



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales
Ingeniería en Ciencia de Materiales

“SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE NANOTUBOS DE TiO_2 UTILIZANDO LOS POLIELECTROLITOS PVP, ÁCIDO poli(*o*-AAFA) Y ÁCIDO poli(*p*-AAFA)”

Tesis

Que para obtener el título de
INGENIERO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

Jovani de la Sierra Téllez

Directores de tesis

Dr. Jesús García Serrano

Dra. Ana María Herrera González

Mineral de la Reforma, Hgo., junio del 2016



M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar de la
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Presente

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al pasante de la Licenciatura en Ingeniería en Ciencia de Materiales: **Jovani de la Sierra Téllez**, quien presenta el trabajo de: **"Síntesis hidrotérmica de nanotubos de TiO₂ utilizando los polielectrolitos PVP, Ácido poli(o-AAFA) y Ácido poli(p-AAFA)"**, después de revisar el trabajo ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dr. Alberto Arenas Flores
 PRIMER VOCAL: Dr. Jesús García Serrano
 SEGUNDO VOCAL: Dr. Francisco Raúl Barrientos Hernández
 TERCER VOCAL: Dra. Ana María Herrera González
 SECRETARIO: Dr. Edgar Cardoso Legorreta
 PRIMER SUPLENTE: Dr. Jaime Guerrero Paz
 SEGUNDO SUPLENTE: Dra. Marissa Vargas Ramírez

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184

Dr. Orlando Ayala Pozo
 Director



Escuela del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



RESUMEN

En el presente trabajo se reporta el uso de polielectrolitos para la síntesis de nanotubos de TiO_2 en fase anatasa. Utilizando el método coloidal en condiciones de $\text{pH}=6.5$, temperatura ambiente se obtuvieron nanopartículas cuasi-esféricas de TiO_2 en fase rutilo con tamaño controlado. Posteriormente las nanopartículas fueron transformadas a la fase anatasa mediante el tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Finalmente, las nanopartículas fueron dispersadas en soluciones de polielectrolitos y mantenidas a reflujo a una temperatura constante de $97\text{ }^\circ\text{C}$ durante varias horas obteniéndose nanotubos de TiO_2 en fase anatasa. La estructura cristalina, la energía de la banda prohibida y la morfología de los nanotubos de TiO_2 fueron determinados por las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia ultravioleta-visible y microscopia electrónica de barrido y transmisión, respectivamente. Se reporta el estudio del efecto del tiempo de reacción y la influencia del polímero en el tamaño y forma de las nanoestructuras 1D de TiO_2 . La interacción entre TiO_2 y los polielectrolitos fue estudiada por espectroscopia infrarroja. Los resultados muestran que los polielectrolitos son capaces de estabilizar a las nanoestructuras 1D de TiO_2 además de controlar el tamaño y forma de los mismos.

*El presente trabajo se realizó en el **Laboratorio de Nanoestructuras** del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección de los doctores **Jesús García Serrano** y **Ana María Herrera González**, con apoyo financiero del proyecto **CONACyT CB-2011 No. 168071**, con número de becario **22762**.*

Los resultados de este trabajo fueron presentados en:

1) **El VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales (VII CNCIM).** “Síntesis de nanotubos de TiO_2 mediante el método hidrotérmico usando polielectrolitos.” **J. De la Sierra Téllez**, A. M. Herrera González, J. García Serrano. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. 2-4 marzo, 2016.

2) **El II Simposio de Investigación en Ciencias de los Materiales del Capítulo Estudiantil UAEH-SMM.** “Síntesis de nanotubos de TiO_2 con diámetro controlado utilizando polielectrolitos.” **J. De la Sierra-Téllez**, Ana M. Herrera-González y J. García-Serrano. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Mineral de la Reforma, Hgo. 18-21 abril, 2016.

3) **Se presentarán en el XXV International Materials Research Congress (XXV IMRC 2016).** “Diameter-controlled synthesis of TiO_2 nanotubes using polyelectrolytes” **J. De la Sierra-Téllez**, Ana M. Herrera-González and J. García-Serrano. Cancún, México. 14-19 agosto, 2016.

DEDICO EL PRESENTE TRABAJO CON AMOR Y CARIÑO

A MIS PADRES

Luis de la Sierra

y

Clara Téllez Aguilar

Porque son mi más grande ejemplo a seguir, demostrando que con Dios, esfuerzo y continuidad todo se puede lograr. Ustedes me han enseñado que gracias a sus infinitas oraciones Dios me da sabiduría y entendimiento, sin él esto sería imposible. Papá, mamá, gracias por sacrificar su tiempo, fuerza y economía. Reconozco todo lo que hacen por mi. Nada hubiera logrado sin su ayuda. Finalmente, gracias por nunca dejarme y por apoyarme en lo que más amo hacer, por soportar mi vida académica, por esforzarse en entender y comprender que es lo que hago. Todo esto nunca lo olvidaré, gracias por siempre darme todo lo que tienen. Papá. Mamá. Los amo.

A MI HERMANO

Luis Miguel de la Sierra Téllez

A pesar de todo eres mi ejemplo, mi obstáculo a superar, mi meta que vencer, la montaña que escalar, tan alto que a veces quiero desistir. Me enseñaste infinitas cosas con tus hechos, a nunca rendirse, a nunca desesperarse, a no dejar de soñar. Cuando la vida y uno mismo me quieran detener siempre salir adelante pues nunca estoy solo y no hay dolor más grande que el conformarse con lo que se tiene. Tú sabes que te llevo en el fondo de mi corazón y esto también es para ti, quiero y siempre estaré a tu lado. Hermano. Te amo.

AGRADECIMIENTOS

A mi Dios. Bendeciré a Jehová que me aconseja; Aun en las noches me enseña mi conciencia. A Jehová he puesto siempre delante de mí; Porque está a mi diestra, no seré conmovido. Se alegró por tanto mi corazón, y se gozó mi alma; Mi carne también reposará confiadamente; Porque no dejarás mi alma en el Seol, Ni permitirás que tu santo vea corrupción. Me mostrarás la senda de la vida; En tu presencia hay plenitud de gozo; Delicias a tu diestra para siempre.

Sal. 16: 7-11 (RVR)

A mi padre. Gracias por apoyarme en todos los aspectos, todo lo que sacrificaste para que este día llegara lo llevo en mi corazón, ahora es mi turno para darte todo a ti, te amo.

A mi madre. Gracias por tu tiempo y paciencia, sé que no fue fácil pero hasta el final estuviste a mi lado, tu apoyo y ayuda en mi camino es fundamental para este logro, te amo.

A mi hermano. Gracias por ayudarme y otorgarme las herramientas para solventar mis estudios, tú hiciste mi camino más sencillo, te amo.

A mi cuñada y sobrina. Gracias por apoyarme siempre alentándome a seguir adelante, compartiendo todo con ustedes día a día, hoy. En el futuro quiero celebrar con ustedes, las amo.

Elizabeth Pedraza Amador. Muchas gracias, no puedo expresarte mi gratitud, fuiste, eres y serás el pilar más fuerte en todo lo que haga. Gracias por llevarme por el camino de nuestro Dios, escucharme, alentarme y nunca dejar que me rindiera; a pesar de que caí innumerables veces tu siempre estás a mi lado, sin ti este logro no sería posible. Siempre me animaste y enseñaste a que todo gran logro conlleva un sacrificio y que al estar juntos la carga se aligera, te amo.

A mis asesores. Dr. Jesús García Serrano, gracias por aceptarme como su tesista y por los conocimientos que me logró aportar dentro del camino por el que me guío, agradezco su tiempo y paciencia para conmigo esperando no haber defraudado la meta que se propuso para conmigo. Dra. Ana María Herrera González, muchas gracias por aceptarme en su ambiente de trabajo, su ayuda y apoyo sirvió no solo en mi trabajo de tesis también en el camino de mi vida, muchas gracias por no dejar que me rindiera, es algo que no podré retribuir pero que guardo en mi corazón y espero algún día se sienta orgullosa; muchas gracias a ambos pido a Dios les siga bendiciendo.

A mis amigos. Muchas gracias por su amistad, es algo que nunca podré cambiar y que sin lugar a dudas recordaré a cada momento. Ustedes son parte de este logro, sin su ayuda no estaría a mi alcance pues parte de su conocimiento amablemente otorgado está aquí y ayudó a completar mi meta. Sin lugar a dudas una fracción de su alma va conmigo porque son parte ahora de mi vida y deseo con todo mi corazón seguir pasando momentos con ustedes y estar ahí para festejar sus futuros logros. Muchas gracias, Mari Carmen, Alma Antonia, Abraham, Martín, Armando y Carlos. El tiempo en el laboratorio gracias a ustedes fue inolvidable. Los admiro, aprecio y quiero.

A mis profesores. Con los que tuve la fortuna de convivir, formando parte de mi camino universitario y ayudando a progresar continuamente a mi camino como profesionista, gracias.

A CONACyT. Por la beca otorgada para la tesis de licenciatura. No. de becario 22762.

Muchas gracias a todos y que Dios continúe bendiciendo su vida.

ÍNDICE

REGISTRO DE TESIS.....	<i>i</i>
RESUMEN.....	<i>ii</i>
DEDICATORIA.....	<i>v</i>
AGRADECIMIENTOS.....	<i>vi</i>
INTRODUCCIÓN.....	4
OBJETIVOS.....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos específicos.....	5
Capítulo I. Antecedentes.....	6
I.1 Semiconductores.....	6
I.1.1 Definición y generalidades.....	6
I.1.2 Clasificación.....	7
I.1.3 Dióxido de titanio.....	10
I.2 Polímeros.....	12
I.2.1 Definición.....	12
I.2.2 Clasificación.....	13
I.2.3 Polielectrolitos.....	18
I.2.4 Aplicaciones de polielectrolitos.....	19
I.3 Nanomateriales.....	20
I.3.1 Definición.....	21
I.3.2 Clasificación.....	21
I.3.3 Métodos de preparación.....	22
I.3.4 Aglomeración y floculación de nanopartículas.....	25

I.3.5 Tipos de estabilización de nanopartículas.....	26
I.3.6 Aplicaciones.....	27
I.4 Nanotubos de TiO ₂	27
I.4.1 Desarrollo histórico.....	27
I.4.2 Características y aplicaciones de nanotubos de TiO ₂	29
Capítulo II. Desarrollo experimental.....	31
II.1 Reactivos.....	31
II.1.1 Purificación de reactivos.....	31
II.2 Técnicas y equipos de caracterización.....	31
II.3 Síntesis.....	35
II.3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ con fase rutilo.....	35
II.3.2 Transformación de fase de nanopartículas de TiO ₂	36
II.3.3 Síntesis de nanotubos de TiO ₂	37
II.3.4 Síntesis de nanotubos de TiO ₂ en presencia de polielectrolitos.....	38
Capítulo III. Resultados y discusión.....	39
III.1 Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ con fase rutilo.....	39
III.1.1 Determinación de la energía de la banda prohibida de las nanopartículas de TiO ₂ usando espectroscopia de absorción ultravioleta - visible.....	42
III.1.2 Identificación de la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO ₂ y cálculo del tamaño de cristal mediante difracción de rayos-X.....	43
III.1.3 Determinación del tamaño y forma de las nanopartículas de TiO ₂ por microscopía electrónico de transmisión.....	45
III.1.4 Estudio de los modos de vibración de TiO ₂ mediante espectroscopia de absorción infrarroja.....	46
III.1.5 Análisis térmico de nanopartículas de TiO ₂	47
III.2 Transformación de fase de nanopartículas de TiO ₂	49

III.2.1 Evaluación del cambio en la energía de la banda prohibida de nanoestructuras 0D de TiO ₂	49
III.2.2 Identificación de TiO ₂ en fase anatasa mediante difracción de rayos-X.....	51
III.2.3 Determinación de la forma y tamaño de las nanopartículas de TiO ₂ en fase anatasa.....	52
III.2.4 Estudio de los modos de vibración característicos del TiO ₂ en fase anatasa.....	53
III.3 Síntesis de nanotubos de TiO ₂	54
III.3.1 Estudio del crecimiento cristalino preferencial en la formación de nanoestructuras 1D de TiO ₂ mediante difracción de rayos-X.....	55
III.3.2 Determinación de la morfología de nanoestructuras 1D de TiO ₂ por microscopía electrónica de barrido.....	57
III.3.3 Determinación de la forma y tamaño de nanoestructuras 1D de TiO ₂ mediante microscopía electrónica de transmisión.....	59
III.3.4 Estudio de los modos de vibración característicos de nanoestructuras 1D de TiO ₂	60
III.4 Síntesis de nanotubos de TiO ₂ en presencia de polielectrolitos.....	60
III.4.1 Análisis del espectro de absorción UV-Vis de nanoestructuras 1D de TiO ₂ con polielectrolito.....	61
III.4.2 Efecto del polielectrolito en el crecimiento cristalino preferencial de nanotubos de TiO ₂	62
III.4.3 Efecto del polielectrolito en el tamaño y forma de los nanotubos de TiO ₂	63
III.4.4 Estudio de la interacción polielectrolito-TiO ₂ mediante espectroscopia infrarroja.....	65
Conclusiones.....	73
Referencias.....	74

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) es un compuesto de gran interés tecnológico debido a sus múltiples aplicaciones en campos como la catálisis, pigmentos, sensores de gases, cosméticos, celdas solares, etc. [1-5]. Sin embargo, las aplicaciones de este material dependen en gran medida de su estructura cristalina, así como de otras características físicas como la morfología y tamaño de partícula. El TiO_2 existe en las formas cristalinas de anatasa, rutilo y brookita. Cada una de estas estructuras tiene propiedades físicas y químicas particulares. Por ejemplo, en un gran número de trabajos [6], se ha reportado que la fase anatasa posee mejores propiedades fotocatalíticas que las fases rutilo y brookita. Es por eso, que aunque la fase termodinámicamente más estable es la fase de rutilo, el dióxido de titanio en fase anatasa es ampliamente utilizado como fotocatalizador, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, además de su bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad [7]. Actualmente, hay diversos métodos de síntesis enfocados en controlar la estructura cristalina, tamaño y morfología del TiO_2 . Algunos de los métodos más utilizados son: sol-gel [8], hidrotérmico [9], microemulsión [10], deposición química en fase vapor [11], condensación de gas inerte [12], precursor polimérico (Pechini) [13] y deposición mediante pulsos de láser [14].

Los nanotubo de carbono, que son nanoestructuras unidimensionales con alta movilidad de electrones, efectos de confinamiento cuántico, alta superficie específica e incluso alta resistencia mecánica [15]. A raíz del descubrimiento de los nanotubos de carbono [16], ha surgido un gran interés en el desarrollo y estudio de nanoestructuras unidimensionales de otros materiales, principalmente inorgánicos como el TiO_2 y ZnO . En el año de 1998, Kasuga y colaboradores [17] reportaron la síntesis de las primeras nanoestructuras unidimensionales de óxido de titanio y titanatos. Desde entonces, se han publicado miles de artículos sobre la síntesis y caracterización de nanoestructuras unidimensionales como tubos, rodillos y alambres de TiO_2 . Por ejemplo, en 1999 se reportó el crecimiento de nanotubos de TiO_2 altamente ordenados sobre una lámina de titanio [18]. Actualmente, existen diferentes métodos para la síntesis de nanotubos de TiO_2 entre los cuales se encuentran el método de plantilla asistida [19], tratamiento hidrotérmico [20], deposición por baño químico (CBD) [21] y oxidación anódica electroquímica [22], entre otros.

En este trabajo se presenta la síntesis de nanotubos de TiO_2 obtenidos mediante el método hidrotérmico utilizando los polielectrolitos polivinilpirrolidona, ácido poli(o-

acriloilaminofenilarsónico) y ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico). Se reportan los resultados de la caracterización estructural, óptica y morfológica de los nanotubos de TiO₂. Además se presenta el estudio de la interacción entre los nanotubos de TiO₂ y los polielectrolitos, así como del efecto que tienen los polielectrolitos sobre la estructura cristalina, la forma y el tamaño de los nanotubos de TiO₂.

OBJETIVOS

- **Objetivo general**

Sintetizar nanotubos de TiO₂ mediante el método hidrotérmico en presencia de los polielectrolitos polivinilpirrolidona, ácido poli(*o*-acriloilaminofenilarsónico) y ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico), para estudiar la interacción TiO₂-polielectrolito y la influencia de los polímeros sobre la estructura cristalina, forma y tamaño de los nanotubos.

- **Objetivos específicos**

- 1.- Sintetizar nanopartículas de TiO₂ con estructura cristalina, forma y tamaño controlado.
- 2.- Sintetizar nanotubos de TiO₂ mediante el método hidrotérmico en presencia de los polímeros polivinilpirrolidona, ácido poli(*o*-acriloilaminofenilarsónico) y ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico).
- 3.- Estudiar el efecto de los polielectrolitos polivinilpirrolidona, ácido poli(*o*-acriloilaminofenilarsónico) y ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico) sobre las características y propiedades físicas y químicas de los nanotubos de TiO₂.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Semiconductores

En el año de 1782, Alessandro Volta introdujo el término semiconductores para denominar a los materiales de resistividad eléctrica intermedia entre los conductores y los aislantes. En 1873 Willoughby Smith descubrió que el selenio aumenta su conductividad al ser iluminado y años después Karl Lark-Horovitz consiguió obtener cristales de alta pureza y calidad dopando germanio. Sin embargo, fue hasta los años 1940's cuando los semiconductores empezaron a ser aceptados por la comunidad científica [23].

1.1.1 Definición y generalidades

Los semiconductores son sustancias cristalinas que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un buen aislante [24]. Además tienen una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos completamente llena a temperatura cero, conocida como banda de valencia, se separa de otra banda (de conducción) que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas. Con el aumento de temperatura, algunos electrones de la banda de valencia adquieren la energía suficiente para pasar a la banda de conducción. Es evidente que el número de electrones en la banda de conducción y el número de huecos en la banda de valencia se eleva al incrementarse la temperatura y, por lo tanto, la conductividad eléctrica también aumenta al subir la temperatura. Así que, el comportamiento semiconductor de un material es determinado por la variación de la conductividad eléctrica y la temperatura, pero también es influenciada por el tipo y número de impurezas dentro del material [25].

Los semiconductores están formados por un conjunto de átomos muy próximos entre sí. Este hecho hace que los electrones de la última capa sufran la interacción con los átomos vecinos, ocasionando que los niveles energéticos de cada átomo se vean afectados, resultando en un traslape de orbitales formando bandas de energía, tal como se observa en la Figura 1.

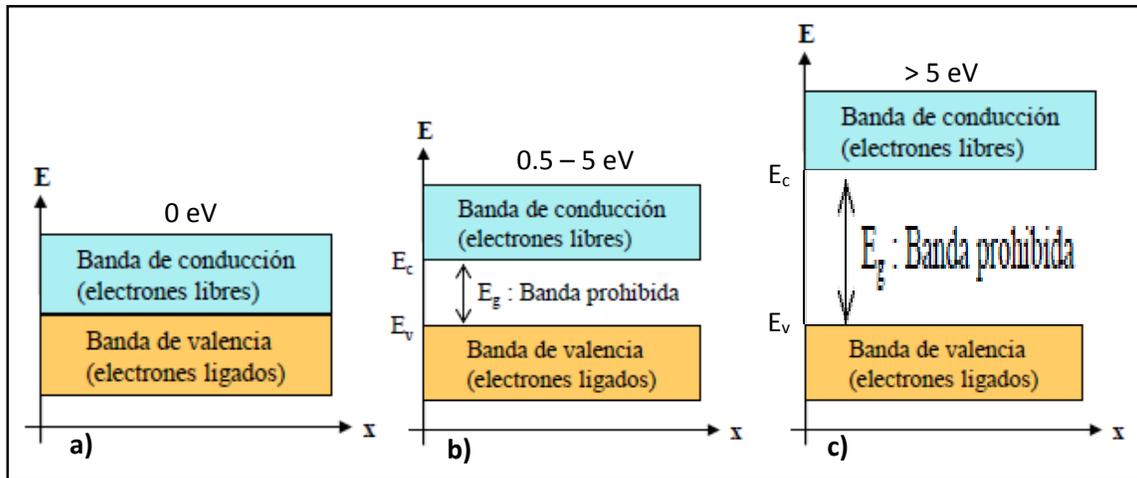


Figura 1.- Esquema de bandas de energía de un material metálico (a), semiconductor (b) y aislante (c).

La teoría de bandas de energía genera una explicación alternativa del comportamiento eléctrico de los semiconductores [26]. En esta teoría, la banda de valencia es el conjunto de niveles de energía que poseen los electrones de valencia; la banda de conducción, es el conjunto de niveles de energía que poseen los electrones que pueden circular por el material si existe un flujo eléctrico. Mientras que la banda prohibida, es la región que separa a la banda de valencia de la banda de conducción.

En base a estos tres conceptos se define que, la banda de conducción en los semiconductores es de mayor energía que la banda de valencia y la brecha entre ambas es mucho más pequeña en comparación con los aislantes. Un incremento pequeño de energía hace que los electrones de valencia pasen a la banda de conducción y circulen por el medio. Cuando un electrón pasa desde la banda de valencia a la de conducción este porta corriente eléctrica.

En los semiconductores hay dos tipos de portadores de corriente eléctrica:

- Los electrones (n): con carga negativa.
- Los huecos (p): con carga positiva.

1.1.2 Clasificación

De acuerdo a su pureza, los materiales semiconductores se clasifican en [27]:

- Intrínsecos: Son semiconductores puros y perfectamente cristalinos. Sus portadores de energía se generan por pares: electrón libre y hueco.
- Extrínsecos: Son semiconductores con una mínima cantidad de impurezas. A este proceso de adición se le denomina dopaje.

A su vez los semiconductores extrínsecos se clasifican en:

- Tipo n. En este caso se adiciona al material con átomos o especies donadoras de electrones (especies reductoras). Por ejemplo, en el caso del silicio se introduce fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb). Al introducirlos, se genera un electrón desapareado en el interior del material semiconductor, pues no encuentra un lugar estable en el que situarse, como se ilustra en la Figura 2. Se conoce que a temperatura, el número de electrones es mayor que el número de huecos. Por ende, la conducción se produce principalmente por medio de electrones generando un nivel donador debajo de la banda de conducción estando más cerca de la banda de valencia, ilustrado en la Figura 3.

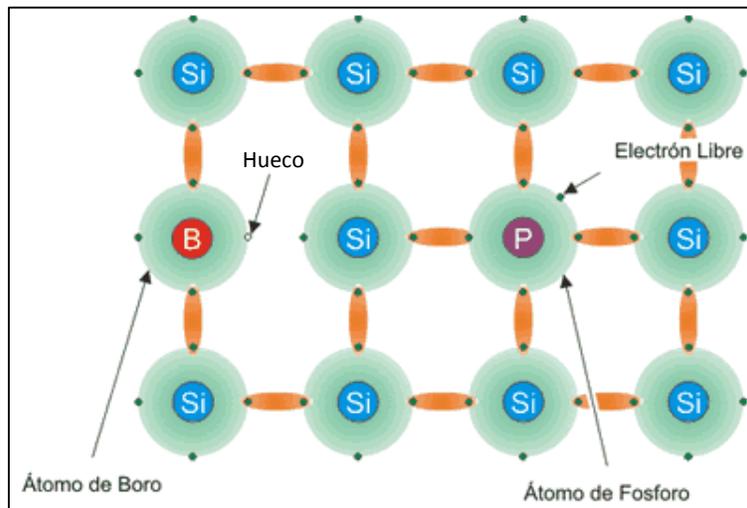


Figura 2.- Ejemplo de un semiconductor extrínseco tipo n y tipo p.

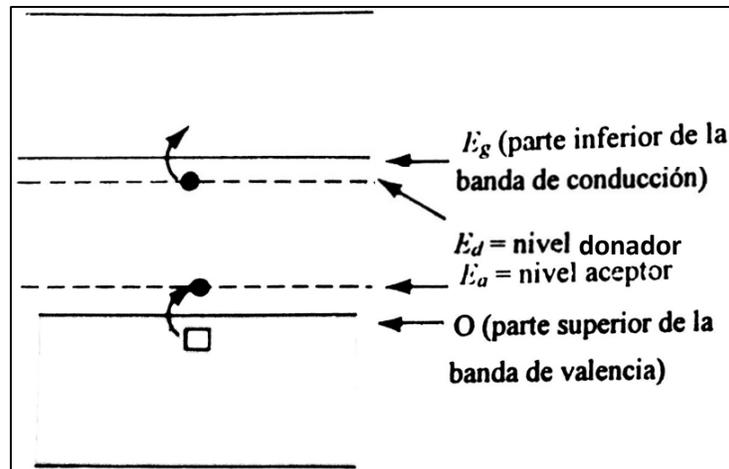


Figura 3.- Estructura de bandas de energía de un semiconductor extrínseco tipo n en donde el electrón extra produce un nivel donador (E_d) cerca de la banda de conducción y de un semiconductor tipo p en donde el hueco extra produce un nivel aceptor (E_a) cerca de la banda de valencia.

- b) Tipo p. En este caso se adiciona al material semiconductor con átomos o especies deficientes de electrones (especies óxidantes). En el caso del silicio, la introducción de átomos como boro (B), galio (Ga) o indio (In) genera huecos en los sitios donde deberían ir electrones. Estos huecos se mueve fácilmente por la estructura como si fueran portadores de carga positiva. En este caso, los huecos son portadores mayoritarios como se muestra en la Figura 2. Se conoce que a temperatura ambiente, el número de electrones es menor que el número de huecos. Por ende, la conducción se produce principalmente por medio de huecos, generando un nivel aceptor sobre la banda de valencia estando más cerca de la banda de conducción (Figura 3).
- c) Tipo n-p. Cuando a un material semiconductor se le introducen impurezas de tipo p por un lado e impurezas tipo n por otro, se forma una unión n-p. Los electrones libres de la región n más próximos a la región p se difunden en ésta, produciéndose la recombinación con los huecos más próximos de dicha región.

Los semiconductores también se pueden clasificar de acuerdo al tipo de banda prohibida en [27]:

- Banda prohibida indirecta: En este tipo de semiconductor, el electrón no puede pasar directamente de la banda de valencia a la de conducción con el vector de

onda (fotones), esto sin que cambie su momento, por lo que necesita la asistencia de un fonón para completar dicha transición teniendo una $k \neq 0$ (vector de onda). La transición indirecta se ilustra en la Figura 4a. Un ejemplo de un semiconductor de banda indirecta es el silicio y germanio.

- Banda prohibida directa: En este semiconductor, el electrón transita libremente de la banda de valencia a la banda de conducción con el vector de onda (fotones) como se muestra en la Figura 4b teniendo una $k = 0$ (vector de onda), un ejemplo de este tipo de semiconductor es el arsenuro de galio.

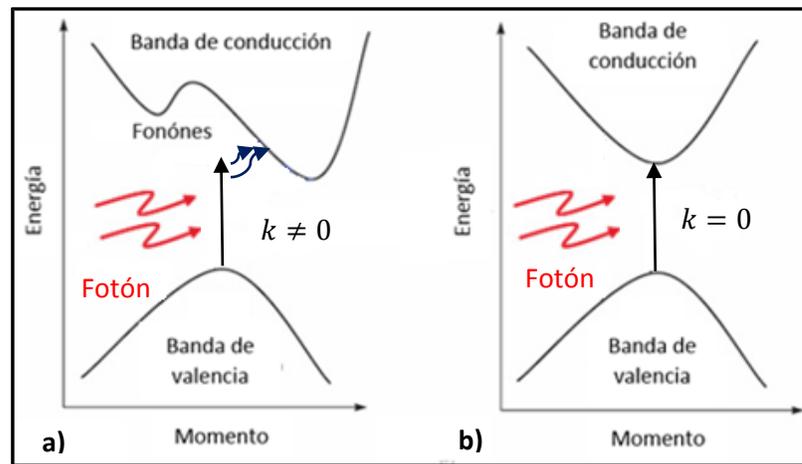


Figura 4.- Semiconductor de banda indirecta (a) y directa (b).

1.1.3 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un constituyente común de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de hierro-titanio, perovskitas (BaTiO_3), y sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos [1]. El TiO_2 es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos en la naturaleza: rutilo (tetragonal, $D_{4h}^{14} - P4_2/mnm, a = b = 4.584 \text{ \AA}, c = 2.953 \text{ \AA}$), anatasa (tetragonal centrada en las caras, $D_{4h}^{19} - I4_1/amd, a = b = 3.782 \text{ \AA}, c = 9.502 \text{ \AA}$) y brookita (ortorrómbico, $D_{2h}^{15} - Pbca, a = 5.436 \text{ \AA}, b = 9.166 \text{ \AA}, c = 5.135 \text{ \AA}$), siendo la fase rutilo la estructura termodinámicamente más estable [2]. El TiO_2 es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética, principalmente en la región UV; además es un óxido anfótero muy estable químicamente.

En la Tabla 1 se presentan datos y propiedades del TiO₂ en sus tres variedades polimórficas principales.

Tabla 1.- Propiedades del TiO₂ [2].

Radio Atómico (Å)			
O	0.66		
Ti	1.46		
Radio Iónico			
O (-2)	1.4		
Ti (+4)	0.64		
Tipo de fase	Rutilo	Anatasa	Brookita
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal centrada en las caras	Ortorrónica
Constantes de red	$a = b = 4.584 \text{ Å}$ $c = 2.953 \text{ Å}$	$a = b = 3.782 \text{ Å}$ $c = 9.502 \text{ Å}$	$a = 5.436 \text{ Å}$ $b = 9.166 \text{ Å}$ $c = 5.135 \text{ Å}$
Enlace Ti-O	1.946 Å (x4) 1.983 Å (x2)	1.937 Å (x4) 1.966 Å (x2)	1.87 Å ~ 2.04 Å
Ángulo de enlace O – Ti – O	90° 98.93°	92.604° 102.308°	77° ~ 105°
Densidad	4.24 g/cm ³	3.83 g/cm ³	4.12 g/cm ³
Energía de la banda prohibida	3.0 eV	3.2 eV	

En la Figura 5 se muestran las celdas unitarias y características del arreglo atómico de TiO₂ en las fases rutilo y anatasa. Cuando se utiliza una alta presión, el TiO₂ puede generar una cuarta fase cristalina compleja del tipo α-PbO₂. [3].

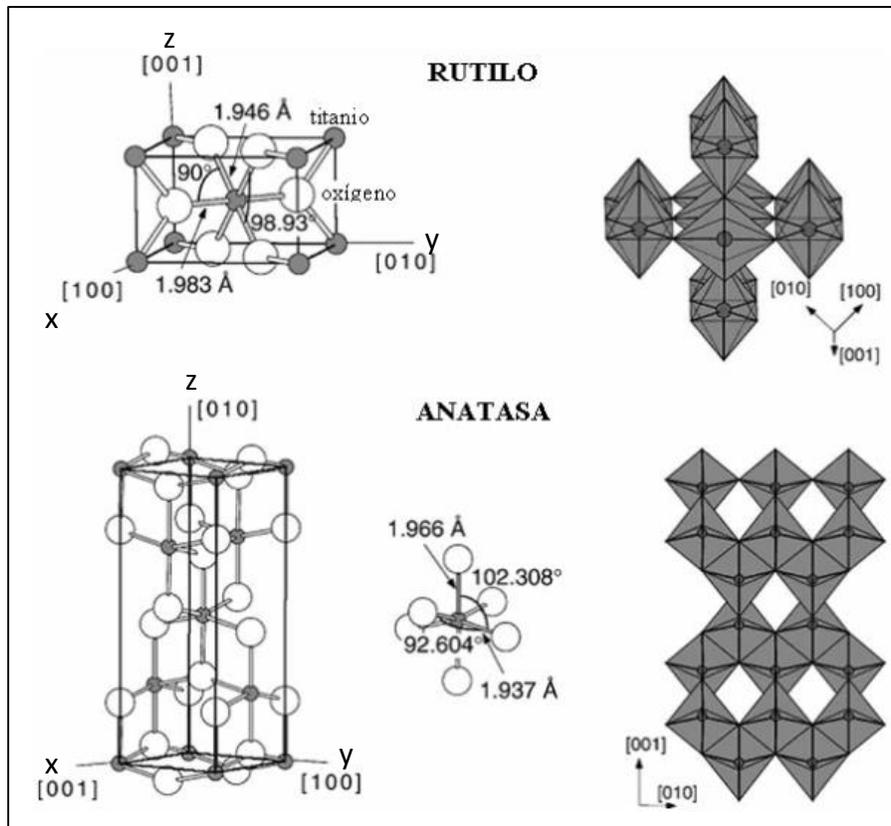


Figura 5.- Estructuras de TiO₂ en las fases de rutilo y anatasa.

1.2 Polímeros

Hoy en día, los polímeros son fundamentales en la vida común, ya que se encuentran en la mayoría de los objetos que nos rodean. Sin embargo, algunos polímeros naturales como la celulosa, la lana y el caucho han estado presentes en la historia del ser humano desde hace mucho tiempo. Actualmente, se pueden encontrar polímeros sintéticos en la ropa, dispositivos móviles, equipos espaciales e innumerables objetos más.

1.2.1 Definición

La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define a un polímero como una molécula de relativamente alto peso molecular, cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades derivadas de moléculas de bajo peso molecular llamadas monómeros. Señalando que “*relativamente alto peso molecular*” se refiere a que si se

introducen o retiran una o varias de estas unidades monómericas, las propiedades del polímero no se ven alteradas [28].

1.2.2 Clasificación

Existen múltiples formas para clasificar a los polímeros, las más comunes son [29]:

- I. Clasificación por su estructura.
- II. De acuerdo a sus unidades monómericas.
- III. Por su origen.
- IV. Por su relación costo/producción.

I Clasificación por su estructura

Enfocando la atención en la cadena polimérica, se puede clasificar a los polímeros en:

- I. Lineales: En estos polímeros, las unidades monómericas se unen unas a otras formando cadenas sencillas, largas y flexibles (Figura 6a).
- II. Ramificados: Son aquellos en los que cadenas o ramas laterales se enlazan a la cadena principal durante la síntesis del polímero, incrementando la resistencia a la deformación y agrietamiento por esfuerzo (Figura 6b).
- III. Entrecruzados: Son los polímeros que tienen cadenas adyacentes unidas por enlaces covalentes (Figura 6c).

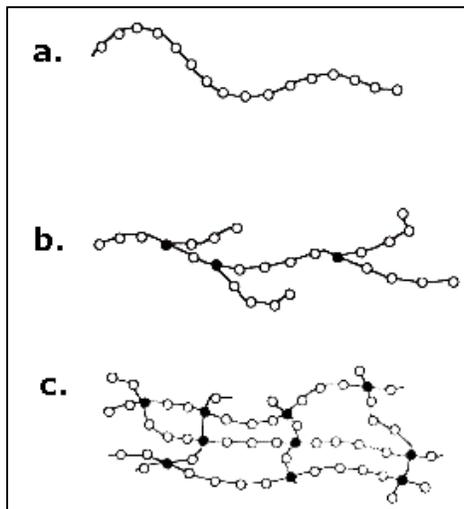


Figura 6.- Polímeros clasificados por su estructura.

III De acuerdo a sus unidades monómericas.

- I. Homopolímeros: Polímeros más sencillos, formados por una cadena de unidades monómericas idénticas (excepto grupos funcionales), ordenados de manera lineal.
- II. Copolímeros: Polímeros que están constituidos por dos o más unidades monómericas en su cadena. Estos se subdividen en: aleatorios (Figura 7a), alternados (Figura 7b), en bloques (Figura 7c) e injertados (Figura 7d).

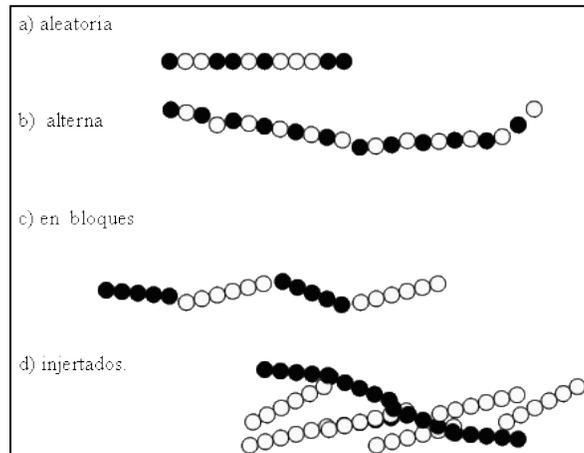


Figura 7.- Clasificación de los copolímeros.

III. Por su origen

Dentro de esta clasificación los polímeros se dividen de la manera siguiente:

a) Naturales

Este tipo de polímeros están presentes en la naturaleza sin que el ser humano intervenga directamente en su fabricación como el almidón, polímero natural presente en la mayoría de los vegetales (Figura 8). Otros ejemplos son; las proteínas, polisacáridos, el ADN, así como también algunos lípidos de origen animal. La celulosa, el almidón y el grafito también entran en esta división.

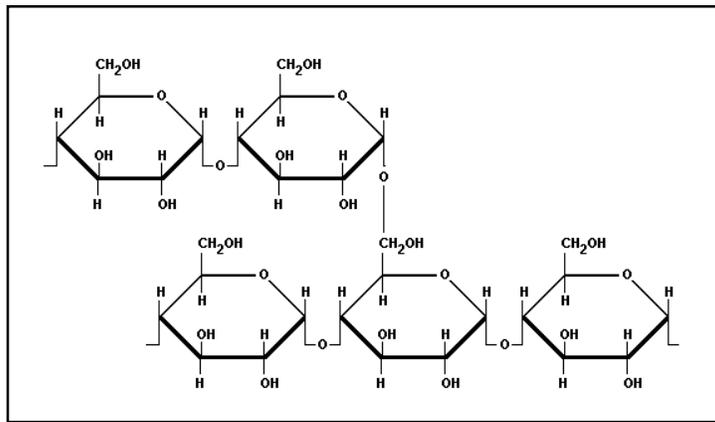


Figura 8.- Estructura del almidón.

b) Semisintéticos

También conocidos como polímeros artificiales, son el producto de modificaciones realizadas a través de procesos químicos de algunos polímeros naturales, como por ejemplo: la nitrocelulosa mostrada en la Figura 9 la cual se fabrica a partir del algodón, ácido nítrico y ácido sulfúrico.

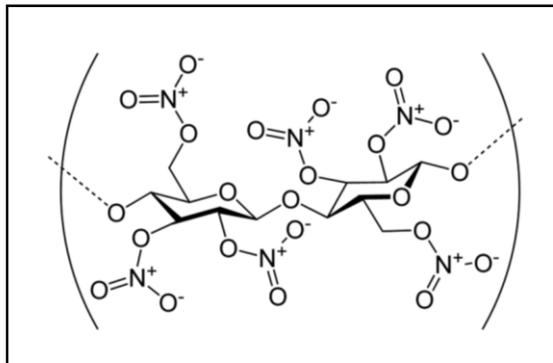


Figura 9.- Estructura de la nitrocelulosa.

c) Sintéticos

Son polímeros fabricados por el ser humano a partir de productos derivados del petróleo, algunos ejemplos son el policloruro de vinilo (PVC) Figura 10, el poliestireno (PS) y el polipropileno (PP).

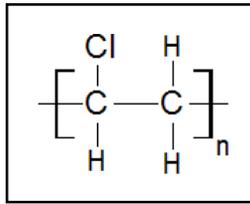


Figura 10.- Estructura del Policloruro de vinilo.

IV Por su relación costo/producción

Dentro de esta clasificación los polímeros se subdividen en tres categorías:

a) *Commodities*

Se les conoce también como polímeros de gran tonelaje, se caracterizan por su gran volumen de consumo y bajo precio. Los principales polímeros de esta categoría son: PET, HDPE, PVC, LDPE, PP y PS, las cuales son identificadas por los códigos que se muestran en la Figura 11.



Figura 11.- Códigos de identificación de los Commodities.

b) Polímeros de Ingeniería

En general, se caracterizan por ser materiales que tienen propiedades superiores a los polímeros que se producen en gran volumen. Presentan buena estabilidad térmica, buena resistencia tensil y mayor tenacidad. Los poliacetales (a), poliamidas (b), policarbonatos (c), polielectrolitos (d) y poliésteres (e) son ejemplos de este tipo de materiales (Figura 12). Estos polímeros compiten en el mercado no solo contra otros polímeros, sino también contra otros materiales como los metales y cerámicos.

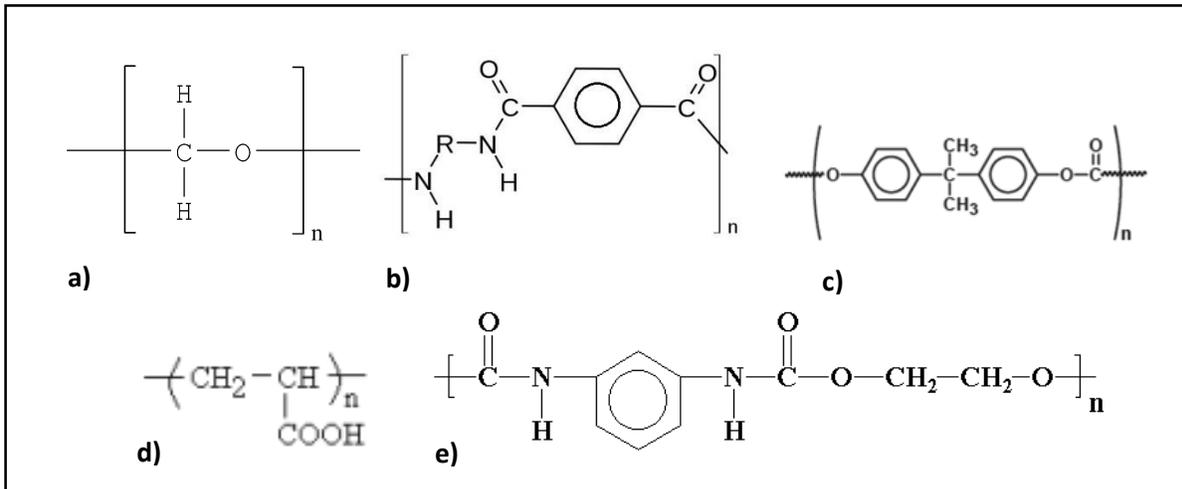


Figura 12.- Estructura de polímeros de ingeniería.

c) Polímeros de especialidad

Estos polímeros tienen un mercado muy específico, comúnmente son utilizados en la industria aeroespacial, electrónica y médica debido a sus propiedades ópticas, electrónicas y eléctricas; un ejemplo son los denominados polímeros conductores de electricidad, la estructura de algunos de estos polímeros se muestra en la Figura 13 [30].

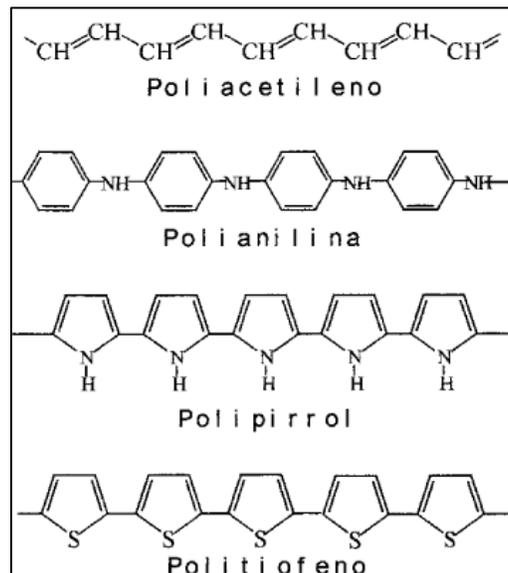


Figura 13.- Ejemplos de polímeros de especialidad.

1.2.3 Polielectrolitos

Normalmente el término polielectrolito es empleado para sistemas poliméricos que consisten de macroiones es decir, macromoléculas que portan grupos iónicos o ionizables unidos covalentemente a su estructura, los cuales a su vez deben ser compensados por contraiones para garantizar la electroneutralidad del sistema. Esta característica les ha permitido tener diferentes aplicaciones, por ejemplo para la elaboración de nanopartículas, medicamentos, plaguicidas, membranas de celdas de combustible o en la resolución de problemas analíticos como la extracción, separación y concentración de iones metálicos. En general, los polielectrolitos presentan tanto propiedades típicas de los electrolitos comunes, como de los polímeros, por ejemplo son eléctricamente conductores y a la vez sus soluciones tienen alta viscosidad [31].

1.2.3.1 Clasificación de polielectrolitos

Hoy en día se conoce una amplia gama de polielectrolitos, entre los sistemas más conocidos son las poliamidas [32], poliacrílicos y polimetacrílicos [33], copolímeros hidrolizados del anhídrido maléico [34] y los polisacáridos aniónicos, catiónicos y sus derivados [35], entre otros. Algunos polímeros pueden ser modificados químicamente y transformarse en polielectrolitos, esto por medio de la unión covalente de ciertos grupos funcionales a la cadena polimérica.

Algunos de los grupos presentes en los polielectrolitos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.- Grupos funcionales más comunes en polielectrolitos.

Aniónicos	Catiónicos
- COO ⁻	- NH ₃ ⁺
- CSS ⁻	= NH ₂ ⁺
- O - SO ₃ ⁻	≡ NH ⁺
- SO ₃ ⁻	- NR ₃ ⁺
- O - PO ₃ ²⁻	

Los factores que determinan la clasificación de los polielectrolitos [36] son:

- a) Naturaleza de la carga: Estos pueden ser: catiónicos (con carga positiva), aniónicos (portan carga negativa) y polianfolitos (portan carga positiva y negativas) tal como se observa en la Figura 14.

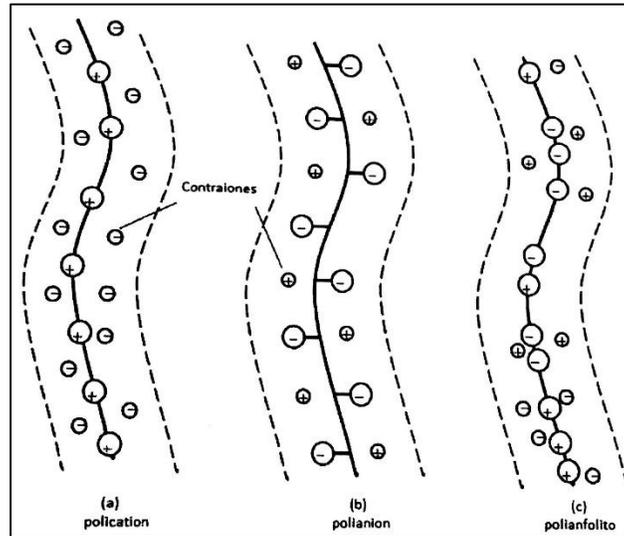


Figura 14.- Clasificación de polielectrolitos por la naturaleza de la carga.

- b) Localización de los sitios cargados: De acuerdo al sitio donde se ubiquen los grupos iónicos o ionizables en la cadena, los polielectrolitos pueden ser divididos en dos tipos:
- Integral. Los grupos se ubican dentro de la cadena principal.
 - Colgante. Los grupos se ubican en cadenas laterales de la cadena principal.
- c) Por su grado de disociación: Los polielectrolitos se pueden clasificar en:
- Fuertes: Se disocian en todo el intervalo de pH para sistemas acuosos.
- Débiles: Disociables en un intervalo restringido de pH.
- d) Grupos ionizables: Estos pueden ser básicos y/o ácidos, esto dependerá de los grupos que presenten dentro de su cadena.

1.2.4 Aplicaciones de polielectrolitos

Debido a que algunos polielectrolitos son solubles en agua, también son investigados para aplicaciones en bioquímica y medicina. Por ejemplo, los polielectrolitos biocompatibles

son utilizados para recubrimiento de implantes [37], para la liberación controlada de fármacos [38], entre muchas más aplicaciones.

Por otro lado, los polielectrolitos tienen aplicaciones como resinas de intercambio iónico [39], baterías [40], aditivos para jabón y detergentes [41], agentes de tratamiento de aguas residuales [42], dispersantes [43] y cemento dental [44]. Además, se ha comprobado que soluciones de polielectrolitos, contribuyen a la estabilización de sistemas de partículas en el orden nanométrico ya que evitan los fenómenos de agregación o coagulación mediante interacciones electrostáticas o estéricas con las partículas. Este efecto de estabilización electrostática y estérico se muestra en la Figura 15.

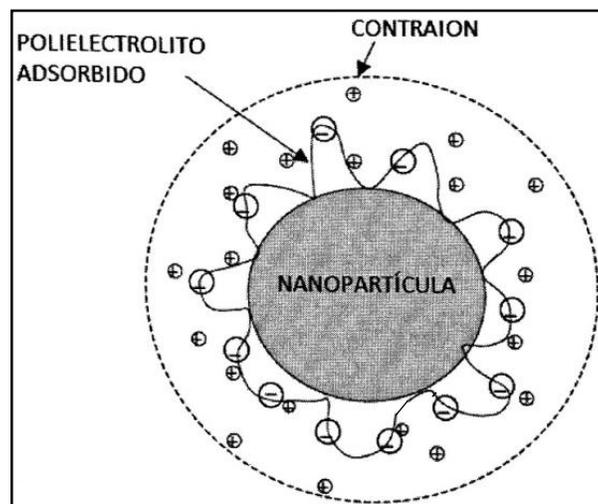


Figura 15.- Nanopartícula electrostática y estéricamente estabilizada por una capa de polielectrolito adsorbido.

1.3 Nanomateriales

Es muy importante considerar, que las propiedades físicas y químicas de los materiales con dimensiones en la escala nanométrica difieren de las propiedades de los mismos materiales pero con dimensiones macroscópicas. Esto es debido principalmente a efectos cuánticos y de tamaño.

1.3.1 Definición

Los nanomateriales son considerados una nueva clase de materiales, estos pueden ser cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros o la combinación de estos. Con la característica de que al menos una de las dimensiones del material debe estar en la escala de 1 a 100 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA}$).

1.3.2 Clasificación

De acuerdo al número de dimensiones que se encuentre en el régimen nanométrico, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos, tal como se muestra en la Figura 16 [45-47]:

- a) Cero dimensionales (0D): Son materiales que tienen sus tres dimensiones en el régimen nanométrico; como es el caso de los puntos cuánticos “quantum dots”, fullerenos y nanopartículas.
- b) Unidimensionales (1D): Dos de las dimensiones de los nanomateriales se encuentran en la escala nanométrica y la tercera posee longitud variable. Ejemplos de ellos son los nanotubos, nanoalambres y nanorodillos.
- c) Bidimensionales (2D): Son materiales que tienen una de sus dimensiones en la escala de nanómetros y las otras dos dimensiones forman un área con tamaño fuera del régimen nanométrico, como ocurre en las películas delgadas, grafeno y nanorecubrimientos.
- d) Tridimensionales (3D): Son sólidos con sus tres dimensiones fuera de la escala nanométrica pero que presentan fases con tamaño del orden de nanómetros, por ejemplo, los ensamblajes de nanocristales y los sólidos nanoporosos.

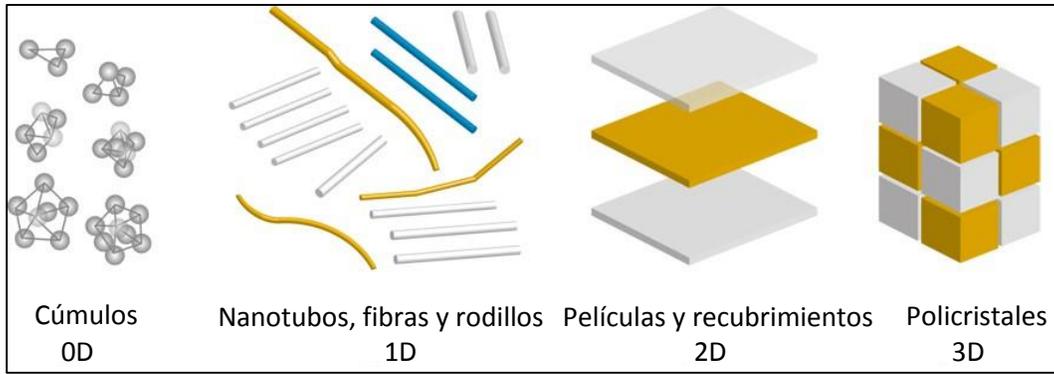


Figura 16.- Clasificación de los nanomateriales de acuerdo al número de dimensiones en la régimen nanométrico.

1.3.3 Métodos de preparación

Los nanomateriales se pueden sintetizar por dos procesos generales, de arriba hacia abajo (top-down) y de abajo hacia arriba (bottom-up). Cada uno de estos métodos cuenta con ventajas y desventajas [48]. La Figura 17 muestra un diagrama general de los dos procesos generales.

Los métodos de arriba hacia abajo consisten en la división del sólido en forma macroscópica por métodos físicos hasta conseguir nanoestructuras. Lo que requiere de instrumentación compleja y complicada lo cual los hace costosos. Las principales desventajas que presentan los métodos arriba hacia abajo son: imperfecciones de la superficie de la estructura, distribuciones de tamaño de partícula muy amplias y tamaños de partículas generalmente mayores a 10 nm.

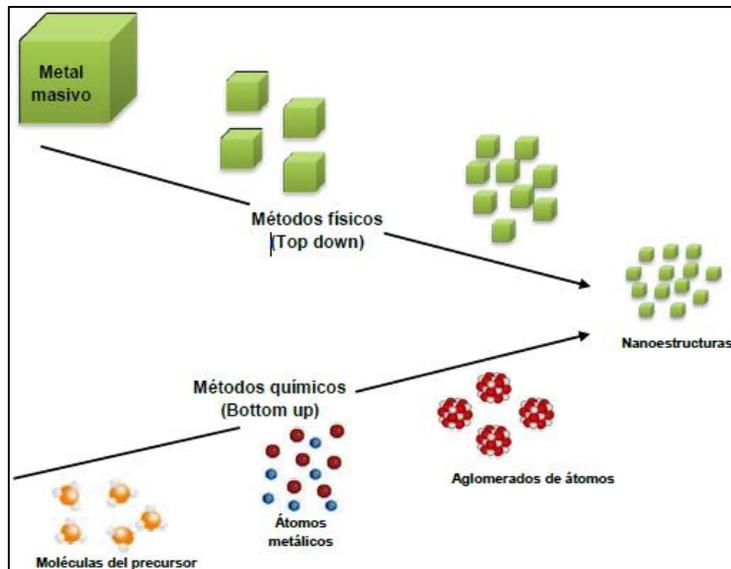


Figura 17.- Esquema general de los métodos de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba para la obtención de nanomateriales.

Algunos de los métodos de arriba hacia abajo comúnmente usados para obtener nanomateriales, generalmente metálicos y cerámicos, son los siguientes:

- Fabricación por energía mecánica: Cortado, laminado, mecanizado, compactado, molienda y atomización son ejemplos de métodos mecánicos que parten de materiales de grandes dimensiones y van reduciendo el tamaño mediante procesos físicos sin involucrar cambios químicos.
- Fabricación térmica: Estos métodos emplean el calentamiento para generar procesos que conducen a la formación de nanomateriales, ejemplos de estos son: el recocido, la evaporación, la extrusión, la sublimación y la combustión.
- Fabricación de alta energía: Fuentes de alta energía como arcos eléctricos, láser, haz de electrones y plasma son comúnmente usados para la obtención de nanomateriales. Ejemplos de estos métodos son: la ablación láser, descarga de arco eléctrico, pulverización catódica y evaporación por haz de electrones.

Por otro lado, los métodos de abajo hacia arriba usados en la síntesis de nanomateriales inicia con la reducción de los iones del material deseado a átomos, seguido por la agregación controlada de átomos por medio de métodos químicos [49]; entre los métodos más representativos de la categoría de abajo hacia arriba se encuentran el método coloidal

[48], sol-gel [50], solvotérmico [51], fotoquímico [52], radioquímico [52] y micelar. Los métodos coloidal y solvotérmico utilizados en este trabajo se describen a continuación:

- a) Método Coloidal: Un coloide se caracteriza por tener partículas individuales con tamaño mayor que las dimensiones atómicas pero lo suficientemente pequeño como para mantenerse estables debido al movimiento browniano, el cual es un movimiento irregular atribuido al bombardeo colectivo de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en el medio dispersante. El tamaño de partícula en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es eficiente en la producción de nanopartículas [50, 53]. El método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor u oxidante y un agente estabilizante en una fase continua o dispersante. Hay sustancias que pueden realizar el papel de reductor, de estabilizante o ambos [48]. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes o la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos, por ejemplo, Michel Faraday, en 1857, preparo dispersiones coloidales de oro, que hoy en día aún permanecen estables [54]. A principios de los años cincuenta del siglo pasado, Turkevitch reportó el primer método estándar y reproducible para la preparación de coloides metálicos (con partículas de oro de 20 nm) por medio de la reducción con citrato de sodio. Adicionalmente fue el primero en proponer un mecanismo paso a paso de la formación de *nanoclusters* basado en la nucleación y crecimiento [55-56].
- b) Síntesis solvotermal: El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio [57]. En este método el precursor disuelto en un líquido dentro de un recipiente cerrado, es calentado por encima de la temperatura de ebullición del líquido generando una presión superior a la atmosférica. Si el líquido es algún disolvente orgánico, amoniaco líquido o hidracina el método se conoce como solvotermal, mientras que si el líquido utilizado es agua, el método se nombre como hidrotermal. La síntesis hidrotermal se refiere

a reacciones heterogéneas en medio acuoso a temperaturas por encima de 100 °C y más de un 1 bar de presión. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua a temperatura ambiente, se logran disolver a altas temperaturas y presiones por acción del propio disolvente o de mineralizadores, así se ha logrado disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales, por ejemplo, la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros [51]. Además es importante señalar que el agua, calentada a 600 °C experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que a presión ordinaria: llegando a ser su constante de disociación “ K_w ” de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos [51]. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas), oxidantes o reductores, a complejantes, etc., para potenciar la capacidad de disolución del agua.

1.3.4. Aglomeración y floculación de nanopartículas

La aglomeración es una fusión irreversible de nanopartículas individuales cuando están en contacto entre ellas obteniendo la formación de agregados. Este fenómeno debe evitarse ya que la mayoría de propiedades deseables de las nanopartículas desaparecen después de que se convierten en un aglomerado, por lo cual, un aspecto muy importante en la técnica de fabricación de nanopartículas es evitar la aglomeración. Una forma de impedir la aglomeración es proporcionando una barrera estérica mediante la introducción de una molécula que cubra la superficie de las nanopartículas. Las nanopartículas que se encuentran bien cubiertas ya no están en riesgo de sufrir aglomeración.

Otro fenómeno típico durante la síntesis de nanopartículas es la floculación. Las nanopartículas con una capa de agente estabilizador pueden formar cúmulos, llamados “flóculos”. En este caso las nanopartículas individuales quedan aisladas unas de otras por el agente estabilizante y son muy pocas para ser consideradas como un grupo. Los “flóculos” pueden ser re-dispersados mientras que las nanopartículas aglomeradas permanentemente se fusionan y es imposible su separación, la floculación puede aplicarse a las nanopartículas en estado coloidal.

1.3.5 Tipos de estabilización de nanopartículas

Generalmente se utilizan dos mecanismos de estabilización para prevenir la aglomeración de las nanopartículas, una es la estabilización electrostática y la otra es la estabilización estérica por adsorción de moléculas [58].

La estabilización electrostática involucra la creación de una doble capa surgida de los iones absorbidos en la superficie y los asociados alrededor de la partícula, de esta manera si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión coulombica entre las partículas puede prevenir su aglomeración. La estabilización estérica se puede alcanzar por la adsorción de moléculas largas tales como polímeros en la superficie de la partícula. En realidad las dimensiones de los polímeros, son usualmente más grandes que el alcance de las fuerzas de atracción entre las partículas coloidales [59].

1.3.5.1 Estabilización con polielectrolitos

Para estabilizar las nanopartículas individuales, se deben utilizar agentes protectores, éstos deben cumplir los siguientes requisitos [60]:

- 1) Soluble en diferentes solventes.
- 2) Estabilización térmica durante la preparación y aplicación del método de síntesis.
- 3) Buena interacción con la superficie del metal.
- 4) Buena interacción con el precursor metálico.

Los polímeros comúnmente usados hasta ahora para estabilizar coloides metálicos son la poli(vinilpirrolidona), el poli(etilenglicol) y sus copolímeros [58]. Para estos la estabilización del metal coloidal es a base del efecto estérico. Los polielectrolitos son de especial interés por la presencia de grupos iónicos y su solubilidad en agua. Dichos polielectrolitos combinan ambos efectos de estabilización por lo tanto, estabilizan las partículas metálicas coloidales de manera más eficiente. Los polielectrolitos ofrecen una buena interacción con el precursor metálico, también se puede utilizar exitosamente el poli(metilmacrilato) como matriz protectora para coloides metálicos en disolventes orgánicos [60].

1.3.6 Aplicaciones

Ya desde la edad media los artesanos que fabricaban vitrales mezclaban oro y plata en vidrio, seguido de un tratamiento térmico con el que producían nanopartículas de oro y plata con diámetros menores a 100 nm, dando al vidrio diferentes colores. Actualmente, los nanomateriales representan una opción prometedora y novedosa en un amplio rango de aplicaciones en diversas disciplinas como; medicina, óptica, física, biología o química, debido a sus mejores o nuevas propiedades. Por ejemplo, nanomateriales semiconductores (puntos cuánticos) tiene excelentes propiedades ópticas y optoelectrónicas [61], nanomateriales magnéticos presentan propiedades como el superparamagnetismo [62], nanopartículas metálicas presentan resonancia de plasmones superficiales [63], lo que permite abrir nuevos campos de aplicación para los nanomateriales.

Hasta hoy cientos de empresas y productos emplean el término “nano” en su nombre y el número de estos aumentará cada vez más ya que algunos gigantes de la tecnología como IBM, Hewlett-Packard, NEC, Intel, NISSAN, Volkswagen, Ford, Honda, Google, IOS, etc., canalizan millones de dólares para la investigación en nanotecnología.

La meta es que industrias tradicionales puedan beneficiarse de la nanotecnología para mejorar su competitividad en sectores habituales, como textil, alimentación, calzado, automotriz, construcción y salud. Actualmente la cifra en uso cotidiano es del 4 %, pero con la ayuda de programas de acceso a la nanotecnología se prevé que en 2017 sea del 25% en el uso y la producción manufacturera [64].

1.4 Nanotubos de TiO₂

1.4.1 Desarrollo histórico

En 1991, lijima reportó la formación de nanotubos de carbono [16] usando el método de evaporación por descarga de arco, que conduce a un arreglo de tubos con un diámetro de tan solo algunos nanómetros. Esto fue el inicio del campo de estudio de nanotubos en la ciencia y tecnología de materiales [65-66]. La fabricación de nanotubos trascendió rápidamente a otros materiales, así en 1992 se reportaron nanotubos de MoS₂ y WS₂ [66] y en 1995 tubos de BN [67]. En cuanto al TiO₂, las primeras estructuras nanotubulares sintetizadas por el método hidrotermal fueron reportadas por Kasuga y colaboradores en el año de 1998 [17]. El método introducido por Kasuga consiste en el tratamiento térmico de

nanopartículas de TiO_2 en una solución de NaOH . Como resultado obtiene la formación de nanotubos de alta pureza con morfología controlada, mediante un mecanismo de crecimiento que consiste esencialmente en el enrollamiento de estructuras laminares con un espesor monomolecular, en el caso ideal [17]. Recientemente se han reportado varios métodos para la síntesis de TiO_2 con forma nanotubular, lo que ha permitido aumentar considerablemente el área específica, algunos de estos métodos son el proceso sol-gel, electrodeposición y deposición sonoquímica. Sin embargo, las principales vías para sintetizar nanotubos de TiO_2 son la oxidación anódica y el método hidrotérmico. Como se puede notar en la gráfica de la Figura 18, donde se observa la tendencia de las publicaciones referentes a la síntesis de nanotubos de TiO_2 durante el periodo 2000 a 2012.

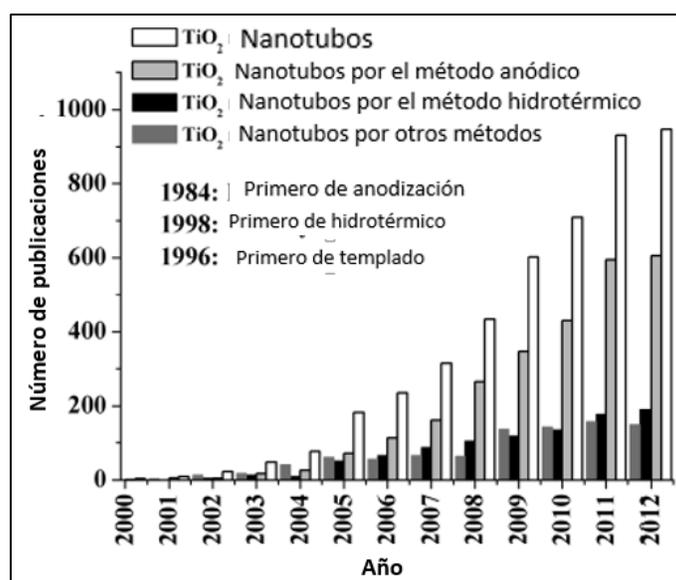


Figura 18.- Artículos de nanotubos de TiO_2 por métodos de fabricación publicados en el periodo 2000-2012 [64].

Actualmente, el estudio de estructuras nanotubulares de TiO_2 es uno de los tópicos de mayor importancia en la ciencia de materiales, como lo demuestran los miles de publicaciones que se reportan cada año. La principal razón de este interés es el impacto económico que se espera a causa de las múltiples aplicaciones de las nanoestructuras 1D, ya sea en la construcción de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como sensores de gas, como material fotosensible en la fabricación de celdas de combustible y celdas

solares [68], como fotocatalizador en la degradación de compuestos orgánicos [69] y en la fabricación de pigmentos y recubrimientos [47], etc.

1.4.2 Características y aplicaciones de los nanotubos de TiO₂

La Figura 19 muestra esquemáticamente los beneficios más importantes realizados y previstos del uso de nanotubos o conjuntos de nanotubos de TiO₂. a) El efecto de tamaño cuántico en una dimensión sobre las propiedades electrónicas puede dar lugar a una reducida dispersión de electrones y en un caso extremo a un transporte balístico; b) la extrema curvatura de la superficie puede resultar en una modificación de las propiedades químicas y físicas, lo cual puede ser aprovechado en sensores, celdas solares y fotoreactores; c) el hecho de que la longitud de la difusión de portadores minoritarios (huecos) se encuentra dentro del rango del espesor de la pared del tubo, y el prolongado tiempo de vida de los electrones en el TiO₂, permiten una separación de cargas ortogonal, es decir, los huecos en la pared y los electrones en el interior; d) la bien definida trayectoria de difusión de los portadores de carga o iones puede ser aprovechado en baterías y dispositivos electrocrómicos; e) el arreglo de tubos con estructura núcleo-coraza o tipo unión n-p, permite una eficiente separación de cargas; f) nanotubos con paredes decoradas con elementos o sustancias fotosensibles son de gran importancia en celdas solares y sensores químicos; g) el arreglo de tubos con estructura del tipo intercalado por ejemplo TiO₂-metal-TiO₂ pueden ser de utilidad en la fabricación de dispositivos de memoria y h) el pequeño volumen confinado en los nanotubos de ensayo combinado con la alta longitud del tubo provee las condiciones para detectar bajos volúmenes de analito pero con una alta sensibilidad [64].

La aplicación de los nanotubos de TiO₂ está directamente relacionada con las propiedades que le confieren su forma, actualmente se usan para incrementar las propiedades en las celdas solares de tipo Grätzel [70] y materiales fotocatalíticos [10]. Por su alta biocompatibilidad los nanotubos de TiO₂ son investigados para varias aplicaciones biomédicas como por ejemplo recubrimientos nanoestructurados, en prótesis, o material de refuerzo; el TiO₂ es el mejor material para el uso de implantes biomédicos [71].

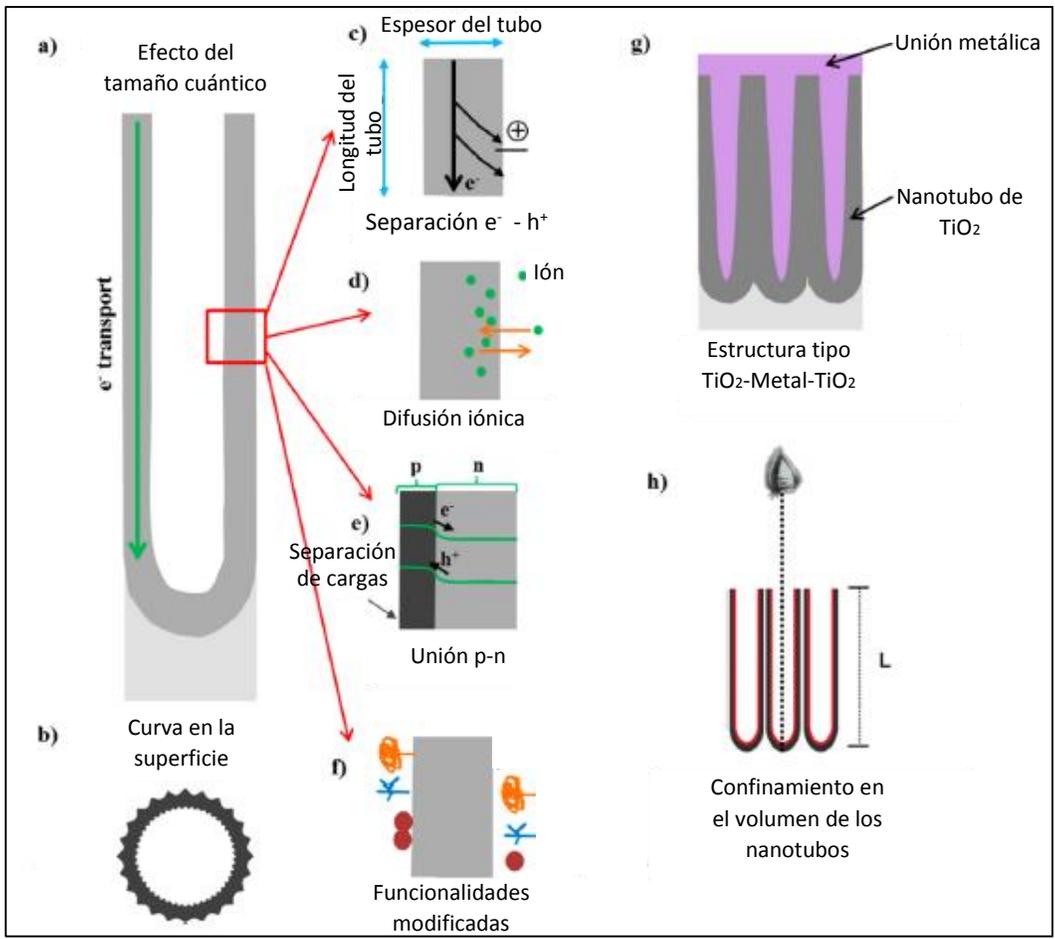


Figura 19.- Características de los nanotubos y su relación con las propiedades y aplicaciones [64].

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

II.1 Reactivos

Las características de los reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas y nanotubos de TiO₂ se muestran a continuación:

- **Tricloruro de titanio:** TiCl₃, Sigma Aldrich, pureza: 99.9 %, P.M. 154.2 g/mol, con 10 % en peso en solución de 20-30 % de ácido clorhídrico, líquido con tonalidad violeta.
- **Hidróxido de sodio:** NaOH, Sigma Aldrich, pureza: 99.9 %, P.M. 40 g/mol, hojuelas blancas.
- **Acetona:** CH₃(CO)CH₃, Sigma Aldrich, pureza: 98-99 %, P.M. 58.08 g/mol, Bi-destilada.
- **Agua desionizada:** H₂O de 10 MΩ con un pH aproximado de 6. Equipo desionizador: RiOs-DI3 MILLIPORE.
- **Poli(vinilpirrolidona):** PVP, Sigma Aldrich, pureza: 98-99 %, Mw. 31000-50000 g/mol, polvo blanco.
- **Ácido poli(*p*-acriloilaminofenilarsónico):** Poli(*p*-AAFA), Mw: 37800 g/mol, polvo naranja.
- **Ácido poli(*o*-acriloilaminofenilarsónico):** Poli(*o*-AAFA), Mw: 31347 g/mol, polvo blanco.

II.1.1 Purificación de reactivos

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados directamente de su empaque, excepto la acetona, la cual fue purificada por destilación simple a una temperatura de 55-56 °C y usando 2 g de K₂CO₃ como desecante.

II.2 Técnicas y equipos de caracterización

- Espectroscopia de absorción Ultravioleta – Visible (UV–Vis)

La técnica de espectroscopia UV–Vis utiliza radiación electromagnética con longitud de onda en el rango de 200–800 nm. La radiación en esta región del espectro provoca

transiciones electrónicas en algunos materiales debido a la excitación de los electrones en átomos, moléculas o sólidos semiconductores permitiendo determinar de manera cuantitativa y cualitativa las principales transiciones electrónicas que pueden presentarse en un material, las cuales son: la excitación de electrones σ , π y n en compuestos orgánicos, la transición de electrones en orbitales d y f de átomos metálicos, la transferencia de carga entre especies donadoras y aceptoras y las transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción en semiconductores [72]. La técnica se basa en la ley de Beer en donde la absorbancia es directamente proporcional a la concentración del absorbato.

Para la determinación de la energía de la banda prohibida de las nanoestructuras de TiO_2 se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 2S con un rango de medición de 190 a 800 nm. Las muestras fueron analizadas en solución usando celdas de cuarzo de 1 x 1 x 4.5 cm a temperatura ambiente. Las soluciones fueron preparadas dispersando 1 mg de muestra en 3.5 mL de agua desionizada con ayuda de un baño ultrasónico.

- Difracción de Rayos – X (DRX)

La técnica de caracterización de DRX hace uso de un haz de radiación X monocromático generado por un ánodo metálico, dicha radiación al interactuar con un sólido cristalino se difracta formando un patrón de difracción único para cada material cristalino. Esta técnica permite identificar la estructura cristalina, el tamaño de cristal y los esfuerzos internos de un material cristalino, además de identificar las diferentes modificaciones alotrópicas y polimórficas de un elemento o sustancia [73].

La estructura cristalina y tamaño de cristal de las nanoestructuras de TiO_2 fueron determinadas en un difractómetro de rayos-X marca Inel, modelo Equinox 2000, usando la radiación $K\alpha_1$ de un ánodo de Cu o de un ánodo de Co, las mediciones se realizaron en el rango de 2θ de 3° a 110° . Para el análisis de difracción las muestras se prepararon mediante el siguiente procedimiento: la muestra se pulverizó en un mortero de ágata, se adicionó a un portamuestras metálico y se compactó mecánicamente asegurando que la superficie quedará totalmente plana.

- Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la técnica de TGA se monitorea el cambio del peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo (calentamiento isotérmico) cuando la muestra es sometida a un

programa de temperatura en una atmósfera específica. La variación en peso está involucrada con algún proceso físico o químico que le ocurre a la muestra por efecto de la temperatura. La atmósfera puede ser estática o dinámica, así como oxidante, reductora, inerte, corrosiva, autogenerada o radioactiva. La técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, absorción, vaporización y degradación química [74].

La eliminación de agua y de disolventes orgánicos así como la presencia de compuestos orgánicos presentes en las nanopartículas de TiO_2 fue determinada mediante un analizador termogravimétrico marca METTLER - TOLEDO, modelo 851. Las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, en el rango de temperatura de 20 a 900 °C, usando un programa de calentamiento de 10 °C por minuto, utilizando crisoles de alúmina y 5 mg de muestra.

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la técnica de DSC se determina el cambio en la entalpía involucrada en los procesos físicos y químicos tanto endotérmicos como exotérmicos que le ocurre a un material cuando es sometido a un programa de temperatura en una atmósfera específica. Entre los principales procesos que son estudiados por la técnica se encuentran, la transición vítrea, descomposición, reacciones químicas y transiciones de fase [74].

La transición de fase de rutilo a anatasa de las nanopartículas de TiO_2 se estudió con un calorímetro diferencial de barrido marca METTLER – TOLEDO, modelo 822. Las mediciones se realizaron en atmósfera de nitrógeno, en el rango de temperatura de 20 a 550 °C, usando un programa de calentamiento de 10 °C por minuto, utilizando crisoles de alúmina y 5 mg de muestra

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de SEM nos proporciona un análisis de superficie dando información morfológica y topográfica de un material. En un microscopio electrónico de barrido se obtienen imágenes con electrones secundarios o retrodispersos y se puede analizar cualquier tipo de material siempre y cuando este sea conductor o se pueda hacer conductor [75].

El estudio de la morfología de las nanoestructuras de TiO_2 se realizó usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 6300 operado con un voltaje de aceleración de 30 kV, equipado con una cámara fotográfica y una video impresora y

resolución de 3 a 4 nm. La preparación de las muestras se realizó mediante la colocación de una pequeña cantidad de muestra sobre un porta muestras metálico de tipo tambor de 7 mm de diámetro usando cinta de grafito de doble cara. Debido a que la muestra es un semiconductor se analizó sin recubrimiento

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la técnica de TEM se hace incidir un haz de electrones de alta energía sobre una muestra lo suficientemente delgada como para obtener electrones transmitidos sin dispersión y electrones transmitidos dispersados elásticamente a cierto ángulo mediante los cuales se generan imágenes y patrones de difracción sobre una placa fotográfica o pantalla fluorescente. Con esta técnica se puede obtener información detallada de la morfología, estructura cristalina y defectos cristalinos [76].

La forma y tamaño de las nanoestructuras de TiO_2 fueron determinadas por microscopía electrónica de transmisión utilizando un microscopio marca JEOL, modelo JEM2100, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV. Para la preparación de las muestras primero una pequeña cantidad de nanoestructuras de TiO_2 fueron dispersadas en agua desionizada utilizando vibración ultrasónica, después se depositó una gota de la solución sobre una rejilla de Cu recubierta con grafito, finalmente la rejilla fue colocada en una estufa de calentamiento con vacío y mantenida a 80 °C durante 2 h para eliminar el agua.

- Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia IR es una técnica de análisis vibracional utilizada comúnmente para identificar los grupos funcionales de un compuesto o material en base a sus modos de vibración característicos. Los modos de vibración que pueden ser detectados por la espectroscopia IR son aquellos que presentan una variación del momento dipolar de la molécula durante la vibración. La técnica es importante en el estudio de compuestos orgánicos, polímeros y de algunos semiconductores [72].

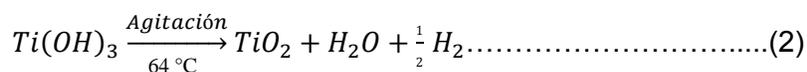
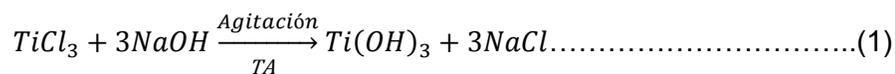
Los modos de vibración del TiO_2 y de los polielectrolitos fueron determinados mediante espectroscopia IR utilizando un espectrofotómetro de absorción infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin–Elmer, modelo Frontier con una resolución espectral de 4 cm^{-1} . Las mediciones se realizaron mediante los métodos de reflectancia totalmente atenuada (ATR) e incidencia normal (Transmitancia). Para las mediciones por el método ATR se colocó 1 mg de muestra directamente sobre la platina de diamante, después se aplicó una pequeña presión sobre la muestra. Mientras que para las mediciones en el modo

de transmitancia se prepararon pastillas de 7 mm de diámetro formadas por la mezcla de 1 mg de muestra y 99 mg de KBr seco y aplicando una presión aproximada de 10 toneladas.

II.3 Síntesis

II.3.1 Síntesis de nanopartículas de TiO₂ con fase rutilo

Las nanopartículas de TiO₂ con fase rutilo fueron sintetizadas mediante el método coloidal con el siguiente procedimiento. En un vaso de precipitado de 250 mL que contenía 80.5 mL de agua desionizada con pH de 6, se adicionó 19.5 mL de tricloruro de titanio a una razón de 1 mL por minuto manteniendo la solución con agitación vigorosa y temperatura ambiente. El pH de la solución al término de la adición del tricloruro de titanio fue de 0.5. Posteriormente, se varió el pH de la solución mediante la adición de hidróxido de sodio hasta obtener un valor entre 6-7. En el transcurso de la neutralización la solución pasó por múltiples cambios de color y tonalidades como: violeta suave translucido, violeta intenso translucido, violeta fuerte opaco, morado claro opaco, morado oscuro opaco, negro; el tiempo en el cambio de color fue aproximadamente de 15 minutos en cada transición. La solución fue mantenida a 64 °C y agitación constante por 24 horas, se generaron múltiples cambios de color como: azul oscuro, azul rey, azul cielo, azul claro, azul pastel, azul blanqueado, blanco azulado y blanco. En el Esquema 1 se presentan las posibles reacciones involucradas en la síntesis de las nanoestructuras de TiO₂.



Esquema 1.- Reacciones químicas involucradas en la síntesis coloidal de nanopartículas de TiO₂.

Finalizado el tiempo de reacción se obtuvo una solución espesa de color blanco con un pH entre 1-2. La solución se dejó en reposo durante 12 h, obteniendo un precipitado blanco. El sólido fue recuperado mediante el siguiente procedimiento: primero se retiró el sólido que flotaba en la superficie de la solución, a continuación se separó el precipitado mediante decantación, posteriormente el sólido fue lavado varias veces con agua desionizada utilizando tanto agitación vigorosa como vibración ultrasónica por periodos de 15 minutos.

El sólido obtenido fue secado a 100 °C en una estufa. Se obtuvo 3.55 g de TiO₂ lo que representa un rendimiento del 50%.

II.3.2 Transformación de fase de nanopartículas de TiO₂

La transformación de fase de las nanopartículas de TiO₂ obtenidas por el método coloidal, se realizó mediante el tratamiento térmico a 500 °C. Se conoce que el cambio de la fase rutilo a la fase anatasa ocurre entre los 450-600 °C. La transición en la estructura cristalina se observa en la Figura 20 [77].

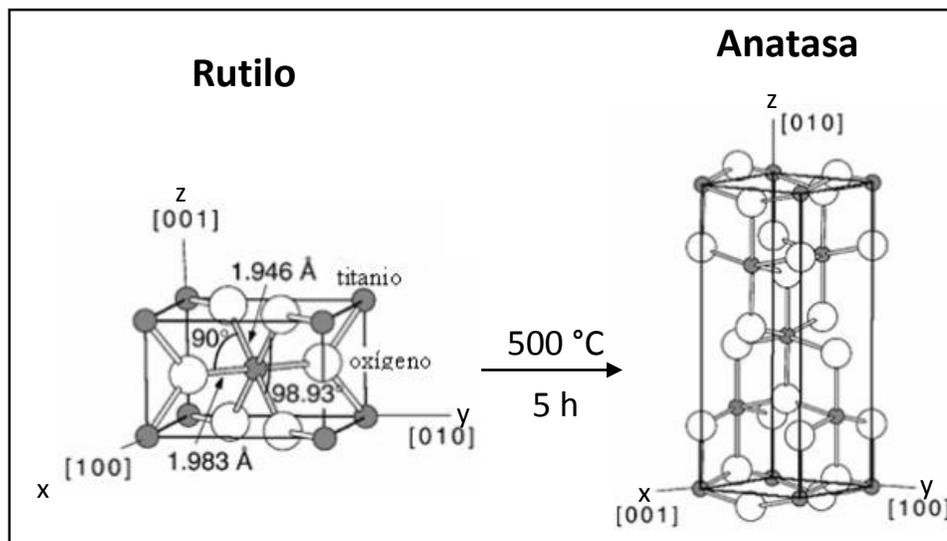


Figura 20.- Transición de fase rutilo a anatasa mediante tratamiento térmico.

El procedimiento consistió en lo siguiente: 3.55 g de TiO₂ en fase rutilo fueron colocados en un crisol de alúmina y distribuidos uniformemente sobre la superficie del crisol, este fue cubierto con papel aluminio e introducido en una mufla de calentamiento *Furnance 47900; Barnstead/Thermolyne*. La temperatura de la mufla se aumentó de 25 a 500 °C en un tiempo de 45 minutos, posteriormente la muestra fue mantenida a 500 °C por 5 horas. El peso de la muestra antes y después del tratamiento térmico fue el mismo.

II.3.3 Síntesis de nanotubos de TiO₂

Los nanotubos de TiO₂ fueron sintetizados mediante el método hidrotérmal, el procedimiento general de síntesis fue el siguiente: En un matraz de fondo redondo de dos bocas de 250 mL dispuesto con un condensador y un termómetro, se colocaron 60 mL de agua desionizada y 1 g de TiO₂ en fase anatasa. La mezcla fue puesta en agitación vigorosa y calentada a 60 °C hasta que el TiO₂ se dispersó completamente. Por otro lado, 4 g de NaOH se disolvieron en 40 mL de agua desionizada, la solución de NaOH se calentó a 60 °C y se adicionó a la solución de TiO₂. Después de tapar y sellar perfectamente el matraz, la temperatura de la solución se aumentó a 97 °C. Posteriormente, la solución se mantuvo a una temperatura entre 94 y 97 °C de manera que el reflujo de agua en el condensador permaneció constante durante 168 horas, el sistema utilizado para la síntesis se muestra en la Figura 21. Después la solución se enfrió hasta alcanzar la temperatura de 25 °C y se dejó en reposo hasta que el producto en forma de un sólido blanco se depositó en el fondo del matraz. El sólido fue recuperado, lavado y secado mediante el procedimiento descrito en la síntesis de nanopartículas de TiO₂. Se obtuvo un sólido blanco con un peso de 1.05 g. La reacción se repitió varias veces pero cambiando el tiempo de reflujo a 96 y 142 horas.



Figura 21.- Fotografía del sistema utilizado para la síntesis de nanotubos de TiO₂.

II.3.4 Síntesis de nanotubos de TiO₂ en presencia de polielectrolitos

La síntesis de nanotubos de TiO₂ usando los polielectrolitos ácido poli(*o*-acrililaminofenilarsónico) abreviado como poli(*o*-AAFA), ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsónico) (poli(*p*-AAFA)) y polivinilpirrolidona (PVP), se realizó por el método hidrotermal. El procedimiento general fue el siguiente. En un vaso de precipitado de 25 mL se colocaron 10 mL de agua desionizada y 250 mg de nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa. La mezcla fue calentada a 60 °C y puesta en agitación vigorosa hasta dispersar el óxido de titanio, formándose una solución homogénea. Por otro lado, en un vaso de precipitado de 25 mL que contenía 5 mL de agua desionizada se disolvieron 25 mg del polímero correspondiente (poli(*o*-AAFA), poli(*p*-AAFA) o PVP) usando agitación constante y una temperatura de 60 °C. Ambas soluciones fueron adicionadas simultáneamente a un matraz de fondo redondo de dos bocas de 50 mL acondicionado con un condensador y un termómetro. Finalmente se adicionaron 10 mL de una solución de NaOH con una concentración de 2.5 mol/L. La solución resultante fue calentada lentamente hasta alcanzar una temperatura de 97 °C, la solución fue mantenida a esa temperatura y agitación constante por un tiempo de 168 h usando el sistema de la síntesis de nanotubos de TiO₂ sin polímero. Al terminar la reacción, la solución se enfrió hasta alcanzar la temperatura de 25 °C y se dejó en reposo hasta que el producto en forma de un sólido blanco se depositó en el fondo del matraz. El sólido fue recuperado, lavado y secado mediante el procedimiento descrito en la síntesis de nanopartículas de TiO₂.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de nanoestructuras de TiO_2 , la discusión de resultados se aborda de acuerdo a la secuencia experimental. Primero se discute la formación de nanoestructuras 0D de TiO_2 en fase rutilo, después su transformación a TiO_2 en fase anatasa, seguido de la obtención de nanoestructuras 1D de TiO_2 y por último se discute la influencia de los polielectrolitos en la estabilización, tamaño y forma de las nanoestructuras 1D de TiO_2 .

III.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 con fase rutilo

Como se describió en el desarrollo experimental, la síntesis de nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo fue realizada mediante una variante del método reportado por Cassaignon y colaboradores [82]. Mientras que la formación y las características del producto fueron monitoreadas por las técnicas de espectroscopia de absorción UV-Vis, y difracción de rayos-X. Lo cual es un procedimiento común en síntesis de materiales semiconductores. El método de síntesis coloidal empleado, se caracteriza por los cambios continuos en el pH de la solución de reacción, los cuales fueron acompañados de cambios en el color en las diferentes etapas por las que transcurre la formación de TiO_2 . La mezcla de reacción a los diferentes pH fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis, y los espectros obtenidos se muestran en el Figura 22. La solución inicial que contenía TiCl_3 presentó un pH de 0.5 y un color violeta como se observa en la Figura 23^a. Lo cual es característico de la presencia de complejos coloidales de Ti^{3+} . El espectro de dicha solución muestra una banda de absorción en 490 nm, la cual ha sido asignada a transiciones electrónicas entre orbitales d-d [82]. Mediante la adición de NaOH se incrementó el pH de la solución a un valor de 1 iniciando la reacción de hidrólisis y generando la formación del complejo $\text{Ti}(\text{OH}_2)_6^{3+}$. Lo que dio paso a la formación de una banda con un máximo de absorción en 240 nm. La variación del pH en el rango de 1 a 3 ocasiona un cambio en la presencia de compuestos hidroxilados generándose especies como $\text{Ti}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5^{2+}$. Lo que provoca que la intensidad de la banda de absorción en 240 nm disminuya progresivamente hasta desaparecer, con un cambio a color morado (Figura 23b). La continua adición de NaOH a temperatura ambiente provoca un lento aumento en el pH de la solución, y cuando el pH de la solución alcanza valores arriba de 3, la solución violeta se torna negra, Figura 23c, este fenómeno se atribuye a la

formación de un dímero del Ti (III), $Ti_2O(OH_2)_{10}^{4+}$. En un estudio cuantitativo del fenómeno, se reportó [82] que el dímero se genera en un 1% a un pH=1 y un 10% a un pH=3. Sin embargo, la coloración oscura observada no se debe a la presencia de dímeros; más bien parece indicar la presencia de especies policatiónicas con valencia mixta, debido a un intervalo de transferencia entre Ti (III) y Ti (VI).

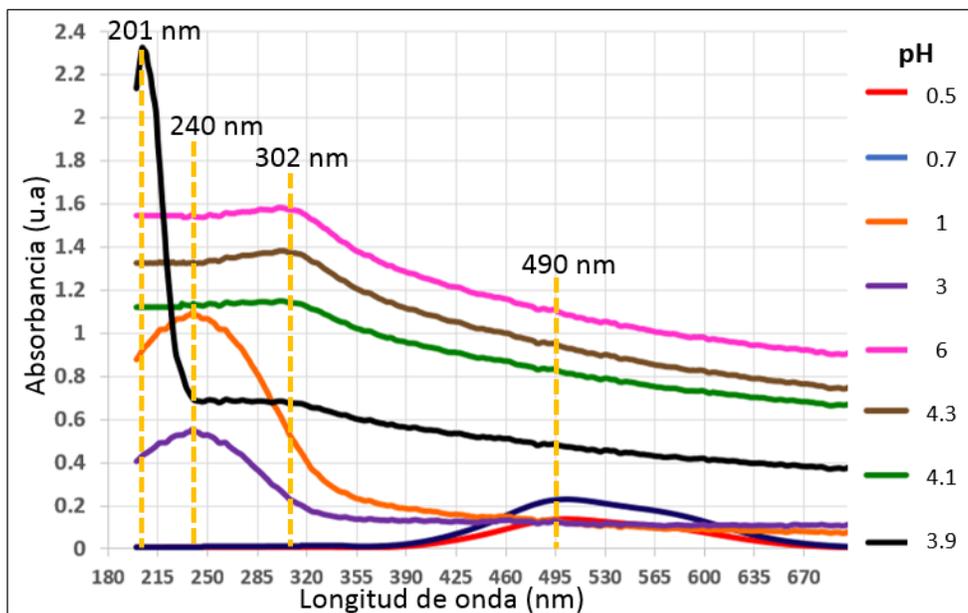


Figura 22.- Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de $TiCl_3$ durante la síntesis de nanoestructuras OD de TiO_2 .

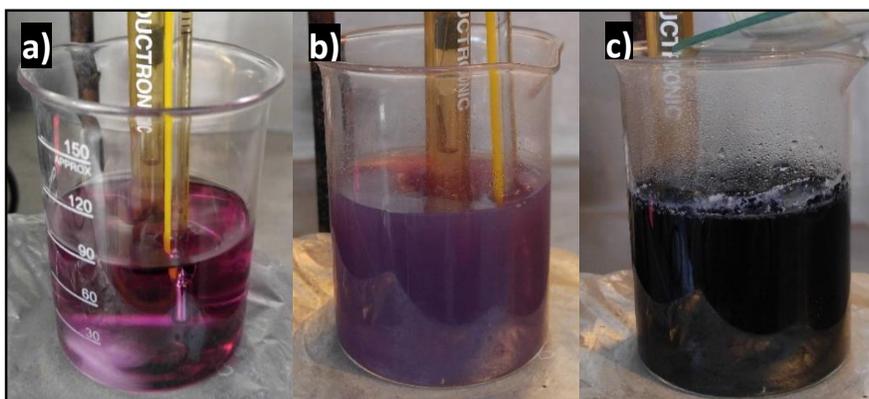


Figura 23.- Fotografías de la solución de reacción durante la síntesis de nanopartículas de TiO_2 . a) solución con $pH=0.5$, b) solución con $pH=1$ y c) solución con un $pH=3$.

Cuando la solución alcanza un pH de 6 se observó un nuevo cambio de color, de azul marino a azul cielo, esto se muestra en la Figura 24b. Mientras que el espectro UV-Vis mostró una banda de absorción en 302 nm. El cambio de color fue acompañado de la formación de un sólido, el cual se ha reportado que es debido a la precipitación parcial de compuestos oxidados de $\text{Ti}(\text{OH})_{3+x}$, en donde x corresponde al grado de oxidación [82]. Sin embargo con el transcurso del tiempo el sólido se fue redispersando en la solución. Es importante mencionar que en nuestro caso el proceso de oxidación se generó rápidamente posiblemente a causa del contacto con el ambiente (aire). Finalmente, el pH de la solución cambio desde un valor de 6 hasta 3.9 en el transcurso de 10 minutos, al mismo tiempo que adquirió un color blanco, concluyendo con la precipitación de un polvo blanco, como se puede observar en la Figura 24c. En los espectros UV-Vis de la solución a pH de 6, 4.3 y 4.1 se puede observar como la intensidad de la banda en 302 nm disminuye, mientras una nueva banda en 201 nm se forma indicando la formación de TiO_2 .

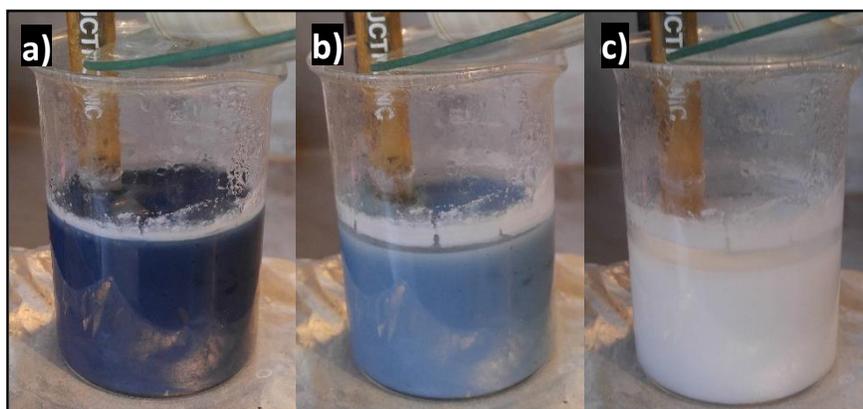


Figura 24.- Fotografías de la solución de reacción durante la síntesis de nanopartículas de TiO_2 , correspondientes a pH=6 (a), pH=4.1 (b) y pH=3.8 (c).

La principal evidencia de la formación de TiO_2 fue obtenida mediante espectroscopia UV-Vis, ya que el espectro UV-Vis del producto puro, mostrado en la Figura 25, reveló la presencia de una banda de absorción localizada en una longitud de onda de 194 nm, la cual ha sido asignada a partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico [82]. Es importante mencionar que el TiO_2 en forma macroscópica presenta una banda de absorción en el rango de 300-400 nm y que a medida que el tamaño de partícula disminuye la banda de absorción se presenta a menor longitud de onda.

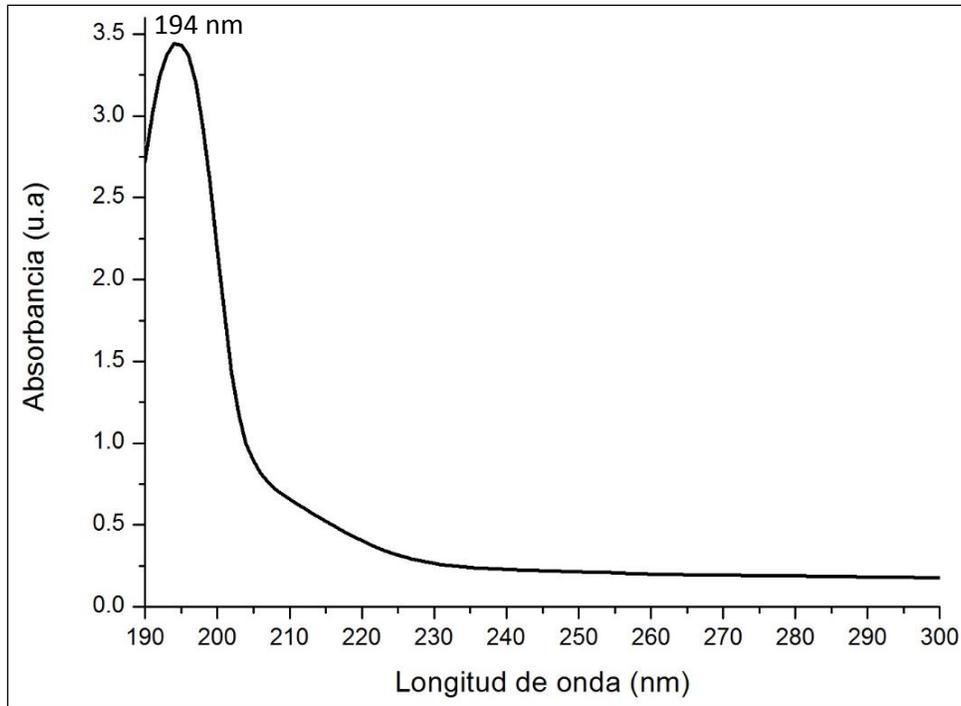


Figura 25.- Espectro UV-Vis de nanopartículas de TiO₂ fase rutilo.

III.1.1 Determinación de la energía de la banda prohibida de las nanopartículas de TiO₂ usando espectroscopia de absorción ultravioleta visible

En el estudio de materiales semiconductores la determinación de la energía de la banda prohibida es de gran importancia. En el caso del TiO₂, Dette y colaboradores [83] reportan un valor de 3.2 eV. Es decir tal energía se encuentra dentro del rango de energía de la radiación ultravioleta y corresponde a TiO₂ en forma macroscópica. Se sabe que una disminución en el tamaño de partícula ocasiona una disminución en la energía de la banda prohibida. Se han reportado nanoestructuras de TiO₂ con energía de la banda prohibida menor de 2 eV. Por ejemplo, Naldoni y su equipo [84] reportaron que la energía de la banda prohibida para nanopartículas de TiO₂ es de 1.85 eV, es decir está en la región de energía de la luz visible.

El espectro UV-Vis del TiO₂ de tamaño nanométrico que se muestra en la Figura 25 fue utilizado para determinar la energía de la banda prohibida. El cálculo se realizó mediante el método del gráfico de Tauc usando la Ecuación 1.

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde: α es el coeficiente de absorción óptica.
 $h\nu$ es la energía del fotón.
 E_g es la energía de la banda prohibida.

En la determinación de la brecha de energía utilizando el método de Tauc, se supone que el TiO₂ es un semiconductor de banda directa. El valor de la energía de la banda prohibida del TiO₂ se determina graficando $(\alpha h\nu)^2$ como una función de la energía del fotón y extrapolando a $\alpha=0$ la parte lineal del gráfico. En la Figura 26 se muestra el gráfico de Tauc, el cual fue obtenido utilizando los datos del espectro UV-Vis y la Ecuación 1. Como se puede observar en el gráfico la energía de banda prohibida para el TiO₂ en fase rutilo es de 2.18 eV.

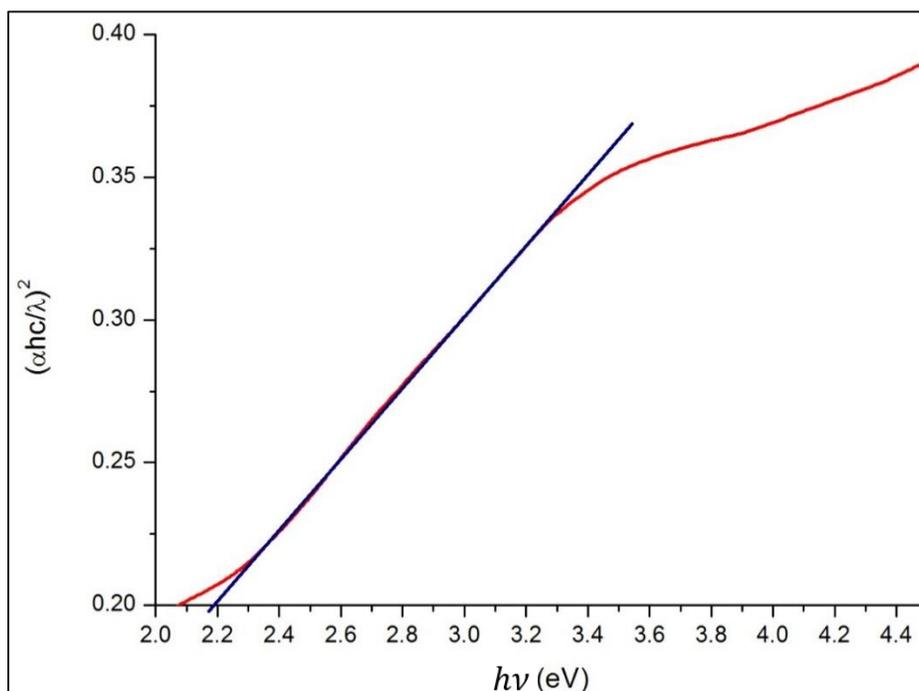


Figura 26.- Gráfico de Tauc para nanopartículas de TiO₂ fase rutilo con $E_g=2.18$ eV.

III.1.2 Identificación de la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO₂ y cálculo del tamaño de cristal mediante difracción de rayos-X

La identificación de la estructura cristalina de las nanopartículas de TiO₂ se realizó mediante difracción de rayos-X utilizando la radiación de un ánodo de cobre (Cu $k_{\alpha 1}$). En la

Figura 27 se muestra el patrón de difracción de las nanopartículas de TiO₂ obtenidas por el método coloidal. Se puede observar que el patrón presenta líneas de difracción en 27.6°, 36.7°, 39.7°, 41.7°, 44.5°, 54.7°, 57.0°, 63.1°, 64.5°, 69.4°, 69.7°, 89.8° y 91.0°, los cuales coinciden con las líneas de difracción de TiO₂ en fase rutilo reportada en la ficha PDF [00-087-0710] TiO₂ (*rutile*).

El tamaño de cristal se calculó utilizando la Ecuación de Scherrer (Ecuación 2) [73], en la cual se considera que los granos cristalinos son esféricos e involucra el ancho medio de los picos de difracción y el ángulo de difracción. Se determinó el tamaño de cristal usando los 3 picos más intensos en el patrón de difracción.

$$B(2\theta) = \frac{k\lambda}{t \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde:

B es el tamaño de grano.

λ es la longitud de onda de los rayos X.

k es la constante de proporcionalidad de Scherrer (0.94) [73].

t es el ancho medio de pico.

Los valores obtenidos para el tamaño de grano cristalino usando la primera, segunda y tercer línea de difracción más intensa fueron de 13.0 nm, 20.5 nm y 15.7 nm, respectivamente. Por lo que, el promedio de tamaño de cristal es de 16.4 nm. Los valores calculados se encuentran en la Tabla 3.

Tabla 3.- Valores para Ecuación de Scherrer en nanopartículas de TiO₂ fase rutilo.

Pico	t (mrad)	B (nm)
(110)	11.45	13.0
(211)	7.93	20.5
(101)	9.7	15.7

$$k = 0.94$$

$$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$$

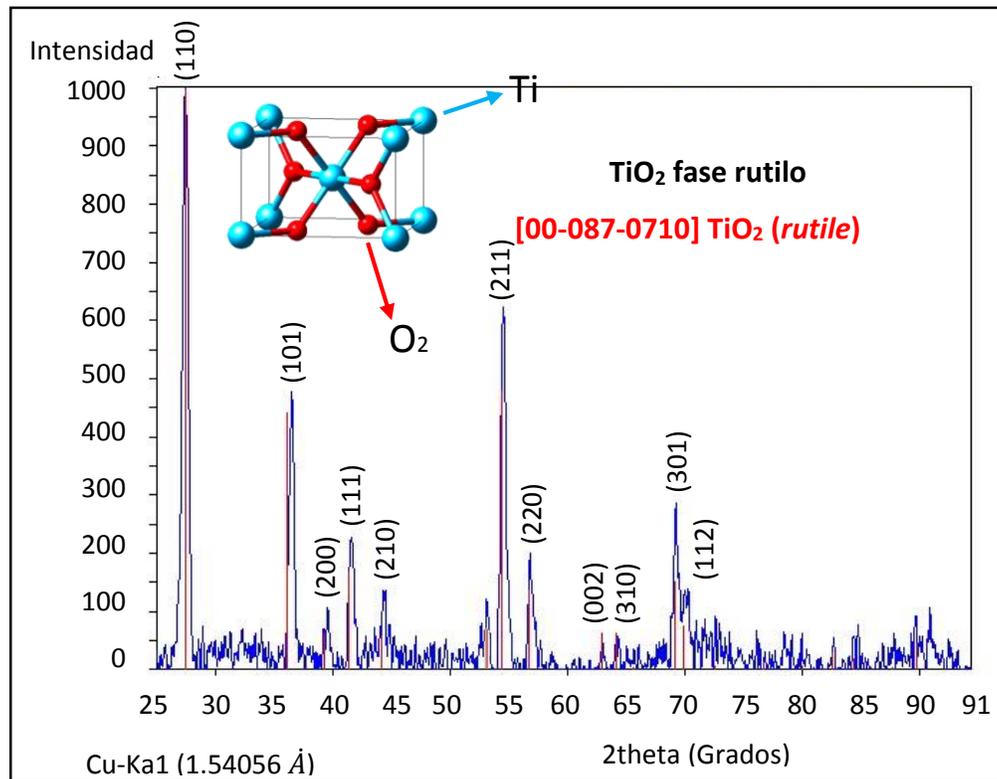


Figura 27.- Patrón de difracción de nanoestructuras 0D de TiO_2 fase rutilo obtenido con radiación $\text{Cu } k_{\alpha 1}$.

III.1.3 Determinación del tamaño y forma de las nanopartículas de TiO_2 por microscopía electrónica de transmisión

La Figura 28 muestra imágenes de TEM de nanoestructuras de TiO_2 fase rutilo formadas a partir de TiCl_3 empleando el método coloidal y un tiempo de reacción de 24 h. Se encontró que las nanopartículas de TiO_2 con fase rutilo presentaron forma cuasi-esférica, dodecaedra y decaedra, con diámetro en el rango de 20 a 40 nm.

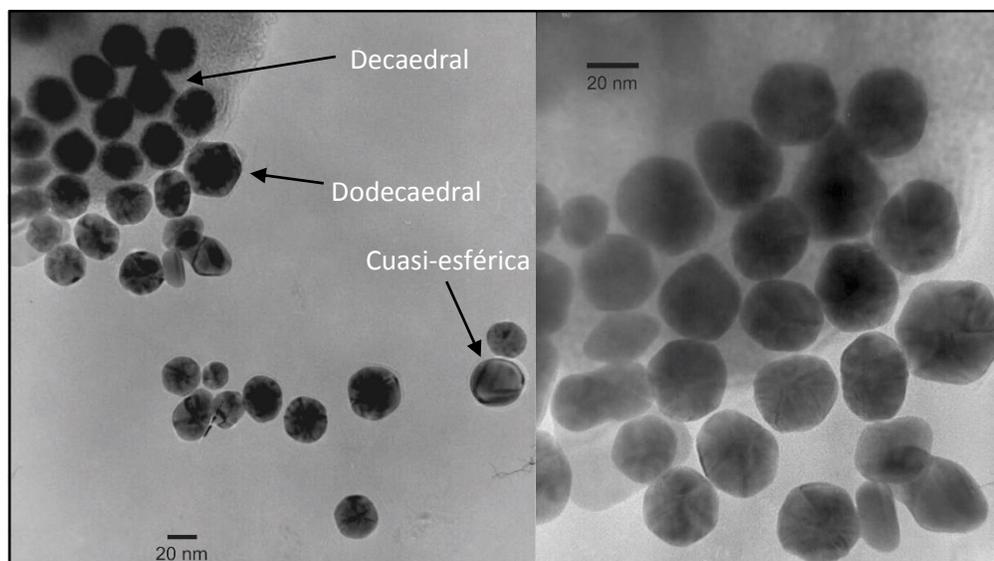


Figura 28.- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de TiO₂ fase rutilo obtenidas a partir de TiCl₃.

III.1.4 Estudio de los modos de vibración de TiO₂ mediante espectroscopia de absorción infrarroja

Como se mencionó en el desarrollo experimental, las nanopartículas de TiO₂ fueron obtenidas mediante el método coloidal utilizando tricloruro de titanio e hidróxido de sodio, la identificación estructural del TiO₂ fue realizada mediante espectroscopia IR.

En la Figura 29 se muestra el espectro IR del TiO₂ en fase rutilo. El espectro presenta una banda a 3250 cm⁻¹ correspondiente al modo de vibración de tensión del grupo OH del agua presente en el TiO₂ debido a que es un material hidrofílico. Por otro lado, el espectro también muestra una banda a 1630 cm⁻¹ y 1340 cm⁻¹, estas podrían estar asociadas a la vibración ν C=O y δ C-H de compuestos orgánicos residuales tales como acetona utilizada durante la purificación de nanoestructuras [85]. La banda más intensa y ancha se localiza en la región de 850 a 450 cm⁻¹ y es debida al modo de vibración de elongación Ti-O-Ti característico de TiO₂ en fase rutilo. También la banda de baja intensidad localizada a 890 cm⁻¹ está asociada al enlace Ti-O [78].

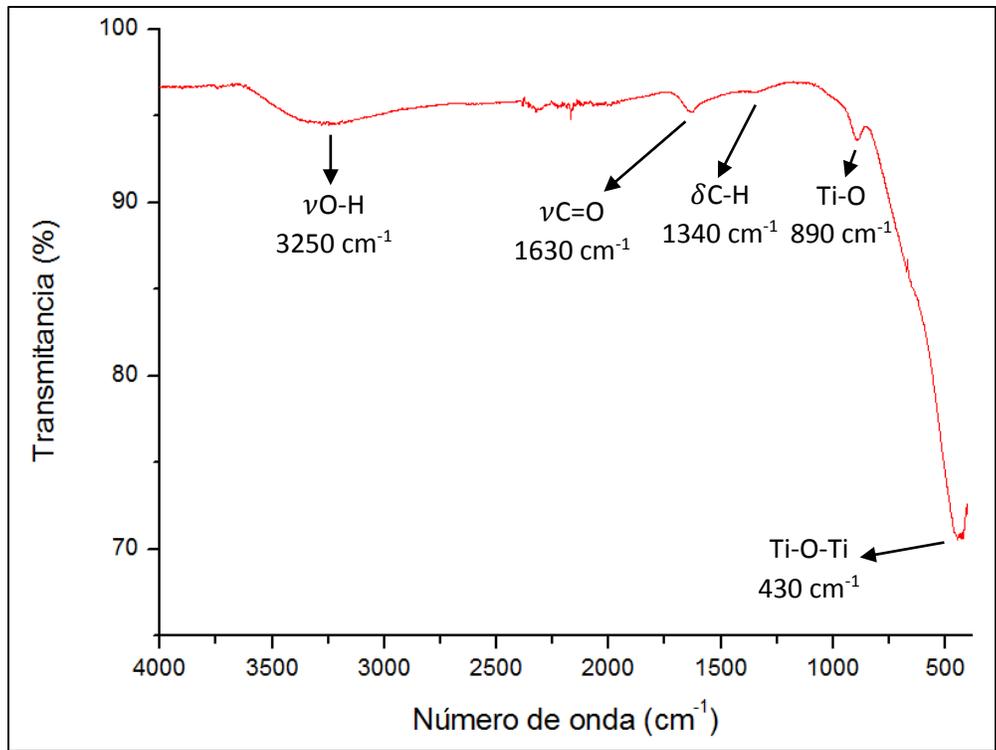


Figura 29.- Espectro IR de nanoestructuras 0D de TiO₂ fase rutilo.

III.1.5 Análisis térmico de nanopartículas de TiO₂

El análisis térmico de las nanoestructuras 0D de TiO₂ sintetizadas por el método coloidal fue realizado mediante las técnicas de DSC y TGA.

En la Figura 30 se muestra el termograma de DSC de las nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo. Se aprecian 3 eventos térmicos a las temperaturas de 100 °C, 258 °C y 422 °C; los dos primeros eventos corresponden al proceso de pérdida de agua fisisorbida y quimisorbida. Mientras que el tercer evento es debido a la transición de fase de rutilo a anatasa, la cual ocurre en un rango de 389 a 540 °C. Por lo que se considera que las nanopartículas de TiO₂ en fase rutilo pueden transformarse completamente a la fase anatasa mediante el tratamiento térmico a 500 °C.

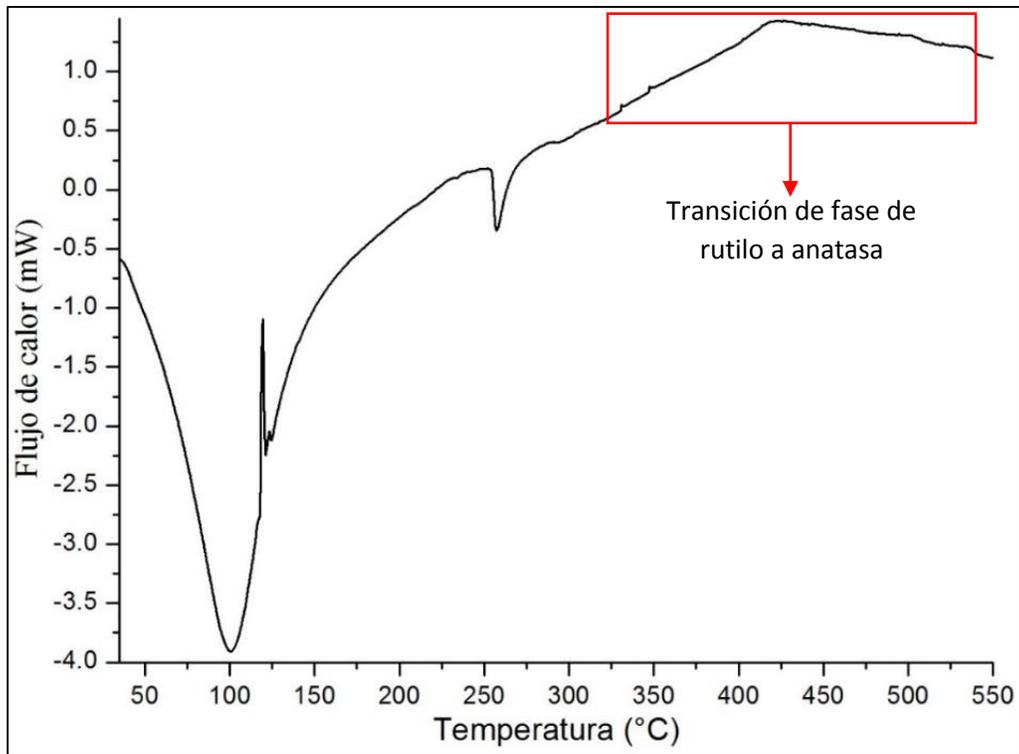


Figura 30.-Termograma de DSC de nanoestructuras 0D de TiO_2 fase rutilo.

La Figura 31 muestra la curva de TGA de TiO_2 con fase rutilo, en el termograma se aprecia una caída progresiva del peso de la muestra que inicia a 40 °C y termina a 850 °C y corresponde a una pérdida de masa de 1.01 mg lo que equivale al 20 % del peso total de la muestra. Debido a que en el espectro de IR de esta muestra se detectó la presencia de agua, se puede deducir que la variación en peso ocurrida hasta los 100 °C, que corresponde al 12 % del peso, es debida a la pérdida de agua fisisorbida, mientras que el restante 8 % corresponde principalmente a agua quimisorbida en el material así como a la pérdida de moléculas de disolvente residual, que se pierden dentro del rango de temperatura de 100 a 850 °C.

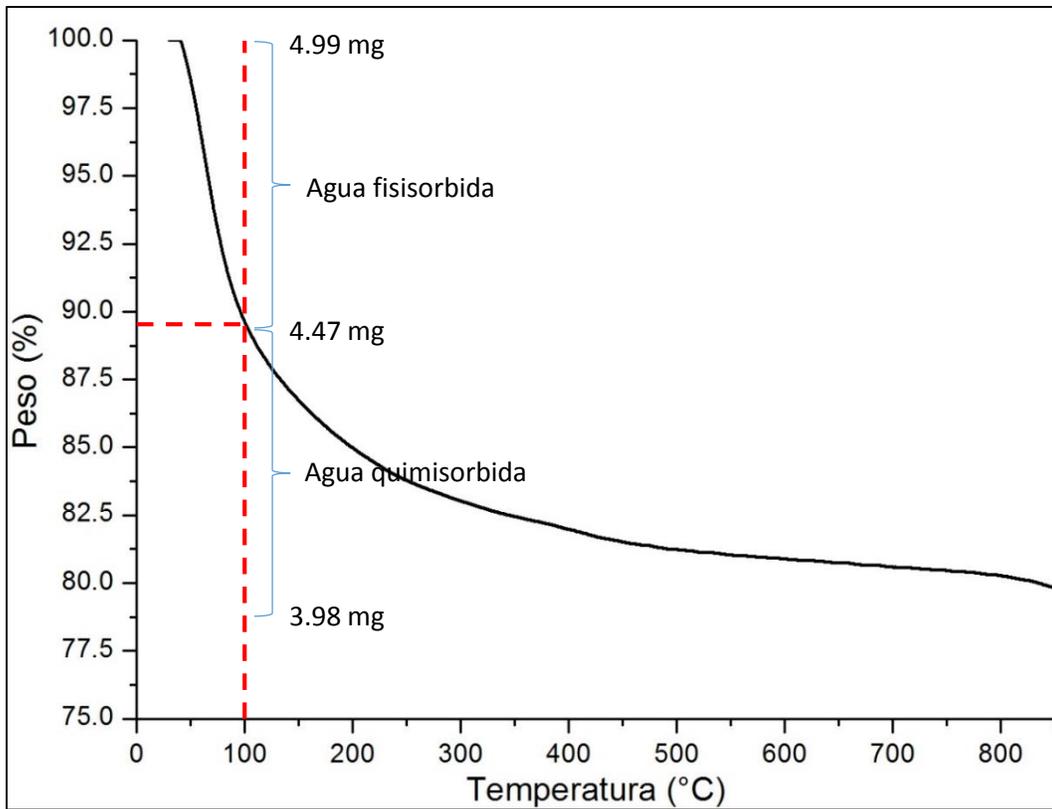


Figura 31.-Termograma de TGA de nanopartículas de TiO_2 fase rutilo.

III.2 Transformación de fase de nanopartículas de TiO_2

Como se describió anteriormente, la obtención de TiO_2 en la fase anatasa se obtuvo mediante el tratamiento térmico de la muestra de TiO_2 en fase rutilo. La transición de fase de rutilo a anatasa fue verificada por la técnica de difracción de rayos-X. Por otro lado, la evidencia de la obtención de partículas de TiO_2 en fase anatasa con tamaño nanométrico fue obtenida mediante espectroscopia UV-Vis. En la Figura 32 se muestra el espectro de absorción ultravioleta-visible del TiO_2 obtenido después del tratamiento térmico. El espectro revela la presencia de una banda de absorción localizada en una longitud de onda de 196 nm, la cual ha sido asignada a partículas de TiO_2 de tamaño nanométrico [82].

III.2.1 Evaluación del cambio en la energía de la banda prohibida de nanoestructuras 0D de TiO_2

El espectro UV-Vis del TiO_2 en tamaño nanométrico fue utilizado para determinar la energía de la banda prohibida mediante el método del gráfico de Tauc. En la Figura 33 se muestra el gráfico de Tauc, donde el valor de la energía se obtiene extrapolando a $\alpha=0$ la parte lineal del gráfico. Se determinó que el valor de la energía de banda prohibida para el TiO_2 en fase anatasa es de 1.75 eV. La disminución en el valor de la energía con respecto al caso de TiO_2 en fase rutilo sugiere que el tamaño de partícula de TiO_2 anatasa es menor.

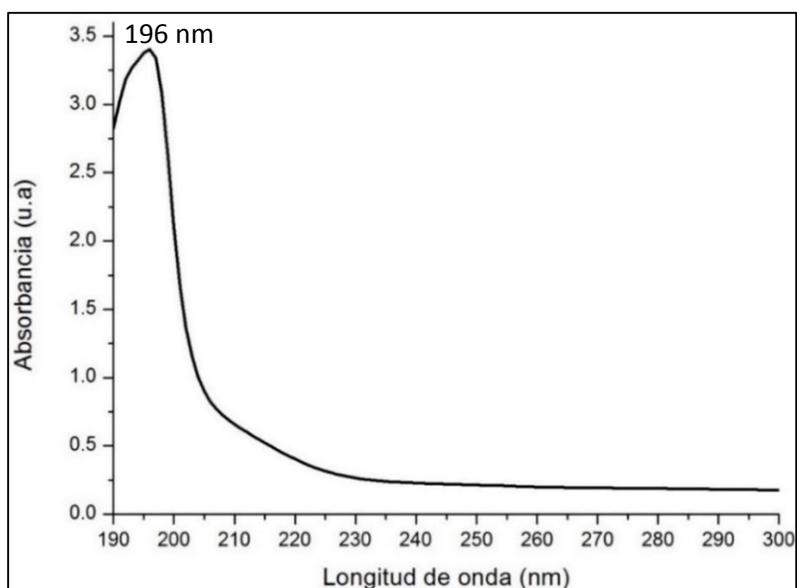


Figura 32.- Espectro UV-Vis de nanopartículas de TiO_2 fase anatasa.

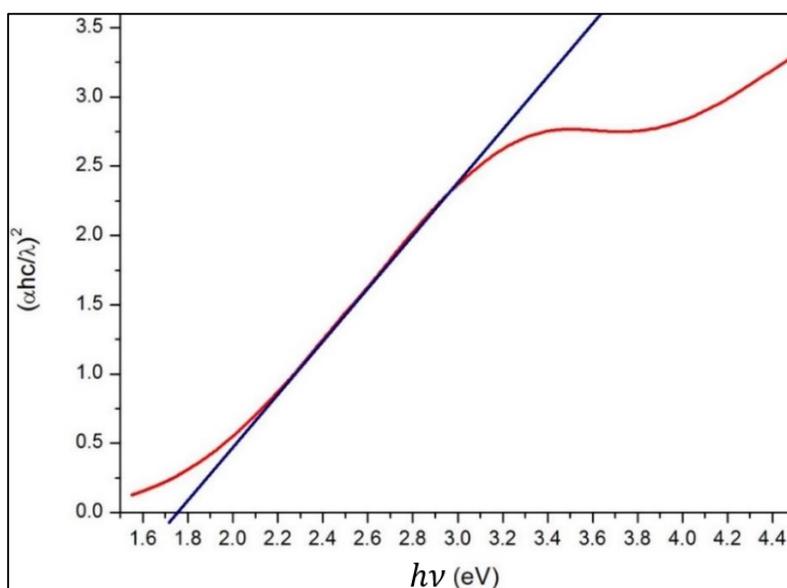


Figura 33.- Gráfico de Tauc para nanopartículas de TiO_2 fase anatasa con $E_g=1.75$ eV.

III.2.2 Identificación de TiO_2 en fase anatasa mediante difracción de rayos-X

La identificación del TiO_2 en fase anatasa se realizó mediante difracción de rayos-X utilizando la radiación de un ánodo de cobalto ($\text{Co } k_{\alpha 1}$). En la Figura 34 se muestra el patrón de difracción de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas después del tratamiento térmico de nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo. Además se comparó con el patrón de difracción de TiO_2 en fase rutilo y se señala la posición de las principales líneas de difracción de TiO_2 anatasa reportadas en la ficha PDF [96-900-9087]. En el patrón de TiO_2 fase anatasa se observan líneas de difracción en 29.6° , 43.2° , 44.2° , 45.1° , 56.5° , 63.6° , 65.0° , 73.6° , 74.4° , 82.0° , 84.0° , 90.0° y 91.3° , los cuales coinciden con las líneas de difracción de TiO_2 en fase anatasa reportadas en la ficha PDF [96-900-9087]. Por otro lado, se puede apreciar que la transformación de TiO_2 en fase rutilo a TiO_2 fase anatasa fue del 100 %, ya que no se observa ninguna línea de difracción de la fase rutilo. Lo anterior demuestra que la temperatura (500°C) y el tiempo del tratamiento térmico (5 h) fue el adecuado para el cambio total de la estructura cristalina.

Para el cálculo del tamaño de cristal utilizando la Ecuación de Scherrer [73]. Se consideraron los 3 picos más intensos en el patrón de difracción, obteniendo tamaños de 32.2, 30.9 y 33.7 nm con la primera, segunda y tercer línea de difracción respectivamente. El tamaño promedio fue de 32.3 nm.

Comparando el tamaño promedio del TiO_2 en fase anatasa con el tamaño promedio del cristal de 16.42 nm del TiO_2 en fase rutilo. Es claro que el tratamiento térmico no solo provocó la modificación del arreglo atómico sino que también ocasionó un crecimiento de la partícula. Los valores calculados se encuentran en la Tabla 4.

Tabla 4.- Valores para Ecuación de Scherrer en nanopartículas de TiO_2 fase anatasa.

Pico	t (mrad)	B (nm)
(101)	5.41	32.2
(200)	6.18	30.9
(004)	5.41	33.7

$$k = 0.94$$

$$\lambda = 1.78901 \text{ \AA}$$

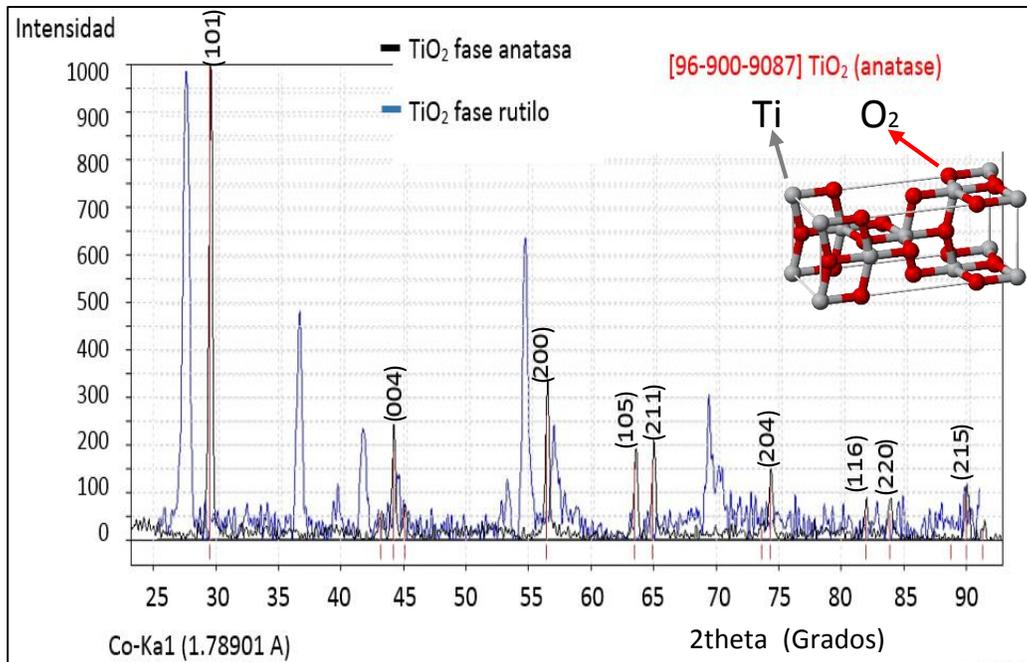


Figura 34.- Patrón de difracción de nanoestructuras OD de TiO_2 fase anatasa y fase rutilo obtenido con radiación $\text{Co } k_{\alpha 1}$.

III.2.3 Determinación de la forma y tamaño de las nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa

La Figura 35 muestra algunas imágenes de TEM de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa formadas durante el tratamiento térmico por 5 h de las nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo. Se encontró que las nanopartículas tienen diámetro en el rango de 69 a 138 nm. En la Figura 35b se muestra la imagen de una partícula tomada a alta amplificación. Se puede notar que la partícula está compuesta por partículas más pequeñas, la mayoría con un diámetro de entre 1 a 4 nm aproximadamente. Además se puede observar que las partículas tienen forma cuasi-esférica y son porosas.

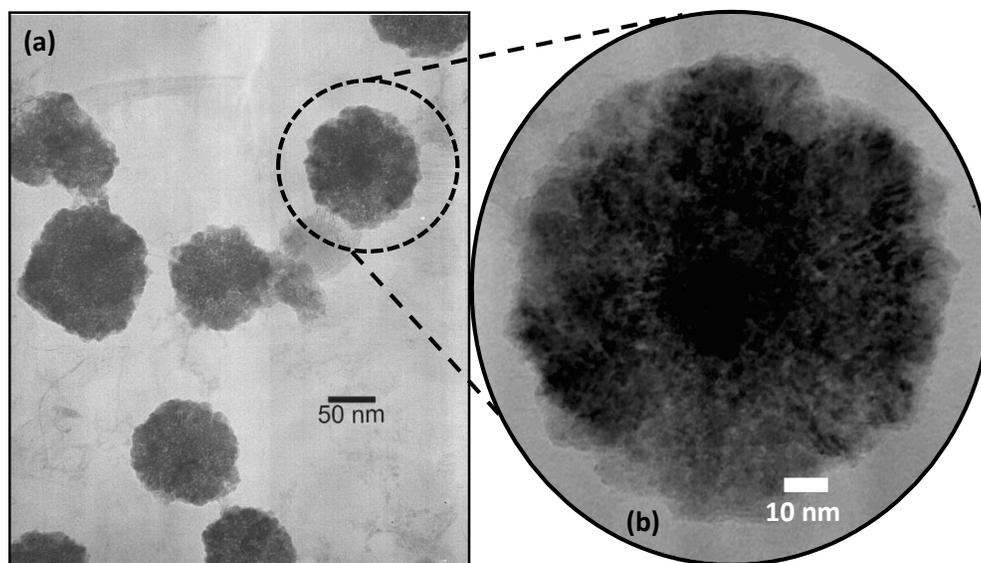


Figura 35.- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanopartículas de TiO_2 fase anatasa.

III.2.4 Estudio de los modos de vibración característicos del TiO_2 en fase anatasa

En la Figura 36 se muestra el espectro IR del TiO_2 en fase anatasa. El espectro presenta una banda de absorción en 3250 cm^{-1} la cual corresponde al modo de vibración de tensión del grupo OH del agua presente en el TiO_2 . El espectro también muestra bandas a 1340 cm^{-1} y 1630 cm^{-1} , estas podrían estar asociadas a la vibración $\nu\text{C}=\text{O}$ y $\delta\text{C}-\text{H}$ de compuestos orgánicos residuales tales como acetona utilizada durante la purificación de nanoestructuras [85]. Una banda intensa y ancha se localiza en la región de 800 a 400 cm^{-1} y es debido al modo de vibración de elongación Ti-O-Ti característico de TiO_2 en fase anatasa. Por otro lado, aún se mantiene la banda de baja intensidad localizada a 890 cm^{-1} que está asociada al enlace Ti-O [78].

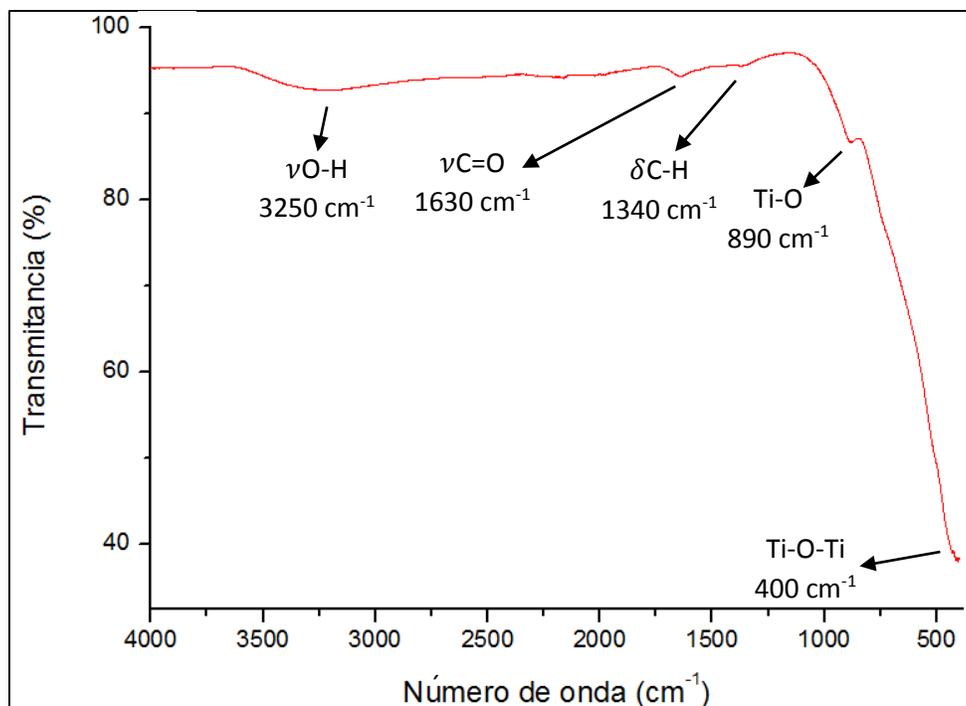


Figura 36.- Espectro IR de nanoestructuras 0D de TiO₂ fase anatasa en el rango de 4000-380 cm⁻¹.

III.3 Síntesis de nanotubos de TiO₂

Como se describió en el desarrollo experimental los nanotubos se obtuvieron mediante el método hidrotérmal usando como precursor nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa con tiempo de reacción de 96, 142 o 168 horas. Una de las primeras técnicas de caracterización utilizada para comprobar la obtención de los nanotubos de TiO₂ fue la espectroscopia UV-Vis. Debido a que la banda de absorción correspondiente a la transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es dependiente del tamaño de partícula del semiconductor. En la Figura 37 se muestra el espectro UV-Vis del producto obtenido en la reacción con 168 horas de reflujo, en dicho espectro se observa una banda de absorción localizada en una longitud de onda de 398 nm, la cual está en el rango de valores de longitud de onda reportada para TiO₂ en forma macroscópica. La posición de la banda de absorción para el caso de las nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa fue de 196 nm, lo que permite suponer que con el reflujo de la solución de nanopartículas se llevó a cabo el crecimiento de las nanoestructuras 0D hasta alcanzar dimensiones comparables al TiO₂ en forma macroscópica.

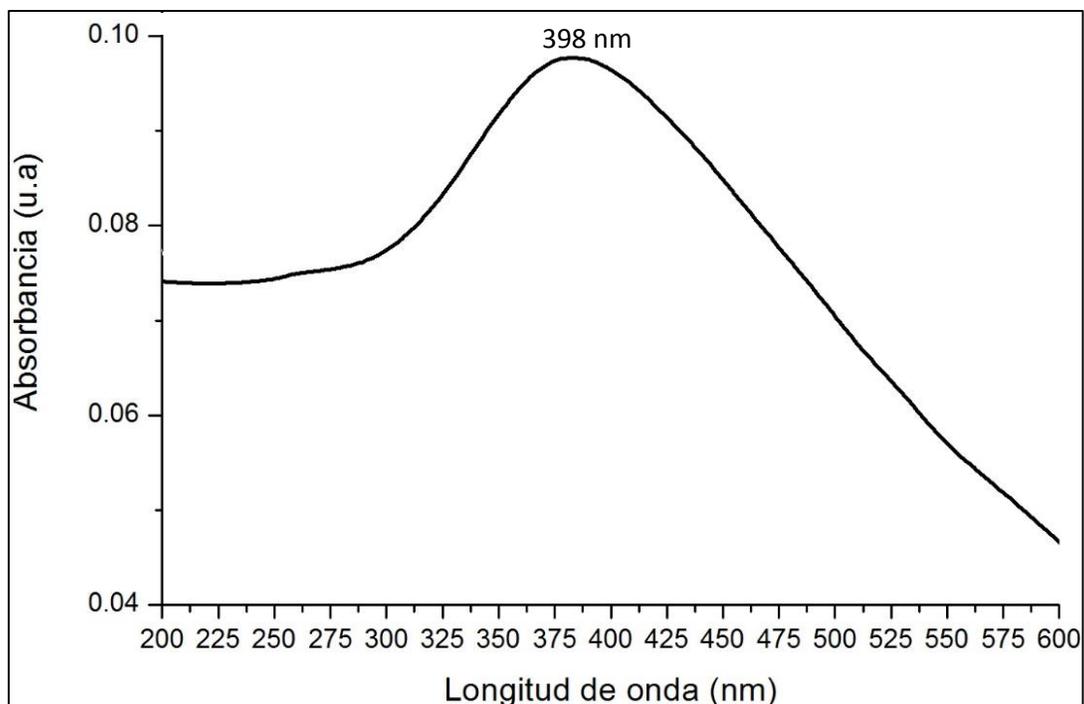


Figura 37.- Espectro UV-Vis de nanoestructuras 1D de TiO_2 fase anatasa.

III.3.1 Estudio del crecimiento cristalino preferencial en la formación de nanoestructuras 1D de TiO_2 mediante difracción de rayos-X

La evaluación del crecimiento cristalino que ocasionó la formación de nanoestructuras 1D de TiO_2 en fase anatasa se realizó mediante la interpretación de los patrones de difracción de rayos-X, obtenidos con radiación de un ánodo de cobalto ($\text{Co } k_{\alpha 1}$). Los patrones de difracción de las muestras de TiO_2 obtenidas con diferente tiempo de reflujó revelaron que la intensidad relativa de la línea de difracción correspondiente al plano (101) es mayor comparada con la mostrada en el patrón de difracción de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa. En la Figura 38 se muestran los patrones de difracción de las nanoestructuras 0D y 1D (obtenida a 96 h de reflujó) de TiO_2 en fase anatasa obtenidas por tratamiento térmico y síntesis hidrotermal, respectivamente. En primer lugar se observa la presencia de líneas de difracción en 30.1° , 43.8° , 44.9° , 45.8° , 57.3° , 64.5° , 65.8° , 74.5° , 75.3° , 83.0° , 85.0° , 91.1° y 92.3° , todas las líneas coinciden con lo reportado en la ficha PDF [96-900-9087] de TiO_2 (*anatase*). Por otro lado, al comparar la intensidad relativa de las líneas del patrón de difracción de nanotubos con el de nanopartículas, es claro que la intensidad de la línea correspondiente al plano (101) aumentó considerablemente en el

patrón de difracción de los nanotubos. Lo que demuestra que se logró la obtención de nanotubos de TiO_2 en fase anatasa a partir de nanopartículas de TiO_2 con fase anatasa, a través de un crecimiento preferencia a lo largo del plano (101) de la celda del TiO_2 mostrada en la Figura 39. El aumento en la intensidad fue del 23% a lo largo del plano cristalino (101). Este plano es característico de la generación de nanoestructuras alargadas [86], en este caso entre mayor intensidad del plano cristalino existirá un mayor crecimiento de tubos.

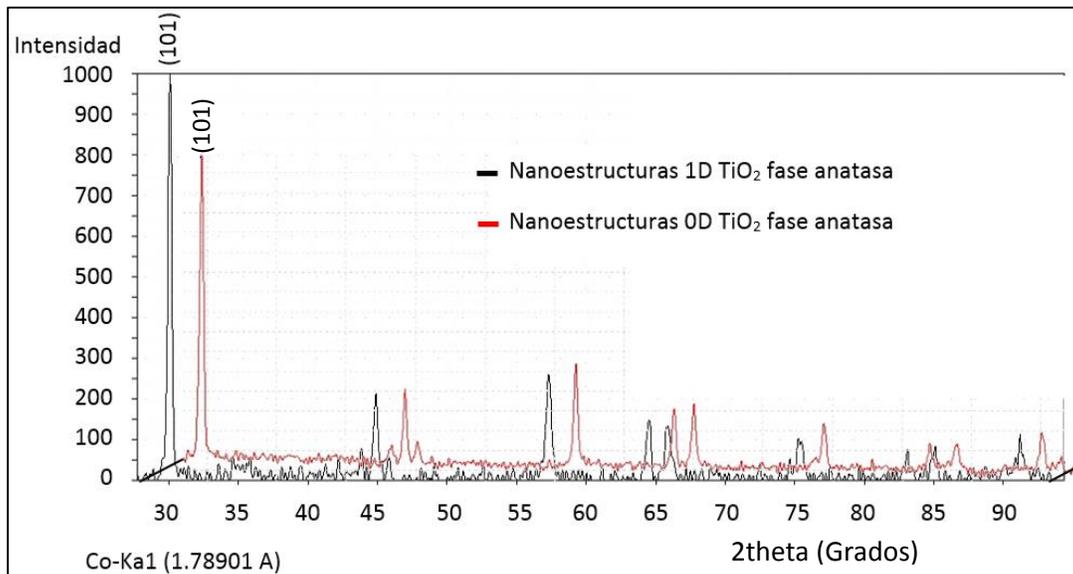


Figura 38.- Patrones de difracción de rayos-X de nanoestructuras 0D y 1D de TiO_2 fase anatasa mostrando el crecimiento preferencial en el plano cristalino (101) obtenido con radiación $\text{Co } k_{\alpha 1}$.

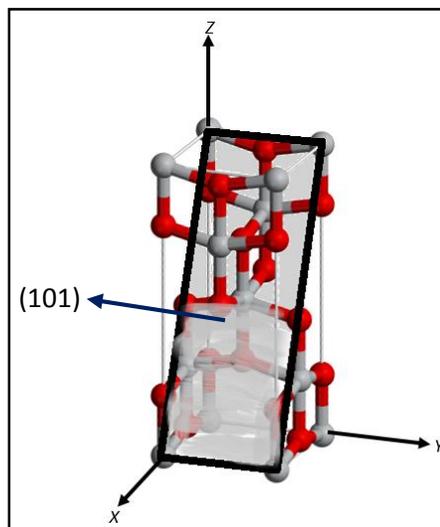


Figura 39.- Plano cristalino (101) de la celda unitaria de TiO_2 fase anatasa.

En la Figura 40 se muestran los patrones de difracción de nanotubos obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Se observa claramente que el crecimiento cristalino se presenta en la dirección del plano (101) y que a mayor tiempo de reflujo mayor es el aumento de la intensidad de la línea de difracción.

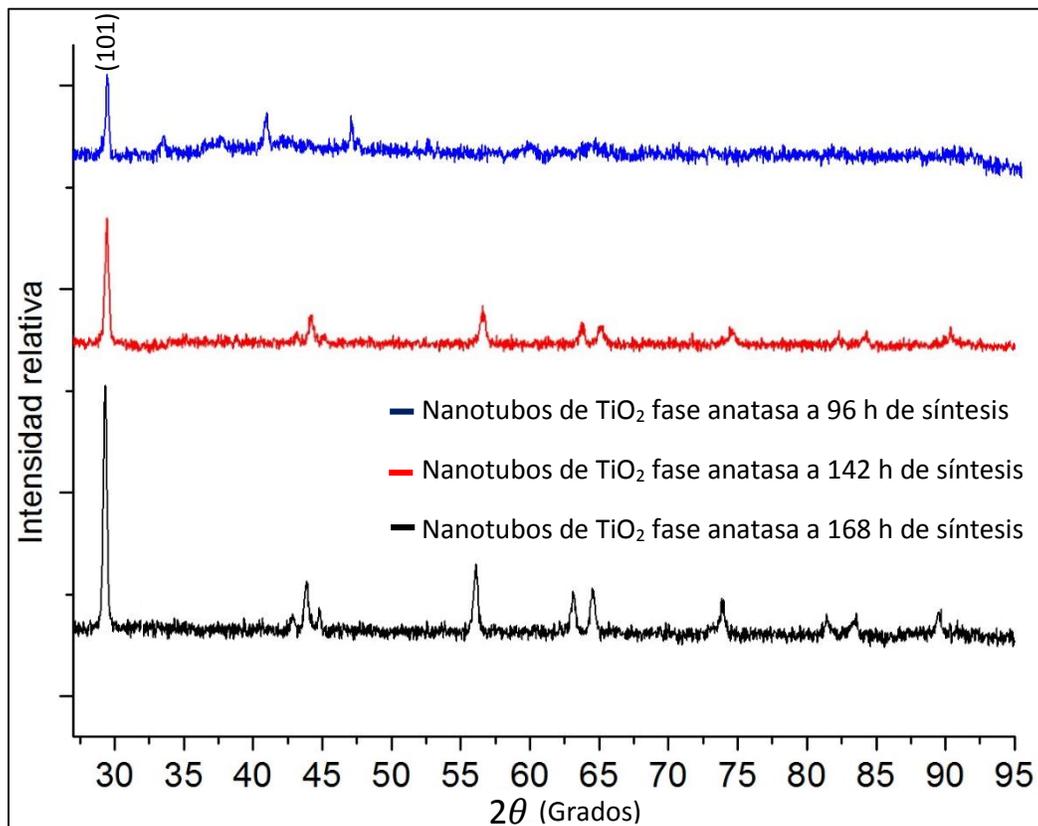


Figura 40.- Patrones de DRX de nanotubos de TiO₂ en fase anatasa sintetizados a 96 h, 142 h y 168 h obtenido con radiación Co $k_{\alpha 1}$.

III.3.2 Determinación de la morfología de nanoestructuras 1D de TiO₂ por microscopía electrónica de barrido

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido se determinaron las características morfológicas y topográficas del TiO₂ sintetizado a diferentes horas de reflujo. En las Figuras 41 y 42 se presentan típicas imágenes de SEM de la muestra de TiO₂ con 168 horas de reflujo. Se puede apreciar que varias partículas tienen una forma alargada posiblemente tubular, además también se observan muchas partículas semi-esféricas que

no se incorporaron al crecimiento de las partículas alargadas. Con ayuda de la Figura 42 se puede definir que el largo de los nanotubos varía de 178 nm a 285 nm, pero el diámetro es muy parecido y oscila alrededor de los 41.6 nm.

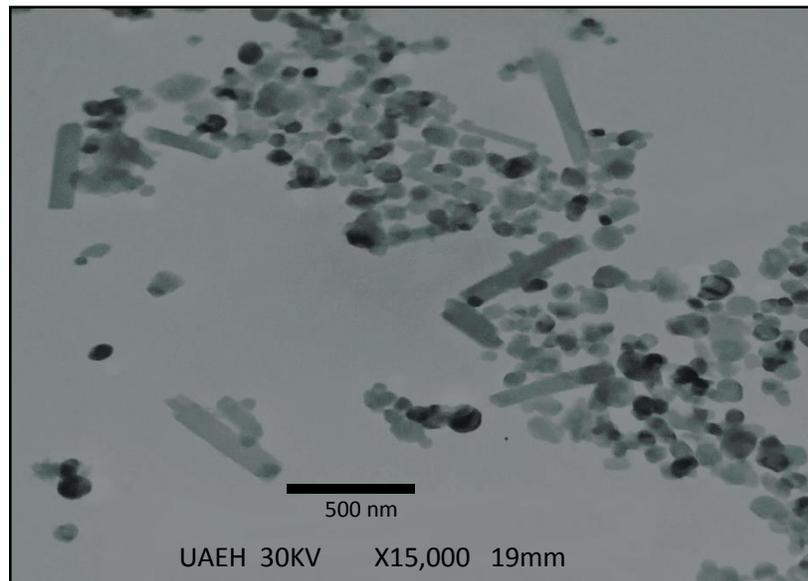


Figura 41.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de nanotubos de TiO₂ a 15,000 aumentos.

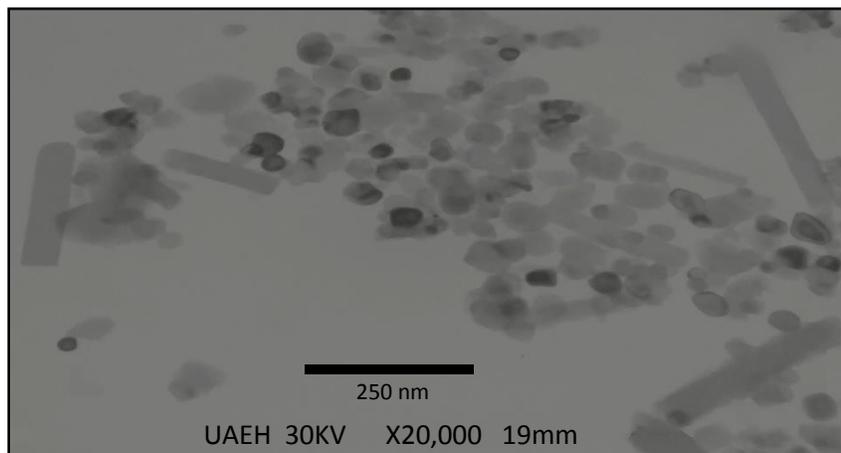


Figura 42.- Imagen de microscopía electrónica de barrido de nanoestructuras de TiO₂ a 20,000 aumentos.

III.3.3 Determinación de la forma y tamaño de nanoestructuras 1D de TiO_2 mediante microscopía electrónico de transmisión

La Figura 43 muestra algunas imágenes de TEM de las nanoestructuras de TiO_2 formados a partir de nanopartículas de TiO_2 con fase anatasa empleando el método hidrotérmal y un tiempo de reacción (reflujo) de 168 h. Se aprecia claramente que las partículas alargadas tienen la forma de tubo, los cuales tienen diámetro en el rango de 45 a 80 nm. Mientras que su longitud varía en un rango mucho más amplio, desde 200 nm hasta 1.5 μm . Además, obviamente se encontraron una gran cantidad de nanopartículas que no se incorporaron al crecimiento de los nanotubos. En la Figura 43c se pudo apreciar un tubo con boca semiredondeada y fondo curvado, es decir tiene la forma típica de un tubo de ensayo, el diámetro interno del tubo es de 36 nm y el diámetro externo es de 45 nm. Lo que significa que el espesor de la pared del tubo es de 9 nm, mientras que la longitud es de 360 nm.

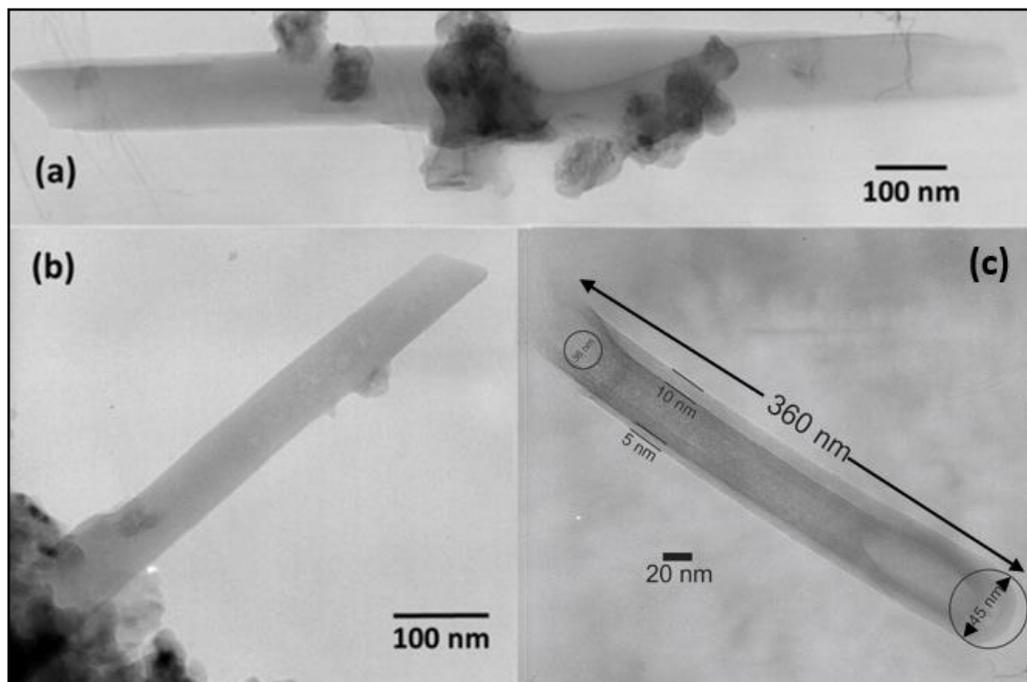


Figura 43.- Imágenes de TEM de nanotubos de TiO_2 obtenidos por síntesis hidrotérmal a 168 hrs.

III.3.4 Estudio de los modos de vibración característicos de nanoestructuras 1D de TiO_2

La identificación de los modos de vibración del TiO_2 fue realizada mediante espectroscopia IR. En la Figura 44 se muestra el espectro IR de la muestra de TiO_2 en fase anatasa obtenida a 168 horas de reacción hidrotérmal. El espectro presenta dos bandas de absorción de muy baja intensidad, una banda a 3250 cm^{-1} y otra banda a 1630 cm^{-1} . Además, una banda muy intensa y ancha se localiza en la región de 1000 a 400 cm^{-1} y es debida al modo de vibración de elongación Ti-O-Ti característico de la fase anatasa de TiO_2 . Otra banda de baja intensidad localizada a 890 cm^{-1} está asociada al enlace Ti-O [78]. Finalmente, las bandas de baja intensidad localizadas en 2925 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} y 1495 cm^{-1} son características de las vibraciones Ti-O-Ti en nanoestructuras 1D del TiO_2 [79-81, 87].

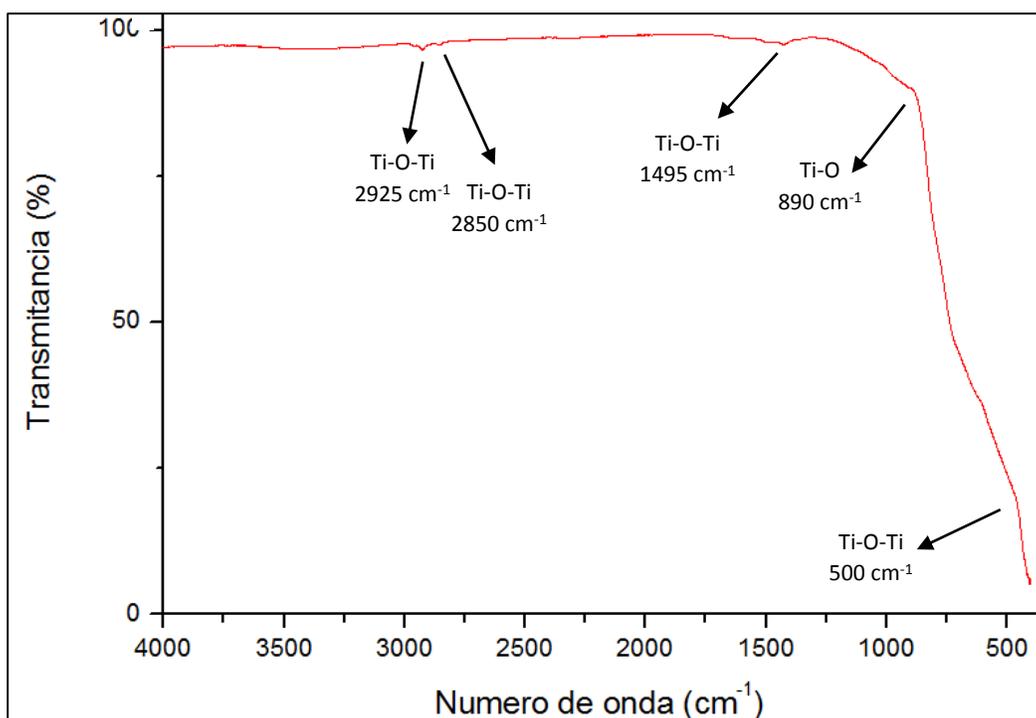


Figura 44.- Espectro IR de nanoestructuras 1D de TiO_2 fase anatasa en el rango de 4000 - 380 cm^{-1} .

III.4 Síntesis de nanotubos de TiO_2 en presencia de polielectrolitos

La síntesis de nanotubos de TiO_2 usando los polielectrolitos ácido poli(*o*-acrililaminofenilarsónico) abreviado como poli(*o*-AAFA), ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsónico) (poli(*p*-AAFA)) y polivinilpirrolidona (PVP) se realizó por el

método hidrotérmal a un tiempo de reacción de 168 h. El sólido obtenido en forma de un polvo blanco fue caracterizado por difracción de rayos-X para estudiar el efecto de los polielectrolitos en la cristalinidad y crecimiento cristalino preferencial de los nanotubos. Mientras que por espectroscopia UV-Vis se analizó la absorción debida a la transición electrónica principal del TiO_2 y finalmente mediante espectroscopia infrarroja se estudió la interacción entre los polielectrolitos y las nanoestructuras de TiO_2 .

III.4.1 Análisis del espectro de absorción UV-Vis de nanoestructuras 1D de TiO_2 con polielectrolito

La Figura 45 muestra los espectros de absorción UV-Vis de las nanoestructuras de TiO_2 preparadas con los polielectrolitos ácido poli(*o*-AAFA), ácido poli(*p*-AAFA) y PVP. Se observa que la banda de absorción se encuentra desplazada hacia mayores longitudes de onda respecto a los nanotubos sin polielectrolito, siendo mayor el desplazamiento en el caso de los polielectrolitos ácido poli(*o*-AAFA) y ácido (poli(*p*-AAFA). El máximo de la banda se localiza en 388 nm cuando se usó PVP, mientras que en los casos de los polímeros ácido poli(*o*-AAFA) y ácido poli(*p*-AAFA) el máximo se encuentra en 406 y 408 nm, respectivamente.

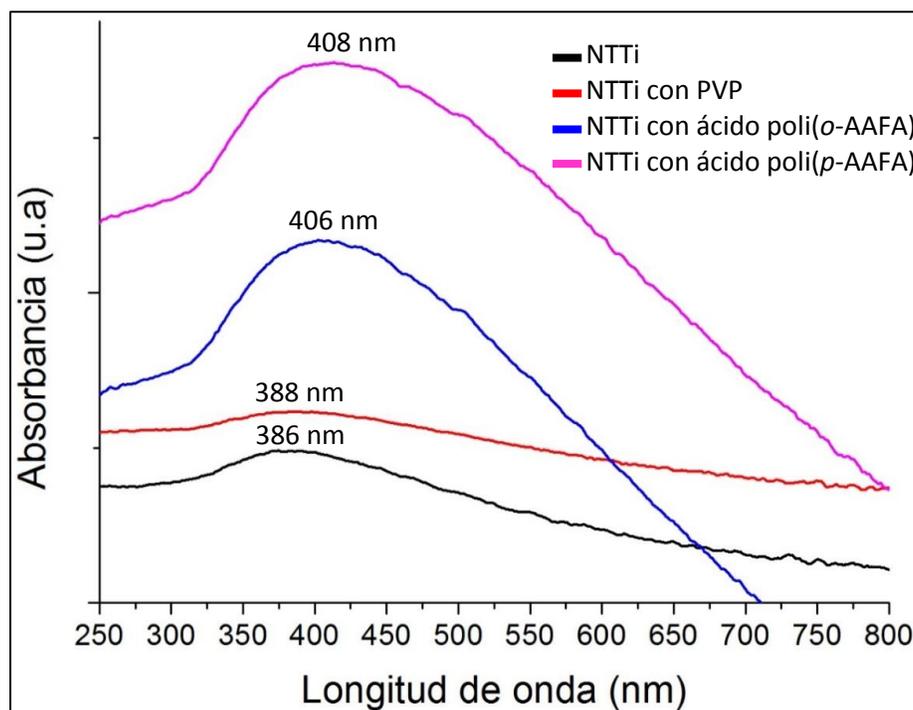


Figura 45.- Espectro UV-Vis de nanotubos de TiO_2 fase anatasa sin y con polielectrolitos.

Considerando el valor de la longitud de onda del máximo de banda de absorción y utilizando la Ecuación $E=hc/\lambda$, la cual relaciona la energía con la longitud de onda de la radiación mediante la constante hc , se calculó la energía de la banda prohibida para los nanotubos de TiO_2 . Encontrándose que para los nanotubos de TiO_2 sin polímero la energía es de 3.24 eV, mientras que cuando se utilizó PVP fue de 3.20 eV y en cuando se usó el ácido poli(*o*-AAFA) y el ácido poli(*p*-AAFA) la energía calculada fue de 3.06 eV y 3.04 eV, respectivamente.

III.4.2 Efecto del polielectrolito en el crecimiento cristalino preferencial de nanotubos de TiO_2

En la Figura 46 se muestran los patrones de difracción de las nanoestructuras 1D de TiO_2 sintetizadas en presencia de los polielectrolitos ácido poli(*o*-AAFA), ácido poli(*p*-AAFA) y PVP, además se muestra el patrón de difracción de las nanoestructuras obtenidas sin el uso de polielectrolito. Todos los patrones corresponden a las muestras obtenidas con 168 h de reacción y todos fueron adquiridos usando radiación-X con ánodo de cobalto ($\text{Co } k_{\alpha 1}$). El patrón de las nanoestructuras con el polielectrolito ácido poli(*p*-AAFA) presenta líneas de difracción en: 30.0°, 43.6°, 44.7°, 45.6°, 57.1°, 64.3°, 65.7°, 74.2°, 75.2°, 82.7°, 84.7°, 91.0° y 92.4°. Con el ácido poli(*o*-AAFA) las líneas están en: 29.6°, 43.4°, 44.2°, 45.0°, 56.5°, 63.6°, 65.0°, 73.6°, 74.5°, 82.3°, 84.3°, 90.3° y 91.8°. Mientras que con PVP se encontraron líneas en: 29.5°, 43.1°, 44.2°, 45.0°, 56.6°, 63.7°, 65.1°, 73.8°, 74.6°, 82.3°, 84.1°, 90.4° y 91.7°. Es evidente que no hay un cambio significativo en la posición angular de las líneas de difracción, además todas las líneas de difracción corresponden a la fase anatasa y concuerdan muy bien con lo reportado en la ficha PDF [96-900-9087] de TiO_2 (*anatase*). Por otro lado, se puede apreciar que la presencia de los polielectrolitos mejoro la cristalinidad del TiO_2 . Con respecto al crecimiento cristalino preferencial está claro que el crecimiento se dio a lo largo de la dirección del plano (101) en todos los casos, este plano es característico de la generación de nanoestructuras 1D [86]. Siendo el polielectrolito PVP el que provoco el mayor aumento en la intensidad relativa de esa línea de difracción, seguido del ácido poli(*o*-AAFA) y al final con el ácido poli(*p*-AAFA).

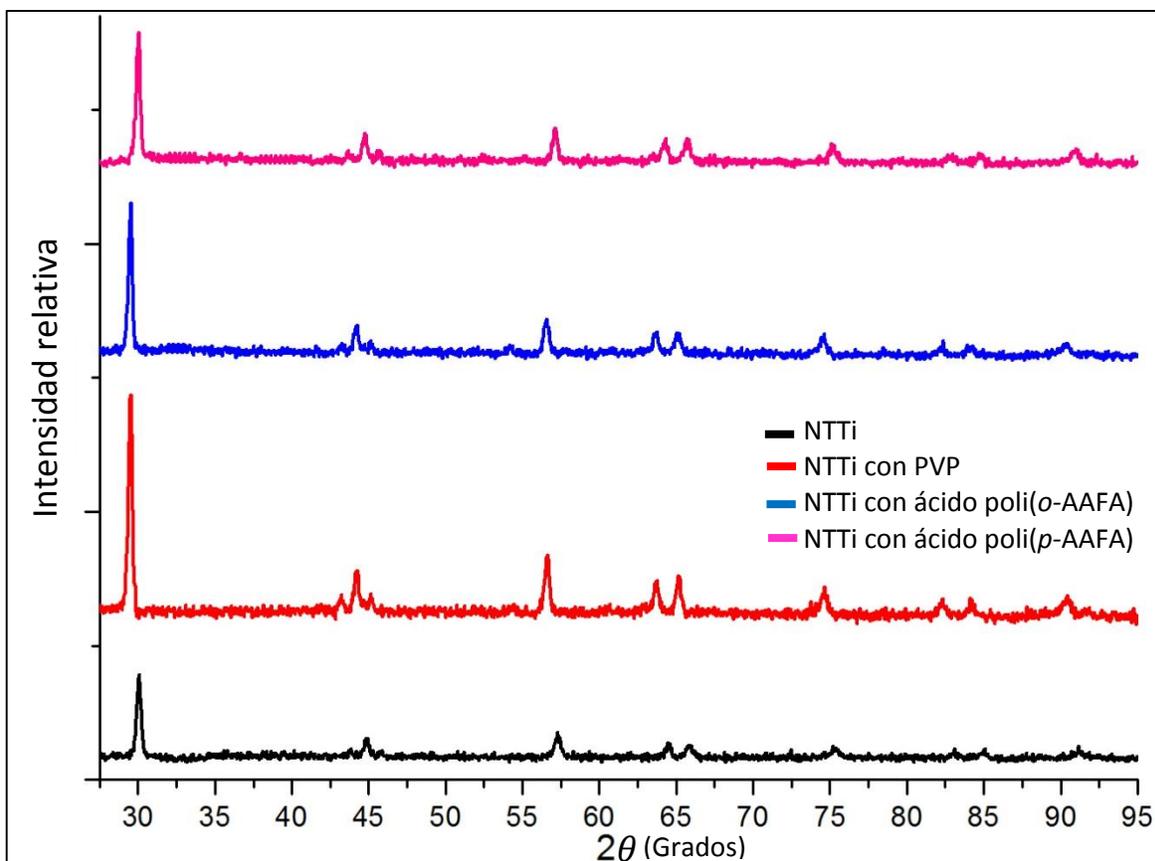


Figura 46.- Patrones de difracción de rayos-X de nanotubos de TiO_2 fase anatasa sin y con polielectrolito obtenido con radiación $\text{Co } k_{\alpha 1}$.

Tomando como base de crecimiento la intensidad relativa de la línea de difracción correspondiente al plano cristalino (101) de los nanotubos de TiO_2 fase anatasa sin polielectrolito se encontró que la intensidad varía un 56.66 % para el uso de PVP, un 38.10 % para el uso de poli(o-AAFA) y un 27.77 % para el uso de poli(p-AAFA). De manera que el mayor crecimiento preferencial se obtuvo con el PVP, seguido del poli(o-AAFA) y al final con el poli(p-AAFA).

III.4.3 Efecto del polielectrolito en el tamaño y forma de los nanotubos de TiO_2

Las Figuras 47 y 48 muestra algunas imágenes de TEM de nanotubos de TiO_2 formados a partir de nanopartículas de TiO_2 con fase anatasa empleando el método hidrotérmal y los polielectrolitos PVP, ácido poli(o-AAFA) y ácido poli(p-AAFA). Las imágenes de TEM revelaron que en los tres casos se formaron nanoestructuras con forma tubular, pero

también se observa que aún se conserva una gran cantidad de nanopartículas individuales y agregados de nanopartículas que no se incorporaron al crecimiento de los nanotubos. Se encontró que los nanotubos con mayor longitud se obtuvieron cuando se utilizó el polielectrolito PVP, en la Figura 47 se muestran nanotubos con longitud mayor a 1 μm . En cambio cuando se utilizaron los polielectrolitos ácidos poli(*o*-AAFA) y poli(*p*-AAFA) los tubos presentaron longitudes menores a 700 nm, con poli(*o*-AAFA) la longitud de los tubos oscila entre 400 y 650 nm y con el poli(*p*-AAFA) esta entre 200 y 550 nm como se puede apreciar en la Figura 48a-b respectivamente. Este resultado confirma lo obtenido por difracción de rayos-X con respecto a que el PVP provoca un mayor crecimiento preferencial del TiO_2 a lo largo de la dirección del plano (101). Por otro lado, el análisis de las imágenes de TEM muestra que la variación en el espesor de la pared y en el diámetro de los nanotubos obtenidos con PVP es grande ya que se encontraron tubos con espesor de 5 a 20 nm y con diámetro de 66 a 120 nm, como se puede observar en la Figura 47. Mientras que cuando se utilizaron los polímeros ácidos poli(*o*-AAFA) y poli(*p*-AAFA) tanto el espesor de la pared como el diámetro de los nanotubos fue casi constante, con el ácido poli(*o*-AAFA) los tubos presentaron un diámetro alrededor de los 55 nm y un espesor de la pared de 8 nm, cuando se utilizó y poli(*p*-AAFA) los valores de diámetro y espesor de pared fueron de 96 y 7 nm, respectivamente.

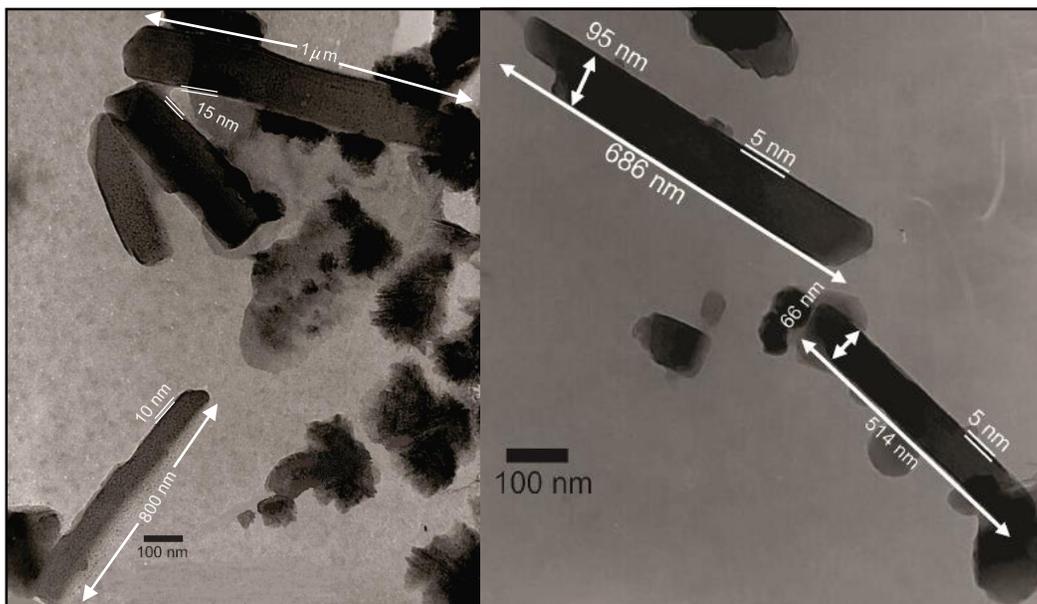


Figura 47.- Imágenes de TEM de nanotubos de TiO_2 obtenidos mediante solución de PVP.

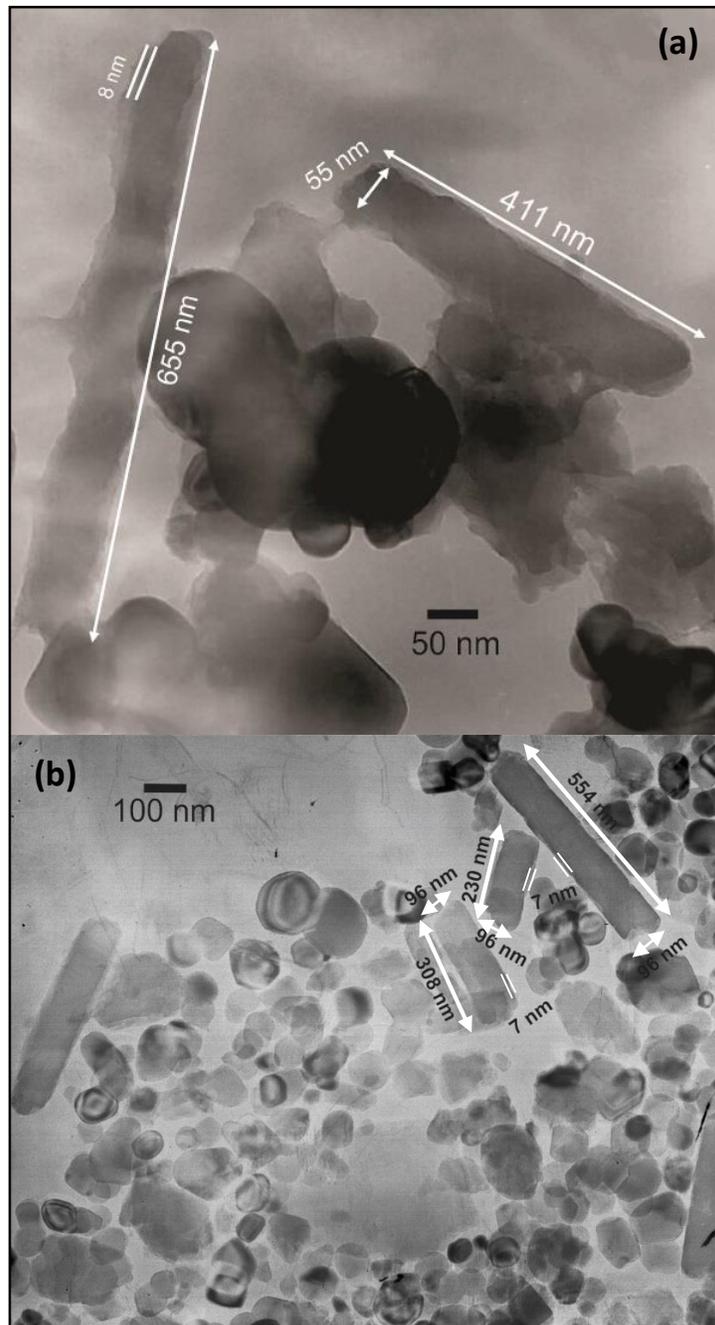


Figura 48.- Imágenes de TEM de nanotubos de TiO_2 obtenidos mediante solución de polielectrolitos. Acido poli(o-AAFA) (a) y ácido poli(p-AAFA) (b).

III.4.4 Estudio de la interacción polielectrolito- TiO_2 mediante espectroscopia infrarroja

La interacción entre los polielectrolitos y los nanotubos de TiO_2 fue estudiada mediante espectroscopia IR, para lo cual primero se identificaron las principales bandas de absorción de cada polielectrolito y después se revisaron los cambios causados por la interacción con

el TiO_2 . En la Figura 49 se muestra el espectro IR del PVP. Las principales bandas de absorción corresponden a los modos de vibración de elongación (ν) del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ y elongación del enlace $\text{C}-\text{N}$, ambas del grupo amida, las cuales se localizan en 1654 y 1272 cm^{-1} , respectivamente. Además, se observa la presencia de dos bandas ubicadas en 2926 y 2852 cm^{-1} que corresponden a los modos de vibración de elongación $\text{C}-\text{H}$ de los grupos metino (CH) y metileno (CH_2) presentes a lo largo de la cadena del PVP. El espectro también muestra una banda en 1422 cm^{-1} , la cual se debe a la vibración de elongación del enlace $\text{C}-\text{C}$. Finalmente, la banda ancha localizada en 3455 corresponde al modo de vibración de elongación del grupo OH , la cual corresponde a la humedad retenida en el polímero.

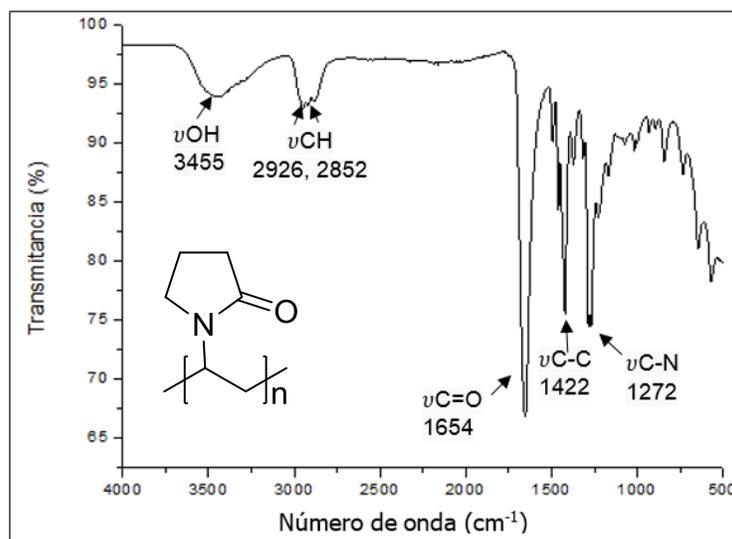


Figura 49.- Espectro IR del polielectrolito PVP en un rango de $4000 - 500$ cm^{-1} .

En la Figura 50 se muestra el espectro IR de nanotubos de TiO_2 fase anatasa con PVP. Se puede observar que las bandas de absorción correspondientes a la elongación $\text{C}-\text{H}$ y $\text{C}-\text{C}$ del PVP no sufrieron cambio en su posición debido a la presencia de nanotubos, las bandas se encuentran en 2926 y 2852 cm^{-1} para $\text{C}-\text{H}$ y en 1423 cm^{-1} para el enlace $\text{C}-\text{C}$. En cambio las bandas de absorción debidas al grupo amida se localizaron en 1631 cm^{-1} para la vibración de elongación $\text{C}=\text{O}$ y en 1031 cm^{-1} para la vibración de elongación del enlace $\text{C}-\text{N}$, es decir sufrieron un desplazamiento considerable. El corrimiento de estas bandas de absorción con respecto a su posición en el espectro del PVP, sugiere que el

polielectrolito interacciona con el TiO_2 a través de los grupos amida. Además, es lógico suponer que la interacción del TiO_2 con el grupo amida del PVP es electrostática ya que el corrimiento de las bandas es hacia menor frecuencia (o número de onda) lo que indica que el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ se debilita adquiriendo características de un enlace sencillo. Por otro lado, la banda más intensa y ancha que se observa en la región de 1000 a 400 cm^{-1} , es debida al modo de vibración de elongación Ti-O-Ti y Ti-O característico de nanoestructuras 1D en fase anatasa de TiO_2 [78-81, 87]. Es importante mencionar que el espectro de TiO_2/PVP muestra una intensa banda de absorción en 3435 cm^{-1} correspondiente a la vibración de elongación O-H de las moléculas de agua adsorbidas en el TiO_2 y en el polielectrolito.

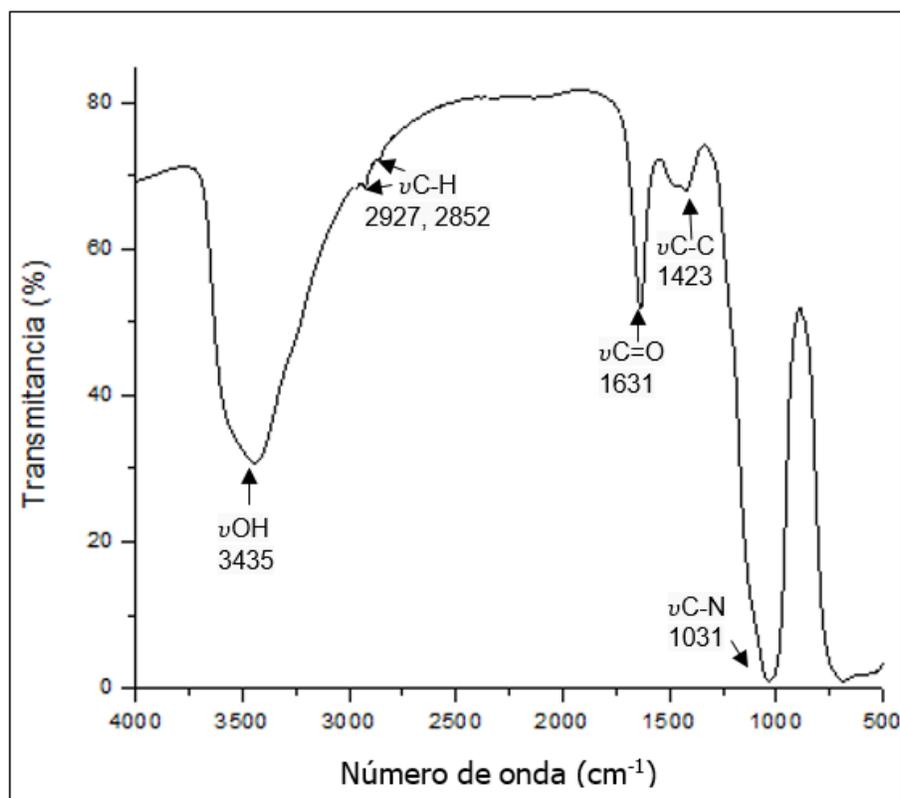


Figura 50.- Espectro IR de nanotubos de TiO_2 fase anatasa con PVP en un rango de $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$.

En la Figura 51 se muestran los espectros IR del polielectrolito ácido poli(*o*-AAFA) sin y con nanoestructuras de TiO_2 . Las principales bandas de absorción en el espectro del polielectrolito son las relacionadas con los grupos funcionales ácido arsónico y amida; para

el primer grupo funcional las bandas se localizan en 3455, 1082 y 753 cm^{-1} y se deben a los modos de vibración de elongación del enlace νOH , elongación del enlace $\nu\text{As=O}$ y elongación del enlace $\nu\text{As-O}$, mientras que las bandas asociadas al grupo amida se encuentran en 1663 cm^{-1} para la vibración de elongación $\nu\text{C=O}$, en 1291 cm^{-1} la debida a la vibración de elongación del enlace $\nu\text{C-N}$ y en 900 cm^{-1} la banda correspondiente al enlace $\nu\text{N-H}$. El espectro también presenta la banda de absorción correspondiente a la elongación del C=C del anillo aromático en una posición de 1562. Por otro lado, el espectro del ácido poli(*o*-AAFA) con nanoestructuras de TiO_2 revelo pocas bandas de absorción correspondientes a los modos de vibración del polielectrolito, la primera es una banda ancha localizada en 3467 cm^{-1} que es atribuida a la vibración de elongación de los enlaces O-H del grupo ácido arsónico [88], dicha banda tiene un ligero desplazamiento en su posición con respecto a la espectro del polímero sin nanoestructuras indicando que no hay una fuerte interacción entre la superficie de las nanoestructuras de TiO_2 y los grupos ácido arsónico. El espectro también muestra las bandas debidas a los modos de vibración del grupo amida aunque la posición de dichas bandas se encuentra desplazada con respecto a su posición en el espectro del polielectrolito sin nanoestructuras de TiO_2 ; la vibración de elongación $\nu\text{C=O}$ ocasiono una banda en 1635 cm^{-1} (la misma banda en el espectro del polielectrolito se localizó en 1663 cm^{-1}), mientras que la banda de absorción correspondiente a la vibración elongación del enlace $\nu\text{C-N}$ se localiza en 1043 cm^{-1} (1291 cm^{-1} en el espectro del polímero), pero se observa que la banda se encuentra traslapada con la banda de absorción debida a la vibración flexión de C-N-H del mismo grupo amida, la cual tiene un valor de 1152 cm^{-1} (900 cm^{-1} en el espectro del polímero). Finalmente, la banda intensa y ancha que se localiza en la región de 1000 a 400 cm^{-1} es debido a los modos de vibración de elongación Ti-O-Ti y Ti-O característico de nanoestructuras 1D de TiO_2 en fase anatasa [78-81, 87]. Del análisis anterior se puede notar que la interacción entre las nanoestructuras de TiO_2 y el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFA) se establece entre la superficie de las nanoestructuras y los grupos amida del polímero ácido poli(*o*-AAFA).

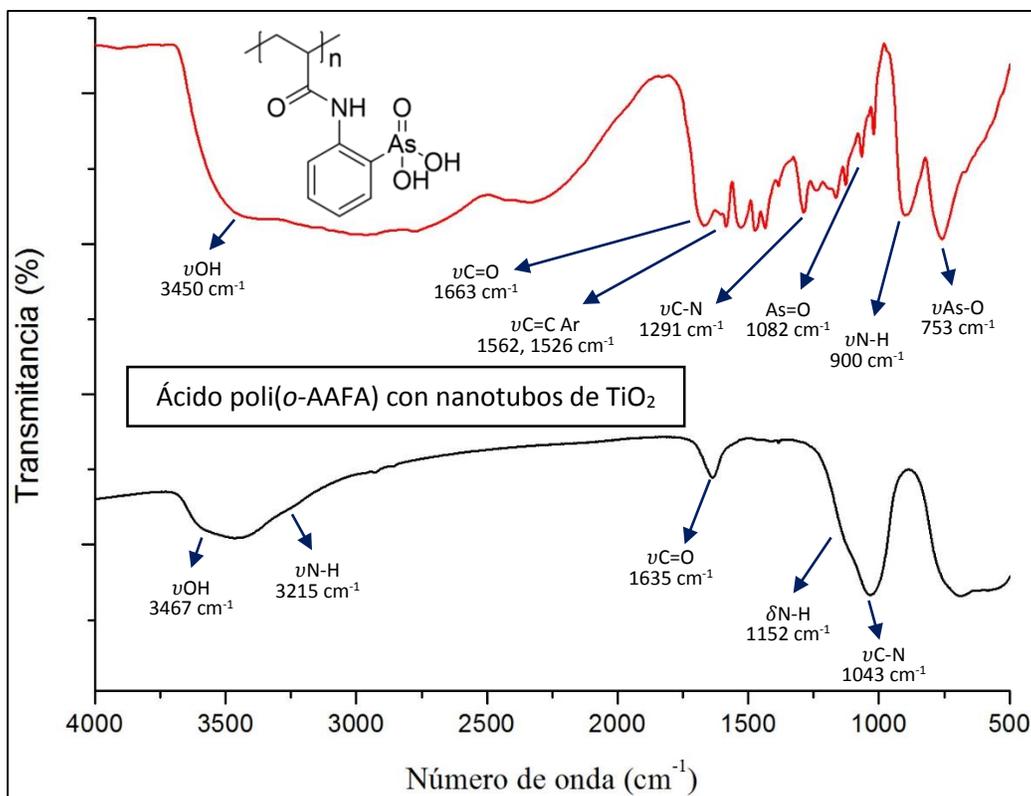


Figura 51.- Espectro IR del polielectrolito poli(o-AAFA) y nanotubos de TiO_2 fase anatasa con poli(o-AAFA).

Finalmente, en la Figura 52 se muestran los espectros IR del polielectrolito ácido poli(p-AAFA) sin y con nanoestructuras de TiO_2 . Mientras que la asignación de las principales bandas de absorción se resumen en la Tabla 5 [88].

Tabla 5.- Asignación de bandas de absorción de IR para el polielectrolito ácido poli(p-AAFA) [88].

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
2923	$\nu(O-H)$
1672	$\nu(C=O)$
1526	$\delta(N-H)$
1313	$\nu(C-N)$
1097	$\nu(As-O)$
1008	$\nu(As=O)$

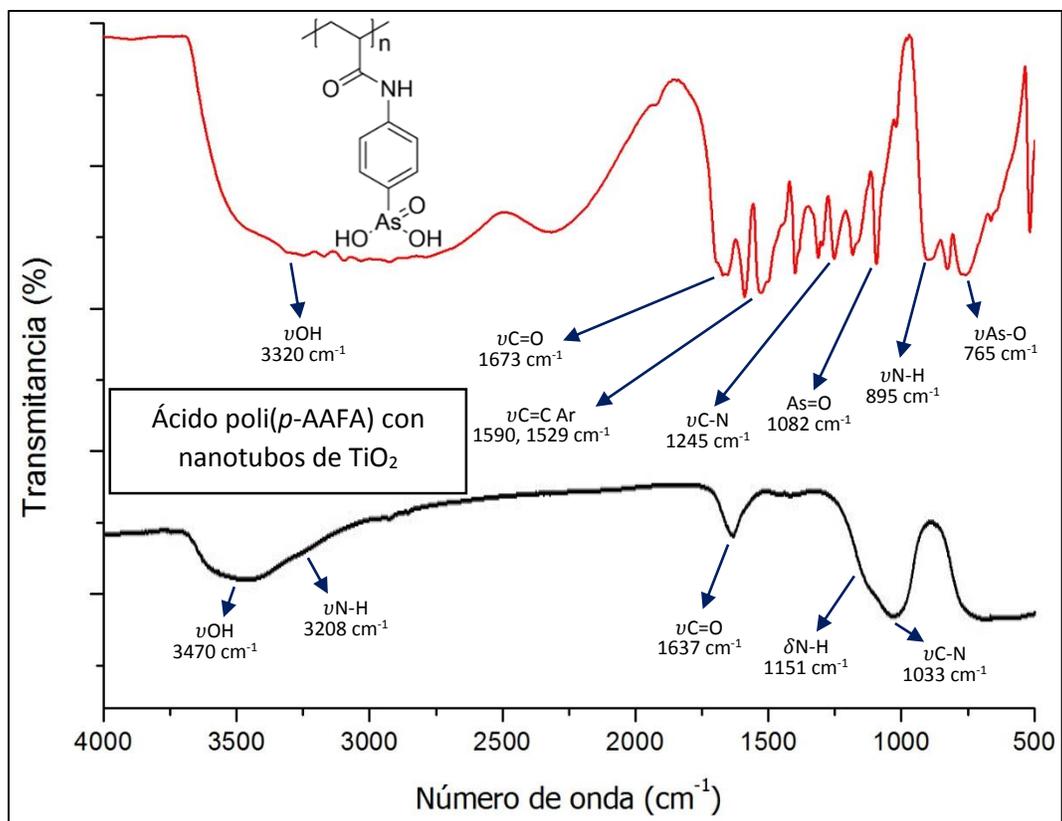


Figura 52.- Espectro IR del polielectrolito poli(*p*-AAFA) y nanotubos de TiO₂ fase anatasa con poli(*p*-AAFA).

El espectro IR de las nanoestructuras de TiO₂ con ácido poli(*p*-AAFA) que se muestra en la Figura 52 reveló la presencia de algunas de las bandas de absorción debidas a los grupos funcionales ácido arsónico y amida del polielectrolito. Al igual que en los casos anteriores, las bandas de absorción del polielectrolito cuando está acompañado de las nanoestructuras de TiO₂ se presentaron a diferente número de onda que cuando está solo el polielectrolito, lo cual es debido a la fuerte interacción que hay entre el polímero y el TiO₂. Las bandas de absorción presentes en el espectro IR del polímero con nanoestructuras son las siguientes: a) la banda en 3470 cm⁻¹ que corresponde a la elongación del enlace ν OH del grupo ácido arsónico, b) la banda en 1637 cm⁻¹ que se debe a la vibración de elongación del enlace ν C=O del grupo amida, c) la banda en 1151 cm⁻¹ ocasionada por la vibración de elongación del enlace ν C-N del grupo amida y d) la banda en 1151 cm⁻¹ que corresponde al modo de vibración de flexión δ N-H también del grupo amida. Mientras que la banda intensa y ancha que se observa en la región de 1000 a 400 cm⁻¹ es debido al modo de vibración de elongación Ti-O-Ti y Ti-O característico de nanoestructuras 1D en fase anatasa de TiO₂[78-

81, 87]. Los desplazamientos en las bandas de absorción debidas a los modos de vibración del grupo amida del ácido poli(*p*-AAFA) indican que hay una fuerte interacción entre este grupo funcional y el TiO₂, algo que también ocurre cuando se utiliza el polielectrolito ácido poli(*o*-AAFA). Sin embargo, con el poli(*o*-AAFA) no se obtuvo una fuerte interacción de los grupos OH del ácido arsónico, en cambio con el poli(*p*-AAFA) si se tiene tal interacción lo que se ve reflejado en el desplazamiento de la banda correspondiente al modo de vibración de elongación del enlace O-H, La razón por la que el poli(*p*-AAFA) si interacciona con las nanoestructuras de TiO₂ a través del grupo ácido arsónico es que este grupo tiene mayor libertad de movimiento ya que se encuentra en la posición *para* del anillo aromático y por lo tanto está alejado del grupo amida, mientras que en el poli(*o*-AAFA) el grupo arsónico se encuentra en la posición *orto* del anillo aromático lo que significa que está cerca del grupo amida con quien puede formar un puente de hidrógeno lo que evita su interacción con el TiO₂.

Por lo tanto, en el caso de las nanoestructuras de TiO₂ obtenidas en presencia de los polielectrolitos ácidos poli(*o*-AAFA) y poli(*p*-AAFA) la fuerte interacción que se establece entre las nanoestructuras y los polímeros permite obtener nanotubos con buen control en su diámetro y espesor de la pared, además de que se tiene cierto control en la longitud de los tubos. Mediante los resultados del análisis de los espectros IR, difracción de rayos-X e imágenes de TEM se propone un modelo de la interacción del polielectrolito ácido poli(*p*-AAFA) con los nanotubos de TiO₂, el cual es presentado en la Figura 53. En dicho modelo se muestra como es la interacción de la cadena del polielectrolito y de los grupos ácido arsónico y amida de las unidades repetitivas del polielectrolito generando interacción estérica e interacción electrostática respectivamente, suponemos que ambas interacciones son responsables de controlar las características de longitud, diámetro y espesor de pared de los nanotubos de TiO₂.

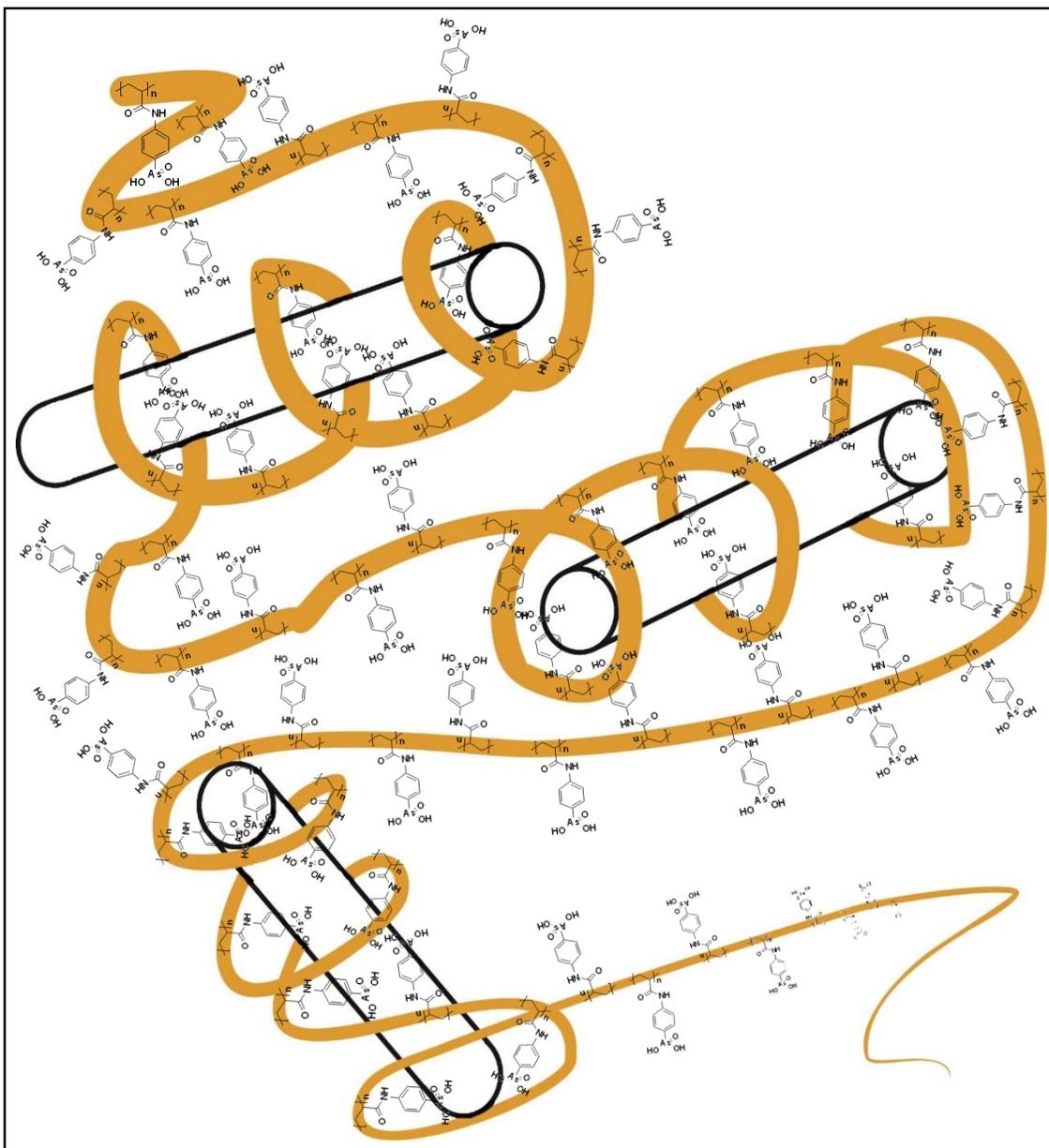


Figura 53.- Modelo de interacción estérica e interacción electrostática del polielectrolito ácido poli(p-AAFA) y nanotubos de TiO₂ fase anatasa.

CONCLUSIONES

- 1.- Usando el método coloidal se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 en fase rutilo con formas cuasi-esférica, decaedra y dodecaedra y con tamaño promedio de 34.6 nm, que presentaron una energía de banda prohibida de 2.18 eV.
- 2.- Mediante un tratamiento térmico a 500 °C durante 5 horas se realizó la transformación estructural de TiO_2 en fase rutilo a TiO_2 a fase anatasa, obteniéndose partículas porosas con tamaño promedio de 124 nm formadas por la aglomeración de partículas con tamaños entre 1 y 4 nm. Las nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa presentaron una energía de banda prohibida de 1.75 eV.
- 3.- Se sintetizaron nanotubos de TiO_2 en fase anatasa mediante el método hidrotérmico utilizando las nanopartículas porosas de TiO_2 . Se encontró que el crecimiento de los tubos se presenta en la dirección del plano (101) y que a mayor tiempo de reacción mayor es el crecimiento preferencial de los tubos.
- 4.- Se encontró que la presencia de los polielectrolitos PVP, ácido poli(*o*-AAFA) y ácido poli(*p*-AAFA) mejora la cristalinidad del TiO_2 y en general permiten un mayor control en la longitud, diámetro y espesor de pared de los tubos, siendo los polielectrolitos ácido poli(*o*-AAFA) y poli(*p*-AAFA) los que mejor controlan el diámetro y espesor de pared. Con el ácido poli(*o*-AAFA) se obtuvieron tubos con diámetro de 55 nm y espesor de pared de 8 nm, mientras que con el ácido poli(*p*-AAFA) el diámetro fue de 96 nm y el espesor de pared de 7 nm.
- 5.- Mediante espectroscopia IR se determinó que los polielectrolitos PVP y ácido poli(*o*-AAFA) interaccionan electrostáticamente con la superficie de las nanoestructuras de TiO_2 a través de los grupos amida, mientras que con el ácido poli(*p*-AAFA) participa también el grupo ácido arsónico. Además los tres polielectrolitos interaccionan estéricamente con las nanoestructuras de TiO_2 .

REFERENCIAS

- [1] S. Gregory. *“Structure and bonding in Crystalline Materials”*. Cambridge University Press. (2001).
- [2] Amy A. Gibb & Jillian F. Banfield. *“Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂”*. American Mineralogist. **82**. (1997). p. 717 – 728.
- [3] U. Müller. *“Inorganic Structural Chemistry”*. Second edition. England, John Wiley & Sons, Ltd, (2007). p. 57-58.
- [4] J. Leguizamón, C. Quiñones, H. Espinosa, V. Sarria. *“Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua”*. Rev. U. D. C. A Act. & Div. Cient. **13** (2). (2010). p. 185-190.
- [5] E. G. Tuesta & A. Gutarra. *“Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio”*. REVCUNI. **8** (2). (2004). p. 21-45.
- [6] N. Arconada, Y. Castro, A. Durán. *“Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂-anatasa producidos por sol-gel”*. X Congreso Nacional de Materiales. Donostia. San Sebastián (España). (2008).
- [7] E. Bevilacqua. *“Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS”*. Huntsman European Environment. **1**. (2004). p. 1-26.
- [8] L. Wu, J. C. Yu, X. C. Wang, L. Z. Zhang. *“Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via a sol-solvothermal process at a low temperature”*. J. Solid State Chem. **178**. (2005). p. 321-326.
- [9] S. Rodrigues & K. T. Ranjit. *“Single-step synthesis of a highly active visible-light photocatalyst for oxidation of a common indoor air pollutant: Acetaldehyde”*. Adv. Mater. **17**. (2005). p. 2467-2470.
- [10] Q. Dai, L. Y. Shi, Y. G. Luo, J. L. Blin, et al. *“Effects of templates on the structure, stability and photocatalytic activity of mesostructured TiO₂”*. J. Photochem Photobiol. **148**. (2002). p. 295-301.
- [11] H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi. *“Preparation of wormhole-like mesoporous TiO₂ with an extremely large surface area and stabilization of its surface by chemical vapor deposition”*. Chem. Mater. **14**. (2002). p. 1023-1029.

- [12] S. Han, S.H. Choi, S. S. Kim. "Low-temperature synthesis of highly crystalline TiO_2 nanocrystals and their application to photocatalysis". *Small*. **1**. (2005). p. 812-816.
- [13] M. P. Pechini. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor". US Patent n° 3330697. (1967). p. 330, 697.
- [14] X. C. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. D. Hou, et al. "Photocatalytic activity of a hierarchically macro/mesoporous titania". *Langmuir*. **21**. (2005). p. 2552-2559.
- [15] C. N. R. Rao, A. Miller, A. K. Cheetham. "The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications". Volumen 1. Wiley-VCH. ISBN 978-35-276-0417-3. (2006).
- [16] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*. **354**. (1991). p. 56- 58.
- [17] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. "Formation of Titanium Oxide nanotube". *Langmuir*. **14**. (1998). p. 3160-3163.
- [18] G. Liu, K. Wang, N. Hoivik, H. Jakobsen. "Progress on free-standing and flow-through TiO_2 nanotube membranes". *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **98**. (2012). p. 24–38.
- [19] C. Chen, Ch. Cheng, Ch. Lin. "Template assisted fabrication of TiO_2 and WO_3 nanotubes". *Ceramics International*. **39**. (2013). p. 6631–6636.
- [20] D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, F. C. Walsh. "Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications". *Advanced Materials*. **18**. (2006). p. 2807–2824.
- [21] A. H. Mayabadi, et al. "Evolution of structural and optical properties of rutile TiO_2 thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **75**. (2014). p. 182-187.
- [22] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki. " TiO_2 Nanotubes: Synthesis and Applications". *Angewandte Chemie International Edition*. **50**. (2011). p. 2904–2939.
- [23] W. Callister. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". Ed. Reverté. (1995).
- [24] J. McKelvey. "Física del estado sólido y de semiconductores". Ed. Limusa. (1992). p. 282.

- [25] J. Simon & J. Andre. *"Molecular Semiconductors, Photoelectric Properties and Solar Cells"*. Springer Verlag, Berlin. (1985). p 4-25.
- [26] J. Shackelford. *"Introduction to materials science for engineers"*. 4° Ed. México: Prentice Hall. (1996).
- [27] K. Cheng. *"Fundamentos de electromagnetismo para ingeniería"*. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana. (1997).
- [28] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1997. XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> 2006. Created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook
- [29] R. Seymour & C. Carraher. *"Polymer Chemistry"*. Taylor & Francis Group, LLC. (2008).
- [30] J. Fried. *"Polymer Science and Technology"*. EUA.: Prentice Hall, (1995).
- [31] R. M. Fuoss & U. P. Strauss. *"Electrostatic interaction of polyelectrolytes and simple electrolytes"*. J. Polym. Sci. **3**. (1948). p. 602-603.
- [32] (2011). *"Nylon applications"*. Noviembre 24, 2015, de ides. Sitio web: http://www.ides.com/generics/Nylon/Nylon_applications.htm
- [33] (2010). *"Poliacrilatos"*. Noviembre 24, 2015, de handle. Sitio web: <http://hdl.handle.net/2445/42831>
- [34] B. R de Gascue, et al. *"Estudio de diferentes vías para modificar las propiedades del polímero biodegradable PHB y aumentar su campo de aplicación"*. Rev. LatinAm. Metal. Mat. **S3**. (2011). p. 42-43.
- [35] E. D. Goddard & J. V. Gruber. *"Principles of polymer science and technology in cosmetics and personal care"*. M. Dekker. New York. (2005). p. 325-389.
- [36] H. Dautzenber, W. Jaeger, J. kotz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina. *"Polyelectrolytes. Formation, Characterization and Application"*. Carl Hanser publishers. (1994).
- [37] A. López Aldrete. *"Superficies biomiméticas: efectos del agente osteoinductor fosfatasa alcalina y calcitonina"*. Superficies y Vacío. **23**. (2010). p. 166-171.

- [38] (2011). "Farmaweb". Noviembre 24, 2015, de bago. Sitio Web: <http://www.bago.com/BagoArg/Biblio/farmaweb334.htm>
- [39] S. Pantano, R. Porasso, J. Benegas. "Transición conformacional inducida por intercambio iónico en polielectrolitos catiónicos". ANALES AFA. **10**. (1998). p. 293-295.
- [40] (2010). "Baterias". Noviembre 24, 2015, de handle. Sitio Web: <http://hdl.handle.net/10317/2888>
- [41] J. L. Salager. Cuaderno FIRP S332A. Universidad de los Ande. Venezuela. (1998).
- [42] (2012). "Productos químicos para tratamiento de agua". Noviembre 24, 2015, de lenntech. Sitio Web: <http://www.lenntech.es/productos-quimicos-tratamiento-agua.htm>
- [43] (2012). "Polyelectrolyte". Noviembre 24, 2015, de innovadex. Sitio Web: <http://www.innovadex.com.mx/Coatings/Suppliers/.../Polyelectrolyte>
- [44] D. López Vargas, C. Alvarez gayoso, P. Ramirez Ortega. "Caracterización de un nuevo policarboxilato como alternativa para usarse como cemento dental". Revista Odontológica Mexicana. **13**. (2009). p. 73-78.
- [45] G. Cao. "Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications". Imperial College Press. (2004).
- [46] J. Torresdey, et al. "Gold Nanoparticles Obtained by Bio-precipitation from Gold(III) Solutions". Journal of Nanoparticle Research. **1**. (1999). p. 397-404.
- [47] Y. Sun, et al. "Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence". Nano Letters. **3**. (2003). p. 955-960.
- [48] G. Schmid. "Nanoparticles: from theory to application". John Wiley & Sons. (2011).
- [49] G. Cao & Y. Wang. "Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications". World Scientific. (2011).
- [50] K. P. De-Jong. "Synthesis of solid catalysts". Weinheim: Wiley-VCH. (2009).
- [51] R. Xie & J. K. Shang. "Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide". Journal of Materials Science. **42**. (2007). p. 6583-6589.

- [52] A. D. Karataeva, E. M. Egorova, A. A. Revina, B. I. Shapiro. "Interaction of carbocyanines with nanoclusters of silver in reverse micelles". *ZHURNAL NAUCHNOI I PRIKLADNOI FOTOGRAFI*. **45**. (2000). p. 59-66.
- [53] G. Schmid. "Clusters and Colloids: From Theory to Applications". Wiley. (2008).
- [54] M. Faraday. "Experimental relations of gold (and other metals) to light". *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **147**. (1857). p. 145-181.
- [55] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier. "A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold". *Discuss. Faraday. Soc.* **11**. (1951). p. 55-75.
- [56] J. Turkevich & G. Kim. "Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size". *Departament of Chemistry.* **169**. (1970). p. 873-879.
- [57] D. Bavykin & F. Walsh. "Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications". The Royal Society of Chemistry: Cambridge. UK. (2010).
- [58] N. Toshima & T. Yonezawa. "Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications". *New J. Chem.* **22**. (1998). p. 1179-1201.
- [59] D. Joydeep & H. Heinrich. "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology". (2003).
- [60] J. Koetz & S. Kosmella. "Polyelectrolytes and Nanoparticles". Springer Berlin Heidelberg. (2007).
- [61] B. H. Juarez. "Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones". *An. Quim. Real sociedad española de química.* **107**. (2011). p. 229-236.
- [62] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed. "Chemistry and Properties of nanocrystals of different shapes". *Chem. Rev.* **105**. (2005). p. 1025-1102.
- [63] Y. Xia & N. J. Halas. "Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures". Cambridge University Press. **30**. (2011). p. 338-348.
- [64] L. Kiyong, M. Anca, S. Patrik. "One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes". ACS Publications. *Chem. Rev.* **114**. (2010). p. 9385-9454.
- [65] S. Iijima & T. Ichihashi. "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". *Nature.* **363**. (1993). p. 603-605.

- [66] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes. "Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide". *Nature*. **360**. (1992). p. 444-446.
- [67] N. Chopra, et al. "Boron Nitride Nanotubes". *Science, New Series*. **269**. (1995). p. 966-967.
- [68] B. O'Regan & M. Grätzel. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films". *Nature*. **353**. (1991). p. 737-740.
- [69] A. Fujishima & K. Honda. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode". *Nature*. **238**. (1972). p. 37-38.
- [70] D. Seo, K. Lee, H. Kim. "Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder". *J. Cryst. Growth*. **229**. (2001). p. 428-432.
- [71] K. von Der Mark, J. Park, S. Bauer, P. Schmuki. "Nanoscale engineering of biomimetic surfaces: cues from the extracellular matrix". *Cell Tissue Res*. **339**. (2010). p. 131-153.
- [72] J. Workman Jr. "Handbook of Organic Compounds, NIR, IR, Raman, and UV-Vis Spectra Featuring". Academic Press. **3**. (2000). p. 49-62.
- [73] P. Ewald. "Fifty Years of X-Ray Diffraction". International Union of Crystallography. (1962). p. 82-85.
- [74] T. Hatakeyama & L. Zhenhai. "Handbook of Thermal Analysis". Wiley. p. 17-23. 1998.
- [75] V. Kazmiruk. "Scanning Electron Microscopy". Intech. (2012). p. 17-20.
- [76] D. Williams & C. Carter. "Transmission Electron Microscopy". Plenum. (1996). p. 6-13.
- [77] Y. Ochoa, Y. Ortegón, J. Enrique Rodríguez. "Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de Acach en el sistema". *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. **52**. (2010). p. 29-40.
- [78] M. A. Vargas, Y. H. Ochoa, Y. Ortegón, P. Mosquera, J. E. Rodríguez, R. J. Camargo, "Nanopartículas de TiO_2 , fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos". *Ingeniería y Desarrollo*. **29**. (2011). p. 186-201.
- [79] F. M. Bayoumi & B. G. Ateya. "Formation of self-organized titania nano-tubes by dealloying and anodic oxidation". *J. Electrochem. Commun*. **8**. (2006). p. 38-44.

- [80] D. Peng, X. Bai, X. Chen, Q. Zhou, X. Liu, R. Yu. "Comparision of electrochemical behavior of zirconium and zircaloy-4 implanted with Y and Ce ions". *Appl. Surf. Sci.* **221**. (2004). p. 259-271.
- [81] A. Kanta, R. Sedev, J. Ralston. "Thermally-and Photoinduced Changes in the Water Wettability of Low-Surface-Area Silica and Titania". *Langmuir*. **21**. (2005). p. 2400-2407.
- [82] S. Cassaignon, M. Koelsch, J.-P. Joilvet. "From $TiCl_3$ to TiO_2 nanoparticles (anatase, brookite and rutile): Thermohydrolysis and oxidation in aqueous medium". *J. of Physics and Chemistry of Solids*. **68**. (2007). p. 695-700.
- [83] C. Dette, M. Pérez, et al. " TiO_2 Anatase with a Bandgap in the Visible Region". *Nano Lett.* **14**. (2014). p. 6533-6538.
- [84] A. Naldoni, M. Allieta, et al. "Effect of Nature and Location of Defects on Bandgap Narrowing in Black TiO_2 Nanoparticles". *J. Am. Chem. Soc.* **134**. (2012). p. 7600-7603.
- [85] K. Nakamoto. "Inorganic Compounds", *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. New York: John Wiley & Sons. (1962).
- [86] C. A. Grimes & G. K. Mor. " TiO_2 Nanotube Arrays Synthesis, Properties, and Applications". Springer. US. (2009).
- [87] Y. T. Sul, C. B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson. "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes". *Medical engineering & physics*. **23**. (2001). p. 329-346.
- [88] J. García-Serrano, U. Pal, A. M. Herrera, P. Salas, C. Ángeles- Chávez. "One-Step "Green" Synthesis and Stabilization of Au and Ag Nanoparticles Using Ionic Polymers". *Chem Mater*. **20**. (2008). p. 5146-5153.