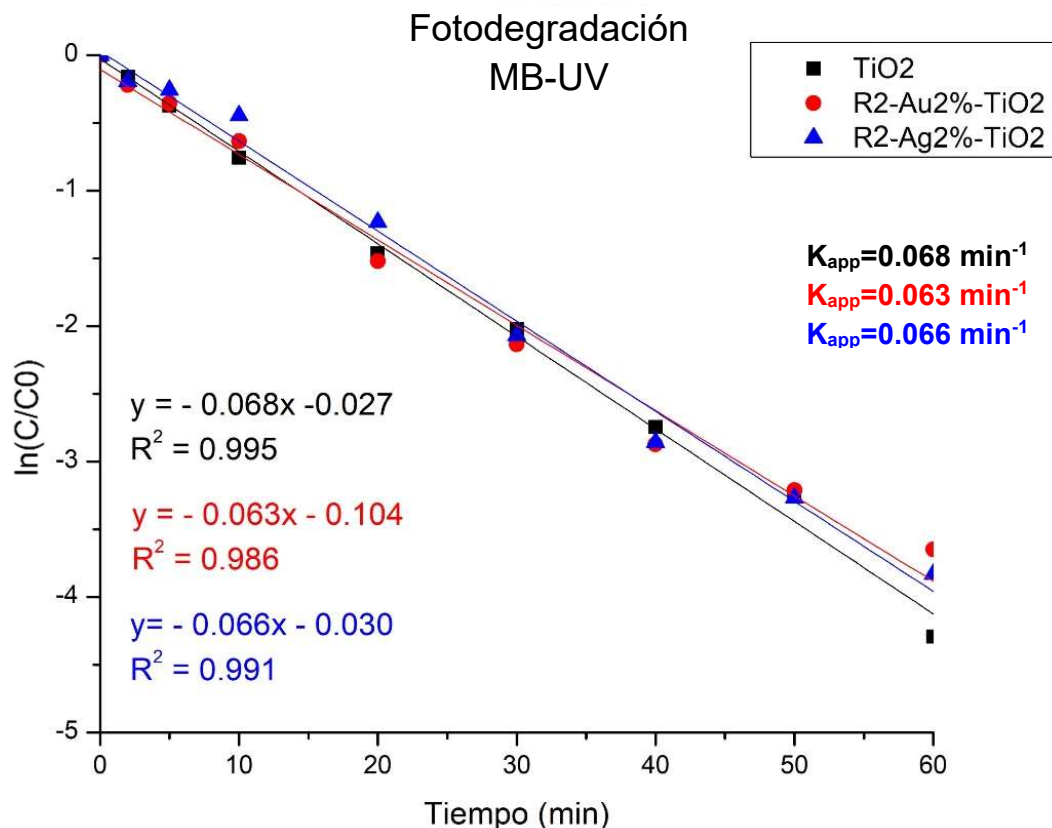


Figura 59. Evolución de la absorbancia a $\sim 664 \text{ nm}$ de MB al irradiar con luz UV (352 nm) por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2@\text{AuNPs}$ y $\text{TiO}_2@\text{AgNPs}$ elaborados por la ruta 2. Se presenta el ajuste lineal de cada conjunto de datos, así como la ecuación de tendencia correspondiente.

Bajo irradiación con luz UV, los fotocatalizadores sintetizados con la ruta 2 presentaron eficiencias fotocatalíticas muy cercanas a la de TiO_2 ($k_{app} = 0.068 \text{ min}^{-1}$), con constantes de reacción de 0.063 y 0.066 min^{-1} para $\text{TiO}_2@\text{AuNPs}$ y $\text{TiO}_2@\text{AgNPs}$, respectivamente. Si bien la diferencia entre la longitud de onda incidente y banda de absorción LSPR imposibilita la transferencia de energía plasmónica, se ha reportado que la presencia de partículas metálicas puede incrementar la actividad fotocatalítica al atrapar electrones fotoexcitados provenientes del semiconductor (Yates, 2009).

Si existiera un contacto estrecho entre las AuNPs o AgNPs con la titania durante las reacciones de degradación realizada, debería observarse un aumento en la constante de reacción. No obstante, las constantes de reacción obtenidas para los materiales híbridos fueron menores a la exhibida en la fotodegradación con TiO_2 .

La Figura 60 muestra la comparación de la eficiencia de los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ sintetizados por las rutas 2 y 3 con la actividad exhibida por TiO_2 bajo la combinación de lámparas UV y 540 nm.

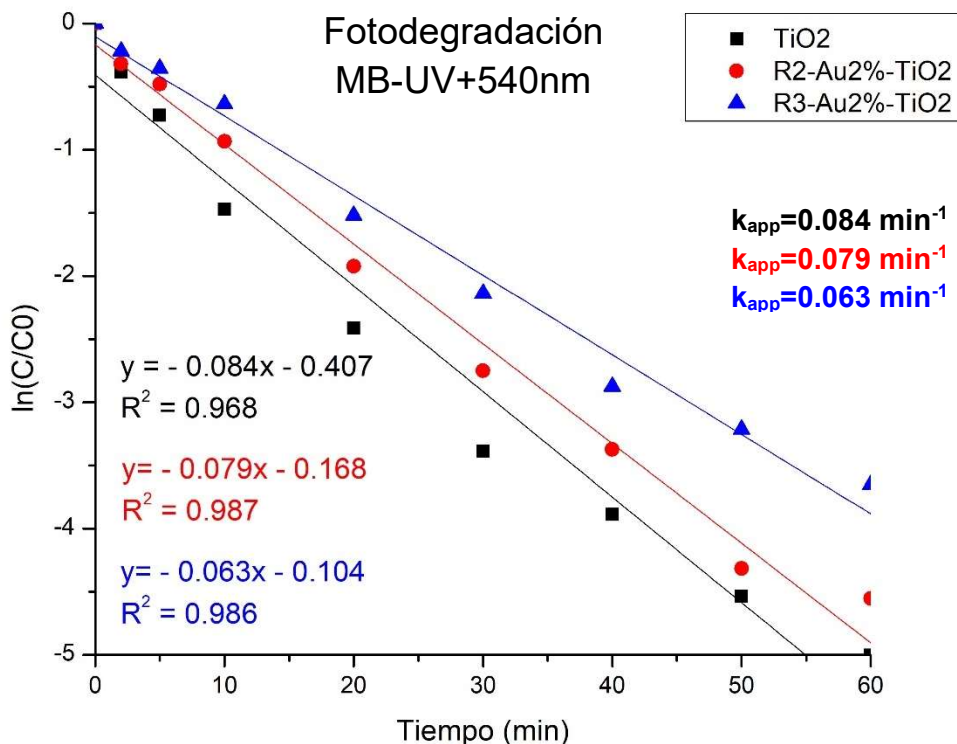


Figura 60. Evolución de la absorbancia a $\sim 664 \text{ nm}$ de MB al irradiar con luz UV+540 nm por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ elaborados por las rutas 2 y 3. Se presenta el ajuste lineal y la ecuación de tendencia correspondiente.

Se observó una pérdida significativa de la actividad fotocatalítica, pasando de una constante de reacción de 0.084 min^{-1} a 0.079 (ruta 2) y 0.063 (ruta 3) min^{-1} . Una posible explicación involucra el apantallamiento producido por las NPs en solución: si éstas no se encuentran cercanas a la superficie del semiconductor, la excitación de sus modos LSPR provocaría que una gran parte de la luz incidente sea absorbida/dispersada, limitando la cantidad de fotones capaces de generar pares electrón-hueco.

En la Figura 61 se presenta la fotoactividad de materiales compuestos $\text{TiO}_2\text{@AgNPs}$ sintetizados por las rutas 2 y 3 bajo la combinación de lámparas UV y 420 nm.

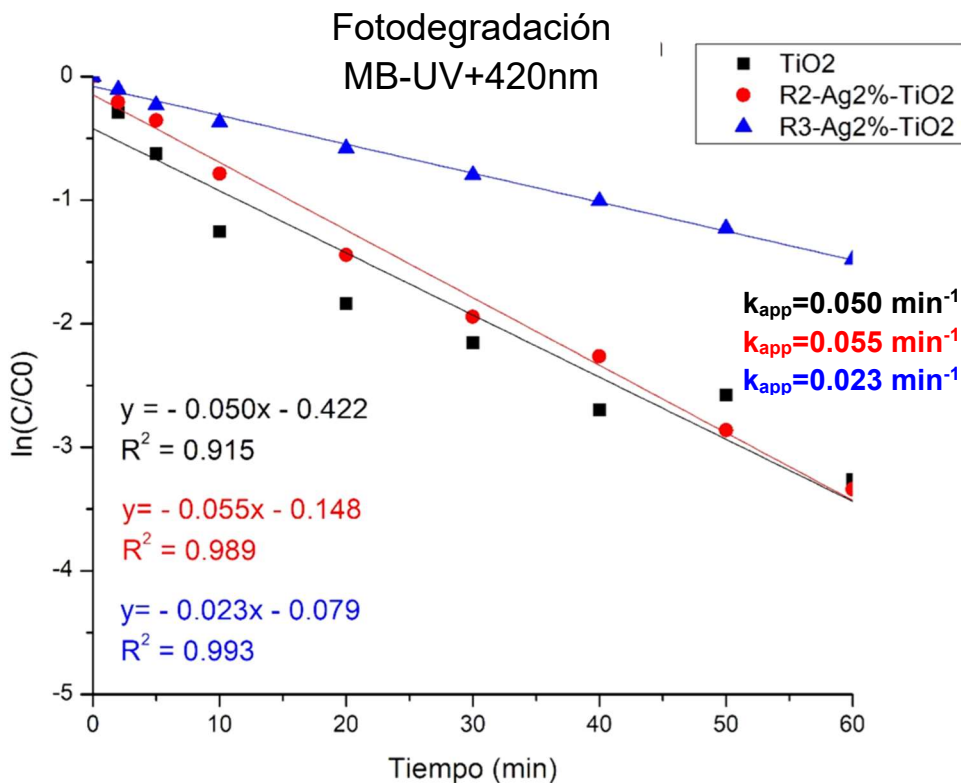


Figura 61. Evolución de la absorbancia a $\sim 664 \text{ nm}$ de MB al irradiar con luz UV+420 nm por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores de $\text{TiO}_2@\text{AgNPs}$ elaborados por las rutas 2 y 3. Se presenta el ajuste lineal y la ecuación de tendencia correspondiente.

En los fotocatalizadores elaborados con la ruta 3, la constante de reacción se redujo a 0.023 min^{-1} . El material híbrido $\text{AgNPs}@\text{TiO}_2$ sintetizado por la ruta 2 presentó un incremento en la constante de reacción (0.050 min^{-1} a 0.055 min^{-1}). La cercanía de la longitud de onda de excitación visible (420 nm) y UV (352 nm), junto con el menor tamaño de las AgNPs , podría estar influenciando positivamente para esta ligera mejoría en la actividad fotocatalítica.

Las pruebas con luz visible rindieron los mismos resultados para todos los fotocatalizadores utilizados. En la Figura 62 se presenta la comparación entre la actividad fotocatalítica de TiO_2 contra la exhibida por $\text{TiO}_2@\text{AuNPs}$ y $\text{TiO}_2@\text{AgNPs}$ elaboradas con la ruta 2.

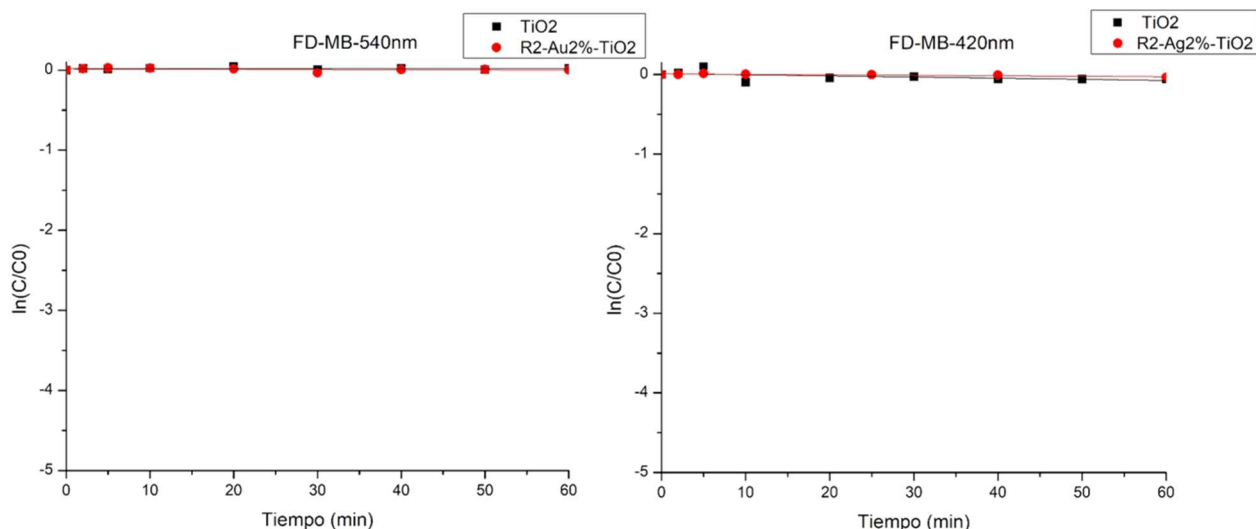


Figura 62. Evolución de la absorbancia a ~ 664 nm de MB al irradiar con luz visible por 60 min en presencia de TiO_2 y los fotocatalizadores elaborados por las rutas 2 y 3.

En ninguno de los sistemas se observó un incremento en el grado de descomposición del colorante, el cual fue prácticamente nulo. Al no existir un incremento en la actividad fotocatalítica con las fuentes de luz visible solas, esto nos indica la nula inyección de electrones calientes de las NPs plasmónicas al semiconductor, seguramente debido a la falta de un contacto más estrecho entre ambos tipos de materiales. No obstante, la ligera mejoría en fotoactividad registrada para el sistema AgNPs@TiO_2 solamente ante la presencia de iluminación con luz visible más UV, nos indica que pudiera estarse produciendo una ligera contribución del mecanismo PIRET para lograr la mejoría registrada.

Capítulo 5. Discusiones

5.1. Sintonizando la respuesta óptica de NPs plasmónicas.

El objetivo detrás del uso de NPs metálicas de diferente naturaleza y tamaño fue explorar el mejoramiento plasmónico en función de la cercanía de la energía de resonancia de la LSPR a la energía del *bandgap* de la Degussa P25. En principio, al presentar una LSPR en longitudes de onda mayores a 400 nm, la inmersión de AuNPs o AgNPs podría posibilitar preferencialmente el mecanismo de inyección de electrones calientes bajo luz visible, lo que requeriría un contacto estrecho entre NPs plasmónicas y material semiconductor. Por otro lado, si además se irradia con luz UV, los campos electromagnéticos producidos por las LSPRs funcionarían cooperativamente con la formación de pares electrón-hueco en el semiconductor, favoreciendo dicho fenómeno y disminuyendo la probabilidad de recombinación. La eficiencia del efecto PIRET es dependiente de la cercanía entre las bandas de absorción del metal y el semiconductor; en el presente trabajo, al absorber en ~ 420 nm, los modos LSPRs de las AgNPs se excitan a energías cercanas a la luz UV (necesaria para promover electrones en la Degussa P25), por lo que se esperaría un mayor mejoramiento en la irradiación con luz UV+Visible en comparación con las AuNPs.

Los resultados obtenidos en esta parte del proyecto fueron muy satisfactorios, gracias al control de tamaño permitido por métodos de síntesis de química coloidal. Dicho control se logró mediante el manejo de parámetros como la temperatura (AuNPs), el pH (AuNPs), y la concentración de un agente co-reductor (AgNPs) (Bastús et al., 2011, 2014, 2016); de esta manera se pudo sintonizar la respuesta óptica en las NPs.

5.2. Ruta 1: Ventajas y desventajas.

Esta es la ruta más sencilla de todas. Involucra la síntesis de NPs coloidales con LSPRs sintonizables y bien definidas, así como su posterior mezcla con nanopartículas de TiO_2 comerciales. La mayor ventaja de este método es el control sobre la longitud de onda de excitación de modos LSPR, gracias al control sobre el tamaño inherente a los métodos de síntesis utilizados.

Lamentablemente, este método no asegura el anclaje adecuado de NPs plasmónicas a la superficie del semiconductor o la cercanía suficiente entre NPs plasmónicas y TiO_2 , ya que la carga superficial aparente (potencial Z) de ambas nanoestructuras es negativa. Esto quiere decir que la unión física de los materiales no es favorecida en solución acuosa (debido a repulsión de cargas), por lo que su separación sería muy probable al tener disperso el fotocatalizador en el solvente de la reacción.

5.3. Ruta 2: Ventajas y desventajas.

La modificación de las cargas superficiales de las nanopartículas metálicas ofrece una alternativa más prometedora para su anclaje a la superficie de TiO_2 , debido a que la interacción electrostática entre ellas debería favorecer su unión. Sin embargo, el uso de una molécula intermediaria (en este caso, un polielectrolito) imposibilita la transferencia directa de electrones calientes, al ser un impedimento físico que separa las nanoestructuras y crea una capa aislante entre ellas.

Esto quiere decir que, aún si se lograra un anclaje robusto, no se esperaría que los fotocatalizadores ensamblados pudieran presentar fotoactividad con luz visible, de acuerdo a lo descrito en la literatura (Wu, 2018). Solo quedaría la posibilidad de la activación del mecanismo PIRET, para lo cual se requiere excitar con luz UV y luz visible al mismo tiempo. Según lo registrado en la Figura 61, se observó una ligera mejoría en la fotoactividad de AgNPs@TiO_2 cuando este escenario ocurre. Por su parte, para el caso de AuNPs@TiO_2 (con LSPR más alejado de la energía del bandgap de TiO_2) no logra observarse este efecto.

5.4. Rutas alternas: Ventajas y desventajas.

El atractivo principal de estas rutas es la posibilidad de crecer AuNPs o AgNPs directamente sobre la superficie de la Degussa P25, produciendo fotocatalizadores que pudieran presentar actividad bajo excitación de únicamente luz visible (mecanismo de inyección de electrones calientes). Desafortunadamente, la mayor desventaja de estos métodos es que los diámetros de las nanopartículas metálicas reportados no son muy grandes (menores a 10 nm) (Acosta et al., 2012), haciendo muy complicado poder sintonizar la respuesta óptica de las NPs adecuadamente.

5.5. Parámetros claves y su relación con los mecanismos de transferencia plasmónica.

Retomando lo descrito en la sección 1.2.3., la relación entre las características más importantes de cada ruta y los diferentes mecanismos de transferencia de energía plasmónica se puede explicar de la siguiente manera:

1) Inyección de electrones calientes: Se requiere el contacto estrecho entre las nanoestructuras, permitiendo la transferencia de los electrones calientes (procedentes del decaimiento de LSPRs) hacia la banda de conducción del semiconductor. Como resultado, la excitación con luz visible (~ 420 y ~ 540 nm) es suficiente para generar POA y degradar moléculas orgánicas. En teoría, este mecanismo podría activarse al usar los fotocatalizadores de la ruta 1 y 3; sin embargo, la repulsión entre cargas hace menos favorable este escenario para la ruta 1.

2) Transferencia de energía resonante inducida por plasmones (PIRET): La cercanía a los campos electromagnéticos de alta intensidad generados por la excitación de LSPRs incrementa la tasa de generación y el tiempo de vida de pares electrón-hueco, permitiendo la participación de un mayor número de portadores de carga en reacciones fotocatalíticas. Este mecanismo puede activarse al usar luz UV en combinación con luz visible, promoviendo tanto la generación de portadores de carga en el semiconductor como la formación de los campos eléctricos locales producidos por LSPRs. En este trabajo pareciera registrarse una ligera mejoría para las AgNPs@TiO₂ ruta 2 (Figura 61) proveniente de este tipo de efecto.

3) Dispersión de luz: De acuerdo a lo descrito en la literatura, este fenómeno no podría presentarse en ninguno de los fotocatalizadores sintetizados, ya que requiere que la energía dispersada por las partículas sea al menos de la misma energía del *bandgap* del semiconductor. Las partículas metálicas utilizadas presentaron absorbancia en longitudes de onda visibles, y las que se encontraban más cerca de la energía necesaria (UV) no poseían el tamaño suficiente para dispersar luz en una manera significativa.

En los tres mecanismos enlistados anteriormente, el factor más importante para la transferencia de energía mediada por plasmones es la existencia de una interacción fuerte entre las NPs plasmónicas y la matriz semiconductor. En el trabajo reportado por Christopher et al (2010), esta unión mantiene su integridad al realizar todos los procedimientos en seco, incluyendo la degradación de MB. Dado que la propuesta en este trabajo involucraba la degradación en solución acuosa, las condiciones de reacción fueron muy distintas.

Capítulo 6. Conclusiones

En este trabajo se probaron dos diferentes rutas de ensamblaje usando Degussa P25 y AuNPs o AgNPs, así como una tercera ruta donde se procuró crecer las nanopartículas metálicas directamente sobre la superficie del semiconductor.

Se obtuvieron resultados prometedores en las caracterizaciones realizadas durante la elaboración de los fotocatalizadores; sin embargo, su rendimiento en la degradación de MB fue menor o casi idéntico al de las nanopartículas de Degussa P25 por sí mismas, para todas las longitudes de onda utilizadas (~ 352 , ~ 420 y ~ 540 nm). Esta conclusión es producto del análisis de constantes de reacción, determinadas a partir de la evolución de absorbancia en una longitud de onda representativa durante un periodo de irradiación determinado. No obstante, vale la pena destacar la ligera mejoría observada en el caso de AgNPs@TiO₂ ruta 2 (Figura 61), posiblemente debido a una incipiente activación del mecanismo PIRET.

Si se desea continuar con la línea de investigación de este proyecto, se recomienda probar con diferentes porcentajes de carga de AuNPs o AgNPs, así como buscar alternativas para mejorar el anclaje sobre TiO₂ y la interacción NPs plasmónicas-TiO₂.

Literatura citada

- Abdellah, M. H., Nosier, S. A., El-Shazly, A. H. and Mubarak, A. A. 2018. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. *Alexandria Engineering Journal*, 57(4), pp. 3727–3735. doi:10.1016/j.aej.2018.07.018
- Acosta, B., Smolentseva, E., Beloshapkin, S., Rangel, R., Estrada, M., Fuentes, S. and Simakov, A. 2012. Gold supported on ceria nanoparticles and nanotubes. *Applied Catalysis A: General*, 449, pp. 96–104. doi:10.1016/j.apcata.2012.09.045
- Bastús, N. G., Comenge, J. and Puentes, V. 2011. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir*, 27(17), pp. 11098–11105. doi:10.1021/la201938u
- Bastús, N. G., Merkoçi, F., Piella, J. and Puentes, V. 2014. Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chemistry of Materials*, 26(9), pp. 2836–2846. doi:10.1021/cm500316k
- Bastús, N. G., Piella, J. and Puentes, V. 2016. Quantifying the Sensitivity of Multipolar (Dipolar, Quadrupolar, and Octapolar) Surface Plasmon Resonances in Silver Nanoparticles: The Effect of Size, Composition, and Surface Coating. *Langmuir*, 32(1), pp. 290–300. doi:10.1021/acs.langmuir.5b03859
- Bayomie, O. S., Kandeel, H., Shoeib, T., Yang, H., Youssef, N. and El-Sayed, M. M. H. 2020. Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *Scientific Reports*, 10(1), p. 7824. doi:10.1038/s41598-020-64727-5
- Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G. and Beenackers, A. A. 2002. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 77(1), pp. 102–116. doi:10.1002/jctb.532
- Bigall, N. C., Härtling, T., Klose, M., Simon, P., Eng, L. M. and Eychmüller, A. 2008. Monodisperse Platinum Nanospheres with Adjustable Diameters from 10 to 100 nm: Synthesis and Distinct Optical Properties. *Nano Letters*, 8(12), pp. 4588–4592. doi:10.1021/nl802901t
- Brock, S. L. 2004. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* By Guozhang Cao (University of Washington). Imperial College Press (distributed by World Scientific): London. 2004. xiv + 434 pp. \$78.00. ISBN 1-86094-415-9. *Journal of the American Chemical Society*, 126(44), pp. 14679–14679. doi:10.1021/ja0409457
- Brongersma, M. L., Halas, N. J. and Nordlander, P. 2015. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*, 10(1), pp. 25–34. doi:10.1038/nnano.2014.31
- Christopher, P., Ingram, D. B. and Linic, S. 2010. Enhancing Photochemical Activity of Semiconductor Nanoparticles with Optically Active Ag Nanostructures: Photochemistry Mediated by Ag Surface Plasmons. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19), pp. 9173–9177. doi:10.1021/jp101633u
- Clavero, C. 2014. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nature Photonics*, 8(2), pp. 95–103. doi:10.1038/nphoton.2013.238

- Contreras, E., Palacios, C., Huerta, B., Ahn, S., Vazquez-Mena, O., Cadena-Nava, R. D., Alonso-Nunez, G., Contreras, O. E., Oropeza-Guzmán, M. T. and Romo-Herrera, J. M. 2020. Anodes for Direct Alcohol Fuel Cells Assisted by Plasmon-Accelerated Electrochemical Oxidation Using Gold Nanoparticle-Decorated Buckypapers. *ACS Applied Energy Materials*, 3(9), pp. 8755–8764. doi:10.1021/acsaem.0c01293
- Cushing, S. K., Li, J., Bright, J., Yost, B. T., Zheng, P., Bristow, A. D. and Wu, N. 2015. Controlling Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer and Hot Electron Injection Processes in Metal@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(28), pp. 16239–16244. doi:10.1021/acs.jpcc.5b03955
- Cushing, S. K., Li, J., Meng, F., Senty, T. R., Suri, S., Zhi, M., Li, M., Bristow, A. D. and Wu, N. 2012. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), pp. 15033–15041. doi:10.1021/ja305603t
- Cytodiagnosics. n.d. Introduction to Gold Nanoparticle Characterization. Recuperado en mayo de 2021, de: <http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/Introduction-to-Gold-Nanoparticle-Characterization-d3.htm>.
- FRENS, G. 1973. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science*, 241(105), pp. 20–22. doi:10.1038/physci241020a0
- Fu, F., Zhang, Y., Zhang, Z., Zhang, X., Chen, Y. and Zhang, Y. 2019. The preparation and performance of Au loaded TiO₂ nanomaterials. *Materials Research Express*, 6(9), p. 095041. doi:10.1088/2053-1591/ab2e64
- Gao, Y., Zhang, W. and Liu, P. 2018. Enhanced Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Membrane Decorated with Ag and Au Nanoparticles. *Applied Sciences*, 8(6), p. 945. doi:10.3390/app8060945
- Gomes Silva, C., Juárez, R., Marino, T., Molinari, R. and García, H. 2011. Influence of Excitation Wavelength (UV or Visible Light) on the Photocatalytic Activity of Titania Containing Gold Nanoparticles for the Generation of Hydrogen or Oxygen from Water. *Journal of the American Chemical Society*, 133(3), pp. 595–602. doi:10.1021/ja1086358
- Guarín, C., Avendaño, J., Belloso, B., Carvajal-Muñoz, J. and Mera, A. C. 2008. Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de desechos líquidos, utilizando 24. dióxido de titanio E-171 y Degussa P-25. *Revista RE'TAKVN Facultad de Ingeniería - Universidad Del Magdalena*, 1, pp. 33–43.
- Hou, W. and Cronin, S. B. 2013. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Advanced Functional Materials*, 23(13), pp. 1612–1619. doi:10.1002/adfm.201202148
- Hou, W., Liu, Z., Pavaskar, P., Hung, W. H. and Cronin, S. B. 2011. Plasmonic enhancement of photocatalytic decomposition of methyl orange under visible light. *Journal of Catalysis*, 277(2), pp. 149–153. doi:10.1016/j.jcat.2010.11.001
- Houas, A. 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31(2), pp. 145–157. doi:10.1016/S0926-3373(00)00276-9

- Huang, Y., Duan, X., Wei, Q. and Lieber, C. M. 2001. Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks. *Science*, 291(5504), pp. 630–633. doi:10.1126/science.291.5504.630
- IUPAC. 1997. Compendium of Chemical Terminology (McNaught A.D. and Wilkinson A. (eds.); 2da ed.). Blackwell Scientific Publications.
- Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W. and Peng, X. 2007. Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *Journal of the American Chemical Society*, 129(45), pp. 13939–13948. doi:10.1021/ja074447k
- Jia, J., Yamamoto, H., Okajima, T. and Shigesato, Y. 2016. On the Crystal Structural Control of Sputtered TiO₂ Thin Films. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), p. 324. doi:10.1186/s11671-016-1531-5
- Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H. and Plech, A. 2006. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), pp. 15700–15707. doi:10.1021/jp061667w
- Klein, D. L., Roth, R., Lim, A. K. L., Alivisatos, A. P. and McEuen, P. L. 1997. A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. *Nature*, 389(6652), pp. 699–701. doi:10.1038/39535
- Levard, C., Mitra, S., Yang, T., Jew, A. D., Badireddy, A. R., Lowry, G. V. and Brown, G. E. 2013. Effect of Chloride on the Dissolution Rate of Silver Nanoparticles and Toxicity to *E. coli*. *Environmental Science & Technology*, 47(11), pp. 5738–5745. doi:10.1021/es400396f
- Linic, S., Christopher, P. and Ingram, D. B. 2011. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials*, 10(12), pp. 911–921. doi:10.1038/nmat3151
- Malvern Instruments Ltd. 2004. Manual, Zeta Sizer Nano Series User. MAN 0317 Issue 1.1 Feb. 2004. Recuperado en mayo de 2021 de: <https://fddocuments.in/document/zetasizer-nano-user-manual-man0317-11.html>
- Mazzarino I. 2001. Feasibility Analysis Of Photocatalytic Wastewater Treatment. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 49(Water Pollution VI), pp. 113–122.
- Mills, A., Davies, R. H. and Worsley, D. 1993. Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 22(6), p. 417. doi:10.1039/cs9932200417
- Moreno, A., Figueroa, D. C. and Hormaza, A. 2012. *Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz*.
- Mrowetz, M., Villa, A., Prati, L. and Selli, E. 2007. Effects of Au nanoparticles on TiO₂ in the photocatalytic degradation of an azo dye. *Gold Bulletin*, 40(2), pp. 154–160. doi:10.1007/BF03215573
- MURCIA MESA, J. J., Guarín Romero, J. R., Cely Macías, Á. C., Rojas Sarmiento, H. A., Cubillos Lobo, J. A., Navío Santos, J. A. and Hidalgo López, M. del C. 2017. Methylene blue degradation over M-TiO₂ photocatalysts (M= Au or Pt) / Degradación de azul de metileno sobre fotocatalizadores M-TiO₂ (M = Au o Pt). *Ciencia En Desarrollo*, 8(1), pp. 109–117. doi:10.19053/01217488.v8.n1.2017.5352
- NanoComposix, 2012. Nanoparticle Characterization Techniques. Recuperado en mayo de 2021, de: <https://nanocomposix.com/pages/characterization-techniques#tem>.

- Niu, J., Zhu, T. and Liu, Z. 2007. One-step seed-mediated growth of 30–150 nm quasispherical gold nanoparticles with 2-mercaptosuccinic acid as a new reducing agent. *Nanotechnology*, 18(32), p. 325607. doi:10.1088/0957-4484/18/32/325607
- O’Connell, M. J., Boul, P., Ericson, L. M., Huffman, C., Wang, Y., Haroz, E., Kuper, C., Tour, J., Ausman, K. D. and Smalley, R. E. 2001. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical Physics Letters*, 342(3–4), pp. 265–271. doi:10.1016/S0009-2614(01)00490-0
- Ojea-Jiménez, I. and Campanera, J. M. 2012. Molecular Modeling of the Reduction Mechanism in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(44), pp. 23682–23691. doi:10.1021/jp305830p
- Ovhal, S. and Thakur, P. 2010. Kinetics of Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in a TiO₂ Slurry Reactor. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 14, pp. 9–13.
- Palacios C. 2019. Anclaje de nanopartículas de oro sobre nanotubos de carbono. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Patel, H. and Vashi, R. T. 2015. Feasibility of Naturally Prepared Adsorbent. Characterization and Treatment of Textile Wastewater. Elsevier, pp. 73–110 . doi:10.1016/B978-0-12-802326-6.00003-4
- Perrault, S. D. and Chan, W. C. W. 2009. Synthesis and Surface Modification of Highly Monodispersed, Spherical Gold Nanoparticles of 50–200 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 131(47), pp. 17042–17043. doi:10.1021/ja907069u
- Primo, A., Corma, A. and García, H. 2011. Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(3), pp. 886–910. doi:10.1039/C0CP00917B
- Semenov, A. D., Gol tsman, G. N. and Sobolewski, R. 2002. Hot-electron effect in superconductors and its applications for radiation sensors. *Superconductor Science and Technology*, 15(4), pp. R1–R16. doi:10.1088/0953-2048/15/4/201
- Tian, Y. and Tatsuma, T. 2004. Plasmon-induced photoelectrochemistry at metal nanoparticles supported on nanoporous TiO₂. *Chemical Communications*, 16, p. 1810. doi:10.1039/b405061d
- Tian, Y. and Tatsuma, T. 2005. Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 127(20), pp. 7632–7637. doi:10.1021/ja042192u
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K. and Posyniak, A. 2020. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The Total Environment*, 717, p. 137222. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137222
- Turkevich, J., Stevenson, P. C. and Hillier, J. 1951. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11, p. 55. doi:10.1039/df9511100055
- Umar, M. and Abdul, H. 2013. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. *Organic*

Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. InTech. doi:10.5772/53699

Wu, N. 2018. Plasmonic metal–semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: a review. *Nanoscale*, 10(6), pp. 2679–2696. doi:10.1039/C7NR08487K

Yates, J. T. 2009. Photochemistry on TiO₂: Mechanisms behind the surface chemistry. *Surface Science*, 603(10–12), pp. 1605–1612. doi:10.1016/j.susc.2008.11.052

Zhan, C., Chen, X., Yi, J., Li, J., Wu, D. Y. and Tian, Z. 2018. From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions. *Nature Reviews Chemistry*, 2, pp. 216–230.

Ziegler, C. and Eychmüller, A. 2011. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 nm. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), pp. 4502–4506. doi:10.1021/jp1106982

Anexos

Técnicas de caracterización.

- Potencial Z

La mayoría de las soluciones contienen iones, los cuales pueden ser aniones (carga negativa) o cationes (carga positiva). Cuando una partícula cargada está suspendida en un líquido, iones de la carga opuesta se verán atraídos a la superficie de dicha partícula. Los iones que se encuentren más cercanos a su superficie estarán fuertemente ligados a ella, mientras que iones a una mayor distancia serán atraídos débilmente, formando una **doble capa eléctrica** alrededor de la partícula. Dicha capa líquida tiene dos regiones: una región interna llamada **capa de Stern**, donde los iones están fuertemente ligados a la partícula, y una región externa llamada **capa difusa**, donde los iones están más débilmente adheridos. Cuando las partículas se mueven, los iones dentro de la capa difusa se mueven junto con ellas, mientras que aquellos fuera de dicha capa no se desplazan con el conjunto, existiendo así una frontera entre ellos que se conoce como **plano de deslizamiento**. El potencial que existe entre la parte más externa de este plano y la superficie de la partícula es el conocido como potencial Z (Figura A1), generalmente utilizado como una medida de la estabilidad de sistemas coloidales. Cuando las partículas suspendidas tienen un potencial Z positivo o negativo de gran magnitud (mayor a ± 30 mV), éstas tenderán a repelerse, eliminando cualquier posibilidad de que se produzca agregación entre ellas. En el caso contrario (menor a ± 30 mV), no existirá una fuerza que impida que las partículas se adhieran unas con otras. (Malvern Instruments Ltd., 2004)

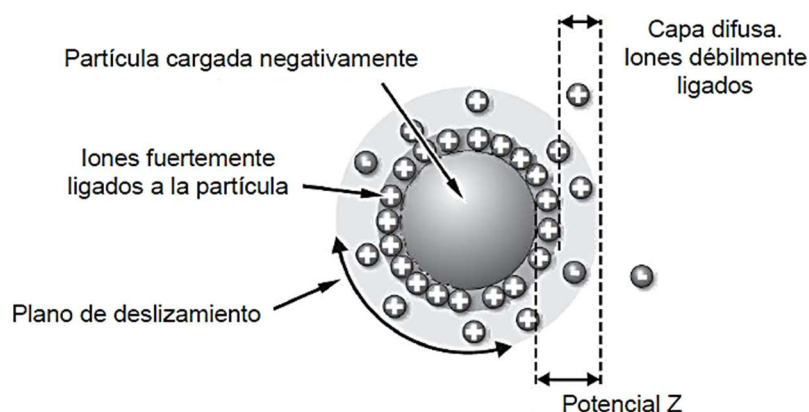


Figura 63. Esquema representativo del potencial Z de una partícula en solución. Imagen adaptada de Malvern Instruments Ltd. (2004).

El potencial Z se puede medir con una técnica denominada “Electroforesis por Láser Doppler”. Este método mide la velocidad con la que se mueve una partícula en solución al someterla a un campo eléctrico, la cual depende de la fuerza del campo eléctrico, la constante dieléctrica, la viscosidad del medio y el

potencial Z de la partícula. A esta velocidad se le llama **movilidad electroforética**, y al conocer su valor es posible calcular el potencial Z de partículas en solución mediante la ecuación de Henry (ec. 9). (Malvern Instruments Ltd., 2004)

$$U_E = \frac{2 \varepsilon Z f(ka)}{3\eta} \quad (9)$$

En esta ecuación z representa el potencial Z , U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica del medio, η es la viscosidad del medio y $f(ka)$ es la función de Henry, la cual toma un valor aproximado de 1.5 en medios acuosos y de concentraciones electrolíticas moderadas. A partir de esta ecuación se puede llegar al cálculo directo del potencial Z (ec. 10). ^[a]

$$Z = \frac{U_E 3\eta}{2 \varepsilon f(ka)} \quad (10)$$

Todos los datos requeridos en la ecuación 10 pueden ser determinados de acuerdo a la naturaleza del medio utilizado, a excepción de la movilidad electroforética, cuya medición experimental se realiza por medio de Velocimetría por Láser Doppler (LDV) (Figura A2). (Malvern Instruments Ltd., 2004)

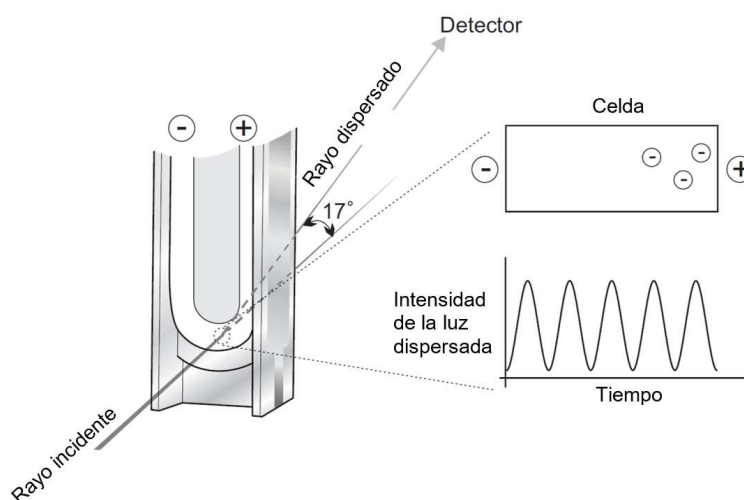


Figura 64. Velocimetría por Láser Doppler para la medición de movilidad electroforética de partículas en solución. Imagen adaptada de Malvern Instruments Ltd. (2004).

Como se puede observar en la Figura A2, en la LDV el láser incide sobre una celda donde se encuentra la solución a estudiar. Un detector se posiciona de manera que la luz dispersada a 17° sea detectada y pueda ser combinada con el rayo de referencia. Esto produce una señal de intensidad fluctuante, donde la frecuencia de dicha fluctuación es proporcional a la velocidad de las partículas. Un procesador digital es utilizado para extraer y transmitir estos datos a una computadora, la cual construye un espectro de frecuencias a partir del cual se calcula la movilidad electroforética, y por ende, el potencial Z . (Malvern Instruments Ltd., 2004).

- Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica que produce una imagen con base en la transmisión de un haz de electrones a través de una muestra (Figura A3). La amplitud y variaciones de fase en el haz transmitido proveen un contraste de imagen, dependiente del grosor y material de la muestra. Dado que esta técnica usa electrones en lugar de luz para iluminar la muestra, las imágenes TEM tienen una resolución significativamente mayor a la obtenida con técnicas basadas en luz. (NanoComposix, 2012)

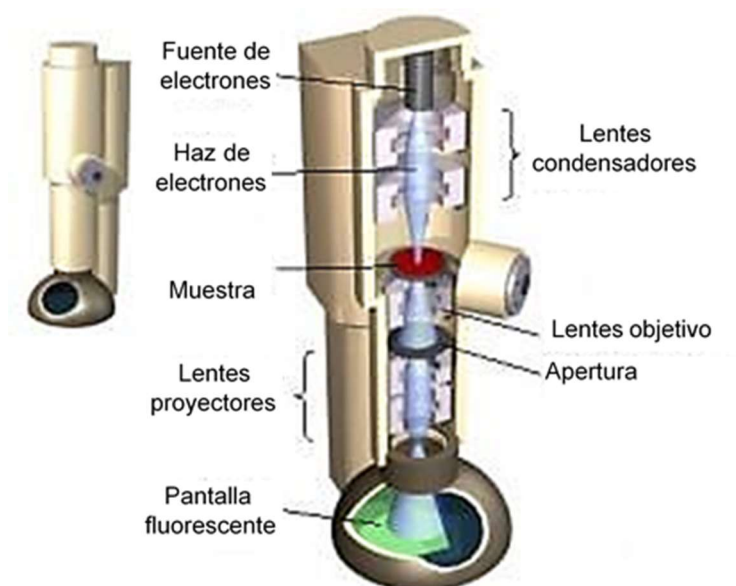


Figura 65. Estructura general de un microscopio electrónico de transmisión. Adaptada de Nanocomposix (2012).

Para obtener imágenes con TEM de forma exitosa se requiere un buen contraste entre la muestra y el fondo. Las muestras de nanopartículas se preparan al secar una solución de ellas sobre una rejilla de cobre con una delgada malla de carbono. Los materiales con densidades electrónicas significativamente mayores a la del carbono amorfo son fácilmente observados. La obtención de imágenes TEM es el método más utilizado para medir la distribución de tamaños y la morfología de nanoestructuras. (Nanocomposix, 2012)

- Fotodegradación de azul de metileno

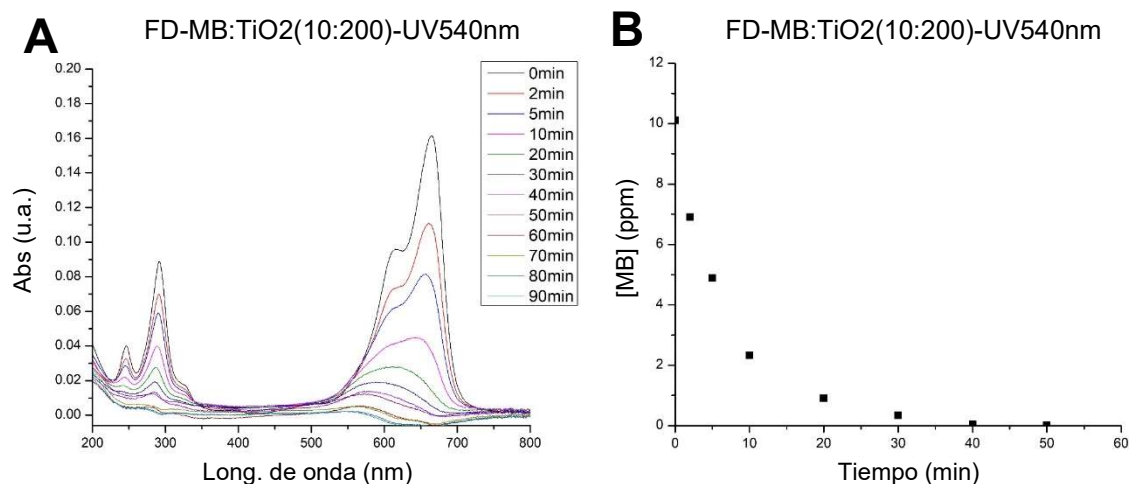


Figura 66. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~664 nm de MB al irradiar con luz UV+540 nm por 90 min en presencia de TiO₂.

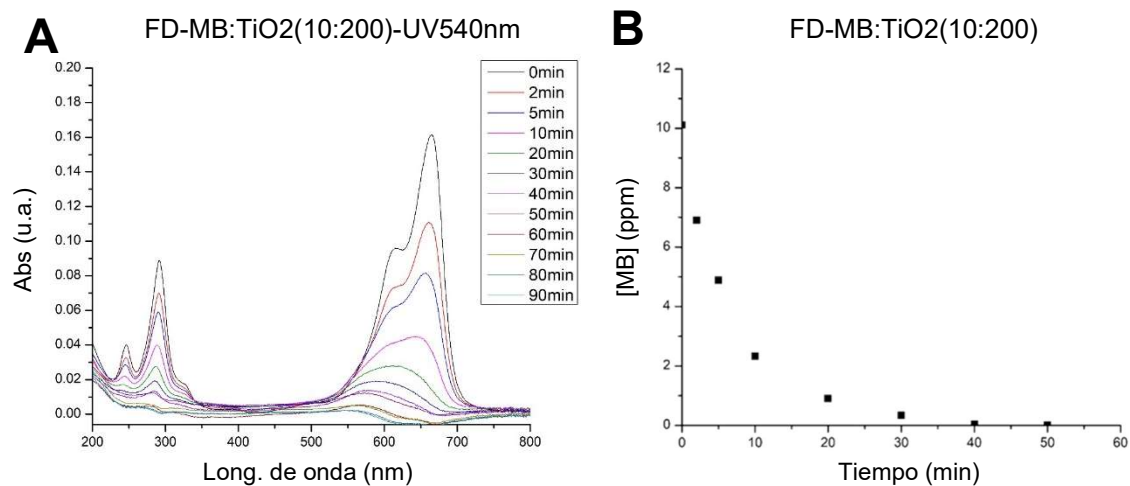


Figura 67. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis al irradiar con luz UV+540 nm por y B) la absorbancia a ~664 nm de MB después de 90 min de irradiación en presencia de TiO₂.

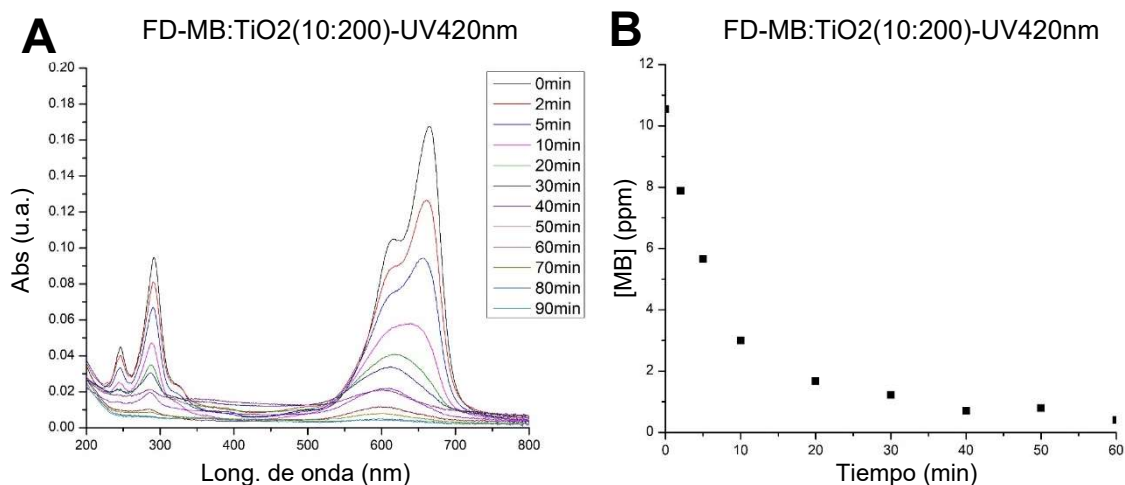


Figura 68. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~664 nm de MB al irradiar con luz UV+420nm por 90 min en presencia de TiO₂.

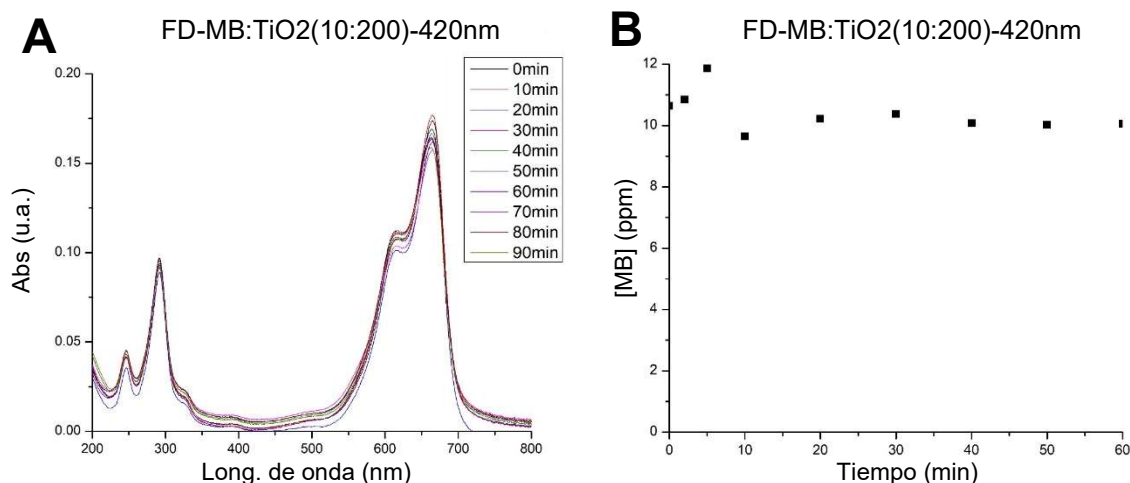


Figura 69. Evolución de: A) el espectro de absorción UV-Vis y B) la absorbancia a ~664 nm de MB al irradiar con luz 420 nm por 90 min en presencia de TiO₂.

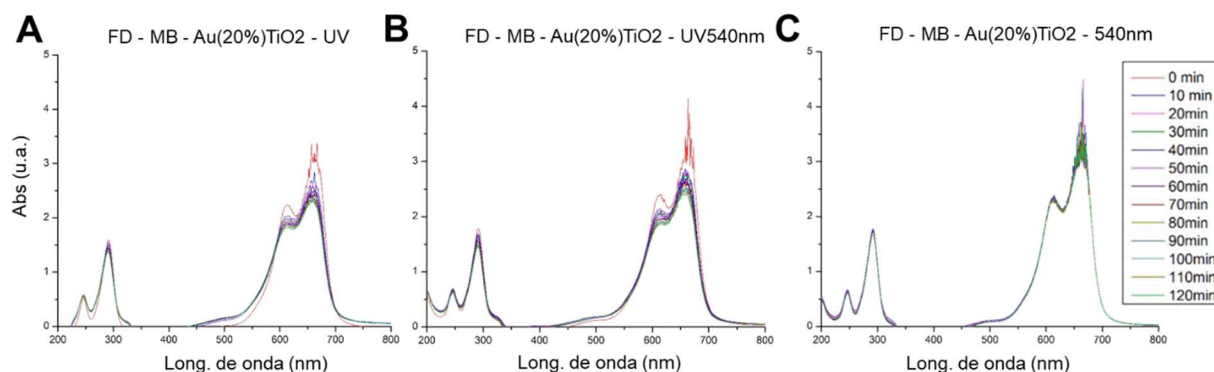


Figura 70. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (20 ppm) durante 120 min de irradiación con luz A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm) en presencia de TiO₂@AuNPs (20 ppm, 20 %wt Au) elaboradas por la ruta 1.

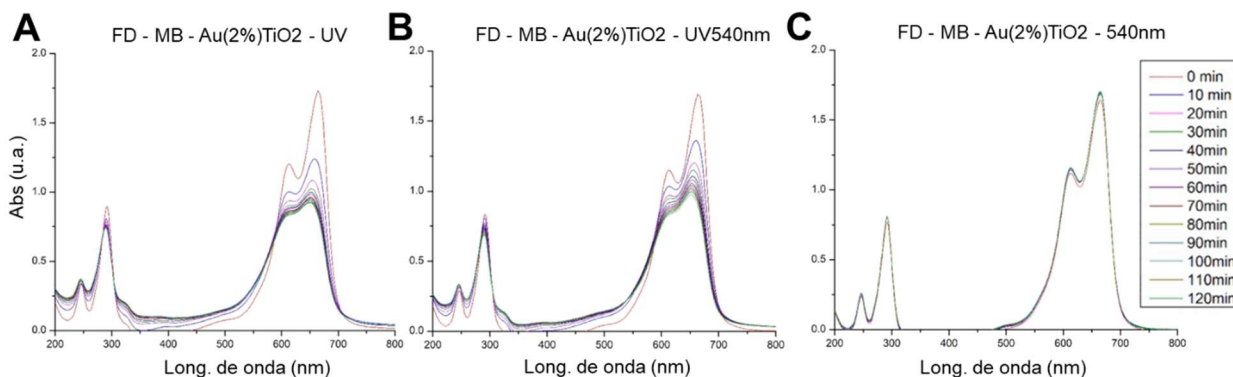


Figura 71. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (20 ppm) durante 120 min de irradiación con luz A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm) en presencia de $\text{TiO}_2\text{@AuNPs}$ (20 ppm, 2 %wt Au) elaboradas por la ruta 1.

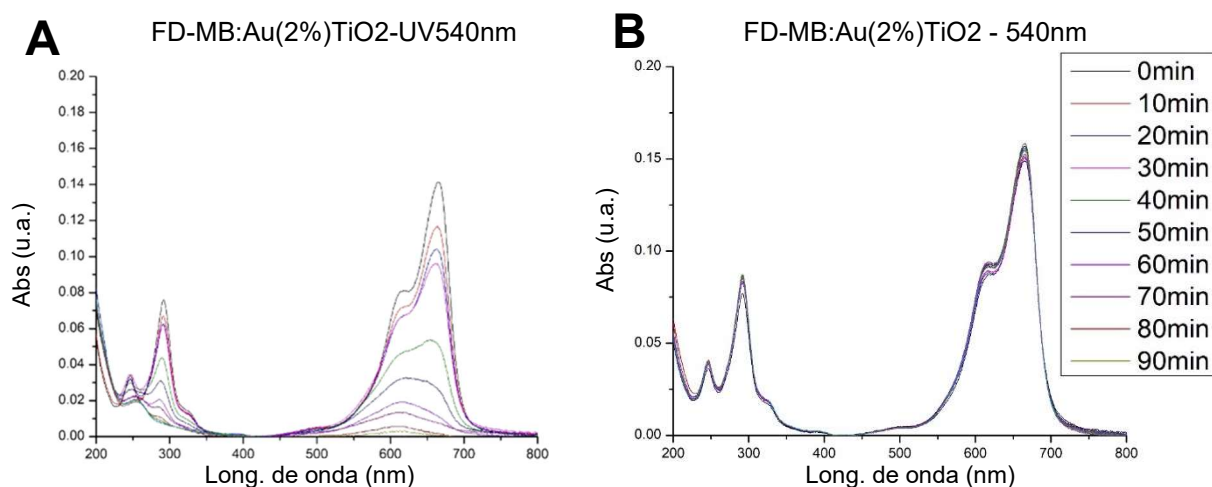


Figura 72. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB al irradiar con luz A) UV+540 nm y B) visible (540 nm) por 90 min en presencia de $\text{Au}(2\text{ \%wt})\text{-TiO}_2$ elaborado por la ruta 2.

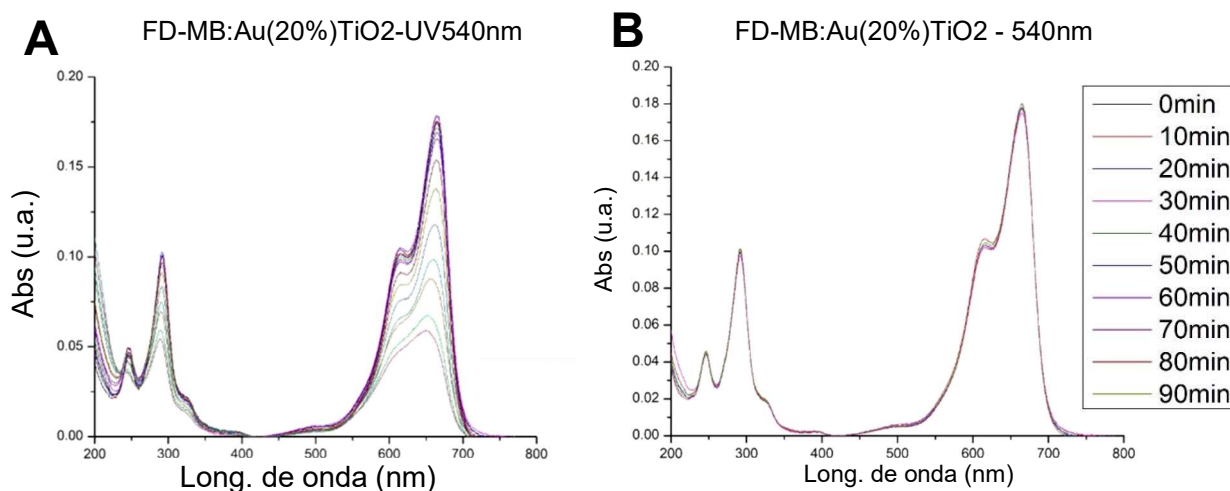


Figura 73. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB al irradiar con luz A) UV+540 nm y B) visible (540 nm) por 90 min en presencia del fotocatalizador $\text{Au}(20\text{ \%wt})\text{-TiO}_2$ elaborado por la ruta 2.

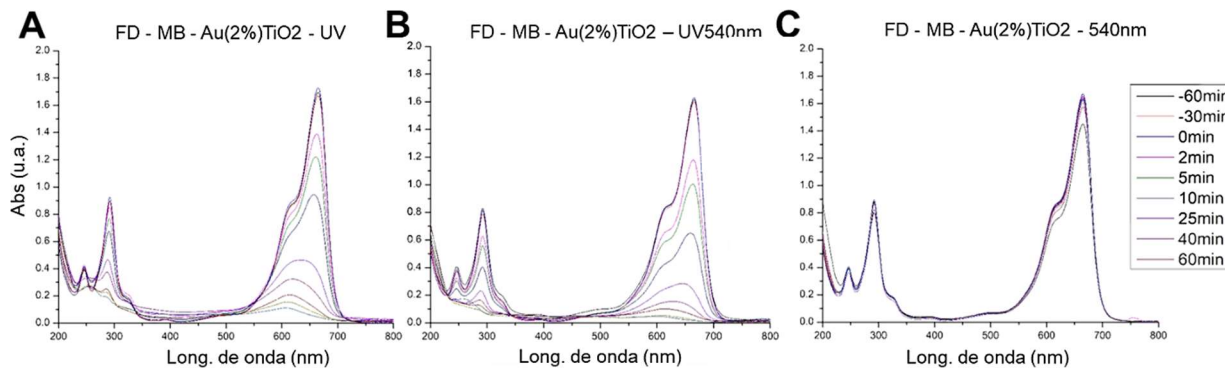


Figura 74. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (10 ppm) durante 60 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+540 nm y C) visible (540 nm) en presencia de TiO₂@AuNPs (200 ppm, 2 %wt Au) elaboradas por la ruta 2.

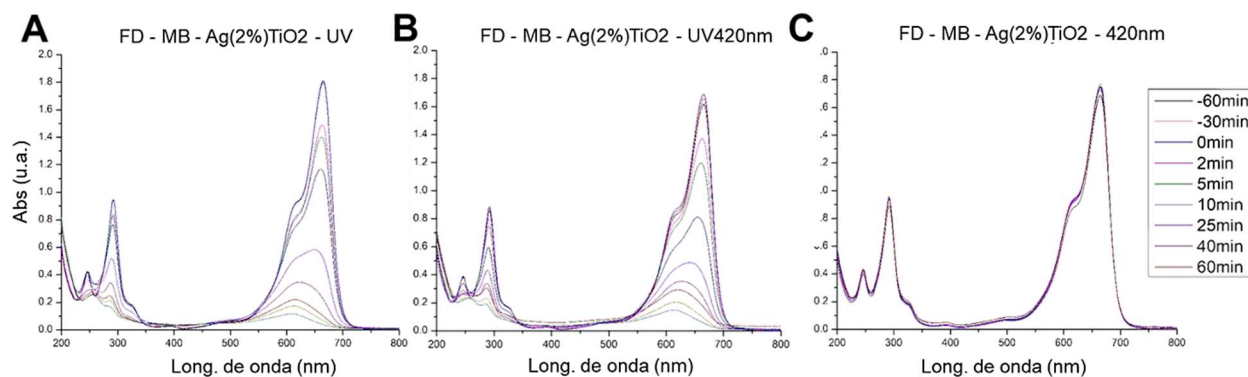


Figura 75. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de MB (10 ppm) durante 60 min de irradiación con luz de A) UV (352 nm), B) UV+420 nm y C) visible (420 nm) en presencia de TiO₂@AgNPs (200 ppm, 2 %wt Ag) elaboradas por la ruta 2.