



**Universidad Autónoma de Baja California**  
**Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño**



**Programa de Licenciatura**  
**en Ingeniería en nanotecnología**

**Síntesis de nanoestructuras híbridas con propiedades plasmónicas,  
magnéticas y fotocatalíticas**

**TESIS**

Para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Ingeniera en Nanotecnología

Presenta:

**Alexa Fernanda Robles Sandez**

Director de Tesis:

**Dr. Carlos Belman Rodríguez**

Codirector de tesis:

**Franklin David Muñoz Muñoz**

**Ensenada, Baja California, México, 2022**

# Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Diseño

## Síntesis de nanoestructuras híbridas con propiedades plasmónicas, magnéticas y fotocatalíticas

Tesis

Para cubrir los requisitos necesarios para obtener el título de

**Ingeniería en nanotecnología**

Presenta:

**Alexa Fernanda Robles Sandez**

Aprobada por:



---

**Dr. Carlos Belman Rodríguez**

**Director**



---

**Dr. Franklin David Muñoz Muñoz**

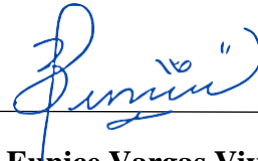
**Codirector**



---

**Dr. Javier Alonso López Medina**

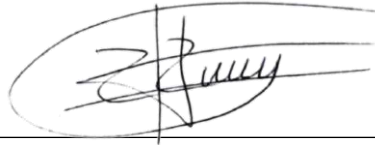
**Sinodal**



---

**Dra. Eunice Vargas Viveros**

**Sinodal**



---

**Dr. Uriel Caudillo Flores**

**Sinodal**

## Resumen

De la tesis de Alexa Fernanda Robles Sandez, presentada como requisito para la obtención del título de INEGINIERIA EN NANOTECNOLOGÍA. Ensenada, Baja California. Agosto de 2022.

### **Síntesis de nanoestructuras híbridas con propiedades plasmónicas, magnéticas y fotocatalíticas**

Resumen aprobado por:



---

**Dr. Carlos Belman Rodríguez**

**Director**



---

**Dr. Franklin David Muñoz Muñoz**

**Codirector**

Uno de los problemas más notables de la sociedad es la contaminación del agua que generan las industrias, ya que algunos de sus desechos, incluyendo los tintes o colorantes que utilizan en sus procesos, van a parar a lagos o ríos. Se han desarrollado nuevas técnicas para el tratamiento de aguas, enfocadas en la degradación de tintes residuales, en donde la fotocatalisis heterogénea es una alternativa viable. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es de los materiales que han sido estudiados para su aplicación en fotocatalisis, sin embargo, solo puede ser excitado por medio de energía ultravioleta (UV), lo que representa ~5% del espectro de radiación solar. Para resolver este problema, se ha estudiado la unión del  $\text{TiO}_2$  con nanopartículas metálicas como las nanopartículas de oro (AuNP). Debido a las propiedades plasmónicas de las AuNP, la resonancia de plasmón de superficie localizado (RPSL) permite que puedan absorber luz en la región visible del espectro. Es por ello que la unión del  $\text{TiO}_2$  y AuNP se ha estudiado como un material prometedor para absorber luz en el espectro ultravioleta visible (UV-Vis). No obstante, un factor importante en la fotocatalisis consiste en remover las nanopartículas después de la reacción, ya que, debido a su tamaño en la nanoescala, resulta complicado separarlas por medio de los métodos convencionales como la filtración. En este caso las nanopartículas magnéticas del tipo espinela han sido utilizadas en fotocatalisis para ser removidas mediante el uso de un campo magnético externo. En este trabajo se busca fabricar una nanoestructura híbrida de nanopartículas magnéticas recubierta con  $\text{TiO}_2$  y AuNP anclado a la superficie del  $\text{TiO}_2$  para su aplicación en eliminación de contaminantes mediante fotocatalisis heterogénea.

*Palabras clave:* Materiales híbridos; nanopartículas de oro;  $\text{TiO}_2$ ; Separación magnética; fotocatalisis.

## Abstract

From the thesis of Alexa Fernanda Robles Sandez, presented as a requirement to get the ENGINEERING IN NANOTECHNOLOGY title. Ensenada, Baja California. August 2022.

### **Synthesis of hybrid nanostructures with plasmonic, magnetic and photocatalytic proprieties.**

Abstract approved by:



---

**Dr. Carlos Belman Rodríguez**

**Director**



---

**Dr. Franklin David Muñoz Muñoz**

**Codirector**

One of the problems in society is the water pollution generated by industries, since some of their waste, including dyes and colorants used in their processes, ends up in lakes or rivers. New techniques have been developed for wastewater treatment, focused on the degradation of dyes, where heterogeneous photocatalysis is a viable alternative technique. Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) is the material that has been studied for its application in photocatalysis. This material can be excited by ultraviolet energy (UV), which represents only ~5% of the solar spectrum. The union of  $\text{TiO}_2$  and metallic nanoparticles such as gold nanoparticles (AuNP) has been studied to solve this problem. Because AuNP have plasmonic properties, the localized surface plasmon resonance (LSPR) allows them to absorb light in the visible region of the solar spectrum. Therefore, the union of  $\text{TiO}_2$  and AuNP has been studied as a promising material for absorbing light in the Ultraviolet-visible spectrum. An essential factor in photocatalysis is that the catalyst can be removed after the reaction. Spinel-type magnetic nanoparticles have been used in photocatalysis to be removed by using an external magnetic field. This work is focused in the synthesis of a hybrid nanostructure made up of magnetic nanoparticles coated with  $\text{TiO}_2$  and its surface decorated with AuNP to render a core-shell system, for its application in the elimination of contaminants by heterogeneous photocatalysis.

**Keywords:** *Hybrid materials; gold nanoparticles;  $\text{TiO}_2$ ; Magnetic separation; photocatalysis.*

## **Dedicatoria**

---

El presente trabajo va dedicado a mi madre, mi padre, quienes siempre estuvieron presentes y pendientes en mi proceso y desvelos, y fueron los pilares para lograr una mejora con cada avance, quienes me han llevado e iluminado para lograr quien soy hoy y siempre me han apoyado en cada etapa de mi vida.

A mi mascota Loki, quien se mantuvo a mi lado cada noche de investigación y desvelos a lo largo de mi carrera universitaria.

A mis abuelos, quienes con su amor y comprensión me ayudaron a esforzarme, y me enseñaron a seguir adelante, y a mantenerme fuerte y constante ante la adversidad.

A mis amigos, los cuales siempre estuvieron pendientes de mis avances, creyeron en mí en cada paso del camino, y quienes me apoyaron con sus consejos, conocimientos y palabras de aliento.

A mi asesor, Carlos Belman Rodríguez, por ayudarme y corregirme a lo largo del trayecto, apoyarme con materiales, guiarme con sus conocimientos, y quien, sin él y su asesoría, no estaría aquí el día de hoy.

## Agradecimientos

---

A la Facultad de Ingeniería, Arquitectura, y Diseño de la Universidad Autónoma de Baja California por darme la oportunidad de realizar mis estudios de licenciatura, así como también al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Autónoma de México, por haberme apoyado con una de las partes fundamentales en la elaboración de mi trabajo, al disponer de sus laboratorios, materiales, instalaciones y conocimientos, lo cual me permite hoy en día presentar este trabajo, adquirir conocimientos y completar mi formación académica universitaria.

A los proyectos de ciencia básica A1-S-21323, A1 – S – 26789, A1-S-21084, FORDECYT - CONACYT 272894, FRONTERAS DE LA CIENCIA CONACYT – 21077, proyectos DGAPA-UNAM PAPIIT AG200320, IN103220, IG200320, IN110018, IN113219, por haberme dado la oportunidad y brindarme financiamiento para la elaboración de mi trabajo.

A el Dr. Carlos Belman Rodríguez, por guiarme, corregirme, y enseñarme a lo largo de la elaboración de mi tesis, siempre siendo un asesor paciente, cordial, y motivador.

A los miembros de mi comité de tesis, Dr. Franklin David Muñoz Muñoz, Dr. Javier Alonso Lopez Medina, Dra. Eunice Vargas Viveros y al Dr. Uriel Caudillo Flores por sus observaciones y apoyo en mi trabajo.

A mis padres y mi familia, por siempre demostrarme su apoyo, amor, y fe en mí, a lo largo de mi vida estudiantil y personal. Gracias por ayudarme a ser quien soy, y apoyarme en cada obstáculo y meta lograda.

A mis amigos, Kimberly, Alejandra, Mariana, Karla, Melissa, Sebastian, Guillermo, David, Jonathan, Alejandro, Osmar, que sin ellos la experiencia en la universidad no hubiera sido la misma y quienes siempre me mostraron su apoyo y me motivaron a seguir adelante en este trabajo.

A mi mejor amiga, Alexia Rivas por siempre estar conmigo en todo momento y quien siempre me apoyo en mi camino escolar desde la secundaria.

A mi mejor amiga, Ana Vanessa, quien me enseñó el camino de las ciencias y me motivo a seguir en este camino y quien siempre estuvo para mí en todo momento.

## Tabla de contenido

<b>Resumen</b> .....	<b>III</b>
<b>Dedicatoria</b> .....	<b>V</b>
<b>Agradecimientos</b> .....	<b>VI</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>IX</b>
<b>Nomenclatura</b> .....	<b>XI</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b> .....	<b>7</b>
1.1 Nanopartículas magnéticas.....	9
1.1.1 Ferritas tipo espinela.....	10
1.1.2 Extracción magnética de fase sólida.....	11
1.1.3 Nanoestructuras núcleo-coraza .....	12
1.2 Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	13
1.2.1 Propiedades fotocatalíticas del TiO <sub>2</sub> .....	13
1.3 Nanopartículas metálicas.....	14
1.3.1 Nanopartículas de oro (AuNP) .....	15
1.4 Conjugación de semiconductores con nanopartículas metálicas.....	16
1.5 Materiales híbridos .....	18
1.6 Fotocatálisis.....	19
1.7 Azul de metileno .....	20
1.8 Hipótesis.....	21
1.9 Objetivos generales .....	21
1.9.1 Objetivos específicos.....	21
<b>Capítulo 2. Antecedentes</b> .....	<b>23</b>
2.1 Antecedentes para NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	23
2.2 Antecedentes para TiO <sub>2</sub> .....	24
2.3 Antecedentes para AuNP .....	25
<b>Capítulo 3. Técnicas de caracterización</b> .....	<b>26</b>
3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	26
3.2 Espectroscopía de dispersión de energía (EDE) .....	27
3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET) .....	28
3.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	29
3.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	31

3.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF).....	32
<b>Capítulo 4. Metodología .....</b>	<b>33</b>
4.1 Síntesis de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	34
4.2 Recubrimiento de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> con TiO <sub>2</sub> .....	35
4.3 Síntesis de nanopartículas de oro (AuNP) .....	36
4.4 Ensamble de materiales híbridos .....	37
4.4.1 Funcionalización de la superficie de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	37
4.4.2 Anclaje de AuNP a NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	38
<b>Capítulo 5. Resultados y discusiones.....</b>	<b>39</b>
5.1 Ferrita de Níquel (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	39
5.2 Nanopartículas de oro (AuNP).....	41
5.3 Recubrimiento de ferrita de níquel con dióxido de titanio (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> ).....	42
5.4 Ensamble de material híbrido (NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> /AuNP).....	46
5.5 Pruebas fotocatalíticas .....	48
<b>Capítulo 6. Conclusión.....</b>	<b>50</b>
6.1 Perspectivas futuras .....	51
<b>Bibliografía .....</b>	<b>52</b>

## Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema representativo de la propuesta de trabajo para la síntesis del material híbrido .....	9
<b>Figura 2.</b> Estructura cristalina de una espinela. Imagen tomada de (Masip M, 2015). .....	10
<b>Figura 3.</b> Esquema del proceso de extracción de nanopartículas magnéticas por medio de un campo magnético externo. Imagen tomada y modificada de (Fernández Martínez, 2017). .....	11
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo de un sistema núcleo-coraza. ....	12
<b>Figura 5.</b> Esquema de la formación de portadores de carga fotogenerados con la excitación UV. Imagen tomada y modificada de (Nakata and Fujishima, 2012). .....	14
<b>Figura 6.</b> Esquema representativo de la resonancia del plasmón de superficie localizado en una nanopartícula metálica. Imagen tomada y modificada de(Ortiz-Méndez, 2012). .....	15
<b>Figura 7.</b> Espectro de radiación solar.....	15
<b>Figura 8.</b> Longitud de onda absorbida por las distintas morfologías de las nanopartículas del oro (Resonancia del plasmón de la superficie (RPS), 2015). .....	16
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de transferencia de energía plasmónica a semiconductores. Imagen tomada y modificada.....	18
<b>Figura 10.</b> Estructura química del azul de metileno .....	21
<b>Figura 11.</b> Imagen de las nanopartículas de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> antes y después de aplicarle un campo magnético externo(Wang et al., 2017). .....	23
<b>Figura 12.</b> Espectro de absorción de RhB en la presencia del catalizador NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> (Wang et al., 2017). .....	24
<b>Figura 13.</b> Componentes de un microscopio electrónico de barrido. ....	26
<b>Figura 14.</b> Generación de rayo X.....	27
<b>Figura 15.</b> Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET). .....	29
<b>Figura 16.</b> Ley de Bragg .....	30
<b>Figura 17.</b> Esquema representativo de un espectrofotómetro UV-Vis (Chen, Dinh and Miller, 2013). .....	31
<b>Figura 18.</b> Esquema de los métodos Top-down y Bottom-up. ....	33
<b>Figura 19.</b> Diagrama de una síntesis hidrotermal. ....	34
<b>Figura 20.</b> Esquema de la síntesis de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> por el método hidrotermal.....	35
<b>Figura 21.</b> Esquema de recubrimiento con TiO <sub>2</sub> .....	36

<b>Figura 22.</b> Esquema síntesis de nanopartículas de oro por el método de Turkevich. ....	37
<b>Figura 23.</b> Esquema de síntesis de la funcionalización de la superficie de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> con grupos SH.....	38
<b>Figura 24.</b> Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	40
<b>Figura 25.</b> Imagen MEB de las nanopartículas de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	41
<b>Figura 26.</b> Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro (AuNP). ....	42
<b>Figura 27.</b> (A) Espectro UV-Vis DRS de las nanopartículas de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> . (B) Cálculo de la banda prohibida por medio de Touc plot de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . (C) Cálculo de la banda prohibida por medio de Touc plot de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	43
<b>Figura 28.</b> (A) Imagen MEB de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> a 1000x. (B) Imagen MEB de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> a 3000x. (C) EDS de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	44
<b>Figura 29.</b> Espectro IR de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>Figura 30.</b> Imágenes MET de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 31.</b> Imagen MEB y EDS del sistema NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> /AuNP.....	47
<b>Figura 32.</b> Imágenes MET del sistema NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> /AuNP .....	48
<b>Figura 33.</b> Perfil de fotodegradación de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub> con respecto al azul de metileno.....	49

## Nomenclatura

<b>Símbolo o abreviatura</b>	<b>Significado</b>
NPM	Nanopartículas magnéticas.
AuNP	Nanopartículas de oro.
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de titanio.
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ferrita de níquel.
UV-Vis	Ultravioleta-Visible.
RPSL	Resonancia de plasmón de superficie localizado.
RPS	Resonancia de plasmón de superficie.
EMFS	Extracción magnética de fase sólida.
TERIP	Transferencia de energía de resonancia inducida por plasmón.
TDE	Transferencia directa de electrones.
TBT	Titanato de tetrabutilo.
HAuCl <sub>4</sub>	Ácido cloroáurico.
MPTMS	3-mercaptopropil trimetroxisilano.
AM	Azul de metileno.
DRX	Difracción de rayos X.
MEB	Microscopio electrónico de barrido.
MET	Microscopio electrónico de transmisión.
ERD UV-vis	Espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta-Visible.
EDE	Espectroscopía de dispersión de energía.
EITF	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
nm	Nanómetro.
min	Minutos.
h	Horas.
POA	Procesos de oxidación avanzados.
Ec.	Ecuación.



## Capítulo 1. Introducción

---

La contaminación del agua es la principal causa de muerte y enfermedades en el mundo, donde 2.2 millones de personas son afectadas cada año debido al agua insalubre que consumen todos los días (Cisneros y E., 2001). En las comunidades, la mayor fuente de contaminación del agua son las aguas residuales que contienen contaminantes biológicos, compuestos orgánicos y compuestos inorgánicos (Kalam *et al.*, 2018). Debido a que la contaminación del agua va en aumento, existe la necesidad de encontrar una tecnología eficaz, económica y amigable con el ambiente para el tratamiento del agua.

El colorante azul de metileno es sintetizado y utilizado por las industrias y los residuos van a parar a ríos y lagos por lo que genera contaminación del agua, dicho colorante es considerado cancerígeno y puede causar daños a la salud si es ingerido, por lo que su degradación es de vital importancia (Din *et al.*, 2021).

Se ha investigado el uso de nanomateriales para solucionar los problemas de aguas residuales. La nanotecnología es el estudio y manipulación de la materia a nivel atómico y molecular dentro de la nanoescala que va de 1 a 100 nm. Las propiedades de los materiales en la nanoescala son diferentes a las propiedades presentes en la escala macroscópica, estas propiedades se pueden aprovechar para diseñar materiales que puedan brindar soluciones a problemas ambientales, médicos, de suministro de medicamentos, energéticos, de agua, biotecnología, tecnología de la información etc. (Bhushan, 2017).

Debido a sus propiedades se ha descubierto que el uso de nanomateriales fotocatalíticos es una alternativa para erradicar elementos tóxicos que se encuentran en el agua (Khan *et al.*, 2021). Los procesos de oxidación avanzados (POA) permiten eliminar contaminantes del agua como lo son compuestos aromáticos, hidrocarburos, compuestos orgánicos volátiles, colorantes y otros compuestos orgánicos e inorgánicos (Ameta *et al.*, 2018). Los POA están basados en la generación de radicales hidroxilos ( $^{\circ}\text{OH}$ ) que permiten la oxidación de los componentes orgánicos e inorgánicos hasta su mineralización (Zhao *et al.*, 2019).

La fotocatalisis heterogénea es un POA que incluye reacciones donde se generan radicales hidroxilos mediante el uso de luz y un material semiconductor, que actúa como fotocatalizador permitiendo oxidar moléculas orgánicas hasta su degradación (Ameta *et al.*, 2018). Materiales como óxidos metálicos, metales nobles y compuestos de óxidos han sido empleados como materiales fotocatalíticos, sin embargo, la actividad fotocatalítica con un buen porcentaje de degradación permanece como un reto (Baig *et al.*, 2020).

El material más estudiado y empleado como material fotocatalítico es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), el cual ha presentado un buen porcentaje de degradación de colorantes como el azul de metileno. A pesar de ser el más estudiado el  $\text{TiO}_2$  presenta inconvenientes, como es, su ancho de banda prohibida de  $\sim 3.2$  eV que limita a absorber energía en la región ultravioleta, la cual representa el  $\sim 5\%$  del espectro solar, dejando sin aprovechar el  $\sim 95\%$  restante (Linic *et al.*, 2011).

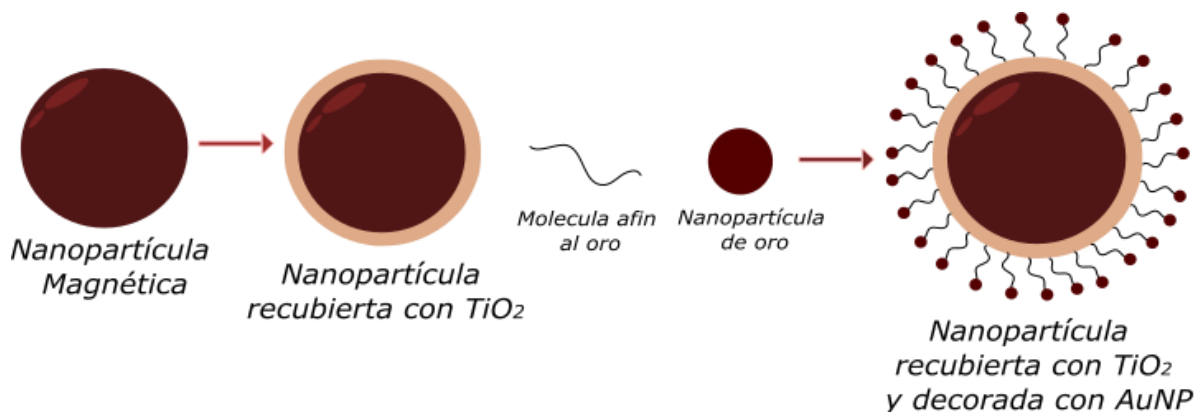
En este sentido una alternativa que ha generado interés es la incorporación de nanopartículas de oro (AuNP) en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Las AuNP no presentan corrosión en actividades fotocatalíticas y presentan una banda de absorción en la región visible del espectro solar, debido a la resonancia de plasmón superficial localizada (RPSL) (Silva y Jua, 2011).

Se ha reportado que el uso de AuNP en la superficie del  $\text{TiO}_2$  permite ampliar el rango de absorción de la luz en la región ultravioleta-visible. Además, el acoplamiento de las AuNP con el  $\text{TiO}_2$  mejora la actividad fotocatalítica mediante la transferencia de la energía de las AuNP al  $\text{TiO}_2$  (Wu, 2018).

Las nanoestructuras núcleo-coraza han atraído la atención debido a su uso en diferentes campos, entre ellos la fotocatalisis. Las nanoestructuras núcleo-coraza se caracterizan por incorporar las múltiples propiedades en un solo sistema. Por ejemplo, los sistemas que contienen un núcleo magnético son utilizados en fotocatalisis para poder ser extraídos fácilmente mediante un campo magnético (Baig *et al.*, 2020).

Los materiales híbridos han llamado la atención debido a sus diversas aplicaciones en áreas como electroquímica, medio ambiente, agroalimentaria, etc. Además, permiten la unión de dos o más materiales para crear un nuevo sistema específico que contiene las propiedades que se buscan de cada material. La unión de estas nanoestructuras permite crear un material híbrido el cual presenta propiedades únicas para su aplicación en fotocatalisis.

En este trabajo se realizará la síntesis de un recubrimiento de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) a nanopartículas magnéticas ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), así como la síntesis de AuNP para decorar la superficie del  $\text{TiO}_2$  (Figura 1) y obtener una nanoestructura híbrida que combine las propiedades de estos tres materiales para su aplicación en fotocatalisis.



*Figura 1. Esquema representativo de la propuesta de trabajo para la síntesis del material híbrido*

En los siguientes apartados se describirán con más detalle las propiedades de los materiales utilizados en este trabajo.

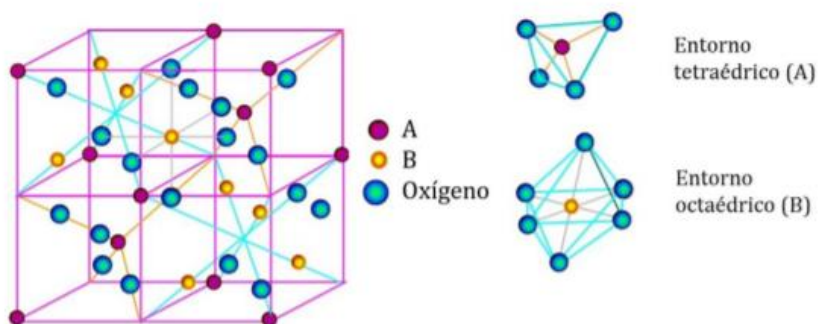
### 1.1 Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas (NPM) están compuestas de materiales ferromagnéticos, paramagnéticos y superparamagnéticos. Algunos elementos que presentan propiedades magnéticas en la escala nanométrica son el cobalto (Co), Níquel (Ni), Hierro, (Fe), Zinc (Zn), Manganeseo (Mn), Magnesio (Mg), etc. Las propiedades de las NPM dependen del tamaño de la partícula, debido a que las propiedades de los materiales cambian en la escala nanométrica generando que los materiales magnéticos pasen de ser ferromagnéticos a superparamagnéticos. Las NPM se pueden clasificar en metales puros, aleaciones, metales de tierras raras y óxidos (Aslam *et al.*, 2022). El interés por estos materiales es debido a que presentan una respuesta al interactuar con un campo magnético externo, lo cual genera que las NPM tengan diversas aplicaciones como la liberación de fármacos, el efecto magnetocalórico, hipertermia magnética, separación de fases, etc.

### 1.1.1 Ferritas tipo espinela

Las nanopartículas magnéticas (NPM) de tipo espinela tienen la forma  $MFe_2O_4$  donde M es un catión metálico de transición como, zinc, níquel, cobalto, hierro, manganeso, etc. Debido a sus propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas las NPM de tipo espinela han sido utilizadas debido a su bajo costo y su baja toxicidad (Mahmood *et al.*, 2018). Además, han sido empleadas en aplicaciones como la administración magnética de fármacos, fotocatalizadores, dispositivos de almacenamiento de datos, ferrofluidos y degradación de colorantes orgánicos (Atrak *et al.*, 2019).

La estructura tipo espinela, se basa en un empaquetamiento cubico centrado en las caras donde los huecos octaédricos y tetraédricos están ocupados por cationes (Figura 2). Las ferritas de espinela se pueden clasificar como “espinela normal” y “espinela inversa” dependiendo de donde se encuentren acomodados los cationes. En una espinela normal los sitios octaédricos están ocupados por los cationes B y los sitios tetraédricos por los cationes A, es decir, tienen la formula  $AB_2O_4$ , mientras que la “espinela inversa” tiene la formula  $BA_2O_4$ , donde ahora los cationes A ocupan los sitios octaédricos y los cationes B los sitios tetraédricos (Nebot Díaz, 2001).



**Figura 2.** Estructura cristalina de una espinela. Imagen tomada de (Masip M, 2015).

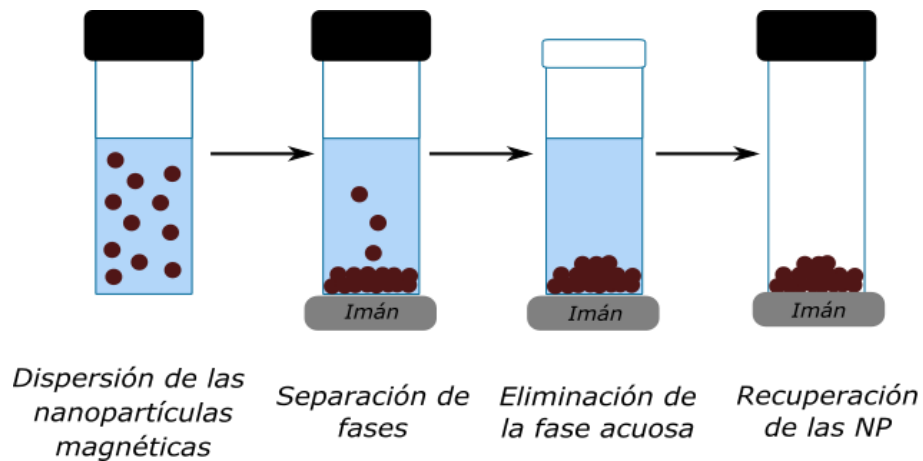
La ferrita de níquel ( $NiFe_2O_4$ ) presenta una estructura del tipo espinela inversa, donde los cationes de  $Ni^{2+}$  están ocupando los sitios B y los cationes  $Fe^{3+}$  los sitios A. Las interacciones de los sitios permiten que el compuesto sea ferromagnético a temperatura ambiente (Nebot Díaz, 2001).

Las ferritas del tipo espinela han sido utilizadas en aplicaciones como la fotocatalisis porque estas pueden ser removidas mediante la extracción magnética de fase sólida.

### 1.1.2 Extracción magnética de fase sólida

La extracción magnética de fase sólida (EMFS) se basa en la dispersión de la muestra de un material sólido con propiedades magnéticas en una solución y este puede ser removido con facilidad mediante la aplicación de un campo magnético externo (Figura 3). Debido al comportamiento superparamagnético que poseen las ferritas pueden ser extraídas de la solución por un imán, pero no poseen magnetismo residual o remanente al eliminar el campo magnético externo.

Las ferritas del tipo  $MFe_2O_4$  son utilizadas con mayor frecuencia en la EMFS, pero debido a su inestabilidad estas tienen a aglomerarse y oxidarse lo que puede llevar a la pérdida de las propiedades magnéticas. Por lo tanto, para la EMFS es necesario que las NPM estén estabilizadas mediante algún recubrimiento, el cual le otorga versatilidad para su aplicación en distintos campos de interés (Fernández Martínez, 2017).



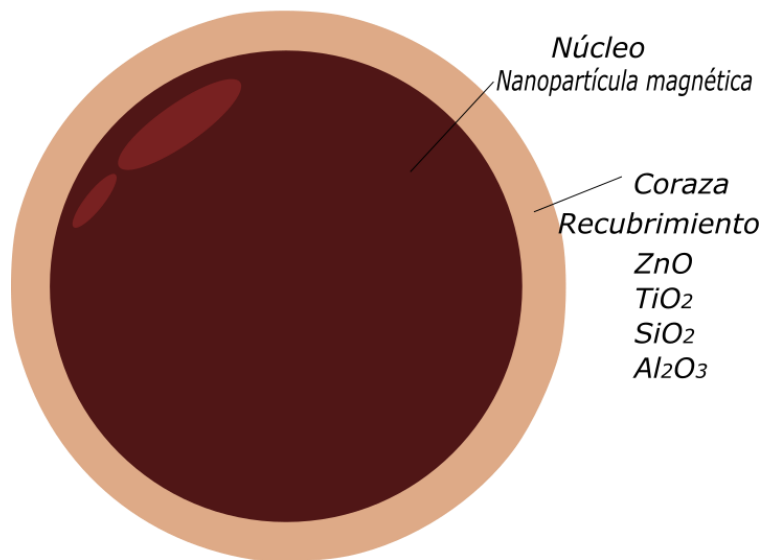
**Figura 3.** Esquema del proceso de extracción de nanopartículas magnéticas por medio de un campo magnético externo. Imagen tomada y modificada de (Fernández Martínez, 2017).

### 1.1.3 Nanoestructuras núcleo-coraza

Actualmente las nanoestructuras núcleo-coraza han sido utilizadas debido a que están diseñadas para integrar diversas propiedades de los materiales en un solo sistema y a su uso en los campos del magnetismo, la electrónica y la fotocatalisis (Baig *et al*, 2020).

Las nanoestructuras de núcleo-coraza contienen dos materiales, uno que funciona como el núcleo y otro material que envuelve al núcleo formando la coraza (Figura 4). Las nanoestructuras núcleo-coraza que tienen como núcleo un material magnético, pueden ser extraídas fácilmente con la aplicación de un campo externo, además la coraza puede ser cualquier material, sin embargo, los materiales más utilizados son el óxido de zinc (ZnO), dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) (Baig *et al*, 2020).

#### *Sistema núcleo-coraza*



*Figura 4. Esquema representativo de un sistema núcleo-coraza.*

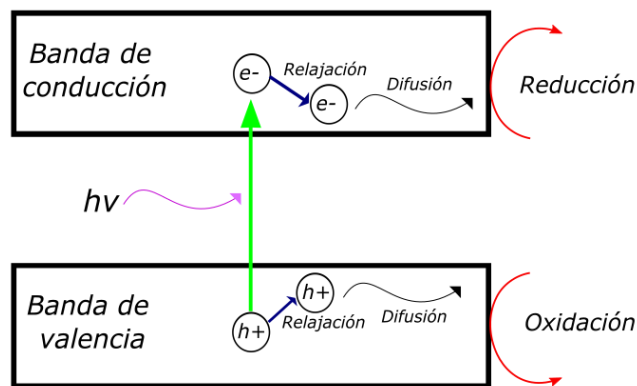
Se han reportado varios estudios en donde el TiO<sub>2</sub> es utilizado en un sistema núcleo-coraza con núcleo magnético para intentar recuperar el sistema. La ferrita de tipo espinela de níquel (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ha sido estudiada como un núcleo magnético en la recuperación del TiO<sub>2</sub> y se descubrió que estas conservan sus propiedades magnéticas (Kurian y Thankachan, 2021).

## 1.2 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es un compuesto químico que ha sido utilizado para fabricar, producir, como materia prima pigmentos tanto de gran opacidad como brillo. El dióxido de titanio es un óxido metálico bien estudiado desde que Fujishima y Honda informaron sobre su propiedad fotocatalítica en 1972. Sus propiedades como su no toxicidad, su capacidad oxidante, superhidrofilicidad, estabilidad química, larga durabilidad y bajo costo lo hacen único y se pueden aprovechar para su uso en diversas aplicaciones como el área biológica, cosmética, física, fotocatalítica, etc. Actualmente el TiO<sub>2</sub> ha sido uno de los materiales más estudiados para su aplicación en fotocatálisis, esto debido a sus propiedades que presenta (Baig *et al.*, 2020).

### 1.2.1 Propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub>

Las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> se deben a la formación de portadores de carga fotogenerados (hueco-electrón) que se producen cuando el material absorbe luz ultravioleta (Figura 5). Este fenómeno ocurre cuando se produce una promoción de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción lo que genera un hueco positivo en la banda de valencia la cual interactúa con iones hidroxilo y agua para formar radicales hidroxilos (<sup>•</sup>OH). Los electrones en la banda de conducción participan normalmente en procesos de reducción que reaccionan con el oxígeno molecular en el aire para generar aniones radicales superóxido (<sup>•</sup>O<sub>2</sub>). Los huecos fotogenerados y los radicales hidroxilos se encargan de oxidar a las moléculas orgánicas cercanas a la superficie del TiO<sub>2</sub> (Nakata y Fujishima, 2012). Los huecos positivos del TiO<sub>2</sub> tienen un gran potencial oxidativo para oxidar el agua y generar los (<sup>•</sup>OH) y a su vez oxidar materiales orgánicos, lo que convierte al TiO<sub>2</sub> en un agente POA. (Zhao *et al.*, 2019).



*Figura 5. Esquema de la formación de portadores de carga fotogenerados con la excitación UV. Imagen tomada y modificada de (Nakata y Fujishima, 2012).*

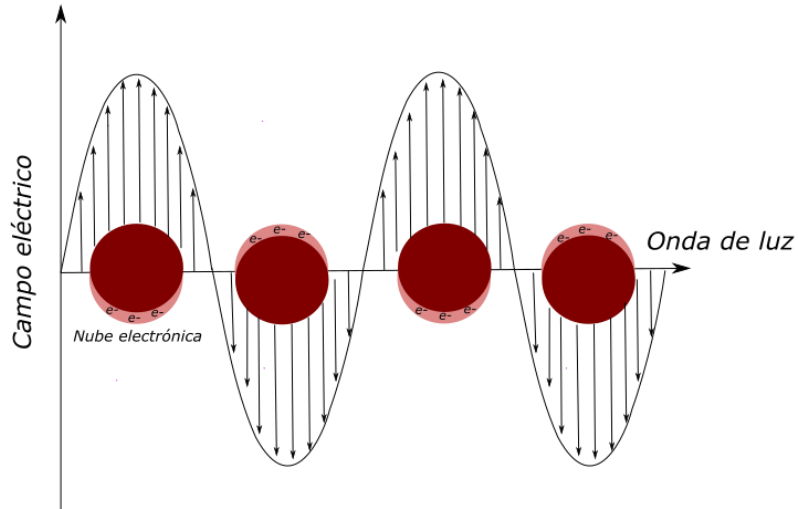
El  $\text{TiO}_2$  es uno de los mejores fotocatalizadores, pero se limita a trabajar con las energías más altas del espectro como la radiación Ultravioleta (UV) la cual solamente puede ser inducida por medios artificiales, ya que en el espectro de emisión de la luz solar el UV solo representa el ~5%, por lo que el  $\text{TiO}_2$  no es eficiente cuando la luz solar es usada para generar las reacciones (Nakata y Fujishima, 2012). Esto da lugar a buscar métodos para la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  y que se pueda aprovechar la luz solar en el rango visible. (Zhao *et al*, 2019).

### **1.3 Nanopartículas metálicas**

Las nanopartículas metálicas poseen características dependientes de su forma y tamaño, tales características les conceden propiedades como, densidad de carga superficial, tamaños que van de los 10 a 100 nm, reactividad y sensibilidad a factores ambientales como el aire, la humedad, el calor y la luz solar. Los metales más utilizados para la síntesis de estas nanopartículas son el plomo (Pb), cobre (Cu), aluminio (Al), oro (Au), plata (Ag), Zinc (Zn), hierro (Fe) y cadmio (Cd) (Reza Ghorbani *et al.*, 2017)

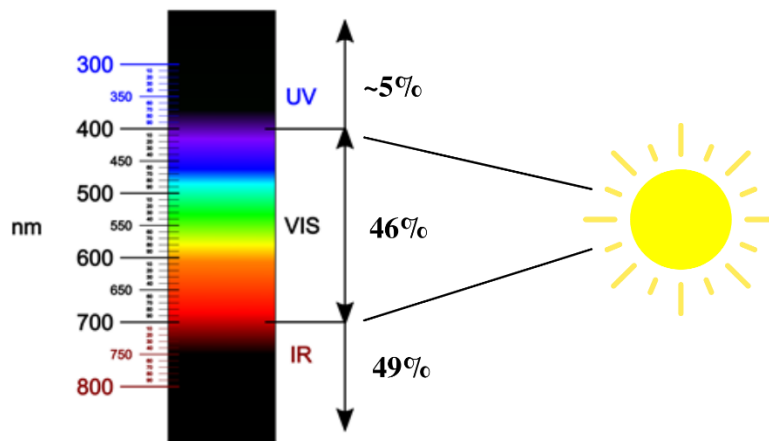
Uno de los aspectos interesantes de las nanopartículas metálicas son sus propiedades ópticas dependientes del tamaño y morfología. Algunas nanopartículas poseen la característica de cambiar de color, esto se debe a la resonancia de plasmón de superficie localizado (RPSL), que se define como la frecuencia a la cual los electrones de conducción oscilan en respuesta de un campo eléctrico incidente (Figura 6).

La RPSL se presenta cuando el tamaño de las nanopartículas es menor a la longitud de onda incidente. Sin embargo, solo algunos metales como la Ag, Au y Cu poseen electrones libres que les permite tener un plasmón de resonancia en la región visible y la región ultravioleta del espectro electromagnético (Ortiz-Méndez, 2012).



**Figura 6.** Esquema representativo de la RPSL en una nanopartícula metálica. Imagen tomada y modificada de(Ortiz-Méndez, 2012).

Se sabe que los metales como la Ag, Au y Cu presentan resonancia de plasmón de superficie localizado en la región visible e infrarrojo del espectro, lo cual las hace de gran interés, pues gran parte del flujo solar consiste en fotones visibles (Figura 7). Sin embargo, la diferencia entre estos es la banda de absorción del plasmón. Se ha visto que las nanopartículas metálicas de Au debido a su fácil síntesis y a su diversa morfología permiten sintonizar la banda de absorción del RPSL.



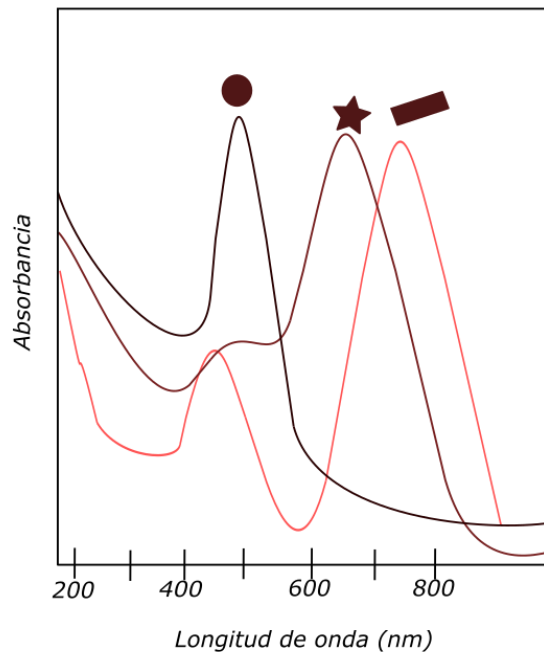
**Figura 7.** Espectro de radiación solar.

### 1.3.1 Nanopartículas de oro (AuNP)

Las nanopartículas de oro (AuNP) exhiben propiedades físicas, químicas y biológicas que permiten su aplicación en áreas como la biomedicina, óptica y fotocatalisis. El interés por este material para

la fotocatalisis se basa en sus secciones transversales ópticas ultravioleta-visibles, que se manifiestan en campos eléctricos, oscilantes mejorados, concentrados en pequeños volúmenes alrededor de la superficie y dentro de las nanoestructuras (Ortiz-Méndez, 2012).

Las AuNP se caracterizan por su fuerte interacción con los fotones por medio de la resonancia de plasmón de superficie (RPS) y dependiendo del tamaño y de la morfología de las AuNP estas pueden absorber o dispersar la luz en la región visible y ultravioleta (Figura 8) (Ortiz-Méndez, 2012).



*Figura 8. Longitud de onda absorbida por las distintas morfologías de las nanopartículas del oro (Resonancia del plasmón de la superficie (RPS), 2015).*

#### **1.4 Conjugación de semiconductores con nanopartículas metálicas**

Las AuNP en combinación con un semiconductor aumentan las propiedades fotocatalíticas de este, pues se ha demostrado que la RPSL de las AuNP juega un papel importante cuando se encuentra presente sobre la superficie de los semiconductores, ya que, las AuNP pueden ampliar el rango de absorción de luz por parte de los semiconductores en el espectro electromagnético. Lo anterior se

debe a que las nanopartículas metálicas actúan como antenas de luz sintonizables en todo el espectro de radiación solar dependiendo de la morfología que adopten (Wu, 2018).

La corta vida útil del plasmón de superficie, hace difícil lograr una alta eficiencia de conversión de energía de las transiciones interbanda excitadas. Sin embargo, el uso de un material semiconductor acoplado a una nanopartícula metálica aumenta la vida útil de las transiciones interbandas excitadas y con ello la eficiencia de conversión (Wu, 2018). Cuando se utiliza un material con propiedades plasmónicas en fotocatalizadores se puede modular el efecto catalítico a partir de efectos como:

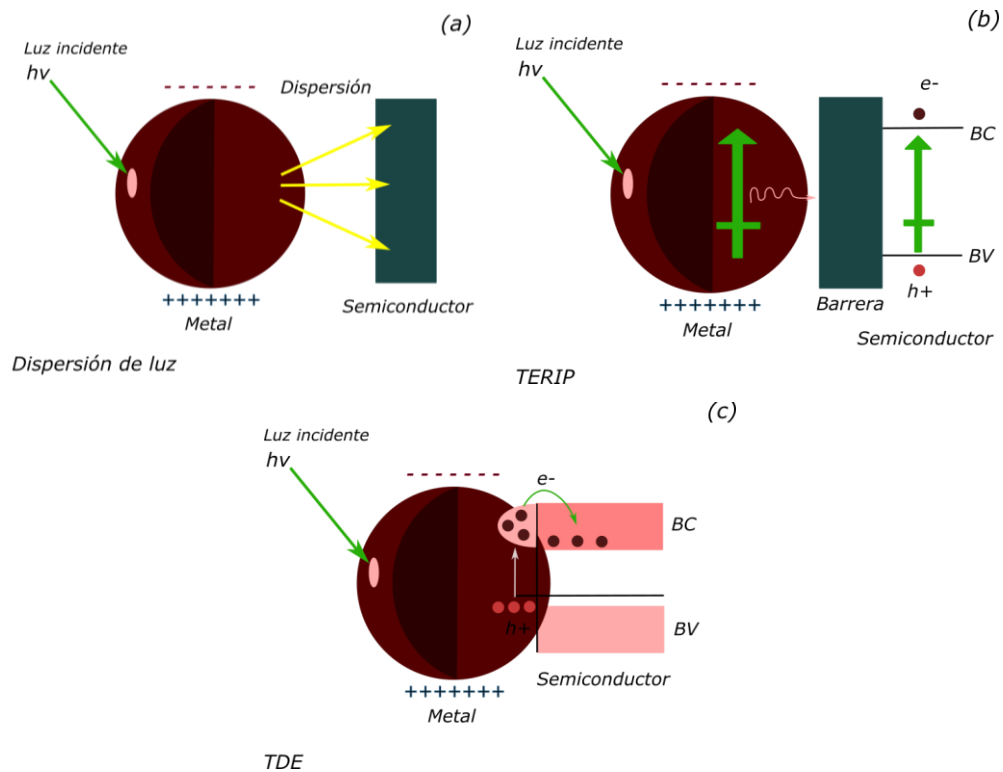
- Absorción de luz.
- Campo electromagnético cercano.
- Generación portadores calientes.
- Efectos de calentamiento por disipación de energía del efecto plasmónico.

Estos efectos pueden alterar los procesos físicos y químicos de los semiconductores, sin embargo, se han estudiado los efectos del plasmón en los semiconductores. Los mecanismos por los cuales la energía del plasmón de un metal es transferida al semiconductor son las siguientes:

- *Dispersión / captación de luz*: Cuando las nanopartículas metálicas son integradas a los semiconductores para generar interfaces metal-semiconductor, son capaces de dispersar la luz incidente, aumentando el flujo de fotones en el semiconductor (Figura 9 (a)). Para activar el efecto de captura de luz es necesario que la energía del fotón de dispersión sea mayor que la banda prohibida del semiconductor y para maximizar el efecto es mejor crear una banda plasmónica que se superponga con la banda de absorción del semiconductor. La absorción y dispersión de luz plasmónica de las nanoestructuras metálicas dependen del tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas, así como de las propiedades dieléctricas del medio (Wu, 2018).
- *Transferencia de energía de resonancia inducida por plasmón (TERIP)*: La transferencia de energía de un metal a un semiconductor puede darse de manera no radiante a través de la interacción dipolo-dipolo en el campo cercano lo cual genera pares electrón-hueco en el semiconductor (Figura 9 (b)). Este proceso es dependiente de dos factores principales 1) la distancia entre el donante de energía (metal) y el receptor de energía (semiconductor), la cual puede ser de ~25 nm de espesor entre metal y semiconductor y 2) la superposición

espectral de las bandas de absorción del semiconductor y la banda de resonancia plasmónica. Con este mecanismo es posible extender el rango espectral de absorción de la luz solar en el semiconductor (Wu, 2018).

- *Transferencia directa de electrones (TDE)*: La disipación no radiativa de la energía del plasmón puede generar portadores calientes, los cuales son huecos o electrones que han ganado una alta energía cinética causado por campo eléctrico. Estos portadores calientes pueden ser las transiciones de los electrones dentro y fuera de bandas que contengan una energía mayor a la lograda por la excitación térmica. Los electrones calientes pueden inyectarse directamente en la banda de conducción del semiconductor teniendo así una fuerza impulsora termodinámica más alta para la reacción redox fotocatalítica (Figura 9 (c)). Para que esto pueda suceder es esencial que el contacto entre el metal y el semiconductor sea el adecuado (Wu, 2018).



**Figura 9.** Mecanismo de transferencia de energía plasmónica a semiconductores. Imagen tomada y modificada de (Wu, 2018).

## 1.5 Materiales híbridos

Los materiales híbridos se definen como aquellos que incluyen en su composición al menos dos componentes distintos, por lo general, una parte orgánica y otra inorgánica, para formar así un producto que comparta las características de ambas partes. Estos materiales pueden ser formados por óxidos inorgánicos, complejos metálicos, moléculas orgánicas o polímeros. Se han reportado la síntesis de diferentes materiales híbridos que han sido empleados para su aplicación en áreas como electroquímica, ambiente, agroalimentaria, etc. (Abd-Elsalam, 2020).

Debido a la naturaleza de las interacciones entre la parte orgánica y la parte inorgánica es posible clasificar a los materiales híbridos en: a) Materiales híbridos clase I, son aquellos que forman enlaces débiles como interacciones de Van der Waals, electrostáticas y enlaces de hidrógeno. b) los materiales híbridos clase II, en los cuales se produce una interacción fuerte (García, 2012).

Independientemente de la aplicación o la naturaleza de las interacciones, una de las características importantes de los materiales híbridos es el método de síntesis que se utiliza para el diseño del material híbrido (Sanchez *et al.*, 2005). Algunas de las rutas químicas más reportadas son:

- Ruta por sol-gel.
- Método hidrotermal.
- Auto ensamblaje.
- Nanoconstrucción por bloques.
- Anfitrión-huésped.

## **1.6 Fotocatálisis**

El término fotocatalisis proviene de una combinación de dos palabras: *foto*, que se relaciona con el fotón y *catalizador* que es una sustancia que altera la velocidad de reacción. Por lo tanto, la fotocatalisis es un fenómeno por el cual un material fotocatalizador cambia la velocidad de una reacción química al exponerse a la luz. La fotocatalisis incluye reacciones que toman lugar utilizando luz y un semiconductor. El semiconductor actúa como un material fotocatalizador generando un par electrón-hueco al exponerlo a luz, que da lugar a la generación de radicales hidroxilos ( $^{\circ}\text{OH}$ ) permitiendo oxidar moléculas orgánicas hasta su degradación (Ameta *et al.*, 2018).

La fotocatalisis se puede clasificar en dos tipos diferentes dependiendo del estado de físico de los reactivos.

*Fotocatálisis heterogénea:* Se clasifica como fotocatalisis heterogénea a la reacción en donde el semiconductor y el reactivo están en fases distintas.

*Fotocatálisis homogénea:* Se clasifica como fotocatalisis homogénea a la reacción en donde el semiconductor y el reactivo están en la misma fase (sólido, líquido, gas).

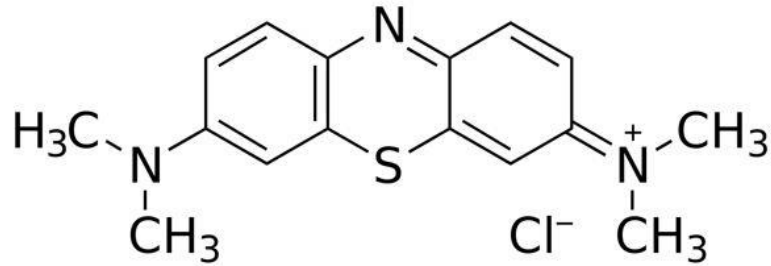
## **1.7 Azul de metileno**

El azul de metileno (AM) es un colorante del tipo tiazina altamente cancerígeno que es utilizado en diversas industrias como en el teñido de telas, coloración de papel, como agente colorante para el cabello y en pequeñas porciones es usado en medicina para tratar algunas enfermedades. El azul de metileno puede generar problemas a la salud como daño al sistema nervioso y a los ojos, así como presentar algunos síntomas como náuseas, diarrea, dificultad para respirar e infecciones por gastritis. Por este motivo es de interés poder eliminar el azul de metileno de los cuerpos de agua.

El azul de metileno es utilizado como reacción modelo para estimar la capacidad de degradación fotocatalítica de nuevos materiales. Algunas de las consideraciones por la cual se utiliza el azul de metileno son:

- Es un colorante cancerígeno y su eliminación es muy deseable.
- Es una especie activa con la luz UV por lo que se puede identificar mediante espectroscopía UV-vis.
- Es un colorante que exhibe un color azul que al degradarse en presencia de un fotocatalizador y formar subespecies más pequeñas, el color va desapareciendo, haciendo la degradación más evidente.
- Al degradar el azul de metileno este se convierte en subespecies las cuales son esencialmente agua, dióxido de carbono y otros subproductos menos nocivos como iones de amonio, nitrato y sulfatos.

La generación de radicales reactivos en el proceso de fotocatalisis hace que interactúen con el azul de metileno y provocan una ruptura en el enlace N-CH<sub>3</sub> y un ataque al anillo aromático generando la mayoría de los subproductos de la reacción (Figura 10) (Din *et al.*, 2021).



**Figura 10.** Estructura química del azul de metileno

De acuerdo con la información sobre los materiales y sus propiedades abordadas en el presente capítulo, se plantea la idea de desarrollar un sistema que incorpore los materiales descritos, así como sus propiedades. El presente trabajo propone la síntesis de un material híbrido que se enfoca en el acoplamiento de las propiedades de las NPM, el  $\text{TiO}_2$  y las AuNP para la obtención de un material híbrido el cual permita la degradación del azul de metileno en la región solar UV-Visible y que permita remover de un cuerpo de agua el material sintetizado a partir de un campo magnético externo.

### 1.8 Hipótesis

Las nanoestructuras híbridas tipo núcleo-coraza, compuestas de nanopartículas magnéticas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con  $\text{TiO}_2$  y con AuNP ancladas en la superficie del  $\text{TiO}_2$  conforman un sistema nanoestructurado recuperable por acción de un campo magnético externo.

### 1.9 Objetivo generales

Sintetizar nanoestructuras híbridas a partir de ferritas recubiertas con  $\text{TiO}_2$  y AuNP ancladas a la superficie del  $\text{TiO}_2$ , para su aplicación en fotocatalisis.

#### 1.9.1 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) por el método hidrotérmal.
- Realizar el recubrimiento con  $\text{TiO}_2$  de las nanopartículas magnéticas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .
- Sintetizar nanopartículas de oro (AuNP) por medio del método de Turkevich.
- Ensamblar las nanopartículas de oro en las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$ .
- Caracterizar las muestras por Microscopía electrónica de transmisión (MET), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopía de dispersión de energía (EDE), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Difracción de rayos X (DRX) y

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF) para su estudio morfológico y elemental.

- Realizar las pruebas fotocatalíticas de las muestras decoradas con oro y sin decorar.

## Capítulo 2. Antecedentes

---

En el presente capítulo se abordarán algunos de los trabajos reportados en la literatura que fueron base para la elaboración de la propuesta de trabajo de la presente tesis.

### 2.1 Antecedentes para $\text{NiFe}_2\text{O}_4$

En 2020 Wang y colaboradores sintetizaron materiales ferromagnéticos para su fácil recuperación de un sistema de reacción por medio de un campo magnético externo. Se reportó que la maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) presenta una saturación de magnetización de 45.6 emu/ g lo cual indica que puede ser utilizada para la separación con un campo magnético externo (Wang *et al.*, 2020).

En 2017 Wang y., colaboradores mostraron la respuesta que tenía la nanoferrita de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) al aplicarle un campo magnético. Al poner las nanopartículas en una disolución esta se volvía de color negro y al aplicarle un campo magnético la disolución se volvía transparente en 2s debido a que las nanopartículas fueron rápidamente recolectadas (Figura 11). Después la disolución era agitada al eliminar el campo magnético y las nanopartículas se redispersaron en la disolución lo que se asocia a que no tiene magnetismo residual (Wang *et al.*, 2017).



**Figura 11.** Imagen de las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  antes y después de aplicarle un campo magnético externo (Wang *et al.*, 2017).

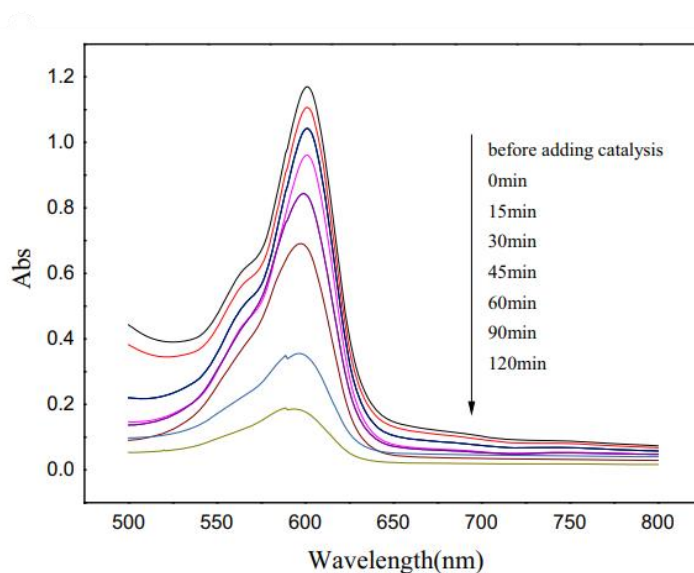
En 2016 Zhu y colaboradores construyeron un sistema fotocatalítico donde utilizaron  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  para poder remover el sistema con mayor facilidad. Los resultados demostraron que con el uso de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  el sistema puede volver a utilizarse hasta después de 5 ciclos sin que se reduzca la eficiencia fotocatalítica del sistema (Zhu *et al.*, 2016).

## 2.2 Antecedentes para TiO<sub>2</sub>

En 2002 Lachheb y colaboradores determinaron la factibilidad de la degradación de colorantes como Alizarina, rojo de metilo, rojo de congo, azul de metileno y naranja G bajo luz UV utilizando TiO<sub>2</sub>, los estudios realizados dieron como resultado que el TiO<sub>2</sub> bajo la radiación de luz UV logro degradar 100% los colorantes y mineralizarlos (Lachheb *et al.*, 2002).

En 2017 Wang y., colaboradores también evaluaron el sistema núcleo-coraza constituido por NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como núcleo y TiO<sub>2</sub> como coraza, para determinar su actividad fotocatalítica. El sistema demostró tener buena respuesta de degradación a las 2h de reacción con el colorante rodamina B (Figura 12) arrojando un porcentaje de degradación del 80%, además, en este estudio se mostró que el sistema tenía la capacidad de reciclarse hasta 10 veces manteniendo su eficiencia de degradación (Wang *et al.*, 2017).

En 2018 Nabiyouni y colaboradores presentaron un sistema de núcleo-coraza conformado por NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como núcleo y TiO<sub>2</sub> como coraza para la degradación de naranja de metilo y marrón ácido los cuales presentaron un porcentaje de degradación de 45% y 65% respectivamente durante 90 min bajo irradiación UV (Nabiyouni y Ghanbari, 2018).



**Figura 12.** Espectro de absorción de Rodamina B en la presencia del catalizador NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> (Wang *et al.*, 2017).

### **2.3 Antecedentes para AuNP**

El  $\text{TiO}_2$  ha sido empleado en diversas investigaciones para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, uno de las desventajas que presenta es su ancho de banda prohibida (3.2 eV), ya que lo limita a trabajar con energías en la región del ultravioleta. Para poder resolver el problema de las energías de trabajo del  $\text{TiO}_2$ , una alternativa es el anclar nanopartículas metálicas a la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

En 2014 Wang y colaboradores realizaron un trabajo donde estudiaron el uso de las AuNP en fotocátalisis, se encontró que la manera más habitual de usar este material es mediante el soporte en algún óxido metálico como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . Además se mostró que debido a la RPSL de las AuNP, estas pueden ser excitadas mediante luz visible y ayudar a los soportes a tener una actividad fotocatalítica en un rango UV-visible (Wang y Astruc, 2014).

En 2011 Silvia y colaboradores demostraron que un sistema conformado por  $\text{TiO}_2/\text{AuNP}$  exhibía una actividad fotocatalítica en el rango Ultravioleta-Visible, además, se demostró que la incorporación de las nanopartículas de oro a la superficie del  $\text{TiO}_2$  mejoraba la actividad fotocatalítica, debido a una transferencia de electrones de parte de las AuNP hacia el  $\text{TiO}_2$  (Silva y Jua, 2011).

En 2018 Wu realizó un trabajo de revisión en donde reportó los mecanismos por los cuales la energía del plasmón de las AuNP es transferida a los semiconductores. Además, enfatizo en la mejora en la actividad fotocatalítica de los semiconductores al decorarlos con AuNP (Wu, 2018).

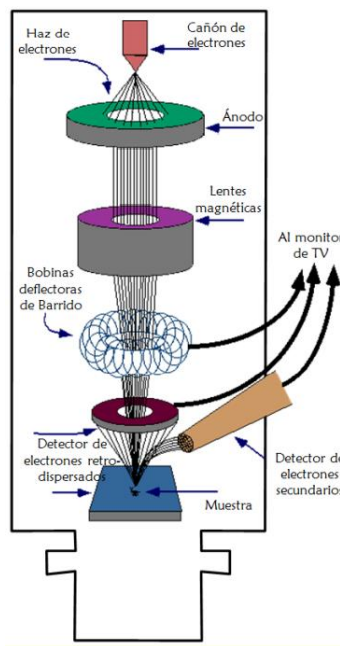
Con las investigaciones previamente realizadas es posible sintetizar que un sistema nanoestructurado que tenga la capacidad de ser removido fácilmente del medio por acción de campos magnéticos externos y que a su vez presente una actividad fotocatalítica superior a la del  $\text{TiO}_2$  en la región del UV-visible, mediante la conjugación de los materiales  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{TiO}_2$  en un sistema núcleo-coraza ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ ) anclando AuNP a su superficie para su aplicación en la fotocátalisis.

## Capítulo 3. Técnicas de caracterización

En el presente capítulo se abordarán los fundamentos físicos sobre las técnicas de caracterización que fueron empleados en el trabajo.

### 3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) forma una imagen de la superficie de la muestra al escanearla con un haz de electrones. A medida que los electrones van interactuando con la muestra, se producen electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, estas señales son recolectadas por detectores para posteriormente producir imágenes que se observan en una computadora (Figura 13). La resolución de las imágenes llega hasta la escala nanométrica y por lo general se utiliza este método para analizar la morfología de los materiales (Joshi *et al*, 2008).



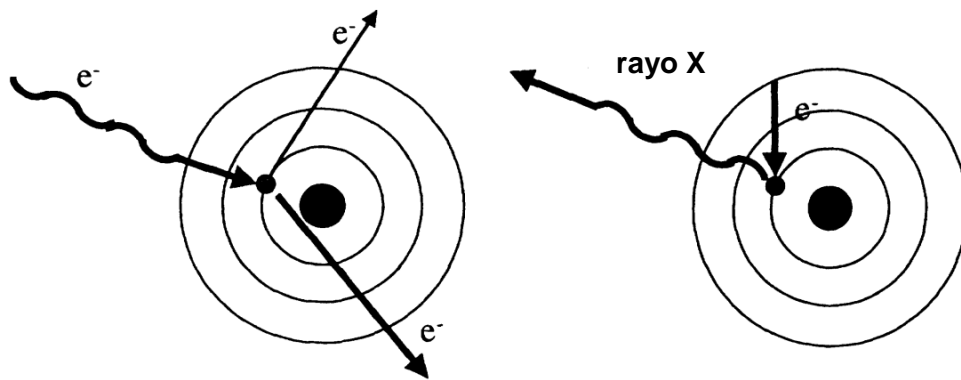
**Figura 13.** Componentes de un microscopio electrónico de barrido (Joshi *et al.*, 2008).

En un MEB el haz pasa a través de unas bobinas en la columna de electrones hasta un par de lentes, que desvían el haz horizontal y verticalmente para que explore la superficie de la muestra. Los detectores son los encargados de detectar y amplificar las señales y mostrarlas como imágenes en

una computadora. La imagen obtenida es un mapa de la distribución de la intensidad de la señal que se emite desde el área escaneada de la muestra (Joshi *et al*, 2008).

### 3.2 Espectroscopía de dispersión de energía (EDE)

La espectroscopía de dispersión de energía (EDE) es una técnica de análisis cualitativo y cuantitativo de los materiales. Por lo general el MEB está equipado con un sistema EDE que permite analizar la composición química de los materiales analizados. Este proceso consiste en hacer incidir un haz de electrones (como en el MEB), lo cual provoca que se disipe parte de la energía absorbiendo expulsando un electrón del núcleo. Un electrón de la capa exterior de mayor energía procede a ocupar su posición y de esta manera se liberan rayos X por la diferencia de energía (Figura 14), que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen (Ngo, 1999).

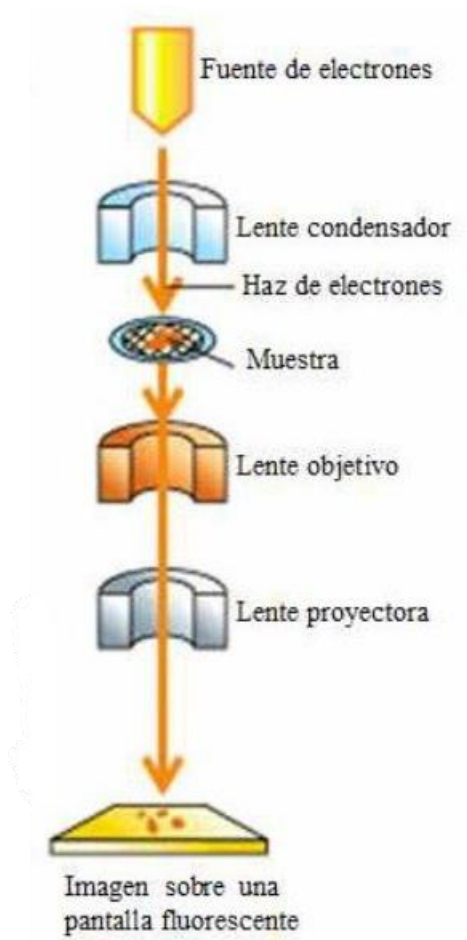


*Figura 14. Generación de rayo X (Ngo, 1999).*

Para formar un espectro de intensidad vs energía la señal es procesada mediante un detector de rayos X, que muestra señales que son características a cada elemento, debido a que los rayos X característicos tienen una energía específica para cada elemento, se pueden identificar a partir de su energía en eV dependiendo de la posición, mientras que la intensidad que se muestra está relacionada con la concentración del elemento presente en la muestra. El límite de detección del EDE es de 1% en peso y tiene una profundidad de 0.02 a 1  $\mu\text{m}$  (Ngo, 1999).

### **3.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)**

La microscopía electrónica de transmisión (MET) ofrece una alternativa para examinar características de las muestras cuyas dimensiones son inferiores a 100 nm. En un MET un haz de electrones de alta energía es acelerado hasta que atraviesan una muestra delgada. Parte de estos electrones son transmitidos, dispersados, generan electrones secundarios, rayos X y electrones Auger. En la Figura 15 se muestra un esquema de cómo funciona este instrumento. El MET aprovecha estos electrones para generar imágenes de alta resolución de la muestra, permitiendo observar su morfología, así como también utiliza la difracción de electrones para obtener información de su estructura cristalina. El MET tiene la opción de obtener imágenes por campo claro o campo oscuro. El modo de campo claro es el modo de imagen tradicional para MET en el que los electrones que se transmiten a través de la muestra sin mucha desviación se utilizan para construir la imagen. En el modo de campo oscuro, por lo general, se requiere de un microscopio electrónico de transmisión de barrido (METB) en donde se utilizan unos detectores anulares para obtener imágenes de electrones altamente dispersos que pasan a través de la muestra y formar imágenes METB de campo oscuro anular (Klein *et al.*, 2015).



*Figura 15. Esquema de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) (Carlos y Surichaqui, 2013).*

El grosor de una muestra que va a ser analizada por MET no debe de pasar de los 100 nm para que los electrones puedan atravesar la muestra. Muchos factores de las muestras podrían tener un impacto en la transmisión del haz de electrones, como la densidad o la composición de una muestra. Por ejemplo, pasarían más electrones a través de un metal poroso, mientras que menos por un material que es más denso (Tang y Yang, 2017).

### **3.4 Difracción de Rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica utilizada para analizar la estructura cristalina de muestras sólidas. El fenómeno de difracción de rayos X resulta de un proceso de dispersión en el cual los electrones de los átomos presentes en la muestra dispersan los rayos X sin cambiar la longitud de onda, el haz de rayos X incidente se difracta en direcciones específicas y esto ocurre de acuerdo a la ley de Bragg (Figura 16), la cual se basa en la interacción constructiva de ondas dispersadas.

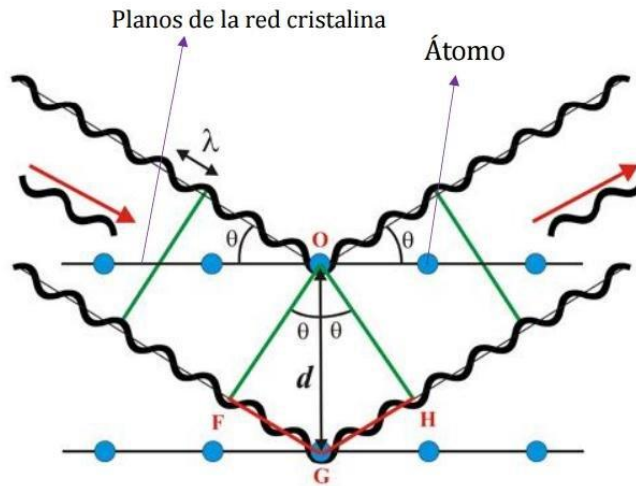


Figura 16. Ley de Bragg (Retamozo Huapaya, 2016)

La Ley de Bragg se define como:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \text{ Ec. (1)}$$

donde:

$n$  es el orden de difracción

$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X

$d$  es la separación de los planos de difracción

$\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción.

DRX sigue la ley de Bragg donde los rayos X reflejados de diferentes capas de cristal con orden de largo alcance experimentan interferencia constructiva, esto provoca picos de alta intensidad en el espectro. El patrón de difracción resultante, dado por las posiciones e intensidades de los efectos de difracción, es una propiedad física fundamental de los materiales, proporcionando no sólo la identificación sino también su estructura cristalina (Selvav *et al*, 2021).

Mediante esta técnica también es posible obtener el tamaño del cristalito por medio de la ecuación de Scherrer

$$L = k\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \text{ Ec. (2)}$$

Donde:

$\beta$  es el ancho del pico a la mitad del máximo

$k$  es un factor de forma adimensional que tiene un valor típico de 0.9

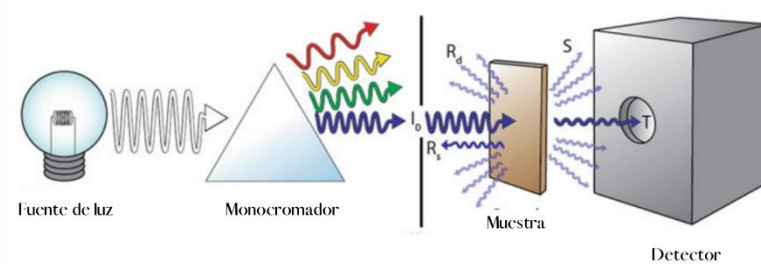
$\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X

$\theta$  es el ángulo de Bragg.

### 3.5 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica analítica que mide la cantidad de longitudes de onda discretas de luz UV o visible que son absorbidas o transmitidas a través de una muestra en comparación con una muestra blanco. La absorción de luz en función de la longitud de onda proporciona información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en el material.

En el rango UV-Vis se pueden observar transiciones entre niveles de energía electrónica, que determinan las bandas de absorción en la región UV-Vis. Un electrón se excita cuando la frecuencia de la radiación electromagnética incidente es igual a la diferencia de energía entre dos estados electrónicos. Esta diferencia de energía depende de la estructura electrónica de la molécula (Picollo *et al*, 2019).



**Figura 17.** Esquema representativo de un espectrofotómetro UV-Vis (Chen *et al*, 2013).

En la Figura 17 se muestra un esquema de una configuración típica de un espectrómetro UV-Vis que tiene como componentes básicos, una fuente de luz, un monocromador, la muestra y un detector. Hay varias configuraciones UV-vis disponibles, como la de transmisión, reflectancia difusa y absorción.

En una configuración de reflectancia difusa, el espectrómetro mide la luz reflejada difusamente, en lugar de la luz transmitida, de una muestra. Por lo general se utiliza esta configuración para analizar polvos o películas. Una configuración típica para una medición de reflectancia difusa

implica el uso de una esfera integradora para capturar todos los fotones que se reflejan de la muestra. Esta esfera tiene un puerto de entrada conectado a la fuente de luz, un puerto de salida conectado a un medidor de señal que recoge la luz reflejada difusamente y una abertura contra la cual se pueden colocar las muestras de trabajo o de referencia para la medición (Chen *et al*, 2013).

### **3.6 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (EITF)**

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (EITF) utiliza el proceso matemático de transformada de Fourier para traducir los datos sin procesar en el espectro real. El método EITF identifica la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos en la muestra y dependiendo del rango de frecuencia de absorción infrarroja de  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  los grupos moleculares específicos en la muestra se determinarán a través de los datos en el espectro (Techniques, 1992).

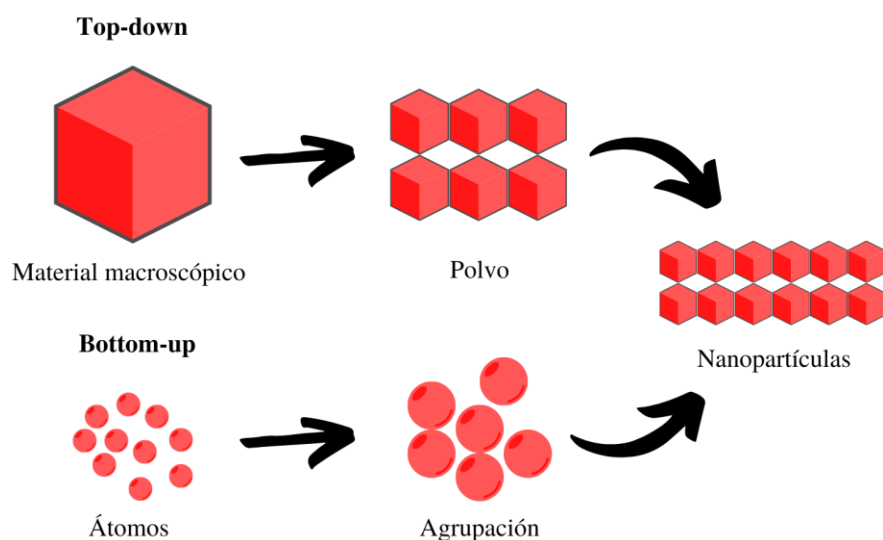
En la espectroscopía EITF una onda de interferencia interactúa con la muestra, esta onda se produce mediante un interferómetro, el más común es el interferómetro de Michelson. Para que este fenómeno ocurra un haz de luz de la fuente IR se dirige al interferómetro de Michelson, donde se divide por un divisor de haz. La mitad del haz se refleja en un espejo fijo y la otra mitad en un espejo móvil. Los dos rayos de luz se recombinan después de regresar de los espejos y dan lugar a un rayo reconstruido que es una onda de interferencia. El haz de luz de interferencia pasa a través de la muestra y se modifica por su interacción con la muestra, un detector es el que recibe la señal y se pasa a una computadora donde los datos son procesados por la transformada de Fourier (Mohamed Shameer y Mohamed Nishath, 2019).

## Capítulo 4. Metodología

---

En el presente capítulo se abordarán las metodologías que se siguieron para la elaboración del material híbrido.

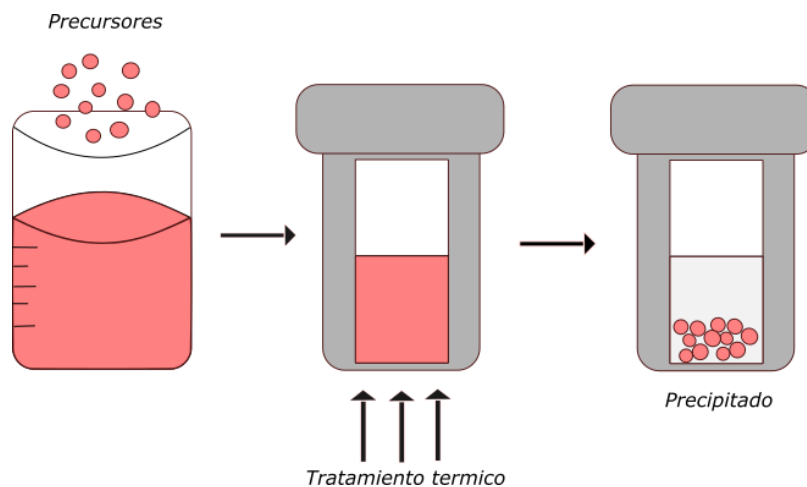
Las nanopartículas se pueden sintetizar mediante diversos métodos que se clasifican en métodos de arriba hacia abajo (Top-down) y métodos de abajo hacia arriba (Bottom-up). El enfoque Top-down hace referencia a los métodos de síntesis que reducen un material macroscópico para convertirlos en nanopartículas, mientras que el enfoque Bottom-up es la construcción de las nanopartículas a partir de átomos que se agrupan para formar nanopartículas (Figura 18) (Ealias y Saravanakumar, 2017). Se ha observado que a pesar de los avances en los métodos Top-down, estos presentan defectos superficiales y formas no deseables que hacen que no se puedan aplicar los nanomateriales. Por otro lado, el enfoque Bottom-up permite una mejor integración de los átomos y moléculas creando nanoestructuras (Nikam *et al*, 2018).



**Figura 18.** Esquema de los métodos Top-down y Bottom-up. Imagen tomada y modificada de (Rawat, 2015).

Las síntesis por química húmeda han resultado un éxito para el control de tamaños y morfologías de materiales nanoestructuradas, por medio del ajuste los parámetros cinéticos y termodinámicos. En este trabajo se utilizaron metodologías por medio de química húmeda para la síntesis de los nanomateriales, uno de los métodos empleados fue el método hidrotérmal.

El método hidrotermal consiste en reacciones heterogéneas para sintetizar materiales inorgánicos en un medio acuoso con condiciones de temperatura y presión por encima de las ambientales. En este proceso, una mezcla acuosa de precursores se calienta en una autoclave de acero inoxidable por encima del punto de ebullición del agua, esto hace que la presión dentro del autoclave aumente por encima de la presión atmosférica. Al finalizar la reacción se obtiene un precipitado que posteriormente pasa a lavarse. Este efecto sinérgico de alta presión y temperatura proporciona materiales altamente cristalinos. El control de los parámetros como el tiempo, la temperatura, el pH, las concentraciones y los surfactantes permite obtener nanopartículas con la forma y tamaño deseado (Huang *et al*, 2018). En la Figura 19 se puede observar un diagrama de una síntesis típica por el método hidrotermal.

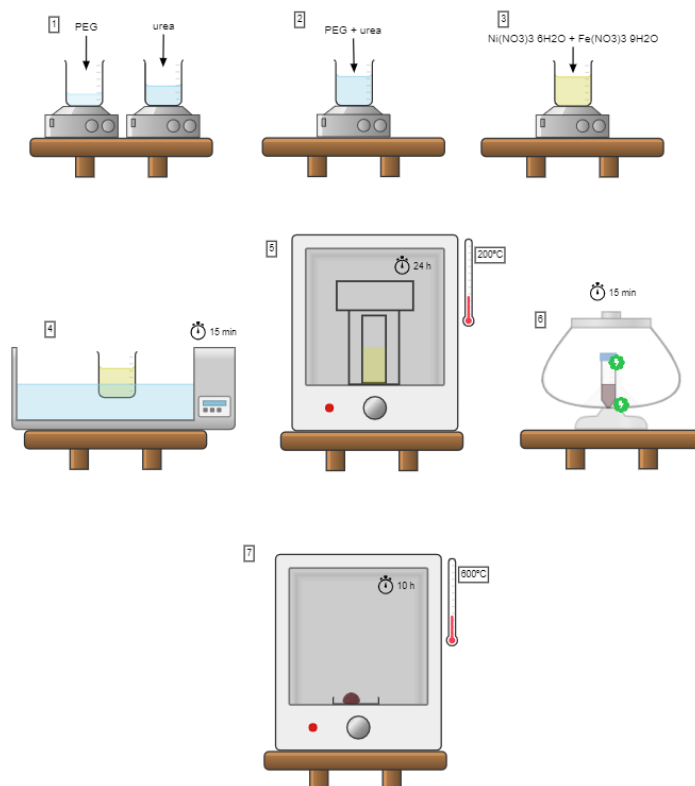


*Figura 19. Diagrama de una síntesis hidrotermal.*

#### **4.1 Síntesis de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

La síntesis de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se llevó a cabo por el método hidrotermal. Se utilizaron cantidades estequiométricas de precursores. Se pesaron 1.5 g de urea y 2 g de PEG y se disolvieron en 60 mL y 20 mL de agua destilada respectivamente, se mantuvieron en agitación hasta la disolución de los precursores. Pasado este tiempo, ambas mezclas se juntaron en un vaso de precipitado bajo agitación. Posteriormente se pesó 1.55 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O y 4.12 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O y se adicionaron a la mezcla anterior, manteniendo el sistema en agitación constante hasta que se disolvió. La disolución resultante se colocó en un baño ultrasonico durante 15 min, para después ser trasferidas a una autoclave de teflón, la cual se mantuvo a 200 °C durante 24h. El precipitado

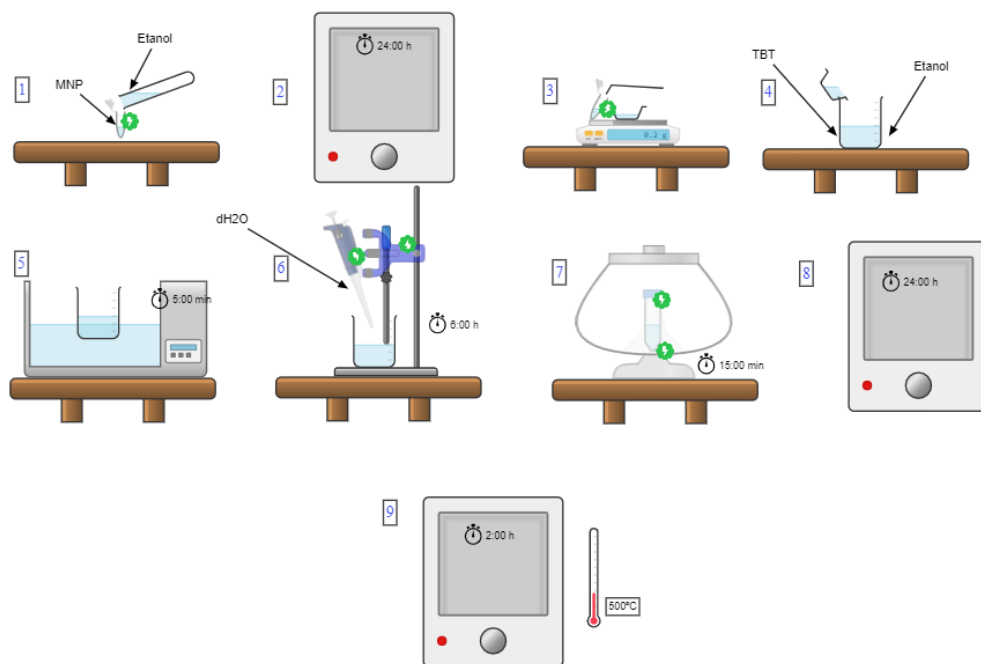
obtenido al final de la reacción fue sometido a lavados con etanol y agua y recuperado por medio de centrifugación a 5500 rpm durante 15 min. Finalizado el proceso de lavado, la muestra fue secada a 80°C durante 12 h, para posteriormente ser sometida a un proceso de calcinado a 600 °C durante 10 h (Figura 20).



*Figura 20. Esquema de la síntesis de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  por el método hidrotermal.*

#### 4.2 Recubrimiento de $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ con $\text{TiO}_2$

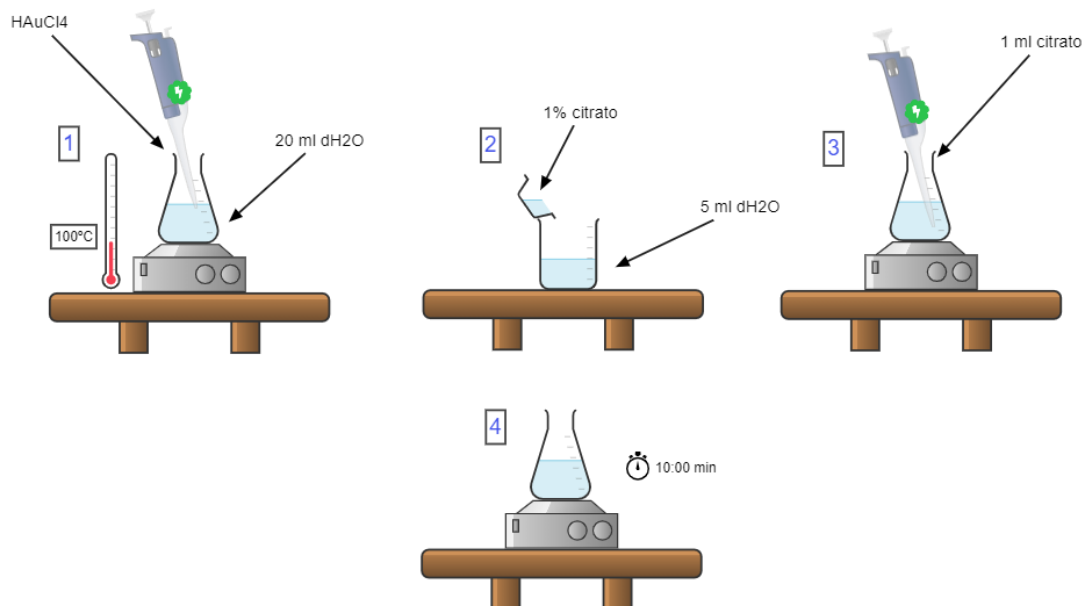
Para el recubrimiento de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  lo primero que se realizó fue suspender la muestra en etanol para promover grupos  $\text{-OH}$  en su superficie. Posteriormente la muestra se secó en un horno a 60°C por 24 h, pasado este tiempo se tomaron 0.2 g de la muestra a recubrir y se adicionó a una mezcla de 20 mL de etanol y 250  $\mu\text{L}$  de titanato de tetrabutilo (TBT). La disolución resultante se dispersó en ultrasonido durante 5 min y después se mantuvo en agitación con la ayuda de una propela de teflón. Se agregaron 0.4 mL de agua destilada a una velocidad de 20  $\mu\text{L}/\text{min}$  y la disolución se mantuvo en agitación durante 6 h. Pasado este tiempo la disolución fue centrifugada a 5500 rpm durante 15 min, y fue puesta a secar en un horno a 80°C por 12h. Por último, la muestra fue calcinada a 500°C por 2h (Figura 21).



*Figura 21. Esquema de recubrimiento con TiO<sub>2</sub>.*

### 4.3 Síntesis de nanopartículas de oro (AuNP)

La síntesis de AuNP se llevó a cabo por el método de Turkevich, para esto se preparó una disolución de HAuCl<sub>4</sub> a 0.5Mm en 20 mL de agua bidestilada, la cual se mantuvo en agitación vigorosa y se llevó a una temperatura superior a 95°C. Mientras se elevaba la temperatura de la disolución, se preparó una disolución de 5 mL de citrato de sodio al 1%. Una vez que se alcanzó la temperatura se le añadió 1 ml de citrato de sodio abruptamente y se mantuvo en agitación por 10 min. La disolución cambio a un color rojizo en los primeros 2 min (Figura 22).



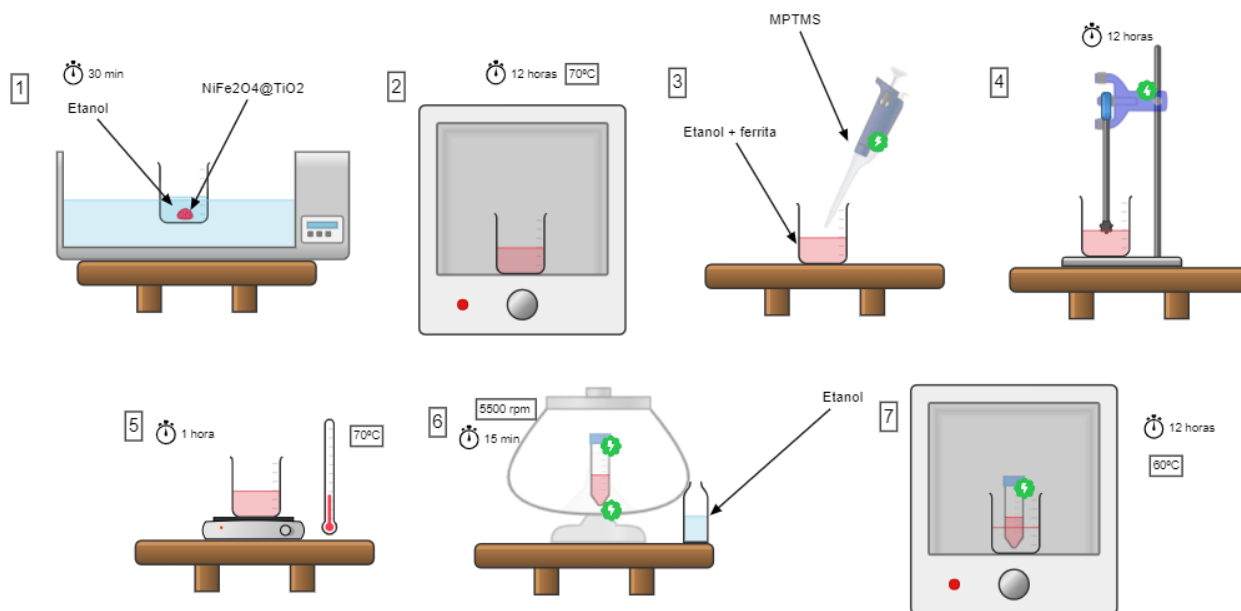
*Figura 22. Esquema síntesis de nanopartículas de oro por el método de Turkevich.*

#### 4.4 Ensamble de materiales híbridos

Para realizar los ensambles de los materiales híbridos se necesitó de la funcionalización de la superficie del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  mediante moléculas que contienen grupos tioles, los cuales son afines a las AuNP y permiten el anclaje del oro a la superficie del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ .

##### 4.4.1 Funcionalización de la superficie de $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Para la síntesis se tomaron 100 mg del material  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  y se dispersaron en etanol para promover la formación de grupos  $\text{OH}^-$  en la superficie. La mezcla se colocó en un baño ultrasonico con temperatura durante 30 min y se dejó secar a  $70^\circ\text{C}$  por 12 h. Pasado este tiempo, los 100 mg se suspendieron en 30 mL de etanol puro, luego se le adicionaron  $100\mu\text{L}$  de 3-mercaptopropil trimetoxisilano (MPTMS) y se mantuvo en agitación durante 12 h. Posteriormente la disolución se calentó hasta  $70^\circ\text{C}$  durante 1 h, manteniendo la temperatura y el volumen constante. La disolución se lavó por centrifugación 3 veces con etanol a 5500 rpm por 15 min, se secó por 12 h a  $50^\circ\text{C}$  y se suspendió nuevamente en 30 mL de etanol (Figura 23).



**Figura 23.** Esquema de síntesis de la funcionalización de la superficie de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  con grupos SH.

#### 4.4.2 Anclaje de AuNP a $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$

Para poder anclar las AuNP se tomaron 10 mL del material funcionalizado con grupos tiol y 1.5 mL de las AuNP, la mezcla se colocó bajo agitación vigorosa durante 2h. Pasado este tiempo se llevó a centrifugar a 800 rpm durante 15 min para eliminar remanentes de AuNP que no reaccionaron.

## Capítulo 5. Resultados y discusiones

---

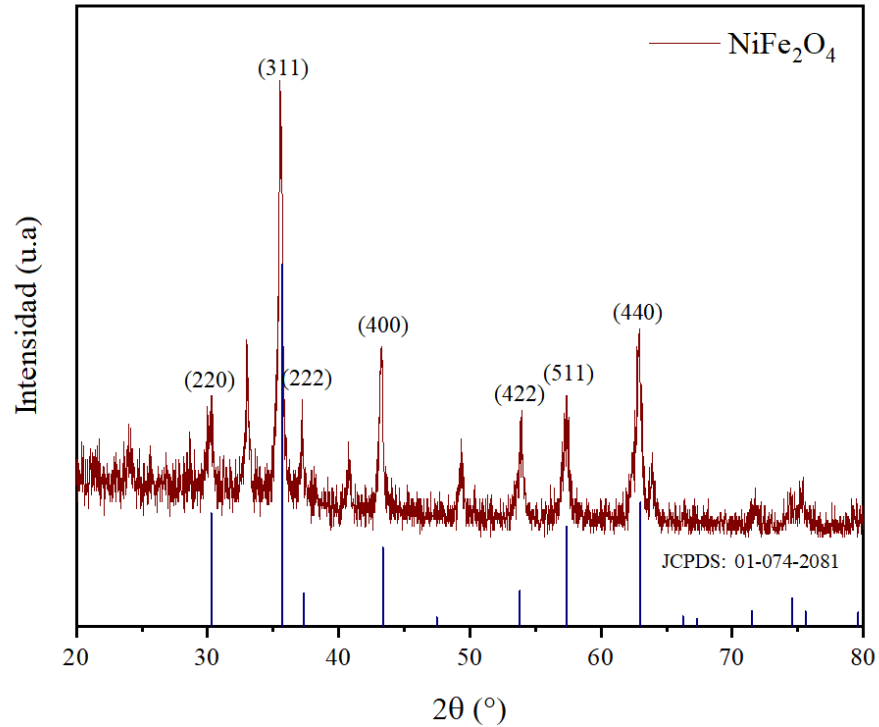
En el presente capítulo se discuten los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización hechas para el análisis de los materiales sintetizados. Desde la ferrita sin recubrir, como su recubrimiento con dióxido de titanio y finalmente el sistema híbrido integrado.

### 5.1 Ferrita de Níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ )

La estructura cristalina de la muestra se determinó utilizando difracción de rayos X (DRX). En la Figura 24 se muestra el patrón de difracción para  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . El patrón DRX de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  muestra un patrón típico para este material de acuerdo con la carta cristalográfica (JCPDS: 01-074-2081). Se encontraron picos característicos en  $30.29^\circ$ ,  $35.68^\circ$ ,  $37.33^\circ$ ,  $43.37^\circ$ ,  $53.82^\circ$ ,  $57.37^\circ$  y  $63^\circ$  que corresponden a los planos (220), (311), (222), (400), (422), (511) y (440) respectivamente. El tamaño del cristalito se determinó utilizando la ecuación de Scherrer,

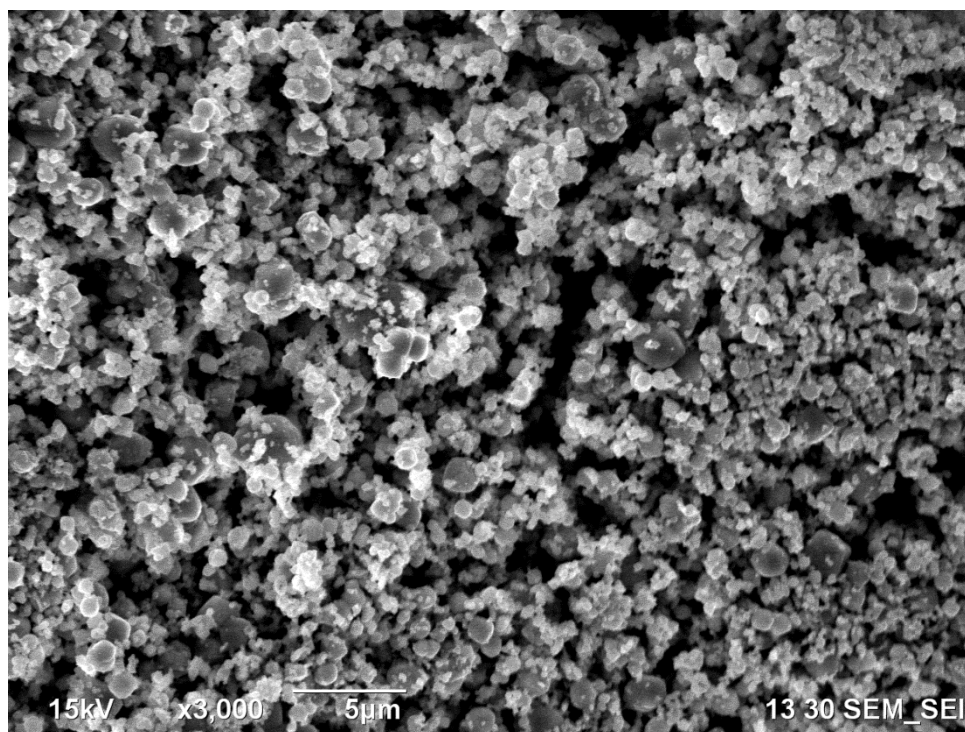
$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ Ec. (3)}$$

donde  $\beta$  es el ancho del pico a la mitad del máximo,  $k$  es un factor de forma adimensional que tiene un valor típico de 0.9,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. El promedio del tamaño del cristalito fue de 18.42 nm.



**Figura 24.** Patrón de difracción de rayos X de las nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

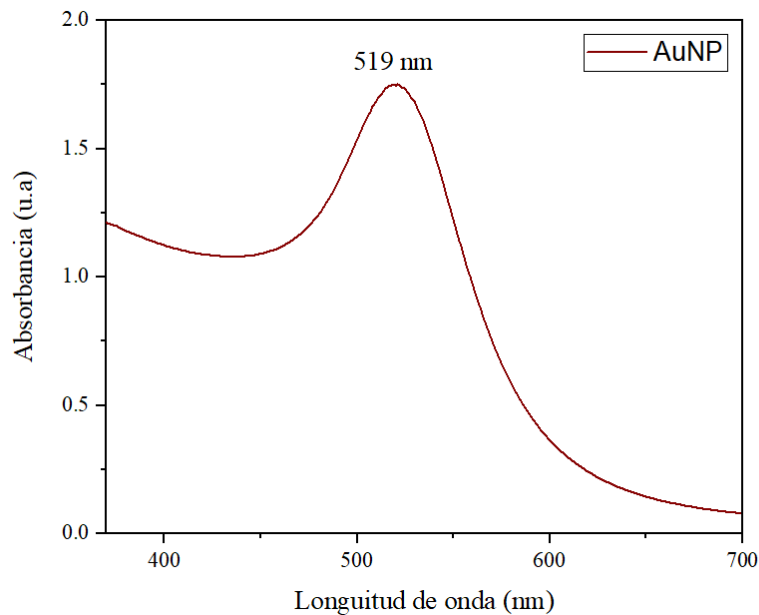
La morfología de las nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se caracterizó mediante MEB. En la Figura 25 se observa la imagen MEB de las nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en la imagen se puede observar que las nanopartículas presentan una morfología semiesférica y se encuentran agregadas. Esta morfología corresponde con lo reportado en la literatura por Naseri y colaboradores para NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada por el método hidrotermal (Naseri *et al.*, 2017).



*Figura 25. Imagen MEB de las nanopartículas de  $NiFe_2O_4$*

## **5.2 Nanopartículas de oro (AuNP)**

La caracterización de las nanopartículas de oro (AuNP) obtenidas por el método de Turkevich se realizó por espectroscopía UV-Vis. En la Figura 26 se muestra el espectro UV-Vis de las AuNP. En este, se puede observar una banda de absorción a los 519 nm lo cual corresponde a la RPSL para las AuNP con morfología esférica de acuerdo con lo reportado en la literatura (Cui *et al*, 2012). La imagen no muestra ninguna otra banda de absorbanca, lo que se puede atribuir a la presencia exclusiva de esferas de AuNP.



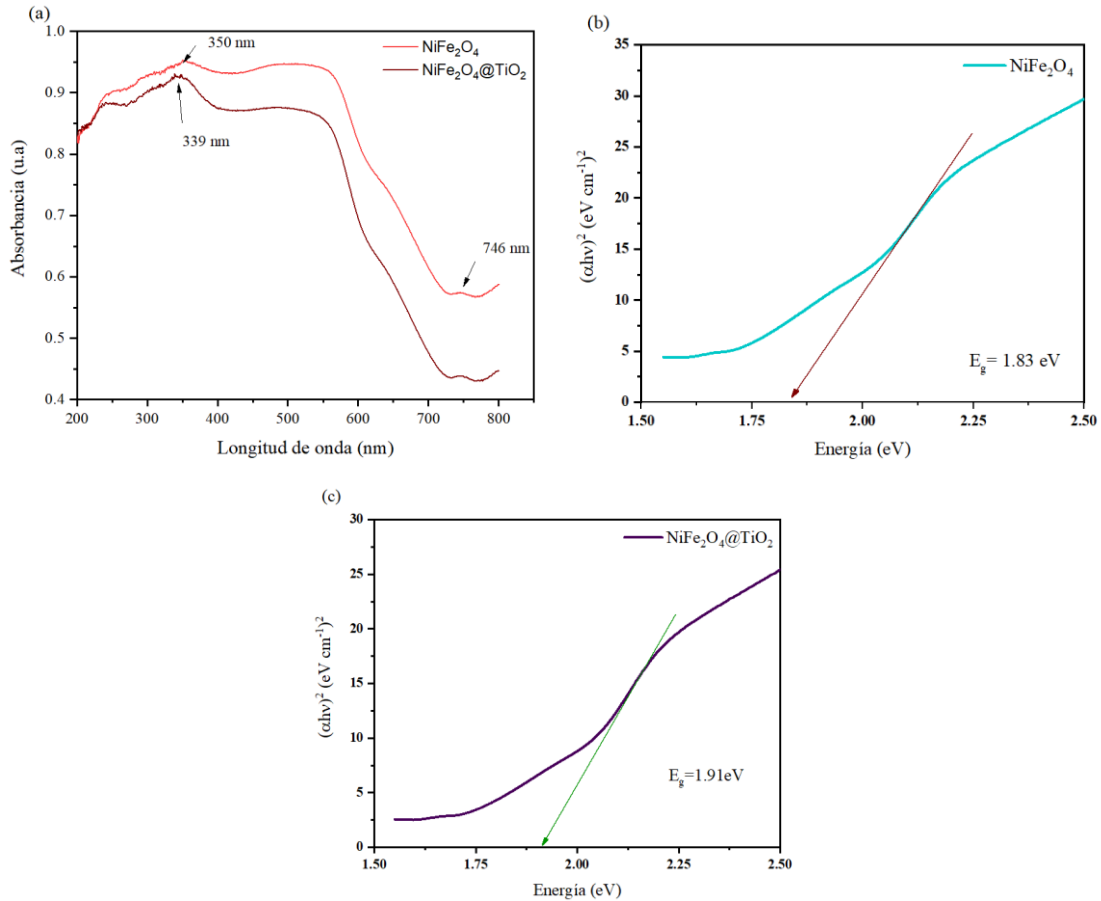
**Figura 26.** Espectro UV-Vis de las nanopartículas de oro (AuNP).

### 5.3 Recubrimiento de ferrita de níquel con dióxido de titanio (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>)

Una vez analizadas las propiedades morfológicas y estructurales de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se procedió a realizar el recubrimiento del material para la obtención del sistema núcleo-coraza (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>). En esta sección se discutirán los resultados obtenidos para dicho sistema.

Las propiedades ópticas de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> se analizaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV-Vis. En la Figura 27 se muestra el espectro ERD en un rango de longitud de onda de 200 nm a 800 nm. Como se observa en el espectro de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Figura 27 a.) se presenta una señal en los 746 nm y otra señal a los 350 nm, mientras que en el sistema NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> se sigue una tendencia similar pero con una señal desplazada a los 339 nm, lo que puede atribuir a la presencia del TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la diferencia se puede considerar como mínima. Lo que se puede observar es que hay una diferencia entre la absorbancia de las muestras, esto se puede atribuir a que el recubrimiento del NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con TiO<sub>2</sub> produce una diferencia de tamaño entre ambas. Un precedente sobre este efecto fue reportado por Kato y colaboradores (Kato *et al.*, 2009).

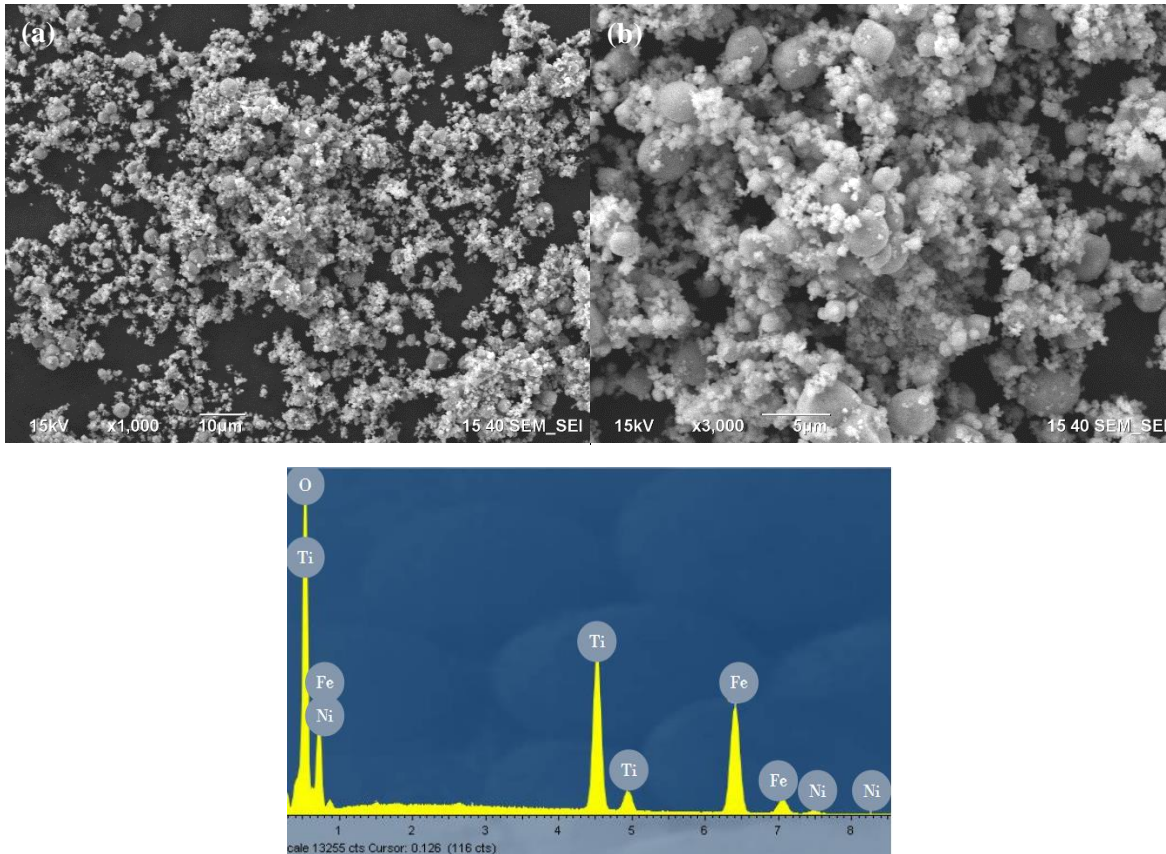
En la Figura 27 (b y c) se muestran las gráficas para el cálculo de la energía de la banda prohibida para cada muestra. Se obtuvieron los valores de la banda prohibida de 1.83 eV y 1.91 eV para  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  respectivamente, sin embargo esta no es una diferencia significativa para el  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ .



**Figura 27.** (A) Espectro UV-Vis DRS de las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ . (B) Cálculo de la banda prohibida por medio de Touc plot de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . (C) Cálculo de la banda prohibida por medio de Touc plot de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ .

Para el estudio de la morfología del sistema núcleo-coraza se realizaron mediciones por MEB. En la Figura 28 (a y b) se pueden observar las imágenes de MEB a magnificaciones de 1000x y 3000x respectivamente. Se observan puntos que se pueden atribuir a la presencia de  $\text{TiO}_2$  que actúa como la coraza en el sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , sin embargo, se observa que el recubrimiento realizado no es homogéneo.

La composición elemental se obtuvo mediante la espectroscopía de dispersión de energía (EDE) Figura 28 c. Con esta técnica se encontró níquel (Ni) y hierro (Fe), correspondiente al núcleo del material núcleo-coraza, además se pudo corroborar la presencia de titanio (Ti) y oxígeno (O), lo cual nos permite inferir que se logró el recubrimiento del material.

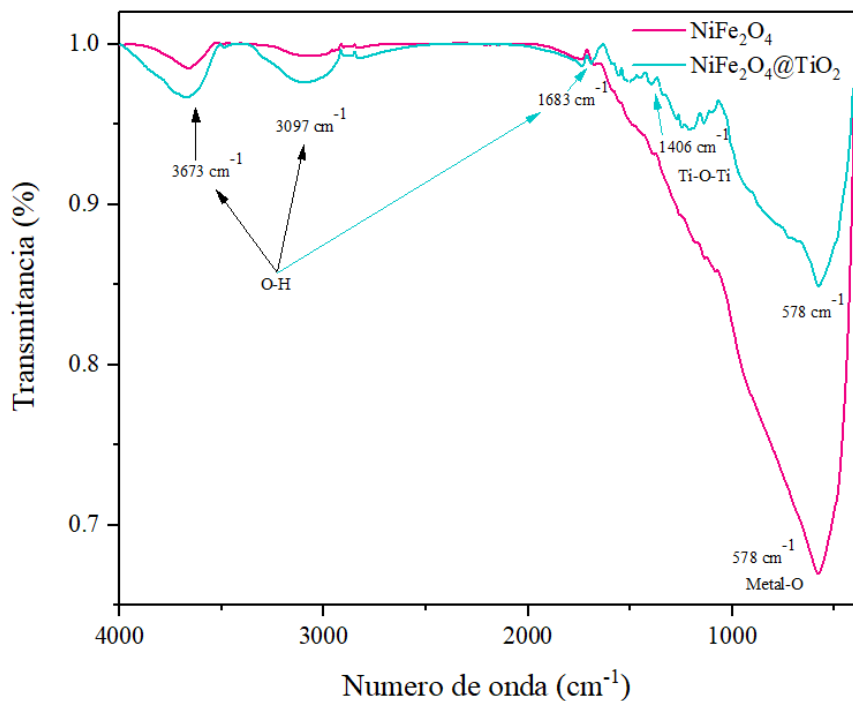


**Figura 28.** (A) Imagen MEB de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@TiO_2$  a 1000x. (B) Imagen MEB de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@TiO_2$  a 3000x. (C) EDS de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@TiO_2$ .

En la Figura 29 se muestran los espectros EITF realizados a las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@TiO_2$ . Se puede observar que ambos espectros muestran picos en los  $3673\text{ cm}^{-1}$  y a los  $3097\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a los modos de estiramiento y a las vibraciones O-H del agua absorbida o libre. Además, el pico en  $1683\text{ cm}^{-1}$  es atribuido al modo de vibración de H-O-H. Estas bandas se asocian a la presencia de humedad en las muestras, la cual puede provenir del ambiente (Naseri *et al.*, 2017).

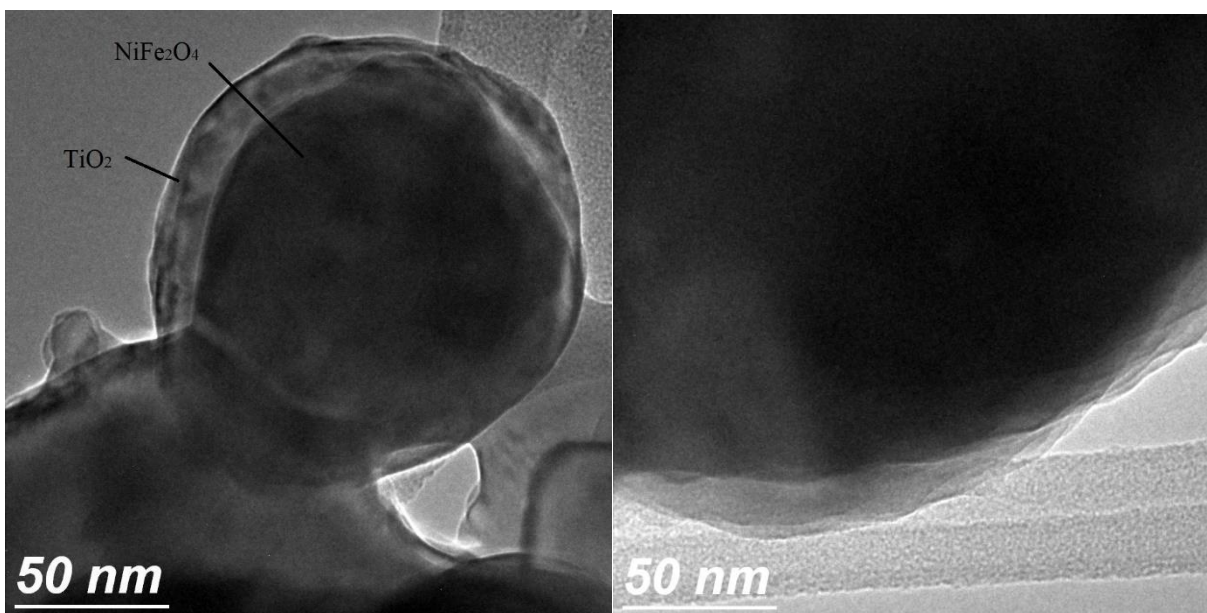
En ambos espectros aparece un pico en  $578\text{ cm}^{-1}$ , el cual es atribuido al estiramiento metal-oxígeno del material, en este caso se atribuye al estiramiento de Fe-O. En el espectro de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@TiO_2$  se

encontró un pico a los  $1406\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento Ti-O-Ti de acuerdo a lo reportado por Hamidinasab y colaboradores el cual corrobora la presencia de  $\text{TiO}_2$  en el material híbrido (Hamidinasab *et al.*, 2020). La reducción en la intensidad de los picos del espectro EITF en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@/\text{TiO}_2$  se puede atribuir al efecto de recubrimiento o encapsulación logrado por la capa superficial del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 29.** Espectro EITF de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ .

Para obtener más información sobre el recubrimiento en el sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@/\text{TiO}_2$  se realizaron mediciones por MET. En la Figura 30 se muestran las micrografías MET para el sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@/\text{TiO}_2$ , donde se puede observar que las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que se encuentran en el núcleo poseen morfología esférica, lo que concuerda con lo reportado en la literatura sobre esta morfología para la ferrita de níquel (Baig *et al.*, 2020). Por otro lado, también se confirma la presencia del recubrimiento con  $\text{TiO}_2$  y se observa claramente que este recubrimiento es homogéneo.



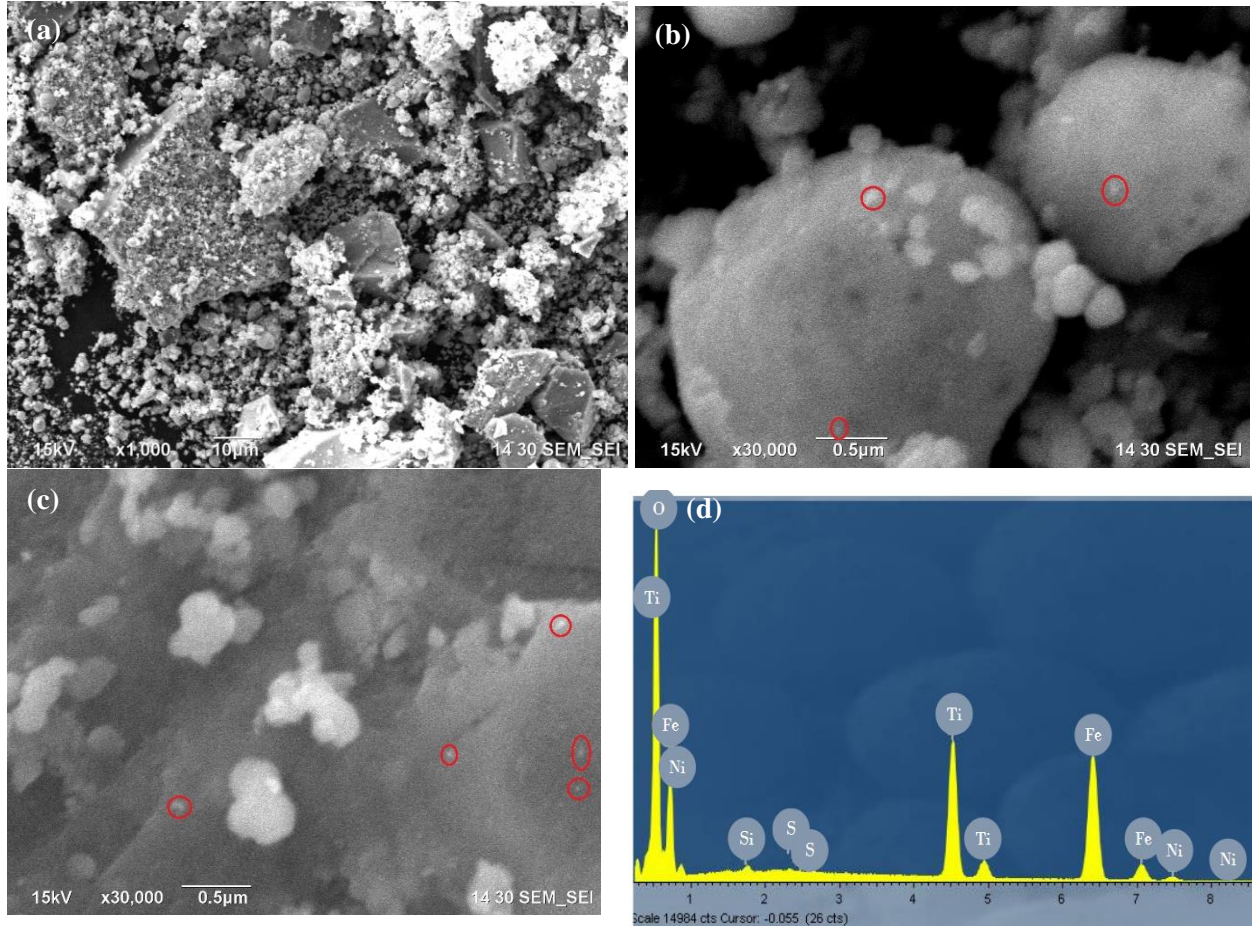
*Figura 30.* Imágenes MET de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>

#### 5.4 Ensamble de material híbrido (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/AuNP)

Una vez caracterizado la parte del sistema NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> y las AuNP se procedió a realizar las caracterizaciones correspondientes para el material híbrido compuesto por la ferrita de níquel recubierto con TiO<sub>2</sub> y las AuNP ancladas a la superficie (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/AuNP). En esta sección se van a discutir los resultados obtenidos para el material híbrido.

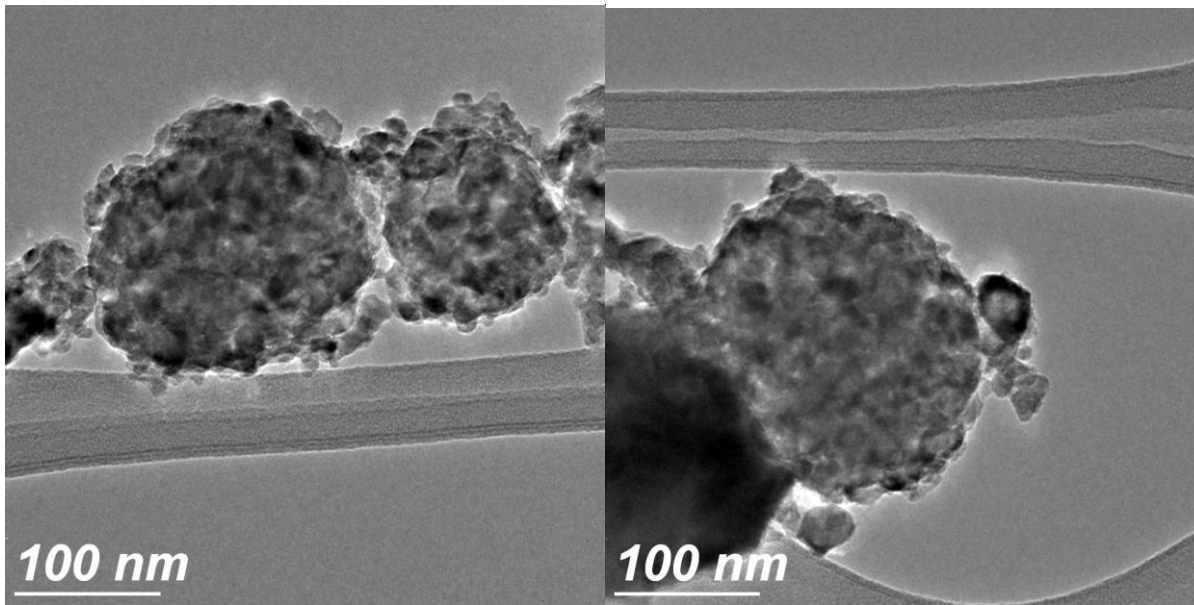
Para analizar la morfología del material híbrido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/AuNP se utilizó MEB. En la Figura 31 (a, b, c) se observan las micrográficas MEB con magnificación de 1000X y 30000X para poder observar si hay presencia de AuNP sobre la superficie del material híbrido en el sistema. En la Figura 31 (b y c) se observa que hay pequeñas partículas ancladas sobre la superficie, las cuales pueden ser atribuidas a la presencia de las AuNP en la superficie. Sin embargo, mediante el análisis EDE no se confirma la presencia de AuNP en el material híbrido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/AuNP. En la Figura 31 (d) se muestra la gráfica de EDE, donde se observa que en el material híbrido hay

presencia de Fe, O, Ni y Ti, lo que corresponde al sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , además no hay presencia de Au. Por otro lado, se muestra la presencia de S, que se asocia a los de grupos tioles (SH) que fueron utilizados como grupos de anclaje para las AuNP.



**Figura 31.** Imagen MEB y EDE del sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{AuNP}$

El material híbrido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{AuNP}$  se caracterizó por medio de MET. En la Figura 32 se observan las micrografías MET del material híbrido. En estas micrografías se puede confirmar la morfología semiesférica del sistema  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , además se observa que no hay presencia de AuNP en la superficie del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ .

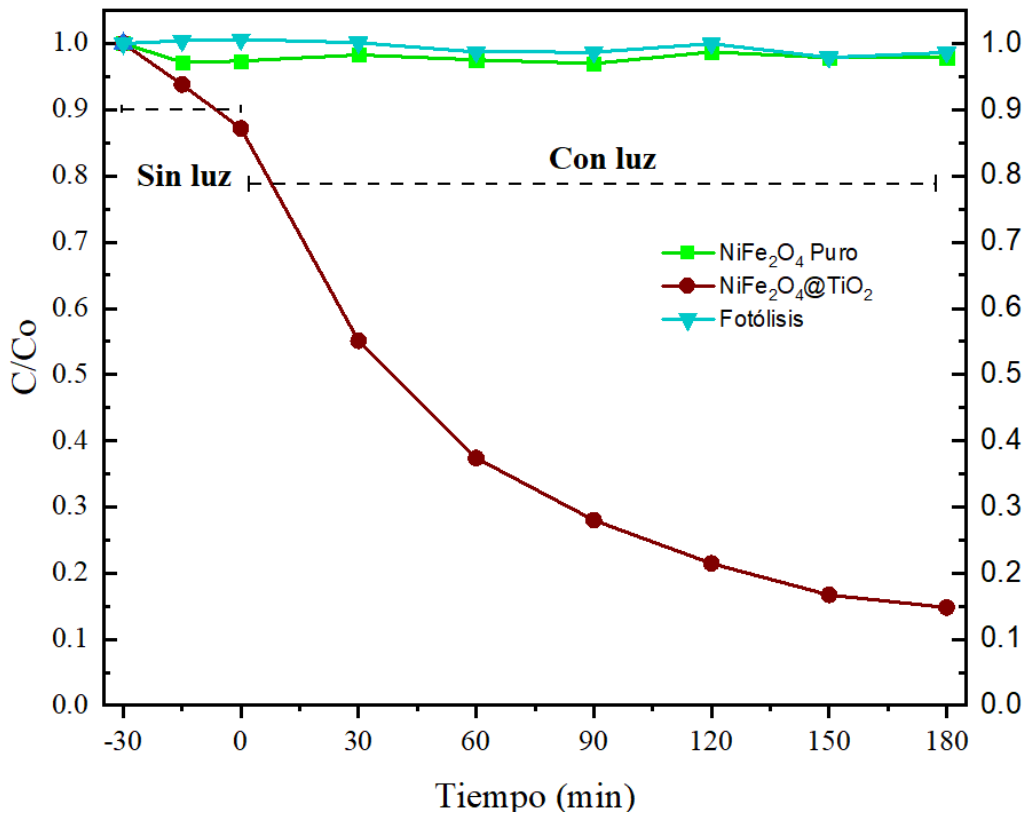


**Figura 32.** Imágenes MET del sistema NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/AuNP

Debido a que no se pudo encontrar presencia de oro anclado a la superficie del sistema NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> no se realizaron las pruebas para determinar la actividad fotocatalítica del material híbrido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/AuNP.

### **5.5 Pruebas fotocatalíticas**

Para medir la actividad fotocatalítica del sistema NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> se realizaron pruebas en la degradación del colorante azul de metileno (AM). Primero se realizó la fotólisis del azul de metileno sin la presencia del fotocatalizador, posteriormente se realizaron las pruebas en presencia de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin recubrir y por último se evaluó el NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>. En la Figura 33 se puede observar el perfil de fotodegradación del AM con respecto al tiempo de irradiación tanto para el NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como para el NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>. El tiempo total de irradiación con luz UV-A fue de 3 horas para ambos sistemas. Se puede observar que para la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sin recubrir no se presentó una degradación del azul de metileno en el tiempo de irradiación de la luz, mientras que para la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> en este tiempo mostró tener una capacidad de degradación del colorante AM del 85%. De acuerdo con lo publicado en la literatura este porcentaje es el adecuado para los sistemas núcleo-coraza con núcleo magnético y coraza de TiO<sub>2</sub> (Wang *et al.*, 2017).



**Figura 33.** Perfil de fotodegradación de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> con respecto al azul de metileno

Los resultados anteriores nos indican que el núcleo del material se trata de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la coraza de TiO<sub>2</sub>, la cual presenta una actividad fotocatalítica con el colorante azul de metileno, degradándolo hasta un 85% en un tiempo de irradiación de 3 horas. También se pudo observar que el anclaje del oro a la superficie del TiO<sub>2</sub> no se realizó, por lo cual no se pudieron hacer las pruebas correspondientes.

## Capítulo 6. Conclusiones

---

Se sintetizó  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  por medio del método hidrotermal.

Se hizo el recubrimiento homogéneo del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con  $\text{TiO}_2$  y así se obtuvo una estructura núcleo coraza.

Se sintetizaron y caracterizaron las nanopartículas de oro por el método de Turkevich y se pudo observar la absorbancia del plasmón de superficie localizado dentro del espectro visible.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el EDE se logró la funcionalización de la superficie del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  con la molécula (3-mercatopropil) trimetoxisilano la cual presenta una afinidad con las AuNP por la presencia del grupo funcional tiol (SH).

El anclaje de las AuNP en la superficie del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  no se logró con éxito, pues la presencia del Au no se pudo confirmar con las caracterizaciones que se realizaron.

Se realizaron las pruebas fotocatalíticas las cuales mostraron que el material recubierto  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{TiO}_2$  tiene un potencial como material fotocatalizador degradando el 85% del colorante azul de metileno.

## 6.1 Perspectivas futuras

Uno de los objetivos de este trabajo es aplicar el material híbrido en fotocatalisis, a pesar de que se logró hacer la prueba para el material recubierto  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , faltaría realizar la prueba para el material híbrido compuesto por  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2/\text{AuNP}$ .

Para lograr esto es necesario mejorar la funcionalización de la superficie del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  para poder lograr un anclaje de las AuNP y poder incrementar el rango de absorción de luz del material híbrido para su uso en fotocatalisis.

Realizar las caracterizaciones correspondientes para comprobar el anclaje de las AuNP y de ser necesario buscar nuevas rutas de síntesis.

## Bibliografía

---

Ameta, R. *et al.* (2018) *Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.

Aslam, H. *et al.* (2022) ‘Current and future perspectives of multifunctional magnetic nanoparticles based controlled drug delivery systems’, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 67, p. 102946. doi: 10.1016/J.JDDST.2021.102946.

Baig, M. M., Pervaiz, E. and Afzal, M. J. (2020) ‘Catalytic activity and kinetic studies of core@shell nanostructure NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>FOR photocatalytic degradation of methyl orange dye’, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 42(4), pp. 531–541.

Bhushan, B. (2017) ‘Introduction to Nanotechnology’, *Springer Handbooks*, pp. 1–19. doi: 10.1007/978-3-662-54357-3\_1.

Carlos, R. and Surichaqui, C. (2013) ‘Síntesis y Caracterización de nanopartículas de ZnO<sub>2</sub> y su actividad antimicrobiana’, *EsESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA FÍSICA*, (February 2013), p. 84. doi: 10.13140/2.1.2582.7201.

Chen, Z., Dinh, H. N. and Miller, E. (2013) ‘Photoelectrochemical water splitting: standards, experimental methods, and protocols’, p. 126. doi: 10.1007/978-1-4614-8298-7.

Cisneros, J. and E., B. (2001) *La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada*. México: Editorial Limusa, S.A de C.V.

Cui, X., Liu, M. and Li, B. (2012) ‘Homogeneous fluorescence-based immunoassay via inner filter effect of gold nanoparticles on fluorescence of CdTe quantum dots’, *Analyst*, 137(14), pp. 3293–3299. doi: 10.1039/c2an35328h.

Din, M. I. *et al.* (2021) ‘Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review’, *Journal of Cleaner Production*, 298, p. 126567. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126567.

Ealias, A. M. and Saravanakumar, M. P. (2017) ‘A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application’, *IOP Conference Series: Materials Science and*

*Engineering*, 263(3). doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.

Fernández Martínez, E. (2017) *NUEVOS AVANCES EN METODOLOGÍAS ANALÍTICAS BASADAS EN TÉCNICAS MINIATURIZADAS DE EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA Y EN FASE LÍQUIDA*. Universidad de Alicante.

Hamidinasab, M., Bodaghifard, M. A. and Mobinikhaledi, A. (2020) ‘Green synthesis of 1H-pyrazolo[1,2-b]phthalazine-2-carbonitrile derivatives using a new bifunctional base–ionic liquid hybrid magnetic nanocatalyst’, *Applied Organometallic Chemistry*, 34(2). doi: 10.1002/aoc.5386.

Huang, G., Lu, C. H. and Yang, H. H. (2018) *Magnetic Nanomaterials for Magnetic Bioanalysis, Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*. Elsevier Inc. doi: 10.1016/B978-0-12-814497-8.00003-5.

Joshi, M., Bhattacharyya, A. and Ali, S. W. (2008) ‘Characterization techniques for nanotechnology applications in textiles’, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 33(3), pp. 304–317.

Kalam, A. *et al.* (2018) ‘Modified solvothermal synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) magnetic nanoparticles photocatalysts for degradation of methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light’, *Results in Physics*, 8, pp. 1046–1053. doi: 10.1016/j.rinp.2018.01.045.

Kato, H. *et al.* (2009) ‘Size effect on UV-Vis absorption properties of colloidal C<sub>60</sub> particles in water’, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(25), pp. 4946–4948. doi: 10.1039/b904593g.

Khan, S. *et al.* (2021) ‘Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), p. 106160. doi: 10.1016/J.JECE.2021.106160.

Klein, N. D. *et al.* (2015) ‘Dark field transmission electron microscopy as a tool for identifying inorganic nanoparticles in biological matrices’, *Analytical Chemistry*, 87(8), pp. 4356–4362. doi: 10.1021/ACS.ANALCHEM.5B00124/SUPPL\_FILE/AC5B00124\_SI\_002.AVI.

Kurian, M. and Thankachan, S. (2021) ‘Structural diversity and applications of spinel ferrite core - Shell nanostructures- A review’, *Open Ceramics*, 8, p. 100179. doi: 10.1016/J.OCERAM.2021.100179.

Lachheb, H. *et al.* (2002) ‘Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania’, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), pp. 75–90. doi: 10.1016/S0926-3373(02)00078-4.

Linic, S., Christopher, P. and Ingram, D. B. (2011) ‘Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy’, *Nature Publishing Group*, 10(12), pp. 911–921. doi: 10.1038/nmat3151.

Masip M, E. (2015) ‘Síntesis Electroquímica De Nanopartículas De Ferrita De Cobalto, Caracterización Y Aplicaciones Biomédicas’, *Universidad Autónoma de Madrid Facultad de Ciencias*, p. 220.

Mohamed Shameer, P. and Mohamed Nishath, P. (2019) *Exploration and enhancement on fuel stability of biodiesel: A step forward in the track of global commercialization, Advanced Biofuels: Applications, Technologies and Environmental Sustainability*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/B978-0-08-102791-2.00008-8.

Nabiyouni, G. and Ghanbari, D. (2018) ‘Simple preparation of magnetic, antibacterial and photocatalyst NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>/Pt nanocomposites’, *Journal of Nanostructures*, 8(4), pp. 408–416. doi: 10.22052/JNS.2018.04.011.

Naseri, A., Goodarzi, M. and Ghanbari, D. (2017) ‘Green synthesis and characterization of magnetic and effective photocatalyst NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiO nanocomposites’, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(23), pp. 17635–17646. doi: 10.1007/s10854-017-7702-z.

Nebot Díaz, I. (2001) ‘Espinela’.

Ngo, P. D. (1999) ‘Energy Dispersive Spectroscopy’, *Failure Analysis of Integrated Circuits*, pp. 205–215. doi: 10.1007/978-1-4615-4919-2\_12.

Nikam, A. V., Prasad, B. L. V. and Kulkarni, A. A. (2018) ‘Wet chemical synthesis of metal oxide nanoparticles: A review’, *CrystEngComm*, 20(35), pp. 5091–5107. doi: 10.1039/C8CE00487K.

Ortiz-Méndez, U. (2012) ‘Nanometals’, *Handbook of Less-Common Nanostructures*, (February), pp. 699–720. doi: 10.1201/b11801-27.

Picollo, M., Aceto, M. and Vitorino, T. (2019) ‘UV-Vis spectroscopy’, *Physical Sciences Reviews*,

4(4), pp. 1–14. doi: 10.1515/psr-2018-0008.

Rawat, R. S. (2015) ‘Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology’, *Journal of Physics: Conference Series*, 591(1). doi: 10.1088/1742-6596/591/1/012021.

*Resonancia del plasmón de la superficie (RPS)* (2015). Available at: <https://nuevatecnologiasymateriales.com/resonancia-del-plasmon-de-la-superficie-rps-propiedades-optoelectronicas/> (Accessed: 22 October 2021).

Retamozo Huapaya, J. D. (2016) ‘Universidad Nacional Mayor de San Marcos Universidad Nacional Mayor de San Marcos’, *Laboratorio de Fisicoquímica*, (December), pp. 1–18. doi: 10.13140/RG.2.2.23816.26882.

Reza Ghorbani, H. *et al.* (2017) ‘A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application Related content Synthesis of Aluminium Nanoparticles in A Water/Polyethylene Glycol Mixed Solvent using-EDM R.K. Sahu and Somashekhar S Hiremath-Particle pr’. doi: 10.1088/1757-899X/263/3/032019.

Selva, T. M. G., Selva, J. S. G. and Prata, R. B. (2021) ‘Sensing Materials: Diamond-Based Materials’, *Reference Module in Biomedical Sciences*. doi: 10.1016/B978-0-12-822548-6.00081-9.

Silva, G. and Jua, R. (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’, (22), pp. 595–602. doi: 10.1039/C0CP00917B.(17).

Tang, C. Y. and Yang, Z. (2017) *Transmission Electron Microscopy (TEM), Membrane Characterization*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5.

Techniques, I. (1992) ‘4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy’, pp. 1–2.

Wang, A. *et al.* (2020) ‘Functionalized magnetic nanosized materials for efficient biodiesel synthesis: Via acid-base/enzyme catalysis’, *Green Chemistry*, 22(10), pp. 2977–3012. doi: 10.1039/d0gc00924e.

Wang, C. and Astruc, D. (2014) ‘Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and

clean energy conversion', *Chemical Society Reviews*, 43(20), pp. 7188–7216. doi: 10.1039/c4cs00145a.

Wang, Y. *et al.* (2017) 'Synthesis of magnetically separable core-shell structured  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  nanoparticles photocatalysts for the degradation of organic dyes', *Journal of Porous Materials*, 24(3), pp. 639–646. doi: 10.1007/s10934-016-0300-2.

Wu, N. (2018) 'Plasmonic metal-semiconductor photocatalysts and photoelectrochemical cells: A review', *Nanoscale*, 10(6), pp. 2679–2696. doi: 10.1039/c7nr08487k.

Zhao, W., Chen, I. W. and Huang, F. (2019) 'Toward large-scale water treatment using nanomaterials', *Nano Today*, 27, pp. 11–27. doi: 10.1016/j.nantod.2019.05.003.

Zhu, H. Y. *et al.* (2016) 'Novel multifunctional  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$  hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation', *Applied Surface Science*, 369, pp. 1–10. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.025.