



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---

**Síntesis y caracterización de Nanotubos de  
Titania (TiO<sub>2</sub>) y posibles aplicaciones en  
fotocatálisis**

Tesis presentada al  
**Posgrado en Física Aplicada**  
como requisito parcial para la obtención del grado de  
**Maestría en Ciencias**

por  
**JOSÉ ABRAHAM LIMA FLORES**

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino  
Dr. Efraín Rubio Rosas

Puebla, Pue.  
Diciembre de 2013





Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

---

**Síntesis y caracterización de Nanotubos de  
Titania (TiO<sub>2</sub>) y posibles aplicaciones en  
fotocatálisis**

Tesis presentada al  
**Posgrado en Física Aplicada**  
como requisito parcial para la obtención del grado de  
**Maestría en Ciencias**

por  
JOSÉ ABRAHAM LIMA FLORES

asesorado por

Dr. Martín Rodolfo Palomino Merino  
Dr. Efraín Rubio Rosas

Puebla, Pue.  
Diciembre de 2013



## AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Rodolfo Palomino Merino y al Dr. Efraín Rubio Rosas, por su tiempo, recomendaciones y asesorías; y en general por permitirme trabajar con ellos y desarrollar este trabajo de investigación.

Al Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología por el uso de sus equipos para sintetizar y caracterizar las muestras. A la Ing. Mayté Juárez Meneses por la asistencia durante todo el proceso de preparación y síntesis del material; al Ing. José Alejo Zárate Reyes y a la Ing. Nancy Ruíz González por la asesoría en el área química; al M.C. Ricardo Agustín Serrano por su asesoría durante el proceso de evaluación de la actividad fotocatalítica y por la caracterización de los materiales (DRX, SEM, EDS); también por la caracterización al M.C. Eric Reyes Cervantes (SEM, AFM, EDS) y a la M.C. Carla de la Cerna Hernández (SEM, EDS).

Al laboratorio de materiales de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. Al Lic. Roberto Álvarez Zavala por la asesoría prestada durante el proyecto.

Al Instituto de Física de la UNAM por las caracterizaciones de las muestras en microscopía electrónica de transmisión; microscopio Jeol Jem 4000EX del Laboratorio 40 y microscopio Jeol Jem 2010F del laboratorio central de microscopía del IFUNAM. Al Dr. José Reyes Gasga y a la Dra. Margarita Rivera Hernández por el préstamo del equipo; al I.Q. Samuel Tehuacanero Nuñez y al Fis. Roberto Hernández por el soporte técnico y asesoría durante la observación de las muestras; al Ing. Diego Quterio por la preparación de las muestras; al M.C. Samuel Tehuacanero Cuapa por la observación de las diferentes muestras.

A los investigadores y Doctores que contribuyeron en mi formación académica, Dra. Martha. A. Palomino Ovado, Dra. Alexandra Deriabina y Dra. Cesia Guarneros Aguilar.

Por último a los Doctores que han enriquecido este trabajo y que integran el jurado: Dr. José Eduardo Espinosa Rosales y Dr. Benito Flores DeSirena.

Título: Síntesis y caracterización de Nanotubos de Titania  
(TiO<sub>2</sub>) y posibles aplicaciones en fotocatalisis  
Estudiante: JOSÉ ABRAHAM LIMA FLORES

COMITÉ

---

Dra. Martha. A. Palomino Ovado  
Presidenta

---

Dr. José Eduardo Espinosa Rosales  
Secretario

---

Dra. Cesia Guarneros Aguilar  
Vocal

---

Dr. Martín Rodolfo Palomino  
Merino  
Asesor

---

Dr. Efraín Rubio Rosas  
Co Asesor

---

Dr. Benito Flores DeSirena  
Suplente

## RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanotubos de dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) por medio del método Hidrotermal asistido por microondas. Esta investigación inicio con el estudio del precursor  $\text{TiO}_2$  y de su síntesis en sus estructuras cristalinas anatasa y rutilo mediante la ruta sol-gel; también se adquirió  $\text{TiO}_2$  comercial de la compañía Sigma-Aldrich que posee una estructura con combinación de fases anatasa-rutilo. Los nanotubos del  $\text{TiO}_2$  comercial y del sintetizado en el laboratorio se obtuvieron con temperaturas no mayores a  $180^\circ\text{C}$  y no menores a  $160^\circ\text{C}$  y fueron optimizados mediante el uso de diversas rampas que permitieran un calentamiento gradual y potencias de digestión menores a los 400 W; el uso de temperaturas mayores a  $180^\circ\text{C}$  y menores a  $220^\circ\text{C}$  produjo nanotubos con una alta modificación de las estructuras cristalinas de los precursores, mientras que temperaturas mayores a estas produjeron estructuras con inicio de fases de titanatos de sodio. Los nanotubos fueron observados mediante las técnicas de microscopia SEM, TEM y AFM y su estructura y composición fue estudiada mediante las técnicas de DRX y EDS. Finalmente se realizaron pruebas de su actividad fotocatalítica comprobándose que la morfología de nanotubo tiene una mejor actividad fotocatalítica que la morfología de partícula cuando estos son calcinados a  $300^\circ\text{C}$  por una hora.

# ÍNDICE GENERAL

INDICE DE FIGURAS.....	10
INDICE DE TABLAS .....	14
INTRODUCCIÓN.....	15
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	18
1.1 El precursor Dióxido de Titanio.....	18
1.1.1. Aspectos generales.....	19
1.1.2. Propiedades física y químicas.....	20
1.1.3. Propiedades ópticas.....	20
1.1.4. El dióxido de titanio comercial.....	21
1.1.5. Aplicaciones industriales.....	22
1.2. Síntesis de materiales mediante la ruta sol-gel.....	23
1.2.1. Ventajas de la ruta sol-ge.....	25
1.2.2. Aplicaciones de la ruta sol-gel.....	26
1.3. Nanotubos de dióxido de titanio.....	27
1.3.1. Métodos de síntesis.....	31
1.3.1.1. Métodos por síntesis hidrotermal alcalina.....	31
1.3.2. Aplicaciones.....	34
1.3.2.1. purificación de agua.....	34
1.3.2.2. sensor químico.....	35
1.3.2.3. agente anti-bacteriano.....	35
2. METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	36
2.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub> con partículas de tamaño micrométrico por el método Sol-Gel.....	36
2.1.1. Precursores y cálculo de cantidades.....	36
2.1.2. Preparación del Sol.....	38
2.1.3. Gelación, secado y tratamiento posterior.....	39
2.2. Síntesis de TiO <sub>2</sub> con partículas de tamaño nanométrico por el método Sol-Gel.....	41
2.2.1. Precursores y cálculo de cantidades.....	41
2.2.2. Preparación del Sol.....	42
2.2.3. Gelación, secado y tratamiento posterior.....	43
2.2.4. Obtención de estructuras cristalinas.....	44

---

2.3. Síntesis de nanotubos de dióxido de titanio.....	45
2.3.1. El horno de microondas.....	45
2.3.2. Proceso de síntesis de nanotubos de dióxido de titanio.....	47
2.3.2.1. Preparación del precursor previo al tratamiento térmico.....	47
2.3.2.2. Tratamiento posterior.....	50
2.3.3. Programas de radiación utilizados para la síntesis.....	53
2.4. Técnicas de caracterización.....	55
2.4.1. Técnicas de microscopía.....	55
2.4.1.1. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....	55
2.4.1.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).....	56
2.4.1.3. Microscopía por fuerza Atómica (AFM).....	57
2.4.2. Técnicas de estudio de las propiedades estructurales de los materiales.....	58
2.4.2.1. Difracción de Rayos-X.....	58
2.4.3. Técnicas de estudio de la composición elemental del material.....	59
2.4.3.1. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS).....	59
2.5. Actividad fotocatalítica.....	60
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
3.1. Caracterización por microscopia.....	68
3.1.1. Caracterización por microscopia electrónica de barrido.....	69
3.1.2. Caracterización por microscopia electrónica de transmisión.....	78
3.1.3. Caracterización por microscopia por fuerza atómica.....	83
3.2. Caracterización por difracción de Rayos X.....	85
3.3. Caracterización por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.....	89
3.4. Análisis de las temperaturas para la obtención de nanotubos.....	90
3.5. Resultados de la actividad fotocatalítica.....	97
CONCLUSIONES.....	105
REFERENCIAS.....	107
BIBLIOGRAFÍA.....	111

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1. 1</b> Estructura atómica del Titanio y el Oxígeno. _____	18
<b>Figura 1. 2</b> Forma en cómo se encuentra el dióxido de titanio en la naturaleza, la Titania es la estructura que tiene una apariencia de fibra de color pardo. En la figura de la izquierda se encuentra enterrado en un trozo de cuarzo blanco, en la figura de en medio y la derecha se encuentra encerrado también dentro de un cuarzo. _____	19
<b>Figura 1. 3</b> Estructuras cristalinas del dióxido de Titanio: a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita. ____	19
<b>Figura 1. 4</b> El dióxido de Titanio en estado puro se presenta como un polvo blanco fino. _____	20
<b>Figura 1. 5</b> Dióxido de Titanio comercial adquirido de la compañía Sigma-Aldrich. _____	21
<b>Figura 1. 6</b> Aspecto físico de la Titania sintetizada por Sigma-Aldrich. _____	22
<b>Figura 1. 7</b> Nanoestructuras del dióxido de Titanio: a) nanocables, b) nanobarras, c) nanofibras, d) nanocinturones, e) nanocintas, f) nanoesferas, g) nanocubos, h) nanoflores i) nanotubos. ____	28
<b>Figura 1. 8</b> Línea de Tiempo que muestra el desarrollo, síntesis y aplicaciones de los nanotubos de Dióxido de Titanio. _____	29
<b>Figura 1. 9</b> Nanotubos de TiO <sub>2</sub> obtenidos por métodos hidrotermales convencionales: a) concentración 10 M de NaOH y tratamiento térmico de 110 °C por 24 h [55], b) imagen típica de nanotubos junto con su patrón de difracción. Nanotubos de TiO <sub>2</sub> obtenidos por métodos hidrotermales asistidos por microondas: c) concentración 8 M de NaOH y tratamiento de radiación por microondas a una potencia de 195 W por 120 min. _____	33
<b>Figura 2. 1</b> Orden en cómo se fueron agregando cada uno de los reactivos. _____	39
<b>Figura 2. 2</b> a) precursores utilizados para la síntesis: TIPO (frasco de Sigma-Aldrich) y AcAc (frasco de JT. Baker), b) preparación de dos soluciones diferentes en diferentes planchas de agitación, c) la solución 1 es transparente después de mezclar todos los precursores y d) la solución 2 también se torna transparente, ambas son agitadas y están listas para ser mezcladas. _____	40
<b>Figura 2. 3</b> a) Inmediatamente después de mezclar ambas soluciones se comienza a formar el gel, b) el gel después de un periodo de agitación y reposo está listo para ser secado c) un poco de Titania después de haber sido secada y d) Titania después de haber sido calcinado a 1000 °C. ____	40
<b>Figura 2. 4</b> Orden en cómo se fueron agregando cada uno de los reactivos. _____	43
<b>Figura 2. 5</b> El horno de microondas utilizado para la síntesis de las nanoestructuras. _____	45
<b>Figura 2. 6</b> Diez depósitos autoclave conforman el horno de microondas. _____	46
<b>Figura 2. 7</b> La imagen de la izquierda muestra la pantalla táctil del horno de microondas, la de la derecha muestra los parámetros de programación para cada rampa: tiempo, potencia máxima y temperatura. _____	46
<b>Figura 2. 8</b> El horno de microondas grafica el comportamiento de la temperatura y la potencia. _____	47
<b>Figura 2. 9</b> Imagen de la izquierda, cuarto especial de mediciones con parámetros de temperatura y humedad relativa controlados, centro, básculas de precisión calibradas y estandarizadas, derecha, la Titania presenta carga electrostática. _____	48
<b>Figura 2. 10</b> Imagen de la izquierda, escamas de hidróxido de sodio, centro, la báscula tiene cuatro dígitos de precisión para el peso de los materiales, derecha, se debe diluir el hidróxido de sodio hasta que la solución sea transparente. _____	48

<b>Figura 2. 11</b> Imagen de la izquierda, almacenado del hidróxido de sodio, centro, aparato para realizar ultrasonido, derecha, el agua del ultrasonido debe de cubrir perfectamente el líquido dentro de los recipientes de vidrio además durante la zonificación se debe observar la vibración de las ondas en las soluciones. _____	49
<b>Figura 2. 12</b> Imagen de la izquierda, el horno de microondas armado y listo para iniciar el proceso de radiación, derecha, proceso de radiación de las muestras. _____	49
<b>Figura 2. 13</b> a) matraz Kitazato, b) crisol de Gooch de vidrio utilizado y c) bomba de vacío. ____	51
<b>Figura 2. 14</b> Conexión del sistema y filtrado del material. _____	52
<b>Figura 2. 15</b> Imagen de la izquierda, el material obtenido del horno de microondas debe filtrarse hasta que pierda toda la humedad y se obtenga una sustancia completamente seca, centro, el potenciómetro digital utilizado tiene un medidor de temperatura y un medidor de pH y debe ser calibrado con soluciones Buffer antes de ser utilizado, derecha, se debe alcanzar un pH de 7 o cercano a este valor. _____	52
<b>Figura 2. 16</b> Imagen de la izquierda, las capsulas de porcelana se deben dejar secar toda la noche, derecha, se debe de eliminar toda la humedad del material mediante vacío antes de introducir en el horno. _____	52
<b>Figura 2. 17</b> Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6610LV. a) Esquema general, b) detector y c) ionizador de oro para partículas no conductoras. _____	56
<b>Figura 2. 18</b> Microscopio electrónico de transmisión. a) Jeol Jem 2010F, b) Jeol Jem 4000Ex. _	57
<b>Figura 2. 19</b> Microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM 5200. _____	58
<b>Figura 2. 20</b> a) difractor de rayos-X Bruker D8 Discover, b) pulverización de la muestra para caracterizar en el difractor y c) detector EDS Oxford INCA x-act. _____	59
<b>Figura 2. 21</b> Espectro de absorción del C16H18ClN3S. _____	61
<b>Figura 2. 22</b> Colorímetro utilizado para calcular los valores de absorción durante la degradación del azul de metileno. _____	63
<b>Figura 2. 23</b> Curva de calibración obtenida a partir de los primeros nueve valores de la tabla 2.13.	
<b>Figura 2. 24</b> Caracterización de la lámpara de Hg utilizada para degradar el azul de metileno y caracterización de otra lámpara comercial. _____	65
<b>Figura 2. 25</b> Energía emitida en cada rango de la lámpara de Hg. _____	65
<b>Figura 2. 26</b> a) Sistema construido para realizar las pruebas fotocatalíticas, b) y c) pruebas realizadas con total oscuridad y d) mediciones realizadas con luz roja tenue para evitar alterar el experimento. _____	66
<b>Figura 3. 1</b> Micrografías SEM, imagen izquierda micropartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por la ruta Sol-Gel amplificada a 10000 aumentos, imagen derecha nanopartículas de TiO <sub>2</sub> también sintetizadas por la ruta Sol-Gel vista a 50000 aumentos. _____	69
<b>Figura 3. 2</b> Micrografías SEM, a) nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas y calcinadas a 600 °C, b) histograma de la distribución de la longitud realizada con 25 partículas; longitud promedio 92 nm. _____	69
<b>Figura 3. 3</b> Micrografías SEM a) precursor P25; nanotubos de TiO <sub>2</sub> del P25 del experimento 16 amplificado a: b) 40000 aumentos c) 100000 y d) 10000 aumentos en otra zona del material. Se puede apreciar la modificación de la morfología del precursor. No es posible ver el interior de las nanoestructuras mediante esta técnica, la baja resolución de las imágenes se debe al tamaño nanométrico del espesor de los tubos frente a la baja capacidad del microscopio para poder observar estructuras de tamaño nanométrico. _____	70
<b>Figura 3. 4</b> Micrografías SEM, experimento 15 a) y b) amplificado a 40000 aumentos, experimento 22 amplificado a c) 40000 aumentos y d) 100000 aumentos, experimento 23 amplificado a e) 40000 aumentos y f) 100000 aumentos. Como se mencionaba al inicio de este capítulo estos experimentos arrojaron muestras con morfologías similares a la muestra obtenida en el experimento 16 tal y como lo demuestran estas micrografías, experimento 25 amplificado a: g) 40000 aumentos y h) 100000 aumentos. _____	71

---

<b>Figura 3. 5</b> Micrografías SEM, experimento 17 amplificado a: a) 50000 aumentos y b) 100000 aumentos, experimento 18 amplificado a: c) 50000 aumentos y d) 100000 aumentos, experimento 20 amplificado a: e) 50000 aumentos y f) 100000 aumentos. _____	72
<b>Figura 3. 6</b> Micrografías SEM de los nanotubos del TiO <sub>2</sub> sintetizado fase anatasa producidos por la digestión 16 vistas en diferentes zonas del material y amplificado a: a) 20000 aumentos y b) 60000 aumentos. Micrografías SEM de los nanotubos del TiO <sub>2</sub> sintetizado fase anatasa producidos por la digestión 16 vistas en una misma zona del material amplificada a: c) 60000 aumentos y d) 100000 aumentos. _____	73
<b>Figura 3. 7</b> Micrografías SEM del experimento 24 amplificado a: a) 40000 aumentos y b) 50000 aumentos. _____	74
<b>Figura 3. 8</b> Micrografías SEM del experimento 7 amplificados a: a) 50000 aumentos y b) 100000 aumentos, experimento 10 amplificado a: c) 50000 aumentos y d) 100000 aumentos, experimento 19 amplificado a: e) y f) 100000 aumentos. _____	75
<b>Figura 3. 9</b> Micrografías SEM del experimento 13 amplificados a: a) 10000 aumentos y b) 20000 aumentos y experimento 14 amplificado a: c) 2300 aumentos y d) 11000 aumentos. _____	76
<b>Figura 3. 10</b> Micrografías SEM, experimento 15 amplificado a: a) 40000 aumentos y b) 100000 aumentos. Micrografías SEM, experimento 18 amplificado a: c) 40000 aumentos y d) 100000 aumentos, experimento 22 amplificado a: e) 50000 aumentos y f) 100000 aumentos y experimento 24 amplificado a: g) 20000 aumentos y h) 100000 aumentos. _____	76
<b>Figura 3. 11</b> Micrografías TEM, a) aglomerado de nanotubos b) la misma imagen con mayor acercamiento y con las medidas de un tubo, c) y d) nanotubos que sobresalen de un aglomerado. Micrografías TEM, e) medidas de algunos nanotubos y f) nanotubos que se encuentran fuera de un aglomerado. Se observa como las nanoestructuras son huecas por dentro y de una sola capa. _____	78
<b>Figura 3. 12</b> Micrografías TEM, a) nanotubos sobresalen del aglomerado. Micrografías TEM, b) se observan nanotubos que sobresalen de un aglomerado c) un típico nanotubo visto individualmente, se pueden observar sus medidas de diámetro interno y externo, d) conjunto de nanotubos dónde también se puede observar las dimensiones de un nanotubo. _____	78
<b>Figura 3. 13</b> Micrografías TEM del experimento 16 antes del tratamiento con ácido y el lavado, a) y b) nanotubos son observado dentro y fuera del aglomerado como en la figura 3.19 pero con menor definición. Micrografías TEM del experimento 16 antes del tratamiento con ácido y el lavado, c) y d) algunos nanotubos se aprecian sobresaliendo del material, e) aglomerado de nanotubos. _____	81
<b>Figura 3. 14</b> Micrografías AFM del experimento 16, a) imagen de la topografía de los nanotubos, b) imagen de la fase de los nanotubos junto con las características de medición del equipo, c) medición de dos nanotubos. _____	83
<b>Figura 3. 15</b> Micrografías AFM, a) imagen de la topografía de los nanotubos, b) imagen de la fase de los nanotubos junto con las características de medición del equipo, c) medición de tres nanotubos. _____	84
<b>Figura 3. 16</b> Difractogramas de Rayos X de las estructuras cristalinas obtenidas después de calcinar el TiO <sub>2</sub> sintetizado en el laboratorio y del TiO <sub>2</sub> sin tratamiento térmico con estructura amorfa. _____	85
<b>Figura 3. 17</b> Calculo del porcentaje de anatasa frente al de rutilo del precursor P25 con TOPAS. Se observa con claridad el predominio de anatasa frente al de rutilo. _____	86
<b>Figura 3. 18</b> Difractogramas de Rayos X del precursor P25 y de todas las síntesis realizadas con él iniciando con los espectros de difracción de los nanotubos. _____	87
<b>Figura 3. 19</b> Difractogramas de Rayos X del precursor TiO <sub>2</sub> fase anatasa y de todas las síntesis realizadas con él iniciando con los espectros de difracción de los nanotubos. _____	88
<b>Figura 3. 20</b> Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del experimento 16 al calentar el TiO <sub>2</sub> . _____	91
<b>Figura 3. 21</b> Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del experimento 15. Potencia promedio de digestión: 184 W. _____	91

---

---

<b>Figura 3. 22</b> Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del programa 22. Potencia promedio de digestión: 189 W. _____	91
<b>Figura 3. 23</b> Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del programa 23. Potencia promedio de digestión: 156 W. _____	92
<b>Figura 3. 24</b> Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del programa 24. Potencia promedio de digestión: 128 W. _____	92
<b>Figura 3. 25</b> Diagrama que presenta las temperaturas y tiempos óptimos de síntesis. En el diagrama se ha graficado el comportamiento de las digestiones más representativas para el análisis. _	93
<b>Figura 3. 26</b> Diagrama que presenta las temperaturas y tiempos óptimos de síntesis. En el diagrama se han graficado todas las digestiones realizadas. _____	95
<b>Figura 3. 27</b> Curvas de absorción obtenidas durante las mediciones de degradación del azul de metileno durante 6 horas para el precursor P25 y los nanotubos de los experimentos 16, 23, 25 y 22. _____	97
<b>Figura 3. 28</b> Curvas de absorción obtenidas durante las mediciones de degradación del azul de metileno durante 6 horas para el precursor anatasa y los nanotubos de los experimentos 16 y 20.	98
<b>Figura 3. 29</b> Curvas de absorción obtenidas durante las mediciones de degradación del azul de metileno durante 6 horas para el precursor P25 y los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas. _____	99
<b>Figura 3. 30</b> Curvas de decoloración de la solución de AM para el P25 y los experimentos 16, 23, 25 y 22. _____	100
<b>Figura 3. 31</b> Curvas de decoloración de la solución de AM para el precursor anatasa y los experimentos 16, 20. _____	100
<b>Figura 3. 32</b> Curvas de decoloración de la solución de AM para el precursor P25 y los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas. _____	101
<b>Figura 3. 33</b> Cinética de decoloración de soluciones de AM empleando el precursor P25 y los nanotubos de los experimentos 16, 22, 23 y 25. _____	102
<b>Figura 3. 34</b> Cinética de decoloración de soluciones de AM empleando el precursor anatasa y los nanotubos de los experimentos 16 y 20. _____	102
<b>Figura 3. 35</b> Cinética de decoloración de soluciones de AM empleando el precursor P25 y los nanotubos calcinados de los experimentos 16, 22, 23 y 25. _____	103

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Principales propiedades del Titanio y el Oxígeno. _____	18
<b>Tabla 1.2</b> Los precursores más comunes utilizados para la formación del Sol en el caso de uso de compuestos orgánicos y su definición. _____	24
<b>Tabla 2.1</b> Precursores y reactivos utilizados para sintetizar micropartículas de Titania. _____	36
<b>Tabla 2.2</b> Datos de las propiedades de los reactivos tomados del catalogo de Aldrich 1994-1995 para el cálculo de las cantidades necesaria _____	37
<b>Tabla 2.3</b> Relaciones molares y cantidades obtenidas para cada reactivo. _____	38
<b>Tabla 2.4</b> Preparación de las dos soluciones para sintetizar el Sol. _____	38
<b>Tabla 2.5</b> Precursores y reactivos utilizados para sintetizar nanopartículas de Titania. _____	41
<b>Tabla 2.6</b> Datos de las propiedades de los reactivos tomados del catalogo de Aldrich 1994-1995. _____	41
<b>Tabla 2.7</b> Relaciones molares y cantidades obtenidas para cada reactivo. _____	42
<b>Tabla 2.8</b> Preparación de las dos soluciones para sintetizar el Sol. _____	42
<b>Tabla 2.9</b> Temperatura y tiempo para la obtención de las diferentes estructuras cristalinas. _____	44
<b>Tabla 2.10</b> Características generales de los primeros 14 experimentos realizados. _____	53
<b>Tabla 2.11</b> Características generales de los siguientes 7 experimentos realizados. _____	54
<b>Tabla 2.12</b> Características generales de los últimos 4 experimentos realizados. _____	54
<b>Tabla 2.13</b> Valores de absorción y transmisión del azul de metileno a diferentes concentraciones obtenidos con el colorímetro. _____	63
<b>Tabla 3.1</b> Promedio del precursor $TiO_2$ y las estructuras sintetizadas a partir de él. _____	89
<b>Tabla 3.2</b> Promedio del precursor $TiO_2$ fase anatasa y las estructuras sintetizadas a partir de él. _____	89
<b>Tabla 3.3</b> Potencias suministradas por el horno durante el programa de calentamiento; las potencias reflejadas en cada minuto no son todas las que irradió el horno, sino las de mayor y menor energía registrada. _____	90
<b>Tabla 3.4</b> Constantes de velocidad para el precursor P25 y los nanotubos obtenidos con él. _____	103

# INTRODUCCIÓN

En 1991, en el laboratorio de investigación fundamental NEC en Tsukuba Japón, Sumio Iijima observaría a través de un microscopio electrónico unas extrañas fibras nanométricas depositadas sobre una mota de hollín, estas fibras constituidas por carbón poseían una gran longitud y debido a su forma no tardaron en llamarlos nanotubos [1]. Los estudios de estas nanoestructuras demostrarían tener interesantes propiedades como su superlativa elasticidad, resistencia a la tracción y estabilidad térmica por lo que el interés de su estudio y aplicación aumento y se mantiene hasta el día de hoy [2]. Sin embargo este interés no solo se centraría en el estudio de los nanotubos de carbono sino también en investigaciones que conllevaran a sintetizar nanotubos de otros compuestos y con el paso del tiempo diversos investigadores lograrían obtener nanotubos de compuestos como el sulfuro de tungsteno IV ( $WS_2$ ) [3], de nitruro de boro (BN) [4], de disulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ) [5] y sulfuro de niobio ( $NbS_2$ ) [6], cada uno con sus propiedades particulares. Dentro de estas investigaciones por lograr obtener compuestos con esta particular morfología surgirían en 1996 los nanotubos del dióxido de titanio, un suceso que entraría en conexión en el marco de otra investigación intensiva que se venía desarrollando desde hace tiempo, la de mejorar una propiedad particular que posee este compuesto, su eficiencia fotocatalítica; propiedad que fuera descubierta en 1967 por Akira Fujishima y que sería conocida más adelante como el efecto Honda-Fujishima [7]. Estas investigaciones por mejorar la fotocatalisis del dióxido de titanio se han centrado durante mucho tiempo principalmente en dos puntos: doparlo con impurezas para alterar su ancho de banda prohibida (GAP) [8] [9] y sintetizarlo con una morfología diferente para mejorar su capacidad de adsorción [10] [11], por lo tanto era evidente que un paso lógico fuera el de intentar sintetizarlo con esta estructura morfológica. Desde este suceso los nanotubos de dióxido de titanio han sido altamente estudiados y se ha conseguido sintetizarlos a través de tres técnicas diferentes en los que se incluyen métodos electroquímicos [12] [13] y métodos hidrotermales [14] [15].

El dióxido de titanio ya es uno de los compuestos más utilizados tanto a nivel comercial como a nivel industrial, pero no por su propiedad fotocatalítica sino por ser considerado una de las sustancias más blancas conocidas hasta el momento; no obstante y además de esta propiedad su capacidad fotocatalítica siempre ha sido objeto de un alto interés. Este interés de mejorar su eficiencia fotocatalítica se debe al alto impacto que esto conllevaría en el área de las energías alternativas debido a que ya anteriormente se ha comprobado la posibilidad de utilizar este compuesto para diferentes aplicaciones como por ejemplo en la producción de hidrógeno para utilizarlo como un combustible alternativo a los derivados del petróleo a través del efecto Honda-Fujishima antes mencionado [16], efecto que permite romper la molécula del agua por medio de hidrólisis a través de una reacción fotocatalítica, logrando hacer más eficiente este proceso para una producción masiva de hidrógeno. También existe la posibilidad de utilizarlo para el tratamiento de aguas residuales en la técnica de descontaminación conocida como fotocatalisis heterogénea y así degradar mezclas complejas de contaminantes orgánicos en aguas residuales [17], inclusive existe la posibilidad de utilizarlos en celdas solares químicas conocidas como celdas Graetzel y convertirse en una alternativa a las celdas solares basadas en silicio [18] [19]. Todas estas aplicaciones,

entre otras posibles, serán una realidad si se consigue superar un factor clave para su producción a nivel industrial: el costo elevado que presenta el compuesto dióxido de titanio frente a otros compuestos; por tanto la única manera de conseguir que su costo no represente un inconveniente es conseguir que éste se vea amortiguado por una mayor eficiencia fotocatalítica frente a la que posee actualmente, de ahí que surgiera la necesidad de observar su comportamiento fotocatalítico como nanotubo.

Hoy en día existen trabajos que confirman que la morfología de nanotubo mejora la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio a comparación de la morfología de partícula [20], no obstante los resultados aún no han logrado convencer para iniciar su producción a nivel industrial. Las investigaciones se centran en mejorar la morfología de los nanotubos a fin de producir estructuras con longitudes cada vez mayores, también se estudia la inclusión de iones de otros compuestos a la estructura del dióxido de titanio tal y como ocurrió con su precursor [21] [22] [23] y por supuesto en encontrar las condiciones óptimas para su síntesis a través de las tres diferentes técnicas que existen a fin de mejorar los tiempos, procesos y costos para su obtención. Con este objetivo surgió la necesidad de probar la síntesis de nanotubos a partir de métodos hidrotermales asistidos por hornos de microondas y cambiar los equipos de calentamiento basados en resistencias eléctricas, objetivo que con el tiempo entregaría resultados satisfactorios [24]. Actualmente ya es posible encontrar diversos trabajos de síntesis de nanotubos por radiación de microondas mediante el control de la potencia del horno [25], pero son muy escasos, por no decir nulos, los trabajos que estudian los rangos de temperaturas necesarias para su obtención utilizando esta misma técnica. Por esta razón en este trabajo no sólo se sintetizan nanotubos por medio de radiación de microondas, sino también se estudian las temperaturas, tiempos y procesos de calentamiento que tienden a producirlos y aquellas que no lo consiguen. Es también importante señalar que no existen muchos trabajos que hablen del proceso de la modificación que sufren las estructuras cristalinas del dióxido de titanio durante el proceso de calentamiento, este trabajo también se centra en comprender como es la evolución de estas estructuras conforme se aumenta el tiempo o la temperatura de radiación. Por último es importante mencionar que los alcances de este proyecto incluyen también realizar un análisis de la actividad fotocatalítica que presentan estos nanotubos sintetizados por este método.

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 de este trabajo se abordan los fundamentos teóricos sobre los que se sustenta la investigación, se inicia con el estudio de las propiedades estructurales, químicas y ópticas del compuesto dióxido de titanio. Después se hace un estudio de una de las técnicas más utilizadas para su síntesis: la ruta Sol-Gel, posteriormente se hace un estudio de las propiedades y características de los nanotubos de dióxido de titanio y del método que se utilizará para su síntesis y finalmente se describe teóricamente cuales son las aplicaciones en las que pueden ser utilizados estos nanotubos sintetizados por este método en particular.

En el capítulo 2 se describe toda la metodología realizada para conseguir los objetivos propuestos. Se presenta como se sintetizó dióxido de titanio por medio de la ruta Sol-Gel en dos medios diferentes: ácido y alcalino, con el objetivo de obtener partículas de tamaño nanométrico y partículas de tamaño micrométrico. Después se presentan las temperaturas

de calcinación de las partículas nanométricas de  $\text{TiO}_2$  para obtener las estructuras cristalinas anatasa, rutilo y una estructura con combinación de ambas. Después se hace una breve descripción del horno utilizado para sintetizar nanotubos y posteriormente se muestra el procedimiento realizado para obtener los nanotubos por el método hidrotermal asistido por microondas. Después se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para estudiar los nanotubos y al final de este capítulo se presenta la metodología realizada para analizar su actividad fotocatalítica.

En el capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos. Se inicia con el estudio de su morfología a través de las técnicas de caracterización por microscopia SEM, TEM y AFM; después se hace estudio de sus propiedades estructurales a través de la técnica DRX y después de su composición elemental a través de la técnica EDS. Posteriormente se presenta un análisis de las temperaturas y condiciones que sintetizan nanotubos de dióxido de titanio y aquellas que no los producen o forman estructuras de otros compuestos. Finalmente se presentan los resultados obtenidos de la actividad fotocatalítica realizada con los nanotubos y con los precursores.

Por último se presentan las conclusiones a las que se llegó en este trabajo.

# CAPÍTULO 1

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 1.1. El precursor Dióxido de Titanio.

El Dióxido de Titanio, también conocido con el nombre de Oxido de Titanio y Titania, es un compuesto formado por un átomo de Titanio unido a dos átomos de Oxígeno por medio de enlaces iónicos. El Titanio es un elemento químico anfótero con número atómico 22 (está conformado por 22 protones y 22 electrones), se encuentra en la tabla periódica en el grupo 4, periodo 4 y bloque **d** y es un metal en transición, es decir, presenta una estructura electrónica con el orbital **d** parcialmente lleno de electrones. Por su parte el Oxígeno es un no metal con número atómico 8 y se encuentra en la tabla periódica en el grupo 16, periodo 2 y bloque **p**. Las principales características de ambos elementos se presentan en la tabla 2.1 [26].

Tabla 1.1 principales propiedades del Titanio y el Oxígeno

Elemento	Titanio	Oxígeno
Símbolo	Ti	O
Configuración electrónica	$[Ar]3d^24s^2$	$1s^22s^22p^4$
Masa atómica	47,867 <i>uma</i>	15,9994 <i>uma</i>
Electronegatividad	1.54 pauling	3.44 pauling
Radio medio	140 <i>picómetros</i>	-
Radio atómico	176 <i>picómetros</i>	60 <i>picómetros</i>
Radio covalente	136 <i>picómetros</i>	73 <i>picómetros</i>
Estados de Oxidación	4	-2, -1 (neutro)
Densidad	4507 $kg/m^3$	1,429 $kg/m^3$
Punto de fusión	1 668 °C	-223 °C
Punto de ebullición	3 827 °C	-183 °C
Estructura cristalina	Hexagonal	Cúbica
Calor específico	520 J/(K*Kg)	920 J/(K*Kg)
Estado ordinario	Sólido	Gas (paramagnético)

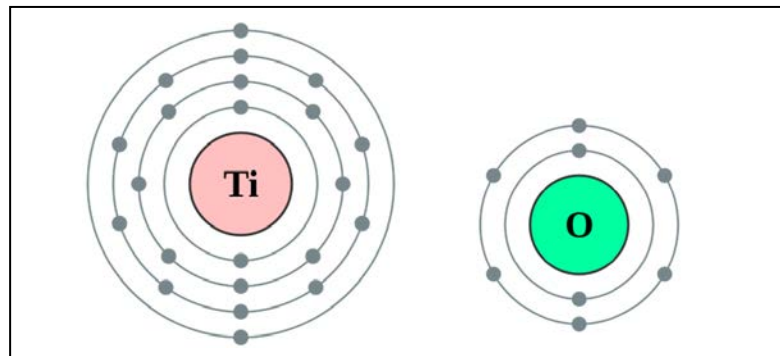


Figura 1.1. Estructura atómica del Titanio y el Oxígeno.

Como se puede observar en la figura 1.1 el titanio posee dos electrones en su última capa de valencia, mientras que el oxígeno posee seis.

### 1.1.1. Aspectos Generales.

El dióxido de Titanio es una sustancia que puede ser encontrada en la naturaleza o puede ser sintetizado en el laboratorio mediante diversas técnicas, en estado puro se muestra de color blanco pero en la naturaleza se encuentra mezclado con otros compuestos lo que provoca que tenga un color diferente al blanco, pardo en la mayoría de las veces.



Figura 1.2. Forma en cómo se encuentra el dióxido de titanio en la naturaleza, la Titania es la estructura que tiene una apariencia de fibra de color pardo. En la figura de la izquierda se encuentra enterrado en un trozo de cuarzo blanco, en la figura de en medio y la derecha se encuentra encerrado también dentro de un cuarzo.

Puede presentar en su interior una fase o estructura cristalina amorfa o puede tener una fase bien definida, actualmente se conocen tres diferentes tipos de estructura: Anatasa (estructura tetragonal), Rutilo (estructura tetragonal) y Brookita (estructura ortorrómbica), o una combinación de dos de ellas: rutilo y anatasa [27]. Cabe señalar que se encuentra en mayor medida en la naturaleza con estructura rutilo y puede ser sintetizada en cualquier de sus fases sin problemas.

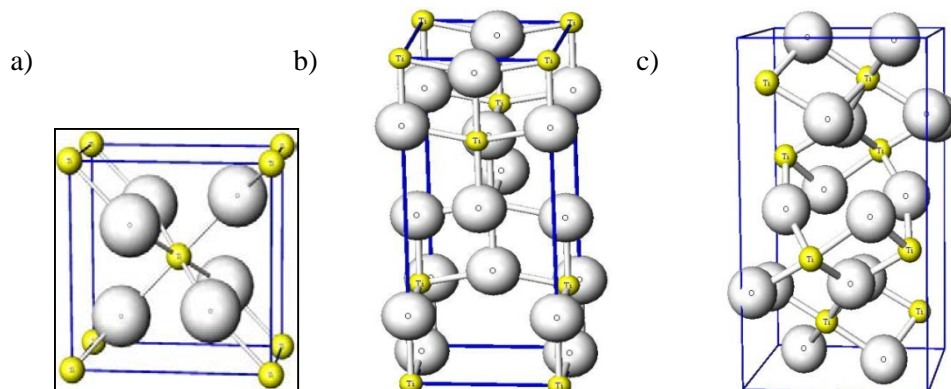


Figura 1.3. Estructuras cristalinas del dióxido de Titanio: a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita [28].

### **1.1.2. Propiedades físicas y químicas.**

El dióxido de Titanio es una de las sustancias más blancas que se conocen, en estado puro se encuentra como un polvo fino, sus principales propiedades físicas y químicas en promedio son:

- ✓ Posee un peso molecular de  $79.90 \text{ g/mol}$ .
- ✓ Tiene un punto de fusión de  $1855 \text{ °C}$ .
- ✓ Tiene un punto de ebullición de  $2900 \text{ °C}$ .
- ✓ Tiene una densidad de  $4200 \text{ kg/m}^3$ .



Figura 1.4. El dióxido de Titanio en estado puro se presenta como un polvo blanco fino.

Además el dióxido de Titanio no es soluble en agua pero es soluble en ácido sulfúrico y en ácido hidrofúorico y no es combustible.

### **1.1.3. Propiedades Ópticas.**

El dióxido de Titanio pertenece al grupo de los semiconductores tipo N al ser un compuesto que tiene una mayor cantidad de portadores de carga libres (electrones). Por otra parte además de ser ampliamente conocido y sintetizado por ser una de las sustancias más blancas el hecho de que sea un fotocatalizador hace que su demanda para diferentes propósitos aumente considerablemente. La fotocatálisis es uno de los procesos químico-ópticos más estudiadas y aplicadas a nivel industrial y tecnológico y consiste en la aceleración de una reacción química por medio de un catalizador a partir de la absorción de energía. El dióxido de Titanio es un fotocatalizador muy eficaz que a partir de la absorción de energía en el espectro electromagnético de la región del ultravioleta permite generar la reacción oxidoreducción involucrada en el proceso fotocatalítico.

Otras propiedades ópticas de la Titania a destacar son:

- ✓ Refleja casi toda la radiación en la región del visible razón por la cual es un material extremadamente blanco.
- ✓ No se decolora con la luz.
- ✓ Absorbe radiación electromagnética en la región del ultravioleta, en concreto, la Titania fase Anatasa absorbe en los  $385 \text{ nm}$  y la Titania fase Rutilo en los  $411 \text{ nm}$  [29].

- ✓ Tiene un alto índice de refracción (2.4) [30].
- ✓ Conserva la propiedad de Anfótero del Titanio, es decir, puede reaccionar ya sea como un ácido o como una base.

#### 1.1.4. El dióxido de Titanio comercial.

En el apartado 2.1.1 se ha hecho mención de que el dióxido de Titanio puede ser sintetizado en el laboratorio en sus diferentes estructuras cristalinas. Gracias a su enorme demanda para su uso en investigaciones de universidades e institutos de todo el mundo existen muchas compañías que se dedican a su síntesis y comercialización, con la ventaja de que cada compañía ofrece Titania con diferentes características. Con el objetivo de fortalecer este trabajo se hace uso de dos clases de Titania, una sintetizada en el laboratorio y otra comercial. En este caso se ha elegido la Titania comercializada por la compañía Sigma-Aldrich conocida por la abreviación **P25**.

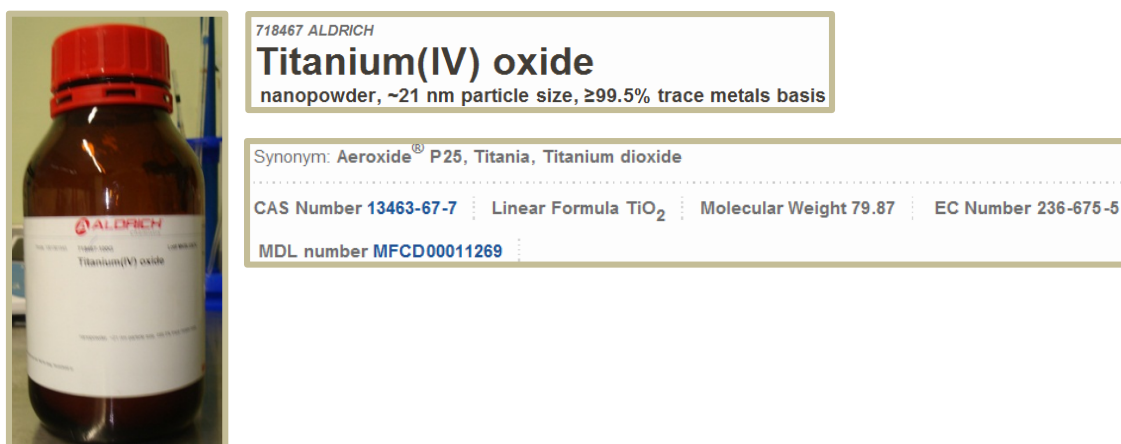


Figura 1.5. Dióxido de Titanio comercial adquirido de la compañía Sigma-Aldrich.

La compañía Sigma-Aldrich ofrece esta Titania con las siguientes características [31]:

- TiO<sub>2</sub> puro en forma de nanopolvo blanco.
- Traza de metal con una pureza mayor o igual a 99.5 %.
- Su tamaño de partícula es de 21 nm.
- Peso molecular de 79.87 g/mol.
- Posee un área superficial de 35-65 m<sup>2</sup>/g.
- Tiene un punto de fusión de 1850 °C.
- Tiene una densidad de 4.26 g/ml a una temperatura de 25 °C.
- Posee una estructura cristalina combinada de fases Anatasa-Rutilo, con un porcentaje de Anatasa de 82.20% y de Rutilo de 17.80%.



Figura 1.6. Aspecto físico de la Titania sintetizada por Sigma-Aldrich.

### **1.1.5. Aplicaciones industriales.**

Debido a lo mencionado en los apartados 1.1.2 y 1.1.3 y teniendo en cuenta que puede ser extraída de la naturaleza (en general se obtiene de minas) y sintetizada en el laboratorio sin ninguna complejidad el dióxido de Titanio es una de las sustancias más producidas a nivel industrial, tanto que es muy seguro que toda persona que viva en una zona urbana tenga contacto con él durante todo el día. Podemos resumir sus aplicaciones industriales en los siguientes puntos:

- 1) Es utilizado como pigmento blanco en pinturas exteriores (por ser químicamente inerte, tener poder de recubrimiento y capacidad de auto limpieza).
- 2) Es utilizado como un recubrimiento anticorrosivo.
- 3) También se utiliza como pigmento blanco en tintas de impresión, productos textiles y productos alimentarios.
- 4) Se utiliza también para dar color a plásticos: juguetes, electrónicos, automóviles, muebles, empaques.
- 5) Se elaboran con él papeles de diferentes características y con todos los tamaños posibles.
- 6) Se utiliza para la manufactura de cemento blanco, para colorear el hule y para la elaboración de cerámicos.
- 7) Se utiliza masivamente para la producción de objetos de uso personal: bronceadores, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y en casi todos los cosméticos (por ser absorbentes de rayos UV).

Además de las aplicaciones industriales también existen otras de carácter tecnológico:

- 1) En el área de la metrología se utiliza como base para la manufactura de sensores de gas.
- 2) Se realizan investigaciones con él para aprovechar su propiedad fotocatalítica y utilizarlo para el tratamiento y purificación de aguas residuales.
- 3) También se investiga la posibilidad para utilizarlo en el área de las energías renovables, para que a partir de una reacción fotocatalítica se rompa la molécula del agua y utilizar el hidrogeno como combustible.

### **1.2. Síntesis de materiales mediante la ruta Sol-Gel.**

En general las investigaciones en estado sólido se centran en el estudio de técnicas para llevar a cabo mecanismos de formación de los sólidos, con el fin de entender y predecir las propiedades, trayectorias y cinética de reacción de los productos y de esta manera sintetizar diferentes materiales con diferentes estructuras y propiedades deseadas.

Existen por tanto múltiples técnicas para la síntesis de materiales, por ejemplo el dióxido de Titanio puede ser sintetizado por:

- ✓ Síntesis química en fase vapor.
- ✓ Métodos Hidrotérmicos.
- ✓ Precipitación controlada.
- ✓ Ruta Sol-Gel.

La ruta Sol-Gel puede ser definida como el método por el cual a partir de una solución coloidal se obtienen sólidos extendidos o moleculares, dependiendo de las condiciones de reacción. El proceso consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por medio de una reacción química, que inicia a partir de una solución homogénea conformada generalmente por un alcóxido, un solvente, agua y un catalizador de hidrólisis, la cual recibe el nombre de Sol; posteriormente de que el Sol se ha formado correctamente ocurre su proceso de gelación para finalmente terminar el proceso con la remoción del solvente, por tanto el proceso implica la transición de un sistema en estado líquido a una fase sólida [32].

El Sol puede ser descrito como una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en su interior que tienen un diámetro aproximado de 100 Armstrong y cuya condición se da gracias al movimiento Browniano de las mismas. El Gel por su parte es una sustancia constituida por al menos dos fases, en donde la fase sólida mantiene atrapada e inmovilizada a la fase líquida [33].

Los precursores son compuestos que inician el proceso Sol-Gel y que permiten la formación del coloide. En la formación del Sol se pueden emplear tanto compuestos metal-orgánicos (acetatos, acetilacetatos y alcóxidos) como sales metálicas inorgánicas (percloratos, nitratos, bisulfatos, bicarbonatos y cloruros). Es más frecuente el uso de precursores orgánicos siendo los metóxidos, etóxidos, propóxidos, isopropóxidos, butóxidos, sec-butóxidos isobutóxidos y terbutóxidos los más utilizados [34]. La tabla 2.2 muestra como ejemplo algunos precursores típicos utilizados para la formación del Sol cuando se hace uso de compuestos orgánicos alcóxidos.

Tabla 1.2. Los precursores más comunes utilizados para la formación del Sol en el caso de uso de compuestos orgánicos y su definición.

PRECURSOR	DEFINICIÓN
Alcóxido	Compuestos que poseen un hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico.
Solvente	Sustancia que permite la dispersión de otra sustancia en esta a nivel molecular o iónico.
Catalizador de Hidrólisis	Sustancia que permite la aceleración de una reacción de hidrólisis. La hidrólisis es una reacción química entre una molécula de agua y otra molécula, en la cual la molécula de agua se divide y sus átomos pasan a formar parte de otra especie química.
Agua	Sustancia cuya molécula está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno.

El proceso de síntesis de la ruta Sol-Gel puede ser dividido en dos etapas:

1. **Etapla de preparación del Gel.** Es la etapa donde los reactivos se hidrolizan y condensan para formar el Gel.
2. **Etapla de postgelación.** Es la etapa de tratamiento que se le da al material una vez que éste ha gelificado.

El proceso inicia con la mezcla de los precursores para formar el Sol. Cuando se combinan los precursores se forman en el líquido micelas (conglomerado de moléculas que constituye una de las fases de los coloides), las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo hasta la formación del Gel; en esta primera etapa los precursores experimentan una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar la suspensión coloidal. En el caso de uso de compuestos orgánicos la hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente; aquí los grupos intermediarios alcoxi y los grupos hidroxilo reaccionan para formar siloxanos, esta etapa determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades [35]. Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren de manera simultánea.

Durante la formación del Sol se constituyen cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (con tamaños que van de 1 a 1000 nm), en dichas cadenas de partículas sólidas predominan interacciones de tipo Van der Waals, coulombicas y estéricas hasta que finalmente el sistema es estabilizado por repulsión estérica, el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores [29].

La condensación tiene gran influencia sobre la gelificación debido a que dependiendo de las condiciones de reacción se puede llegar por un lado a la formación del gel y por otro a la precipitación; por tanto bajo las condiciones adecuadas después de terminado el proceso de condensación se iniciará el proceso de formación del gel que culminara en el punto de gelificación que es la etapa donde la solución pierde la fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico.

Para explicar la formación del Gel hay que señalar que durante el proceso de condensación se da origen a la formación de clusters (agrupaciones pequeñas de átomos) que en un principio coexisten con el Sol pero con el tiempo son atraídos hacia la formación de una red elástica continua rodeada de una fase líquida, lo que se conoce como Gel. El Gel es un sistema polimérico en cuyo interior las partículas se han unido unas con otras hasta formar una macromolécula; tiene la apariencia de una gelatina opaca, es viscosa y si es preparada dentro de un recipiente obtendrá la forma de dicho recipiente [35]. La gelación lleva consigo un cambio en las propiedades reológicas del sistema.

Se podría decir que una vez que el Gel esta correctamente formado se ha terminado el proceso o ruta Sol-Gel, sin embargo y a pesar de que esto es cierto, aun es necesario dotar al material de las características y propiedades estructurales deseadas, que es exactamente la finalidad del uso de este método; es por esto que en la definición del proceso Sol-Gel también se incluye la etapa de tratamiento posterior al material conocido como etapa de postgelación.

La etapa de postgelación es aquella que incluye todos los fenómenos que ocurren durante la aplicación de los tratamientos posteriores, tratamientos que en general consisten en la aplicación de calor para primero secar la muestra y después calcinarla.

Hay que resaltar que cuando el Gel está bien constituido quedan ocluidos dentro de él diversos subproductos de la serie de reacciones químicas que ocurrieron anteriormente, principalmente el agua y el alcohol utilizado como disolvente, por esta razón es importante primero secar la muestra a fin de evaporar el agua y el disolvente. En esta primera parte de la etapa de postgelación el material sólido flexible se encoge de manera proporcional a la cantidad de líquido evaporado para posteriormente abandonar el material por difusión de su vapor hacia la superficie [35].

Una vez evaporados estos subproductos de la reacción es necesario como última etapa de todo el proceso calcinarlo con temperaturas que dependerán tanto de los precursores utilizados como de la estructura final deseada en el material.

En conclusión el secado y calcinado tienen por objetivo:

- ✓ Evaporación del agua.
- ✓ Evaporación del disolvente.
- ✓ Desaparición de residuos orgánicos.
- ✓ Deshidroxilación.
- ✓ Cambios estructurales.

### **1.2.1. Ventajas de la ruta Sol-Gel.**

Una de las grandes ventajas de la ruta Sol-Gel es la posibilidad de modificar las características químicas, físicas, ópticas y estructurales del material final sin la necesidad de utilizar equipos especiales o procedimientos complejos mediante los dopantes.

Los dopantes son sustancias o elementos químicos que se añaden en pequeñas proporciones durante el proceso de síntesis del Sol con el objetivo de modificar las características químicas, físicas y ópticas que tendrá el material final, por tanto no es necesario su uso en la ruta Sol-Gel pero debe tomarse en cuenta que de utilizarse puede también llegar a modificar las condiciones normales de gelación, como por ejemplo el tiempo de gelación o la viscosidad.

Otras ventajas de este proceso que lo hacen ser eficiente y competitivo frente otras técnicas de síntesis son:

- 1) El material puede ser preparado a temperatura ambiente y a la presión atmosférica del cuarto.
- 2) Es un proceso relativamente económico pues no se necesitan equipos especiales para su preparación.
- 3) Los precursores (alcóxidos) son fáciles de purificar.
- 4) Los materiales obtenidos tienen gran homogeneidad.
- 5) Permite el control químico desde el inicio de la reacción.
- 6) Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- 7) La densificación de los sólidos se lleva a cabo a temperaturas bajas.
- 8) La viscosidad del producto puede ser controlada.
- 9) Existe una alta pureza en el material final.
- 10) Es posible la preparación de vidrios de composición novedosa.
- 11) Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos.
- 12) Las velocidades de reacción, las propiedades del sólido final y la estructura puede ser controladas desde la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.
- 13) El área específica del material puede ser variada, dependiendo de las condiciones de reacción, de  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  hasta  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### **1.2.2. Aplicaciones de la ruta Sol-Gel.**

Toda compañía industrial dedicada a la fabricación de compuestos y materiales puede beneficiarse de las ventajas de este método de síntesis, algunas de las aplicaciones que ya son manufacturadas industrialmente son:

- ✓ Obtención de fibras ópticas.
- ✓ Recubrimientos finos de óxidos.
- ✓ Recubrimientos anti reflejantes.
- ✓ Preparación de polvos ultra finos.
- ✓ Producción de vidrios de alta pureza.
- ✓ La compañía 3M desarrolla fibras de Nextel (boro aluminosilicatos).
- ✓ Producción de óxidos cerámicos superconductores con una temperatura de transición superconductiva por arriba de  $90 \text{ }^\circ\text{K}$ .
- ✓ Síntesis de soportes para catálisis y catalizadores metálicos con alta área superficial y propiedades catalíticas superiores.
- ✓ Obtención de cuarzos con propiedades específicas.

### **1.3. Nanotubos de Dióxido de Titanio.**

Desde que en 1967 Akira Fujishima descubriera las propiedades fotocatalíticas de la Titania (efecto Honda-Fujishima) y en 1972 junto a Honda hiciera posible la división de la molécula del agua por medio de la fotocatalisis de la Titania el interés en hacer más eficientes este proceso y otros que involucran la fotocatalisis creció considerablemente. Los estudios para mejorar y hacer más eficiente el proceso fotocatalítico de la Titania produjeron investigaciones relacionadas no sólo en el estudio de la adición de otros elementos y compuestos a la estructura de la Titania, sino también al estudio de la posibilidad de sintetizar dióxido de Titanio con otra morfología diferente a la de las partículas. Afortunadamente con el tiempo esto se logro abriendo enormemente las posibilidades a nuevas investigaciones que continúan hasta nuestros días.

Una de las más grandes ventajas que tiene el dióxido de Titanio es el de poder existir en múltiples formas geométricas con tamaños que pueden variar desde las micras hasta los nanómetros, permitiendo de esta manera no sólo incrementar el número de sus aplicaciones sino también mejorar algunas de las propiedades ópticas que posee a diferencia de cuando se encuentra como partícula.

Estas diferentes formas geométricas son sintetizadas en el laboratorio, cada una con su respectivo procedimiento particular, siendo por ejemplo en algunos casos procesos que hacen uso de dióxido de Titanio en forma de partícula como precursor combinada con otro compuesto diferente para posteriormente someter la combinación a un tratamiento térmico. Hasta este momento se han podido sintetizar satisfactoriamente estructuras del dióxido de Titanio en forma de nanocables (nanowires) [36], nanobarras (nanorods) [37], nanofibras (nanofibres) [38], nanocinturones (nanobelts) [39], nanocintas (nanoribbons) [40], nanoesferas (nanospheres) [41], nanocubos (nanocubes) [42], nanoflores (nanoflowers) [43] y por supuesto nanotubos (nanotubes) [44].

Cada estructura posee propiedades y particularidades diferentes que las hacen de especial interés para ser aplicadas en diferentes ámbitos. Por el momento no existe todavía una última palabra en lo que se refiere a las estructuras geométricas que el dióxido de Titanio puede adoptar, las investigaciones continúan y con el tiempo es posible el surgimiento de nuevas formas diferentes a éstas.

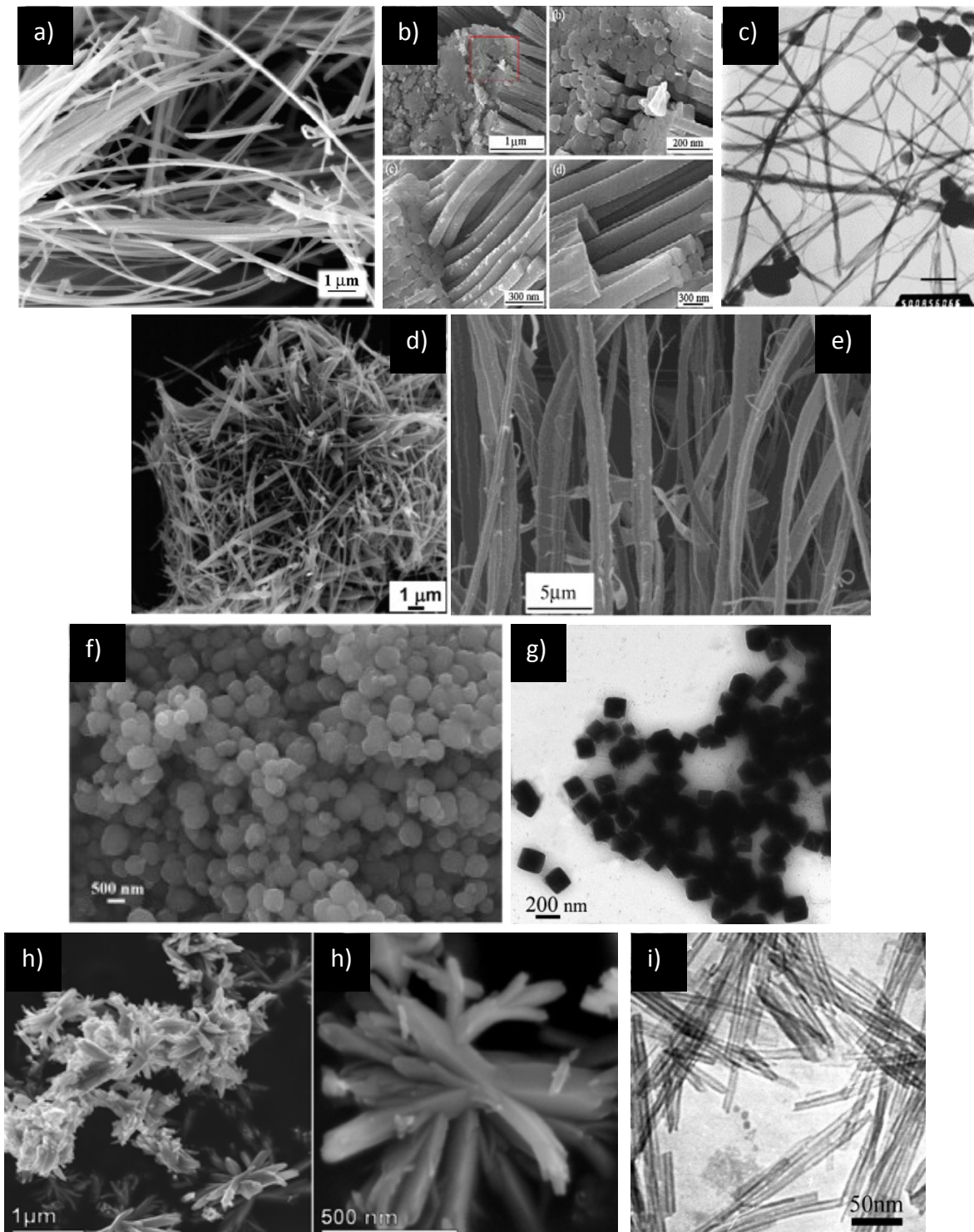


Figura 1.7. Nanoestructuras del dióxido de Titanio: a) nanocables, b) nanobarras, c) nanofibras, d) nanocinturones, e) nanocintas, f) nanoesferas, g) nanocubos, h) nanoflores i) nanotubos.

Los nanotubos de dióxido de titanio, conocidos también con la abreviación TNT (por sus siglas en inglés Titanium Nanotubes), son estructuras geométricas con forma cilíndrica, huecas por dentro y con abertura en ambos lados de la estructura. Estas estructuras tienen una fuerza inusual, propiedades ópticas únicas e interesantes propiedades semiconductoras [45], por lo que el auge de los trabajos para sintetizarlos y estudiarlos se incrementa día a día; investigaciones que se centran principalmente en tres aspectos: métodos de síntesis que tienen por objetivo encontrar formas de manufacturarlos de manera más fácil, eficiente y buscando obtener mayores dimensiones de ellos, estudio de sus propiedades que busca el entender mejor su comportamiento y su interacción con otros materiales y por supuesto nuevas aplicaciones que es evidentemente la finalidad de su síntesis y estudio. De hecho la geometría definida resulta en especial interés no solo por la profundidad que presentan los tubos y que resulta de utilidad por ejemplo para el transporte de reactivos por su interior, sino también por la posibilidad que existe de poder transportar partículas a través de las paredes del tubo (por ejemplo electrones) [45].

La figura 1.8 muestra una línea de tiempo presentada en el trabajo del Dr. Hai-cao Liang de la universidad Politécnica de Hong Kong China y que presenta un resumen de las diferentes síntesis y aplicaciones que han tenido los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  desde su descubrimiento.

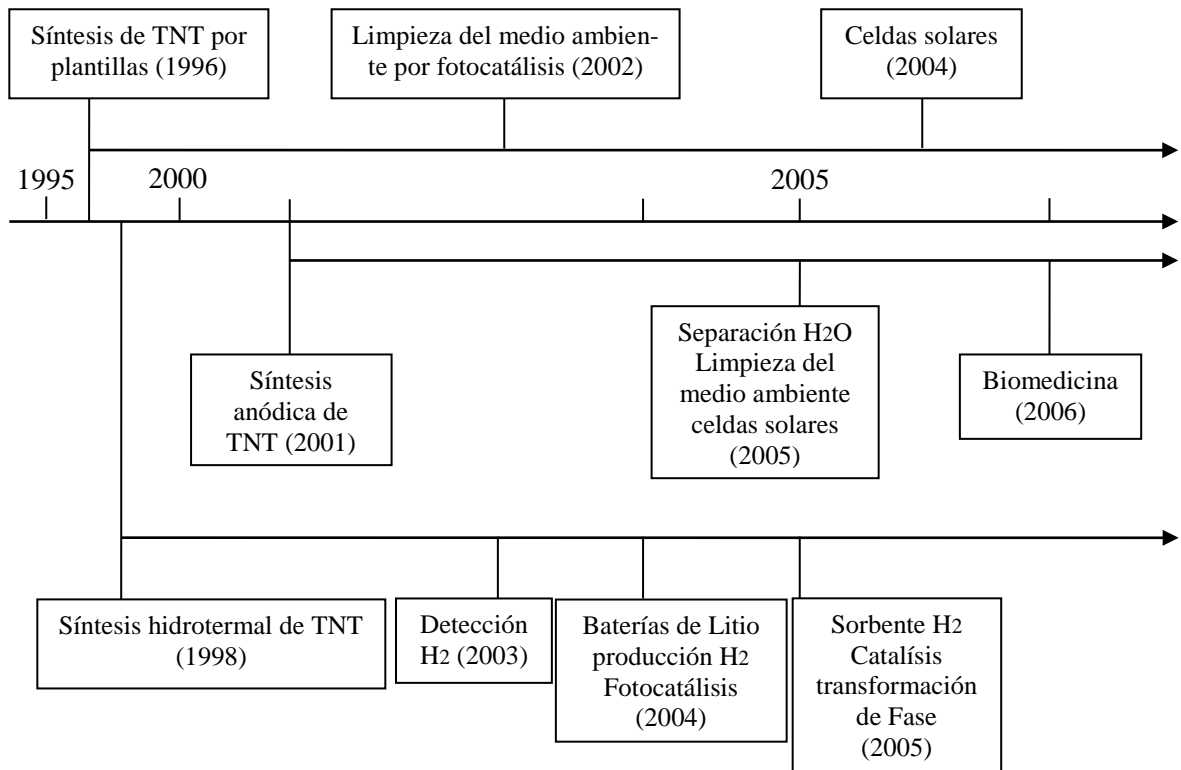


Figura 1.8. Línea de Tiempo que muestra el desarrollo, síntesis y aplicaciones de los nanotubos de Dióxido de Titanio.

Las paredes de los nanotubos están formadas en su totalidad de una o varias capas de material formado en su totalidad por dióxido de Titanio, de hecho esta capa en su superficie le permite tener una gran resistencia a la corrosión. Poseen diámetros que pueden variar desde los 5 nanómetros hasta los 100 nanómetros y presentan longitudes que varían desde los 10 nanómetros hasta llegar a alcanzar varias micras. Un aspecto importante a destacar es que los nanotubos pueden tener una estructura amorfa en su interior o presentar una estructura cristalina que heredan de la fase del dióxido de Titanio a partir del cual fueron sintetizados, por lo tanto, los TNT presentan cualquiera de las tres fases de la Titania o de las combinaciones de ellas mencionadas en la sección 2.1.1. Finalmente hay que recalcar que la estructura cristalina de la Titania se puede modificar si para la síntesis de los nanotubos se hace uso de un proceso térmico e inclusive puede llegar a destruirse si el proceso se prolonga por mucho tiempo.

En general se puede decir que los nanotubos heredan gran parte de las características físicas y químicas de su precursor al estar conformados en su totalidad por ella, como por ejemplo su propiedad anfótera.

Por otra parte los nanotubos de dióxido de Titanio tienen la gran ventaja de poseer una estructura con mayor área superficial con respecto a cuándo se encuentra como partícula. Se sabe perfectamente que la eficiencia de la reacción fotocatalítica es influenciada significativamente por las propiedades físico-químicas de los fotocatalizadores como puede ser su estructura cristalina, su área superficial, la acidez de su superficie y los grupos funcionales de su superficie; de hecho una mayor área superficial puede ser uno de los factores más importantes a la hora de mejorar la eficiencia de la reacción fotocatalítica ya que una mayor área superficial implica que se posee una mayor capacidad de adsorción, por tanto los nanotubos tienen una mayor fotoactividad con respecto a las partículas de Titania con todas las grandes ventajas que esto implica [46].

Además de mejorar la fotoactividad de la Titania los nanotubos también mejoran sus niveles de absorción; se sabe que el tamaño de poro final del nanotubo, el espesor de pared, su longitud y su composición química dan lugar a diferentes absorciones de luz y por supuesto propiedades fotocatalíticas.

En general los nanotubos presentan una absorción similar en los rangos del espectro electromagnético del de su precursor; estos comportamientos ópticos son estudiados midiendo su absorción en la región del Ultravioleta y en la región del visible (UV-vis), en el cual las características de la banda de absorción de los nanotubos puede ser asignada a la transición intrínseca de la banda de valencia a la banda de conducción. Resultados experimentales muestran que la absorción de los nanotubos comienza siempre desde los 350 hasta los 400 nanómetros que corresponden a la brecha de la banda de energía (Band Gap) de los 3.1 a los 3.5 eV [47].

### **1.3.1. Métodos de síntesis.**

Las investigaciones por mejorar las propiedades ópticas y fotocatalíticas de la Titania trajeron consigo no solo la síntesis de los nanotubos si no también el encontrar diferentes maneras de producirlos de manera más eficiente y económica, tomando en cuenta de que existiera la posibilidad de que algún día estas estructuras sean producidas a nivel industrial. Hoy en día se puede decir que existen tres estrategias o métodos para producir nanotubos de Titania, cada una con sus respectivas ventajas y limitaciones:

- Método de síntesis por plantilla asistida.
- Método de síntesis electroquímica, conocido como proceso por oxidación anódica.
- Método por síntesis hidrotermal alcalina.

Los dos primeros solo son mencionados por rebasar los objetivos de esta tesis y el tercero que es el elegido para sintetizar los nanotubos es explicado a continuación.

#### **1.3.1.1. Método por síntesis hidrotermal alcalina.**

La síntesis hidrotermal alcalina comprende un proceso que implica por un lado la combinación del precursor con una solución altamente alcalina y por otro lado el sometimiento de dicha combinación a un tratamiento térmico. Partículas nanométricas de dióxido de Titanio, en cualquiera de sus fases o combinación de ellas, es combinado con una solución de hidróxido de Sodio (NaOH) con una concentración que puede variar desde los 8 hasta los 15 moles [48], siendo 10 moles el valor más recomendado por diferentes trabajos [48]; posteriormente dicha combinación es sometida a ultrasonido para dispersar las partículas de TiO<sub>2</sub> correctamente, después la solución se introduce en un recipiente autoclave para posteriormente ser sometido a un tratamiento térmico que se prolonga durante varias horas o inclusive días en algunos casos [49] [50]. El recipiente autoclave es un depósito de cierre hermético que mantiene confinados dentro del recipiente los gases que se generan por el aumento de la temperatura de la solución permitiendo mantener a la solución a una presión determinada.

Después de terminado el tratamiento térmico el material es sacado del recipiente autoclave y lavado por medio de vacío o centrifugación con agua destilada y una solución ácida con el objetivo de eliminar el sodio de la solución y regresar el pH de la Titania a un estado neutro. Después de que el material ha alcanzado un pH de 7 o cercano a ese valor se introduce a un horno para secarlo y eliminar el agua que quede en su interior, sin embargo, algunos investigadores reportan haber calcinado el material obtenido a distintas temperaturas sin destruir las nanoestructuras con diversos propósitos como por ejemplo aumentar aún más los niveles de absorción en la región del ultravioleta [51]. Una vez secado el material termina el proceso de síntesis y nanotubos de dióxido de Titanio son obtenidos satisfactoriamente. Diversos aspectos se pueden resaltar con respecto a este método de síntesis:

- 1) El método hidrotermal genera nanotubos con longitudes tan pequeñas como 0.01 micras y tan largas como 1 micra o más.

- 2) Al ser un proceso de síntesis que conlleva un tratamiento térmico, las estructuras cristalinas del precursor se ven afectadas dependiendo de la fase inicial, del tiempo de calentamiento y de la temperatura máxima alcanzada, por ejemplo, se puede iniciar con una fase anatasa y terminar con una combinación de anatasa y rutilo; de prolongarse mucho la temperatura es posible destruir la estructura cristalina de la Titania y obtener nanotubos con estructura cristalina amorfa.
- 3) Existe también la posibilidad de generar nanotubos de Titanato de sodio y no de dióxido de Titanio. Los nanotubos de Titanato de sodio presentan estructuras cristalinas diferentes a las del dióxido de Titanio, por lo que es evidente la inclusión de átomos de sodio a la estructura del dióxido de Titanio. En general estos nanotubos se obtienen cuando se somete la solución a temperaturas no muy altas que rondan los 70 °C por periodos muy largos de calentamiento, por ejemplo, tres días [52]. Por lo tanto se debe de tener mucho cuidado en este aspecto.
- 4) Hoy en día no se tiene muy en claro el proceso de formación de los nanotubos y se mantiene en discusión los factores que provocan su construcción, sin embargo, existe un acuerdo común: después de la ruptura de los enlaces químicos en las estructuras tridimensionales del  $\text{TiO}_2$ , se forman capas (2-D), muy posiblemente de compuestos de titanatos de sodio como por ejemplo  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , sin embargo, se ha propuesto la formación de otros compuestos en esta etapa como:  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  y  $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ , compuestos que básicamente contienen grupos OH, para posteriormente estructurarse en los nanotubos (1D) a través de un mecanismo de plegado [53] [54]. Por tanto en una primera etapa los enlaces de  $\text{TiO}_2$  se rompen cuando es combinado con una alta concentración de Na para formar láminas de otros compuestos que contienen grupos OH, posteriormente pueden existir dos posibilidades: el tratamiento térmico forma los nanotubos a partir de estas láminas mediante mecanismos de plegado y por tanto los nanotubos en un principio estarían formados por estos compuestos de titanatos para posteriormente reestructurarse en  $\text{TiO}_2$  mediante el tratamiento con ácido; o por otra parte el tratamiento térmico y el tratamiento con ácido en su conjunto son los responsables del enrollamiento de estas láminas y por tanto los nanotubos estarían conformados por  $\text{TiO}_2$  desde el inicio de su formación. Se sabe también que la alta concentración de sodio es un factor clave para su obtención pues soluciones de hidróxido de sodio preparadas con concentraciones menores a 8 molar no permiten obtener nanotubos pero también la concentración no debe rebasar los 15 moles.

La controversia entre los diferentes investigadores residiría en saber la importancia que tiene el tratamiento con ácido a la hora de la formación de los nanotubos. En este trabajo se realizará un estudio para saber si el tratamiento posterior con ácido es un factor que influye en la obtención de las nanoestructuras o no.

En años recientes una nueva y novedosa forma para sintetizar nanotubos por el método hidrotérmico alcalino surgió con el objetivo de disminuir considerablemente el tiempo de síntesis. Este método mantiene las mismas condiciones iniciales de preparación del dióxido de Titanio pero el tratamiento térmico se realiza con un horno de microondas.

Al igual que con los hornos de microondas contruidos para calentar alimentos, el calentamiento de los materiales se produce por la interacción que se efectúa entre la energía de microondas y los átomos que componen el material, esta interacción produce que los átomos aumenten su vibración y por consecuencia se produzca un aumento en su temperatura. A diferencia del método hidrotermal original el calentamiento se produce en un lapso de tiempo muy corto y es posible controlar el tiempo de radiación así como también la temperatura o la potencia del horno dependiendo del tipo de equipo con el que se trabaje. Esto implica que existe la posibilidad de obtener nanotubos de diferentes longitudes y anchos, todo depende de los parámetros de radiación y de las rampas de calentamiento que se elijan. Por otra parte las condiciones de lavado y secado son también iguales a las del método hidrotermal convencional, por tanto se intuye que al variar únicamente la forma en cómo se da el tratamiento térmico los mecanismos de formación de los nanotubos tienen una explicación similar a la mencionada en el método hidrotermal convencional. A continuación se presentan imágenes de nanotubos obtenidos por métodos hidrotemales y vistos en un microscopio electrónico TEM.

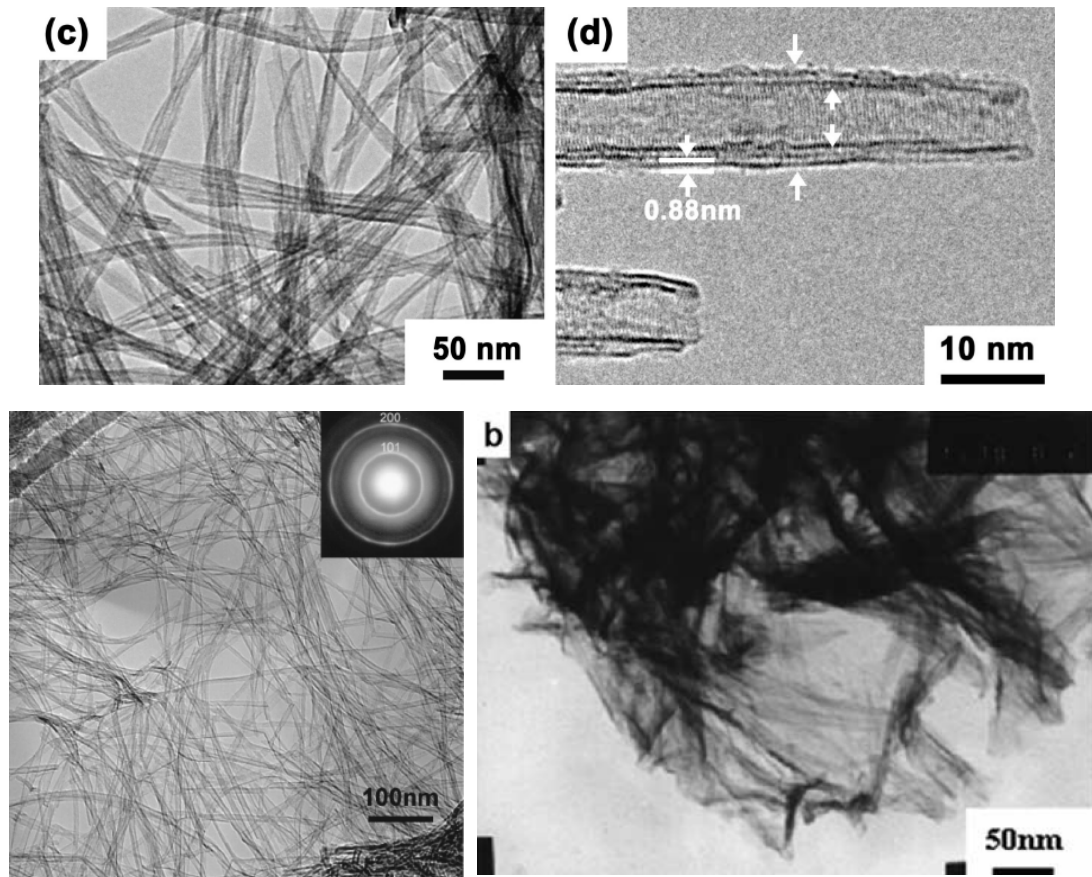


Figura 1.9. Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por métodos hidrotemales convencionales: a) concentración 10 M de NaOH y tratamiento térmico de 110 °C por 24 h [55], b) imagen típica de nanotubos junto con su patrón de difracción. Nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos por métodos hidrotemales asistidos por microondas: c) concentración 8 M de NaOH y tratamiento de radiación por microondas a una potencia de 195 W por 120 min.

### **1.3.2. Aplicaciones.**

Ya en la sección 2.1.5. se presentaba la gran variedad de aplicaciones industriales y tecnológicas que tiene el dióxido de Titanio, los nanotubos por tanto no pueden ser la excepción; sin embargo, por el momento estas nanoestructuras no son aplicadas todavía en nuestro entorno como su precursor pero tienen el potencial para serlo si recordamos que mejoran la fotoactividad y la absorción de energía con respecto a su precursor. Sus características y propiedades en conjunto los han hecho de gran interés para utilizarlos en diversas aplicaciones, algunas de ellas son:

1. Purificación de agua.
2. División de la molécula del agua para producir hidrogeno y utilizarlo como combustible.
3. Sensores químicos.
4. Agente anti-bacterial y anti-viral.
5. Tratamiento contra el cáncer.
6. Construcción de celdas solares.

Los nanotubos sintetizados por medio de los métodos hidrotermales, como los que se produjeron en este trabajo, son especialmente útiles para las siguientes aplicaciones:

#### **1.3.2.1. Purificación de Agua.**

Como se ha mencionado los nanotubos sintetizados en este trabajo tienen la posibilidad de ser utilizados para la purificación de aguas residuales contaminadas por diversos subproductos de las industrias. Se ha demostrado que este tipo de nanotubos poseen una gran área superficial y una eficiente transferencia de carga interfacial, esto sumado a su morfología de poro y a su alta resistencia mecánica tienen el potencial de ser utilizados para degradar los componentes orgánicos no deseados y altamente perjudiciales de las aguas contaminadas. Los nanotubos en general pueden ser adaptados de dos diferentes modos para generar las reacciones fotocatalíticas: suspendidos e inmovilizados. Los nanotubos sintetizados por métodos hidrotermales son utilizados mediante el primer modo ya que usualmente se obtienen en forma de polvo, este polvo es utilizado para crear sistemas de líquidos-suelos que los catalizadores requieren para eliminar del agua tratada. Estos sistemas combinados con otras tecnologías avanzadas de oxidación permiten mejorar aún más la purificación de aguas contaminadas [45].

### 1.3.2.2. Sensor químico.

Sensores químicos son de una importancia crítica para los procesos de control industrial, diagnóstico médico y en general para asegurar un ambiente seguro. Los sensores de hidrogeno por ejemplo han sido ampliamente utilizados en la industria química, la industria petrolera, e inclusive como herramienta de diagnóstico para monitorear ciertos tipos de infecciones bacterianas en infantes. El hidrógeno por otra parte tiene también el potencial de arder y explotar, por tanto es necesario construir sensores que puedan medir fugas de este gas. Sin embargo un problema que a menudo es encontrado en los sensores, es que tienden a contaminarse por diferentes sustancias limitando su tiempo de vida e inclusive provocando mediciones incorrectas; típicamente entre más sensible es el sensor, más susceptible es de contaminarse. Por tanto es necesario construir sensores que tengan la posibilidad de ser limpiados para que recuperen su eficiencia inicial. En 2003 por primera vez Grimes y su equipo reportaron la construcción de un sensor basado en nanotubos de  $\text{TiO}_2$  que podía medir hidrogeno a temperatura ambiente y que además se descontaminaba por sí solo [56]. Este sensor lograba descontaminarse cuando era irradiado con luz UV, recuperando totalmente su eficiencia inicial después de ser contaminado por aceite de motor o ácido esteárico. Además de hidrogeno, los nanotubos pueden ser potencialmente utilizados para el sentido de otro tipo de gases como el oxígeno, el monóxido de carbono, el dióxido de carbono e inclusive el amonio.

### 1.3.2.3. Agente anti-bacteriano.

Infecciones bacterianas son uno de los problemas más comunes después de una cirugía de implante ortopédico, este tipo de infecciones puede provocar severos problemas de salud y los tratamientos con antibióticos que usualmente se prescriben a los pacientes para prevenir cualquier complicación a veces resultan no ser suficientes. En 1985, Matsunaga reportó por primera vez la posibilidad de asesinar células bacterianas haciendo incidir luz UV en un ambiente acuoso que contenía nanopolvo de  $\text{TiO}_2$  [57]. Para 2005 el rendimiento anti-bacteriano de los nanotubos de titanato fue evaluado por primera vez en la bacteria *Escherichia Coli* y en *staphylococcus aureus* [58], en aquella ocasión los nanotubos fueron preparados mediante métodos hidrotermales alcalinos. En 2007, Popat también investigo la capacidad para controlar la liberación de antibióticos a partir de los nanotubos para evitar la adhesión bacteriana [57]. Por tanto nanotubos también son susceptibles de poder ser utilizados como agentes anti-bacterianos.

## CAPÍTULO 2

# METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.1. Síntesis de $\text{TiO}_2$ con partículas de tamaño micrométrico por el método Sol-gel.

Ya se han explicado en la sección 2.2.4 las enormes ventajas de la ruta Sol-Gel y se mencionaba que una de ellas era la posibilidad de obtener partículas de dióxido de Titanio de diferentes tamaños. En este apartado se describirá el proceso realizado para obtener partículas de tamaño micrométrico, es decir, las partículas poseen tamaños que en promedio no son menores a 1 micra y pueden alcanzar tamaños de varias micras. Estos tamaños se logran si la síntesis del dióxido de Titanio se realiza en un medio ácido como el que a continuación se describe, cabe mencionar que este proceso se basó en la Tesis de la Ingeniera Química Gloria Alejandra Camacho Bragado: *Crecimiento de películas  $\text{TiO}_2$ :  $\text{Co}^{+2}$  Mediante el método Sol-Gel.*

#### 2.1.1. Precursores y cálculo de cantidades.

Los precursores elegidos para la síntesis se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Precursores y reactivos utilizados para sintetizar micropartículas de Titania.

PRECURSOR	REACTIVO
Alcóxido	Tetraaisopropóxido de Titanio (TIPO)
Solvente	Isopropanol (PrOH)
Medio ácido	Ácido Acético Glacial (AcAc)
Agua	Destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ )

La obtención de Titania se realizó hidrolizando un mol de Tetraaisopropóxido de Titanio con dos moles de agua en una reacción de medio ácido con dos moles de ácido Acético Glacial y utilizando como solvente 16 moles de Isopropanol. Las cantidades por tanto de cada reactivo se eligen siguiendo las concentraciones mencionadas a partir de la cantidad de TIPO elegida, es decir, dependiendo de la cantidad de material que se requiera obtener será la cantidad inicial de TIPO que se administre ya que las cantidades de los otros tres reactivos se calcularán respetando siempre las concentraciones mencionadas. En este caso la Titania se obtiene partiendo de 4.65 ml. de TIPO y utilizando los datos de la tabla 2.2.

**CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**  
**2.1.1. PRECURSORES Y CÁLCULO DE CANTIDADES**

Tabla 2.2. Datos de las propiedades de los reactivos tomados del catalogo de Aldrich 1994-1995 para el cálculo de las cantidades necesarias.

Reactivo	Peso molecular $M$ (gr./mol)	Densidad $\rho$ (gr./ml.)	Relación Molar (moles)
TIPO	284.6	0.963	1
AcAc	60.05	1.049	2
Agua	18	1	2
PrOH	60.10	0.785	16

Los cálculos para el AcAc, el agua y el PrOH se realizan de la siguiente manera:

Partimos de la fórmula:

$$m = Mv, \text{ donde, } m = \text{masa, } M = \text{peso molecular} \left( \frac{\text{gramos}}{\text{mol}} \right) \text{ y } v = \text{número de moles}$$

Y también de  $\rho = \frac{m}{V}$ , donde,  $\rho = \text{densidad, } V = \text{volumen de la sustancia.}$

Luego entonces tenemos que:  $V = \frac{Mv}{\rho}$ , despejando  $v$  tenemos:  $v = \frac{\rho V}{M}$ .

A partir de ahora se calcula el número de moles del TIPO con base a la cantidad elegida de 4.65 ml:

$$v_{TIPO} = \frac{\rho_{TIPO} V_{TIPO}}{M_{TIPO}} = \frac{(0.963)(4.65)}{284.26} = 0.01575 \text{ mol.}$$

Ahora se calculan las cantidades de los otros tres reactivos:

Para el AcAc (2 moles por cada 1 de TIPO):

$$V_{AcAc} = \frac{2v_{TIPO} M_{AcAc}}{\rho_{AcAc}} = \frac{2(0.01575)(60.05)}{1.049} = 1.80356 \text{ ml.}$$

Para el agua (2 moles por cada 1 de TIPO):

$$V_{Agua} = \frac{2v_{TIPO} M_{Agua}}{\rho_{Agua}} = \frac{2(0.01575)(18)}{1} = 0.56711 \text{ ml.}$$

Para el PrOH (16 moles por cada 1 de TIPO):

$$V_{PrOH} = \frac{16v_{TIPO} M_{PrOH}}{\rho_{PrOH}} = \frac{16(0.01575)(60.10)}{0.785} = 19.29693 \text{ ml.}$$

La tabla 2.3 resume las relaciones molares y cantidades obtenidas en los cálculos anteriores. Ahora que ya se conocen las cantidades necesarias para cada reactivo se puede iniciar con la etapa de síntesis del Sol.

Tabla 2.3. Relaciones molares y cantidades obtenidas para cada reactivo.

REACTIVO	RELACIÓN MOLAR	VOLÚMEN (ml.)
TIPO	1	4.65
AcAc	2	1.80
Agua	2	0.57
PrOH	16	19.29

### 2.1.2. Preparación del Sol.

Para iniciar el proceso de síntesis se preparan dos soluciones independientes, esto se realiza así porque si fuera necesario agregar un dopante a la red es mucho mejor tener el dopante y el TIPO separados para que no reaccionen inmediatamente hasta que todas las soluciones estén agregadas en sus proporciones adecuadas y solo entonces se pueda mezclar el dopante y el TIPO; recordemos que para agregar las soluciones a sus proporciones adecuadas se hace uso de pipetas por lo que el proceso es lento. Una vez que las dos soluciones independientes estén correctamente preparadas y que sus reactivos estén bien mezclados ambas son combinadas, es en ese momento cuando se inicia formalmente la preparación del Sol para que posteriormente conforme pasa el tiempo el Sol se gelifique hasta que el Gel esté perfectamente conformado, en la práctica de la síntesis de TiO<sub>2</sub> el proceso es muy rápido y en cuestión de minutos el Gel está formado.

La siguiente tabla muestra la forma en cómo se prepararon las dos soluciones, así como las cantidades correctas para cada solución.

Tabla 2.4. Preparación de las dos soluciones para sintetizar el Sol.

VASO 1	REACTIVO	VASO 2
0	Dopante	-
0.57 ml.	Agua destilada	0
0	TIPO	4.65 ml.
9.65 ml.	PrOH	9.65 ml.
0.9 ml.	AcAc	0.9 ml.

Como se observa en la tabla si fuera necesario agregar un dopante se colocaría en la solución 1 (vaso 1) para estar separado del TIPO y se agregaría antes de insertar el agua. Primero se preparó la solución 1 o vaso 1, terminado de preparar esta solución se inició inmediatamente con la preparación de la solución 2 o vaso 2.

Desde el inicio de la preparación de la solución 1 hasta terminado de preparar la solución 2 ambos vasos estuvieron en todo momento en agitación (mediante una plancha de agitación y una capsula de porcelana) hasta que ambas soluciones se mezclaron. La figura 2.1 muestra el orden en como se fueron agregando cada uno de los reactivos.

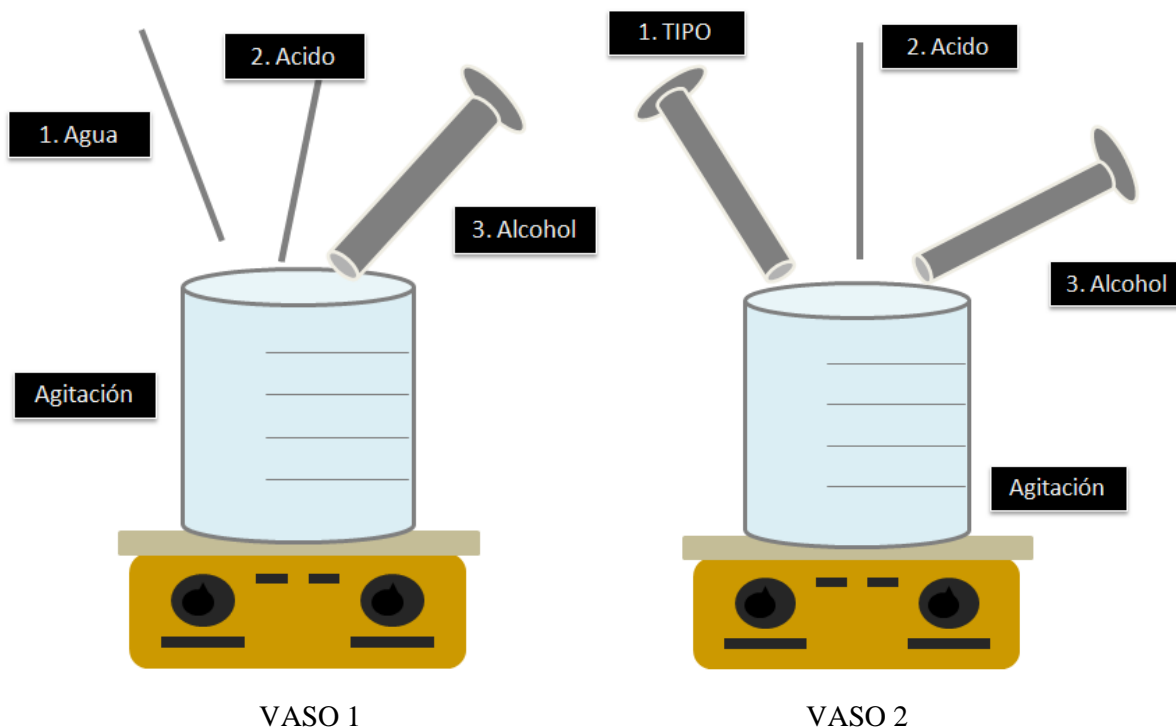


Figura 2.1. Orden en cómo se fueron agregando cada uno de los reactivos.

Inmediatamente de terminar de preparar la solución del vaso 2, se vertió el vaso 2 en el vaso 1 con lo que se inició la formación del Sol.

### **2.1.3. Gelación, secado y tratamiento posterior.**

Después de mezclar las soluciones el Sol comienza a gelificar poco a poco hasta que finalmente se forma una sustancia blanca que pierde completamente el estado líquido, de hecho, después de mezclarse ambas soluciones se debe continuar con agitación ya que la agitación favorece la gelación, la formación del Gel terminó en unos pocos minutos.

Posteriormente de que la mezcla gelificó completamente se dejó en reposo durante 1 día y posteriormente se dejó secar a 100 °C también durante un 1 día para evaporar el alcohol y el agua; el polvo que se obtuvo después del secado es finalmente dióxido de Titanio conformado en su interior por partículas de tamaño micrométrico, por lo que la ruta Sol-Gel queda finalizada.

## CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.1.3. GELACIÓN, SECADO Y TRATAMIENTO POSTERIOR

Ahora que ya se cuenta con polvo de dióxido de Titanio es tiempo de dar el tratamiento térmico necesario para formar la estructura cristalina (Anatasa, Rutilo, Brookita) que se desee, pero dado que en este trabajo se requiere trabajar con nanopartículas de Titania, no se realiza aquí el estudio de las temperaturas necesarias para obtener estas estructuras cristalinas.

A continuación se presentan diversas imágenes de la síntesis y los resultados obtenidos.

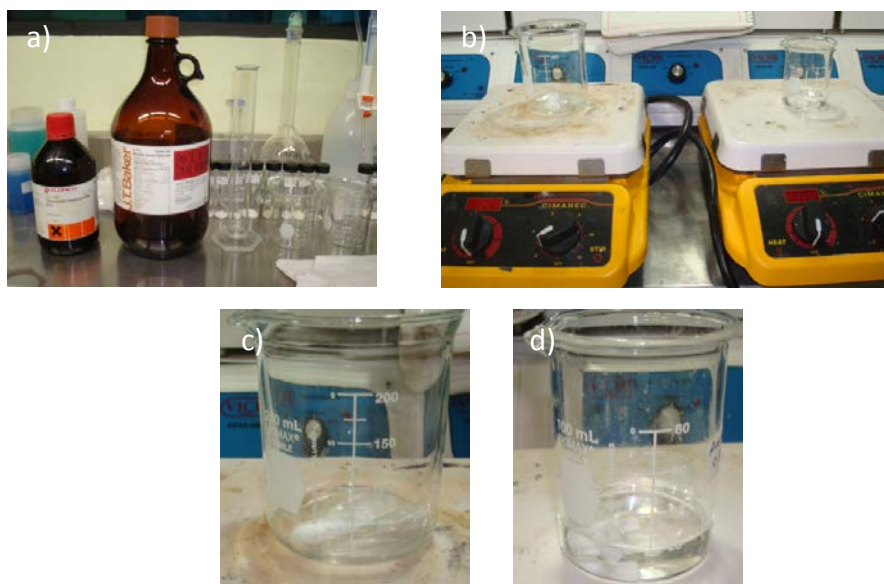


Figura 2.2. a) precursores utilizados para la síntesis: TIPO (frasco de Sigma-Aldrich) y AcAc (frasco de JT. Baker), b) preparación de dos soluciones diferentes en diferentes planchas de agitación, c) la solución 1 es transparente después de mezclar todos los precursores y d) la solución 2 también se torna transparente, ambas son agitadas y están listas para ser mezcladas.

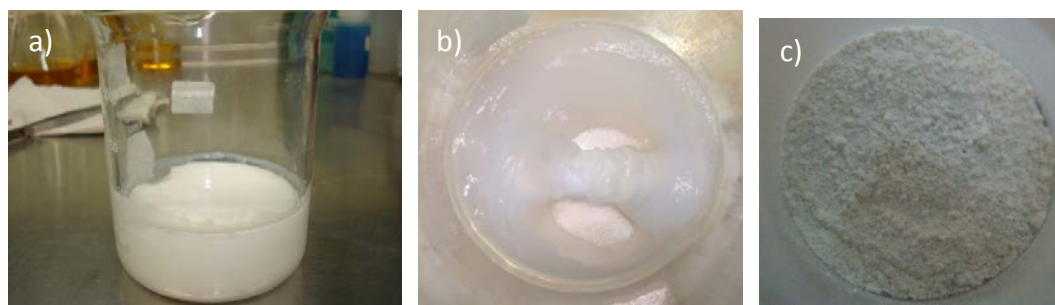


Figura 2.3. a) Inmediatamente después de mezclar ambas soluciones se comienza a formar el gel, b) el gel después de un periodo de agitación y reposo está listo para ser secado y c) Titania después de haber sido calcinada.

### 2.2. Síntesis de TiO<sub>2</sub> con partículas de tamaño nanométrico por el método Sol-gel.

Las partículas nanométricas presentan dimensiones no mayores a 100 nanómetros, para el caso del dióxido de Titanio esto se logra si se sintetiza en un medio básico como se muestra a continuación.

#### 2.2.1. Precursores y cálculos de cantidades.

Los precursores elegidos para la síntesis se reflejan en la tabla 2.5.

Tabla 2.5. Precursores y reactivos utilizados para sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio.

PRECURSOR	REACTIVO
Alcóxido	Tetraisopropóxido de Titanio (TIPO)
Solvente	Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)
Medio básico	Hidróxido de Amonio (NH <sub>4</sub> OH)
Agua	Destilada

La obtención del TiO<sub>2</sub> se realizó hidrolizando un mol de Tetraisopropóxido de Titanio con 21 moles de agua en una reacción de medio alcalino con 8 moles de Hidróxido de amonio y utilizando como solvente 65 moles de etanol.

Tabla 2.6. Datos de las propiedades de los reactivos tomados del catalogo de Aldrich 1994-1995.

Reactivo	Peso molecular <i>M</i> (gr./mol)	Densidad $\rho$ (gr./ml.)	Relación Molar (moles)
TIPO	284.6	0.963	1
NH <sub>4</sub> OH	35.0	0.899	8
Agua	18	1	21
Etanol	46.07	0.81	65

Utilizando los mismos cálculos que en la síntesis anterior y teniendo en cuenta que partimos de 4 ml. de TIPO buscamos la cantidad necesaria de cada precursor en base a las relaciones molares presentadas en la tabla anterior.

$$v_{TIPO} = \frac{\rho_{TIPO} V_{TIPO}}{M_{TIPO}} = \frac{(0.963)(4.0)}{284.26} = 0.01355 \text{ mol.}$$

Para el Etanol (65 moles por cada 1 de TIPO):

$$V_{Etanol} = \frac{65v_{TIPO}M_{Etanol}}{\rho_{Etanol}} = \frac{65(0.01355)(46.07)}{0.81} = 50 \text{ ml.}$$

Para el agua (21 moles por cada 1 de TIPO):

$$V_{Agua} = \frac{21v_{TIPO}M_{Agua}}{\rho_{Agua}} = \frac{21(0.01355)(18)}{1} = 5 \text{ ml.}$$

Para el NH<sub>4</sub>OH (16 moles por cada 1 de TIPO):

$$V_{PrOH} = \frac{8v_{TIPO}M_{PrOH}}{\rho_{PrOH}} = \frac{8(0.01355)(35.0)}{0.899} = 4 \text{ ml}$$

Tabla 2.7. Relaciones molares y cantidades obtenidas para cada reactivo.

REACTIVO	RELACIÓN MOLAR	VOLÚMEN (ml.)
TIPO	1	4
NH <sub>4</sub> OH	8	4
Agua	21	5
Etanol	65	50

### 2.2.2. Preparación del Sol.

De la misma manera que la síntesis anterior se prepararon dos soluciones que se muestran en la tabla 2.8, nuevamente se indica que de ser requerido insertar un dopante este se debe colocar en el vaso que no contenga el TIPO.

Tabla 2.8. Preparación de las dos soluciones para sintetizar el Sol.

VASO 1	REACTIVO	VASO 2
0	Dopante	-
5 ml.	Agua destilada	0
4 ml.	Hidróxido de Amonio	0
15 ml.	Etanol	35 ml.
0	TIPO	4 ml.

De forma similar a la anterior síntesis se preparó primero la solución 1, pero en esta ocasión terminado de preparar la solución 2 se vertieron las dos soluciones en un tercer vaso y se mantuvo la agitación durante 1 hora para conseguir mezclar bien todos los reactivos.

La figura 2.4 muestra el orden en cómo se fueron agregando los reactivos.

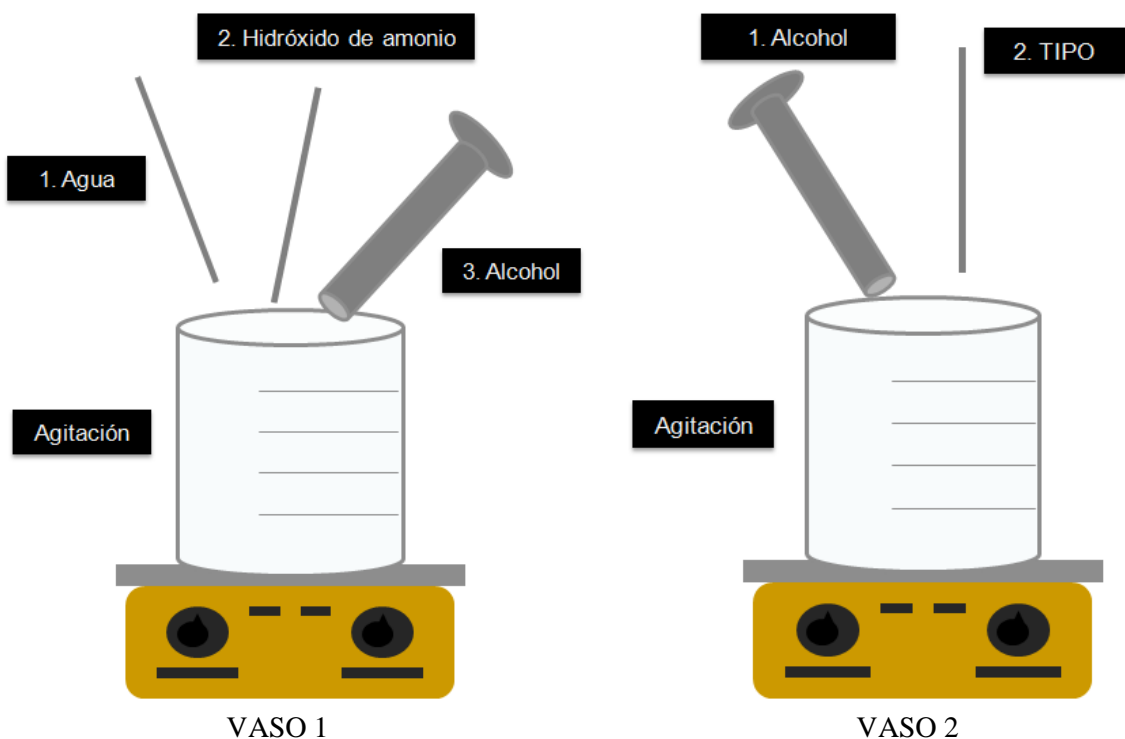


Figura 2.4. Orden en cómo se fueron agregando cada uno de los reactivos.

### **2.2.3. Gelación, secado y tratamiento posterior.**

A diferencia de la síntesis de la sección 3.1 la gelación no ocurre instantáneamente, después de dejar agitar la mezcla por 1 hora, para formar el gel es necesario dejar reposarse durante 5 días la solución; pasado este tiempo se obtienen dos materiales diferentes, en la parte baja del recipiente se puede observar el gel de color blanco que ha precipitado (se observa una sustancia muy similar a la sintetizada en el medio ácido), mientras que encima del gel se observa un líquido transparente, los precursores agua y alcohol.

Después de dejar reposar es momento de secar los precursores del gel, para lograr esto el gel se introdujo en un horno eléctrico a una temperatura de 50 °C por dos días. Después de este proceso se obtiene un polvo blanco de dióxido de Titanio con partículas de tamaño nanométrico y fase amorfa.

Ahora es tiempo de construir una estructura cristalina dentro del TiO<sub>2</sub>. Para lograr esto el polvo es calcinado a diferentes temperaturas según la estructura que se desea.

#### **2.2.4. Obtención de estructuras cristalinas.**

La tabla 2.9 muestra las temperaturas, tiempo requerido y fases obtenidas en los procesos de calcinación.

Tabla 2.9. Temperatura y tiempo para la obtención de las estructuras cristalinas.

<b>FASE</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>TIEMPO</b>
Anatasa	600 °C	2 horas
Anatasa-Rutilo	700 °C	2 horas
Rutilo	1000 °C	2horas

### 2.3. Síntesis de nanotubos de dióxido de titanio.

#### 2.3.1. El horno de microondas.

En este trabajo se utilizó un horno de microondas o MDS (Microwave Digestion System) de la compañía italiana Milestone modelo Start D SK-10. En este horno de microondas es posible controlar la temperatura y el tiempo de irradiación mientras que la potencia se mantiene como variable dependiente de la temperatura, esto significa que el horno de microondas censura en todo momento la temperatura de la solución que se esté irradiando y en base a esta medición el equipo determinará la energía de radiación necesaria para mantener, aumentar o disminuir la temperatura según los parámetros establecidos por el usuario. El horno de microondas puede calentar a una temperatura máxima de 260 °C y puede irradiar una potencia máxima de 1200 W.



Figura 2.5. El horno de microondas utilizado para la síntesis de las nanoestructuras.

El horno está conformado por 10 recipientes autoclave, 9 de estos recipientes están constituido por 6 piezas: un vaso blanco de teflón en donde se colocan las muestras, un recipiente café donde se deposita y guarda el vaso, una tapa de teflón para el vaso, un anillo indicador que abraza a presión la tapa con el recipiente café y cuya función es deformarse y abrirse para liberar los vapores en caso de que la presión dentro del vaso sea demasiado evitando la explosión del dispositivo, una placa adaptadora, un resorte de seguridad y el recipiente principal (cuerpo del rotor) que posee un tornillo compresor para presionar y sujetar el vaso y la tapa a través de la placa adaptadora y el resorte. Sólo el primer recipiente es diferente a los demás por que la tapa del vaso posee un orificio adicional en donde se introduce el termopar o sensor de temperatura; por lo tanto sólo este recipiente censura la temperatura.

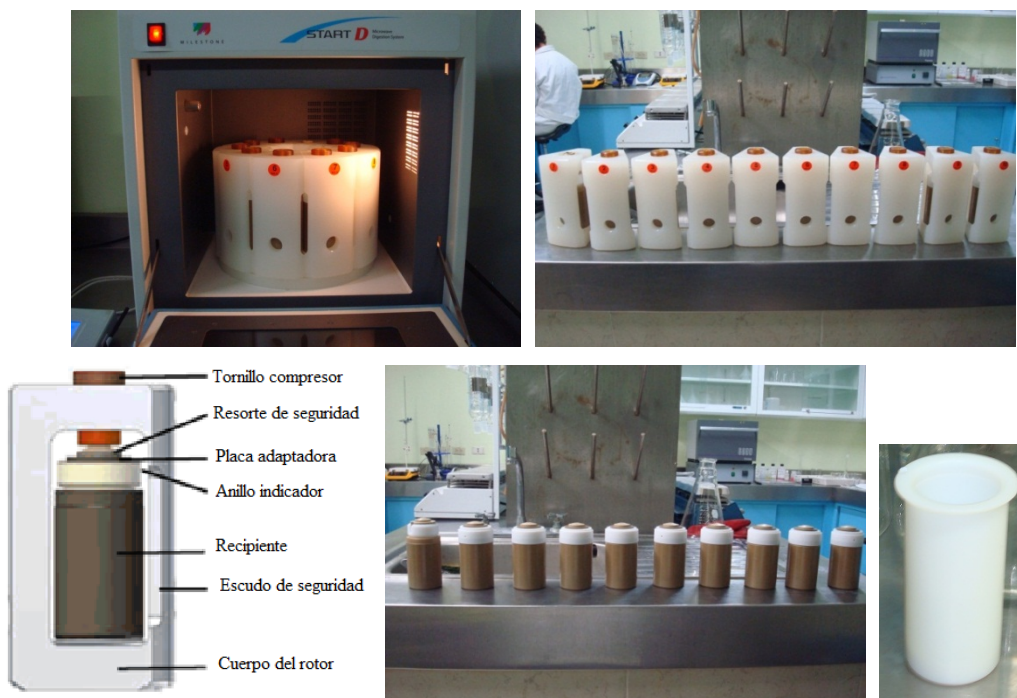


Figura 2.6. Diez depósitos autoclave conforman el horno de microondas.

El horno de microondas posee una pantalla táctil por medio de la cual se construye el programa que seguirá el equipo para calentar las muestras. Es posible programar tantas rampas de calentamiento como se requiera, en cada una de ellas se introduce la temperatura a la que se desee llegar, el tiempo que tendrá el horno para llegar a esa temperatura y la potencia máxima que se le permitirá tener al equipo, al ser la potencia una variable dependiente de la temperatura la potencia no se programa o controla, sólo se mantiene como un indicador de referencia de la cantidad de energía máxima que el aparato tendrá permiso de suministrar para llegar a la temperatura requerida.



Figura 2.7. La imagen de la izquierda muestra la pantalla táctil del horno de microondas, la de la derecha muestra los parámetros de programación para cada rampa: tiempo, potencia máxima y temperatura.

Durante el proceso de calentamiento el horno hace girar los 10 recipientes como un horno de microondas convencional para asegurar que todos los depósitos reciban la radiación microondas lo más homogéneo posible, también cabe señalar que dado que el equipo mantiene un control de temperatura el suministro de energía de microondas varía constantemente en lapsos tan cortos como 1 o 2 segundos.

Por otra parte el horno realiza dos gráficas de comportamiento, una de la temperatura contra el tiempo y otra de la potencia también contra el tiempo. El proceso puede ser detenido o pausado en todo momento y terminado el proceso de calentamiento continúa un proceso de ventilación o enfriamiento cuya duración también puede ser programada por el usuario. Finalmente hay que señalar que este horno no posee un medidor de presión, por lo que no se puede saber qué presión generan los vapores del material dentro de los recipientes.

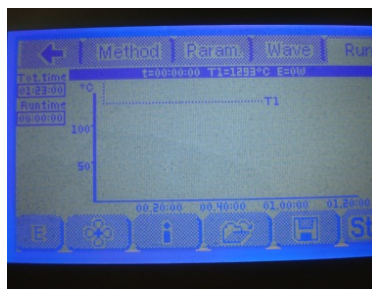


Figura 2.8. El horno grafica el comportamiento de la temperatura y la potencia.

### 2.3.2. Proceso de síntesis de nanotubos de dióxido de titanio.

Como se vio en la sección 2.3.6.1 la diferencia entre la síntesis hidrotérmica alcalina convencional y la asistida por microondas no varía salvo en la forma en como se da el proceso térmico, ya se explicó brevemente en esa sección la forma en como se prepara previamente el dióxido de Titanio y a continuación se describe el proceso detallado tal y como se hizo en el laboratorio.

#### 2.3.2.1. Preparación del precursor previo al tratamiento térmico.

Se inicia pesando 0.15g. del precursor dióxido de Titanio, ya sea de la sintetizada en el laboratorio o de la comercial P25 (el dióxido de Titanio comercial es menos denso que el dióxido de Titanio sintetizado en el laboratorio).

Posteriormente se prepara una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración 10 molar. Para realizar esto se hace la siguiente operación:

Se desea preparar 1 litro (1000 ml.) de solución NaOH, para esto se utilizará NaOH en forma de escamas; por lo tanto se utiliza la fórmula  $v = \frac{m}{MV}$ , donde como se recordará  $v =$  número de moles,  $m =$  masa,  $M =$  peso molecular y  $V =$  volumen de la sustancia en litros. Despejando  $m$  de la ecuación tenemos:  $m = (v)(M)(V)$ . De esta ecuación se observa que se puede variar fácilmente la concentración o el volumen de la solución.

Ahora calculamos los  $M$  del NaOH, Na = (22.989770) + O = (15.9994) + H = (1.00794)  
 $M = 39.97$ , redondeando, 40.00 gr./mol.

**CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**  
**2.3.2.1. PREPARACIÓN DEL PRECURSOR PREVIO AL TRATAMIENTO TÉRMICO**

---

Finalmente sustituyendo valores  $m = (10\text{mol}) \left(40.00 \frac{\text{gr.}}{\text{mol}}\right) (1\text{ L.}) = 400.0\text{ gr.}$  de NaOH para tener la concentración requerida. Después se pesa la cantidad requerida de NaOH en escamas y se coloca en un recipiente, se agrega al recipiente con las escamas los 1000 ml. de agua destilada y se agita vigorosamente con una barra magnética y una plancha de agitación hasta que se observe que el agua se torne transparente (aproximadamente 35 minutos de agitación); se debe tener cuidado porque la combinación de agua y NaOH eleva mucho la temperatura del recipiente. Finalmente se deja reposar la solución 1 hora aproximadamente antes de utilizarla.

Después se miden 50 ml. de NaOH y se combina con los 0.15g de  $\text{TiO}_2$ , se revuelve la mezcla vigorosamente con una espátula y finalmente se introduce en ultrasonido para dispersar las partículas del dióxido de Titanio en la solución durante un lapso de 10 minutos (verificar que las ondas del ultrasonido zonifiquen correctamente la mezcla de NaOH y  $\text{TiO}_2$ ).



Figura 2.9. Imagen de la izquierda, cuarto especial de mediciones con parámetros de temperatura y humedad relativa controlados, centro, básculas de precisión calibradas y estandarizadas, derecha, la Titania presenta carga electrostática.



Figura 2.10. Imagen de la izquierda, escamas de hidróxido de sodio, centro, la báscula tiene cuatro dígitos de precisión para el peso de los materiales, derecha, se debe diluir el hidróxido de sodio hasta que la solución sea transparente.

**CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**  
**2.3.2.1. PREPARACIÓN DEL PRECURSOR PREVIO AL TRATAMIENTO TÉRMICO**

---



Figura 2.11. Imagen de la izquierda, almacenamiento del hidróxido de sodio, centro, aparato para realizar ultrasonido, derecha, el agua del ultrasonido debe cubrir perfectamente el líquido dentro de los recipientes de vidrio además durante la zonificación se debe observar la vibración de las ondas en las soluciones.

Después del proceso de ultrasonido se debe agitar la solución con una espátula nuevamente porque algunas partículas del dióxido de Titanio se precipitan en el fondo del recipiente durante la zonificación; una vez que este mezclado correctamente se introduce la solución de NaOH y TiO<sub>2</sub> en los recipientes autoclave del horno de microondas, se programan los parámetros deseados y se inicia el proceso de radiación con microondas.

Cabe señalar que de no utilizarse los 10 recipientes autoclave, estos deberán ser llenados con 50 ml. de hidróxido de sodio con el objetivo de no introducirlos vacíos y de mantener condiciones homogéneas en los recipientes del horno de microondas. Lo importante es introducir la muestra que más nos interesa en el recipiente 1 que se conecta al termopar.

Terminado el proceso de radiación esperar el de ventilación y esperar a que se enfríen los recipientes por un lapso aproximado de 3 horas antes de extraerlos del equipo. Cuando se quite la tapa del vaso blanco del teflón hacerlo en una campana de extracción ya que los vapores de las soluciones se liberan con una ligera presión.



Figura 2.12. Imagen de la izquierda, el horno de microondas armado y listo para iniciar el proceso de radiación, derecha, proceso de radiación de las muestras.

### 2.3.2.2. Tratamiento posterior.

Una vez que se ha retirado el material irradiado de los vasos de teflón es tiempo de eliminar el hidróxido de sodio del  $\text{TiO}_2$  a fin de obtener nanotubos puros de  $\text{TiO}_2$ , para lograrlo es necesario primero eliminar el líquido del material y segundo lavar el material varias veces hasta que el sodio sea eliminado completamente. Para conseguir esto se eligió el proceso de filtrado por medio de una bomba de vacío que consiste en colocar el material en un recipiente con filtro (de tamaño nanométrico) que se conecta a un matraz Kitazato a través de un porta-matriz de hule, luego el matraz Kitazato es conectado a una bomba de vacío de laboratorio y por medio de una fuerza de succión el líquido es obligado a caer en el matraz mientras que el filtro detiene las partículas del material en el recipiente hasta que conforme pasa el tiempo el material queda completamente seco y el líquido queda confinado en el matraz. Este recipiente con filtro puede ser un crisol de porcelana al que se le coloca papel filtro en el fondo o un crisol de vidrio de Gooch que ya tiene un filtro en su interior. El proceso de filtrado del hidróxido de sodio es muy lento y puede llegar a durar varias horas.

Después de que se ha filtrado la solución con la que fue diluido e irradiado el  $\text{TiO}_2$  continua el proceso de lavado, pero antes se debe desechar este líquido que se precipitó en el matraz Kitazato para no entorpecer la segunda parte del lavado. Para el proceso del lavado se debe verter agua destilada sobre el material en el crisol agitándolo y revolviéndolo vigorosamente con una espátula. Durante el lavado cada determinado tiempo se mide el pH del líquido que se precipita con un potenciómetro digital y el proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta que el agua que se precipite obtenga un valor pH de 7 o cercano a este (puede tener un rango de 6.9 a 7.3 pero entre más cercano este a 7 es mejor); esta es la razón por la cual se elimina la primera solución que se precipitó ya que al ser sodio puro es altamente alcalino y puede alterara la medición del pH. Cuando el agua del matraz presenta este valor neutro significa que el hidróxido de Sodio ha sido eliminado completamente y el material que queda en el crisol es dióxido de Titanio puro.

En la práctica el proceso de lavado con agua destilada demandaría una cantidad enorme de este líquido y el proceso tardaría casi un día completo. Por esta razón y dado que se desea neutralizar una solución alcalina se hace uso de algún ácido para acelerar el proceso. En nuestro caso y siguiendo las líneas de lavado de otros trabajos se eligió ácido clorhídrico HCL con una concentración 0.1 molar para neutralizar gradualmente el material. Sin embargo y dado que nosotros queremos investigar si el tratamiento con ácido es un factor importante para la construcción de los nanotubos antes del lavado con ácido se retiró un poco de material y se guardo aparte, para verificar si existen en él nanotubos ya formados o en efecto sólo se obtienen una vez que se da el tratamiento con ácido.

Para preparar 400 ml. de solución ácida se sigue el siguiente procedimiento.

Se utiliza nuevamente la fórmula  $m = (v)(M)(V)$  y se calcula el  $M$  del HCl.  $H = (1.00794) + Cl = (35.453)$ ,  $M = 36.4609$  gr./mol.

$$m = (0.1\text{mol}) \left( 36.4609 \frac{\text{gr.}}{\text{mol}} \right) (.4 L.) = 1.4584 g.$$

Como el ácido viene en estado líquido hacemos uso de la fórmula  $\rho = \frac{m}{V}$ , despejando  $V$  tenemos:  $V = \frac{m}{\rho}$ , pero como el ácido utilizado no tiene un grado pureza al 100 % hay que aumentar la concentración: Si 100 g. de solución concentrada HCl tiene 37.65 g. (37.65 %) y necesito 1.4584 g. entonces por regla de 3 encuentro que debo aumentar a 3.8735 g la cantidad.

Finalmente y tomando en cuenta que la densidad del HCl es 1.19 g/ml:  $V = \frac{m}{\rho}$ ,  $V = \frac{3.8735 \text{ g}}{1.19 \text{ g/ml}} = 3.25 \text{ ml}$ .

Para preparar la solución ácida simplemente se toman 3.25 ml. de HCl con ayuda de una pipeta graduada, se vierte en un depósito de vidrio y se agregan los 400 ml. de agua destilada, se revuelve durante unos 10 minutos y después de esto la solución ácida está lista para ser usada en el lavado del material.

En efecto se comprobó que el lavado con ácido es más rápido y eficiente que con solo agua destilada. Durante el proceso de lavado se vertió el ácido y se dejó reposar el material en el ácido durante 20 minutos, después se filtró el ácido y se volvió a lavar con ácido; en la mayoría de las veces después de este proceso el pH del líquido precipitado adquirió valores cercanos a 1.2 y 1.4, luego para alcanzar el valor neutro simplemente se lavó con agua destilada, después de 3 a 4 lavadas el pH del líquido alcanzó valores de 7 o cercanos a 7, sin embargo si se lavaba más de 4 veces el valor de pH regresaba a valores de 11 a 13, por lo que se volvía a lavar con ácido y se repetía el proceso. El proceso se hizo más eficiente y rápido conforme se adquirió experiencia, de ahí la recomendación de no más de 4 lavadas (la cantidad de agua utilizada para cada lavada fue determinada por la capacidad del crisol de Gooch utilizado cuya capacidad es de 50 ml.). Por último para agilizar el proceso se utilizó una cápsula de porcelana para agitar el líquido precipitado con el objetivo de que el potenciómetro marcara más rápido el valor de pH y se utilizaron vasos muy pequeños (30 ml.) para medir la menor cantidad de líquido posible, sin embargo, en algunas ocasiones ocurría un salto de un valor de 2.5 a 8.2 con tan solo una sola lavada. El proceso de filtrado y lavado se repite para cada uno de los materiales recuperados de los recipientes autoclave.

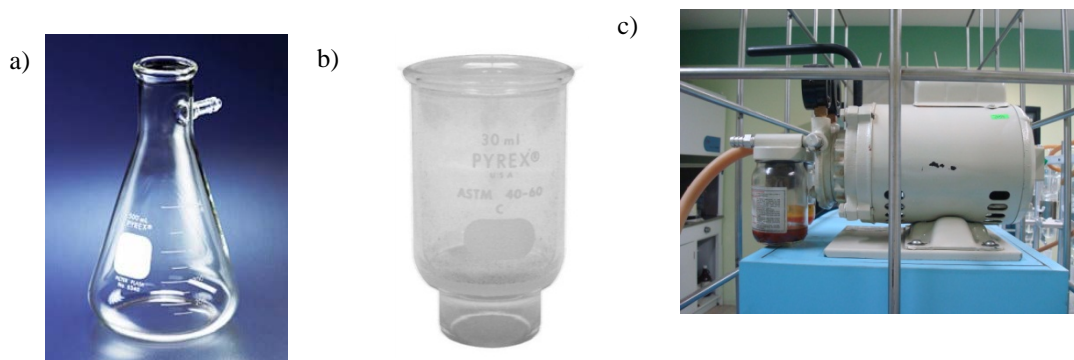


Figura 2.13. a) matraz Kitazato, b) crisol de Gooch de vidrio utilizado y c) bomba de vacío.



Figura 2.14. Conexión del sistema y filtrado del material.

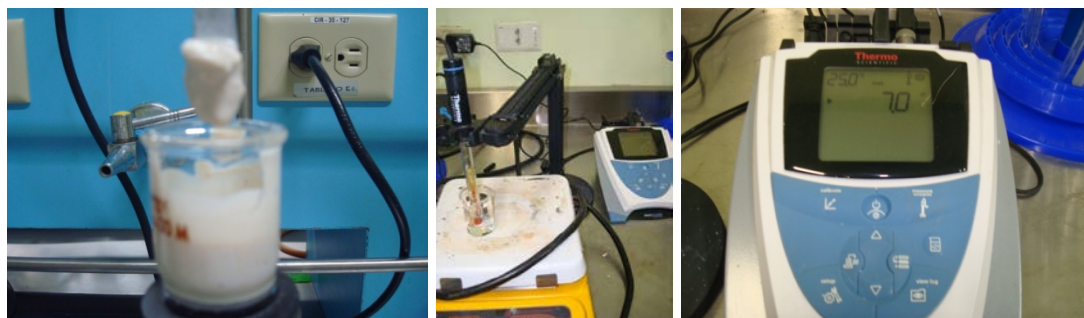


Figura 2.15. Imagen de la izquierda, el material obtenido del horno debe filtrarse hasta que pierda toda la humedad y se obtenga una substancia completamente seca, centro, el potenciómetro digital utilizado tiene un medidor de temperatura y un medidor de pH y debe ser calibrado con soluciones Buffer antes de ser utilizado, derecha, se debe alcanzar un pH de 7 o cercano a este valor.

Después de que se ha retirado completamente el agua del material a través del vacío, el material es retirado del crisol de Gooch y es puesto en una cápsula de porcelana. La cápsula se coloca en un horno eléctrico y se deja secar toda la noche a una temperatura no mayor de 90 °C. El material obtenido al día siguiente es un polvo blanco muy duro y está listo para ser estudiado y caracterizado. El proceso de síntesis termina aquí y nanotubos de dióxido de Titanio son obtenidos finalmente.



Figura 2.16. Imagen de la izquierda, las capsulas de porcelana se deben dejar secar toda la noche, derecha, se debe de eliminar toda la humedad del material mediante vacío antes de introducir en el horno.

**2.3.3. Programas de radiación utilizados para la síntesis.**

Al inicio se realizaron un total de 14 experimentos con diferentes programas de calentamiento para buscar la obtención de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Para conseguir su obtención primero se inició con el uso de una temperatura máxima de calentamiento de 140 °C y posteriormente se aumento gradualmente esta temperatura hasta el uso de una temperatura máxima de 240 °C. La tabla 2.10 presenta los 25 experimentos y las características generales de cada una de ellas:

Tabla 2.10. Características generales de los primeros 14 experimentos realizados.

Experimento	Temperatura máxima de alcance	Tiempo para alcanzar máxima temperatura	Tiempo para mantenerse en la máxima temperatura	Potencia límite	Número de rampas utilizadas
1	120 °C	10 min.	90 min.	1000 W	1
2	140 °C	5 min.	75 min.	1200 W	1
3	150 °C	5 min.	30 min.	800 W	1
4	150 °C	5 min.	90 min.	800 W	1
5	160 °C	30 min.	60 min.	400 W	1
6	180 °C	60 min.	30 min.	600 W	1
7	190 °C	10 min.	80 min.	1100 W	1
8	210 °C	30 min.	60 min.	400 W	1
9	220 °C	30 min.	60 min.	1200 W	1
10	230 °C	20 min.	20 min.	1200 W	1
11	230 °C	40 min.	60 min.	400 W	1
12	240 °C	20 min.	20 min.	1200 W	1
13	240 °C	20 min.	70 min.	1200 W	1
14	240 °C	50 min.	60 min.	400 W	1

Una vez que se observaron los primeros resultados satisfactorios en las técnicas de microscopía el siguiente paso fue optimizar la morfología de las nanoestructuras, sin embargo, mediante las técnicas de difracción y EDS se comprobó cuales eran las temperaturas que modificaban o destruían la estructura cristalina de los precursores y cuales eran las que producían estructuras que ya no pertenecían al TiO<sub>2</sub> sino a otro compuesto. Por tanto basándonos en estas observaciones se repitieron las temperaturas que arrojaron los mejores resultados pero se aumentó el número de rampas de calentamiento con el objetivo de que el horno de microondas disminuyera la potencia para alcanzar dichas temperaturas. La tabla 2.11 presenta las siguientes condiciones utilizadas.

**CAPÍTULO 2 METODOLOGÍA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**  
**2.3.3. PROGRAMAS DE RADIACIÓN UTILIZADOS PARA LA SÍNTESIS**

Tabla 2.11. Características generales de los siguientes 7 experimentos realizados.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura máxima de alcance</b>	<b>Tiempo para alcanzar máxima temperatura</b>	<b>Tiempo para mantenerse en la máxima temperatura</b>	<b>Potencia límite</b>	<b>Número de rampas utilizadas</b>
<b>15</b>	170 °C	50 min.	0 min.	1200 W	4
<b>16</b>	180 °C	50 min.	0 min.	1200 W	4
<b>17</b>	190 °C	50 min.	0 min.	1200 W	4
<b>18</b>	200 °C	60 min.	0 min.	1200 W	6
<b>19</b>	210 °C	50 min.	0 min.	1200 W	4
<b>20</b>	220 °C	50 min.	0 min.	1200 W	5
<b>21</b>	230 °C	40 min.	0 min.	1200 W	4

Finalmente y tras confirmar que las temperaturas óptimas de digestión, es decir, aquellas que presentaban mejores resultados y que no modificaban tanto la estructura cristalina de los precursores eran las que no rebasaban los 180 ° C, los últimos experimentos se centraron en estas temperaturas. La tabla 2.12 refleja los últimos experimentos realizados.

Tabla 2.12. Características generales de los últimos 4 experimentos realizados.

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura máxima de alcance</b>	<b>Tiempo para alcanzar máxima temperatura</b>	<b>Tiempo para mantenerse en la máxima temperatura</b>	<b>Potencia límite</b>	<b>Número de rampas utilizadas</b>
<b>22</b>	160 °C	60 min.	20 min.	1200 W	6
<b>23</b>	180 °C	50 min.	0 min.	1200 W	5
<b>24</b>	180 °C	50 min.	20 min.	1200 W	5
<b>25</b>	180 °C	60 min.	20 min.	1200 W	6

De los 25 experimentos, el dióxido de Titanio comercial P25 fue utilizado en las 25 pruebas mientras que el TiO<sub>2</sub> sintetizado en el laboratorio sólo fue utilizado en 13 pruebas.

Como se mencionó las diferentes muestras obtenidas de los 25 experimentos fueron caracterizadas a través de diferentes técnicas con el objetivo de estudiar y conocer sus diferentes morfologías, sus propiedades estructurales y su composición química elemental. A continuación se describen cuales fueron las técnicas de caracterización utilizadas y se explicará brevemente el funcionamiento de cada una de ellas, así como los modelos de los diferentes equipos utilizados.

## **2.4. Técnicas de caracterización.**

En el capítulo 2 sección 2.2 mencionamos el interés que existe por desarrollar materiales novedosos con diferentes estructuras y propiedades, las técnicas de caracterización permiten analizar y observar estas estructuras y estudiar a detalle sus diferentes propiedades a través de diferentes equipos electrónicos regidos por diversos principios físicos con capacidad para medir cada uno de ellos una propiedad o aspecto particular del material, por lo que la cantidad de técnicas de caracterización es muy grande y variable.

Para el estudio de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  fueron elegidas las técnicas de microscopía de barrido, de transmisión y de fuerza atómica, la de difracción de rayos X, la de espectroscopía Raman, la de espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X y finalmente la de espectrofotometría UV-Vis. A continuación se describirá brevemente el principio de funcionamiento de cada uno de estos equipos, la marca y modelo del equipo utilizado y la razón de su elección para la caracterización de las nanoestructuras.

### **2.4.1. Técnicas de Microscopía.**

#### **2.4.1.1. Microscopía electrónica de Barrido (SEM).**

Esta técnica de caracterización nos permite tener una primera evidencia de la existencia de nanoestructuras en el material después del proceso de digestión al observar la morfología que adquieren las partículas de los precursores por lo que se convierte en nuestro primer método de caracterización. A diferencia del microscopio óptico que incide un haz de fotones sobre los materiales este incide un haz de electrones para analizar la muestra. El SEM está constituido por un cañón de electrones el cual mediante un circuito y una corriente eléctrica calienta un filamento de tungsteno para generar un flujo de electrones, este flujo es acelerado y concentrado por repulsión electrostática en un haz y luego mediante una lente magnética condensadora este haz se hace extremadamente fino, después este fino haz se hace pasar por una bobina de barrido cuya función es redireccionar el fino haz para barrer la muestra punto por punto; los electrones que llegan a la muestra pueden ser reflejados elásticamente sin pérdida de energía, pueden ser absorbidos y producir electrones secundarios de baja energía, pueden ser absorbidos y producir rayos X, pueden ser absorbidos y producir emisión de luz visible e inclusive se pueden generar pequeñas corrientes eléctricas dentro de la muestra. El SEM aprovecha los electrones secundarios captándolos en un colector de electrones el cual registra la intensidad de electrones emitidos para finalmente ser enviados a un sistema electrónico para amplificar la señal y enviarlo a un cinescopio.

Para la caracterización de los nanotubos se hizo uso de un microscopio Jeol JSM 6610LV. Diferentes trabajos de estudio de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  presentan micrografías SEM de las nanoestructuras, sin embargo en estas imágenes se demuestra la incapacidad que tiene el SEM para corroborar la correcta morfología de los nanotubos o su pureza interna, sin embargo el SEM resulta ser una técnica más cómoda de observación debido a la rapidez con la que se puede montar y analizar una muestra por todas sus zonas además de la rapidez también con la que se puede fotografiar su estructura, por lo que una vez observados los nanotubos en este microscopio y corroborada su existencia en el TEM, el SEM nos permi-

tirá saber de manera más rápida la existencia de nanotubos en otras muestras al comparar la morfología de los materiales en las micrografías.

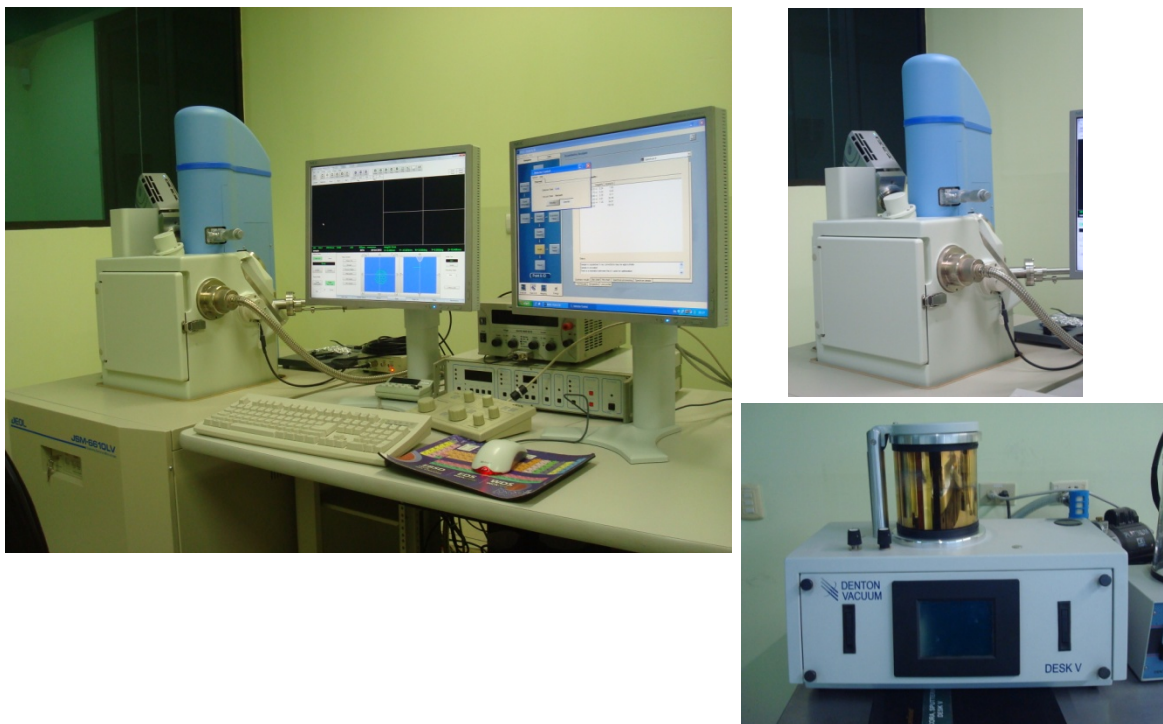


Figura 2.17. Microscopio electrónico de barrido Jeol JSM 6610LV. a) Esquema general, b) detector y c) ionizador de oro para partículas no conductoras.

### **2.4.1.2. Microscopía electrónica de Transmisión (TEM).**

Funciona bajo el mismo principio del SEM, está constituido por un cañón de electrones, lentes condensadoras, una lente objetiva, lentes intermedias y una lente protectora. En este microscopio el haz sale del cañón de electrones, pasa por una lente magnética para generar un haz monocromático, luego el haz llega a la muestra donde parte de los electrones son absorbidos y parte son transmitidos, el haz transmitido pasa por una abertura limitadora de campo cuya función es seleccionar el tipo de haz que ha de pasar, después pasa por una lente magnética objetiva que amplifica la imagen para después pasar por otra lente magnética que finalmente proyectara la imagen a una pantalla fluorescente. El haz electrónico cruza la muestra en dos tipos de haces: el transmitido que no sufre desviación y el difractado que sufre una desviación angular; el haz transmitido genera imágenes de campo claro (presenta la muestra con una imagen oscura) mientras que los haces difractados genera imágenes de campo oscuro (presenta la muestra con una imagen blanca). El TEM permite también observar el patrón de difracción característico de la muestra y de esa manera saber cómo están acomodados los átomos en la muestra. El TEM permite no solo observar la morfología de los nanotubos, sino también nos permite saber si un material es hueco o no en su interior, aunque posiblemente la mayor ventaja es la posibilidad de observar la materia a escala en Armstrong. En este trabajo se utilizaron dos microscopios de Transmisión, un Jeol 2010 y un Jeol 4000.

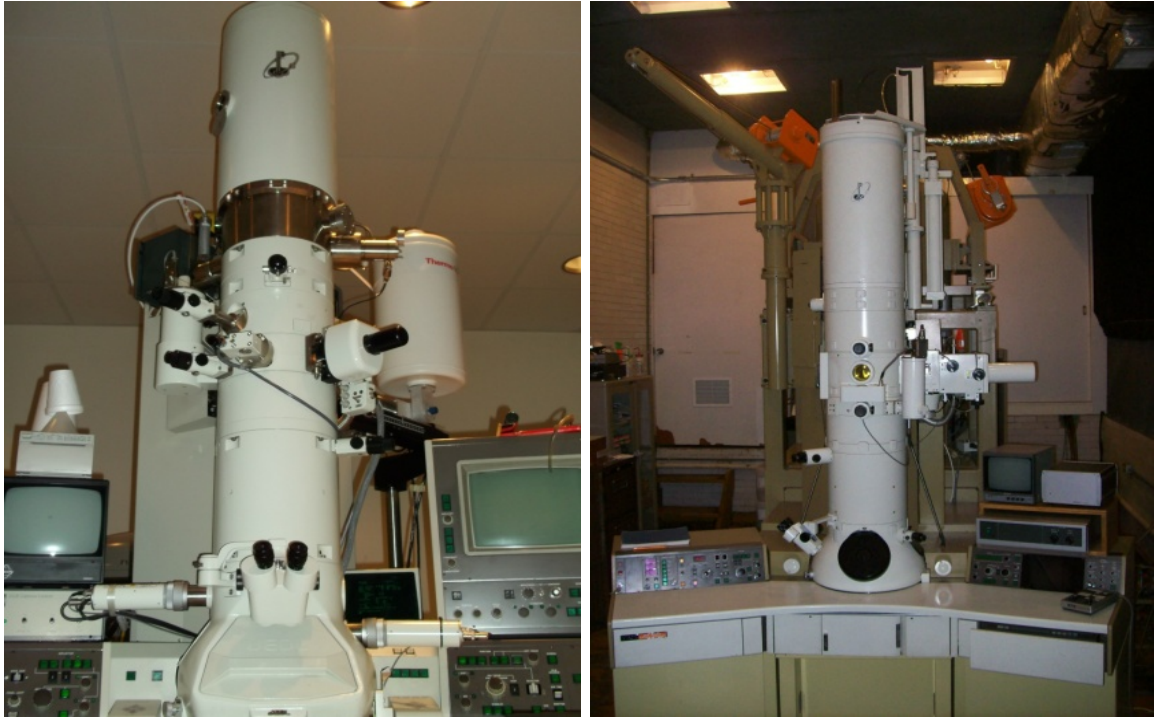


Figura 2.18. Microscopio electrónico de transmisión. a) Jeol Jem 2010F, b) Jeol Jem 4000Ex.

### **2.4.1.3. Microscopía por fuerza atómica (AFM).**

Este microscopio no es de tipo electrónico y se utiliza principalmente para conocer a mayor precisión la topografía y la fase o composición del material siempre que el correcto acomodo del material en la zona de estudio lo permita. Básicamente consiste en una palanca microscópica muy flexible llamada cantiléver que censa el material conforme lo va recorriendo a través de una estructura piramidal o cónica que se encuentra en la punta del cantiléver; la pirámide nunca toca el material sino que interacciona con él a través de ciertas fuerzas. Un espejo se encuentra en la parte superior de la palanca y un laser apunta en todo momento hacia el espejo luego el laser registra cada movimiento de la palanca y envía la información a una computadora.

Existen dos formas en como la pirámide recorra el material, por contacto y por no contacto o tapping, en la primera se interacciona con la materia mediante fuerzas electrostáticas y magnéticas y en la segunda mediante fuerzas de Van der Waals. AFM nos permitirá conocer la topografía de los nanotubos desde otra perspectiva. El microscopio utilizado para este trabajo fue un Jeol JSPM 5200.



Figura 2.19. Microscopio de fuerza atómica Jeol JSPM 5200.

## **2.4.2. Técnicas de estudio de las propiedades estructurales de los materiales.**

### **2.4.2.1. Difracción de Rayos X (DRX).**

Este tipo de caracterización nos permite conocer principalmente si un material es cristalino o amorfo y si lo es saber que tan cristalino es, también es posible conocer mediante una base de datos y comparación a qué tipo de estructura cristalina pertenece así como la intensidad de cada plano cristalográfico. Por último mediante un análisis de los picos podemos saber el tamaño de partícula que conforma el material; esta técnica de caracterización funciona bajo el principio de la ley de Snell y la ley de Bragg. La energía de rayos X al tener una longitud de onda similar a la magnitud del radio atómico puede interactuar con los electrones de los átomos de los sólidos cristalinos, esta interacción produce un haz de rayos X característico de cada estructura cristalina. Los rayos X son generados haciendo incidir un haz de electrones sobre una placa de cobre y un colector se encarga de recibir los rayos que se producen por la interacción con el material. Esta caracterización nos ayudará a saber si la estructura cristalina de los precursores se conserva, se modifica o se destruye después del proceso de radiación, también nos permitirá saber si los átomos de sodio se han integrado a la estructura del dióxido de titanio formando estructuras de fases de titanatos y a que temperatura ocurre este proceso. Para la aplicación de los nanotubos es importante que se mantenga en la medida de lo posible su cristalinidad en especial la fase anatasa pues sus propiedades como la fotocatalítica son mejores si los nanotubos mantienen la cristalinidad del precursor. En este trabajo se hace uso de equipo Bruker D8 Discover.

### 2.4.3. Técnicas de estudio de la composición elemental del material.

#### 2.4.3.1. Espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS).

Acoplado en el SEM un detector especial capta los Rayos X que generan los materiales cuando estos son bombardeados con el haz de electrones con el objetivo de mostrar la composición química elemental de los materiales. Cada espectro de rayos X que generan los átomos de los elementos que conforman a los materiales pueden ser asociados a los niveles de energía que ocupan estos átomos, de esta manera se puede obtener un espectro de los átomos que conforma el material analizado en el microscopio.

Estos espectros nos ayudaran a saber si los nanotubos están conformados en su totalidad de átomos de oxígeno y titanio y en qué porcentaje se encuentra uno con respecto del otro; también nos ayudaran a saber si los porcentajes de estos elementos varían en los nanotubos con respecto a sus precursores o si átomos de sodio se encuentran posiblemente dentro del material. Finalmente también nos ayudará a saber si los nanotubos han sido correctamente lavados. Esta caracterización junto con DRX nos ayudarán a descartar la presencia de estructuras de titanatos. En este trabajo se hace uso de un equipo EDS Oxford INCA x-act.

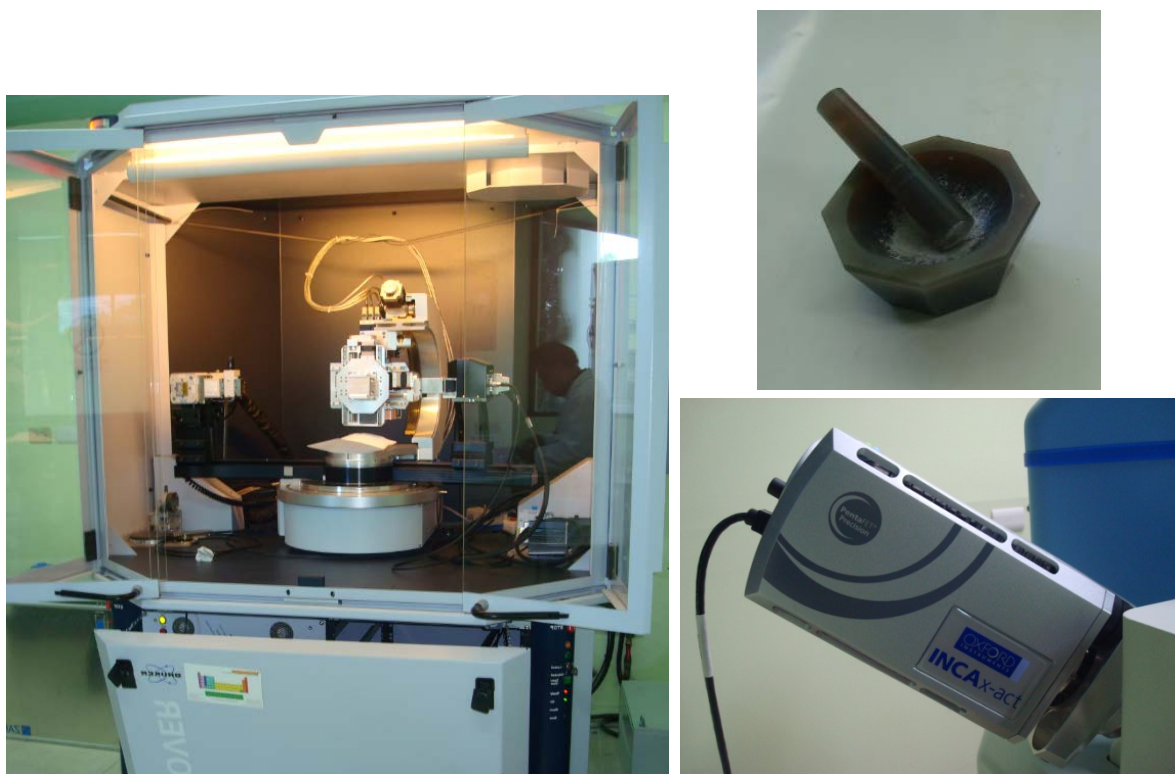


Figura 2.20. a) difractor de rayos-X Bruker D8 Discover, b) pulverización de la muestra para caracterizar en el difractor y c) detector EDS Oxford INCA x-act.

#### **2.4. Actividad fotocatalítica.**

Ya en el capítulo 1 se ha mencionado que la capacidad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  es posiblemente la razón fundamental para su amplio estudio, síntesis y aplicación. Mejorar la capacidad de adsorción del  $\text{TiO}_2$  a través de la morfología de los nanotubos es algo demostrado por los investigadores, por esta razón es necesario conocer si existe una mejora en la eficiencia fotocatalítica de los nanotubos sintetizados por los diferentes programas de digestión y compararlos con la eficiencia de los precursores.

Para conocer la eficiencia de la capacidad de fotocatalítica de los nanotubos y de los precursores se ha elegido el proceso de degradación del compuesto azul de metileno por energía ultravioleta; este compuesto junto con la rodamina son de los más utilizados para realizar este tipo de pruebas. El proceso consiste básicamente en preparar una solución de azul de metileno a partir de agua (destilada o desionizada generalmente) a una concentración conocida, naturalmente el agua aumenta su turbidez y se torna de color azul, luego se colocan las partículas del material fotocatalítico para posteriormente colocar una fuente emisora de luz ultravioleta sobre la solución. Con el paso del tiempo la luz ultravioleta degrada el compuesto provocando que el agua pierda turbidez y regrese a su estado cristalino; en condiciones normales (sin partículas) el tiempo para que el agua regrese a ser completamente cristalina es mayor con respecto a cuándo hay partículas en el interior del líquido. Luego se puede medir la velocidad de degradación para conocer el grado de eficiencia de la capacidad fotocatalítica de las partículas.

Es conocida la gran eficiencia fotocatalítica que posee el  $\text{TiO}_2$  cuando éste es irradiado con energía ultravioleta, también se sabe que la fase anatasa tiene mejor eficiencia con respecto a la fase rutilo, sin embargo, dicha capacidad fotocatalítica no siempre es utilizada de la forma más eficiente debido a que el  $\text{TiO}_2$  fase anatasa absorbe energía UV en la longitud de onda de los  $385 \text{ nm}$  para realizar el proceso fotocatalítico y el rutilo en los  $411 \text{ nm}$ , y la mayoría de las lámparas ultravioleta no emiten o emiten muy poco en esta longitud de onda, esto se observa sobre todo en las lámparas comerciales elaboradas con mercurio. El sol en cambio es una fuente de radiación cuyos rangos de emisión abarcan esta longitud de onda y aunque no tiene su máximo aquí si emite lo suficiente como para que el  $\text{TiO}_2$  degrade con una eficiencia mayor al de las lámparas ultravioleta. Por esta razón es importante realizar las pruebas de fotocatalisis en cuartos oscuros y con los parámetros lo más controlado posible para que de esta manera se puedan obtener resultados más confiables.

El azul de metileno (Cloruro de Metiltionina), conocido por sus nombres químicos como (dimetilamino)-Cloruro de fenazationio o Cloruro de tetrametiltionina, es un compuesto heterocíclico aromático con fórmula molecular  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ . Tiene una masa molecular promedio de  $319.85 \text{ g/mol}$  y una densidad promedio de  $1.757 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ; su espectro de absorción es presentado en la figura 2.21.

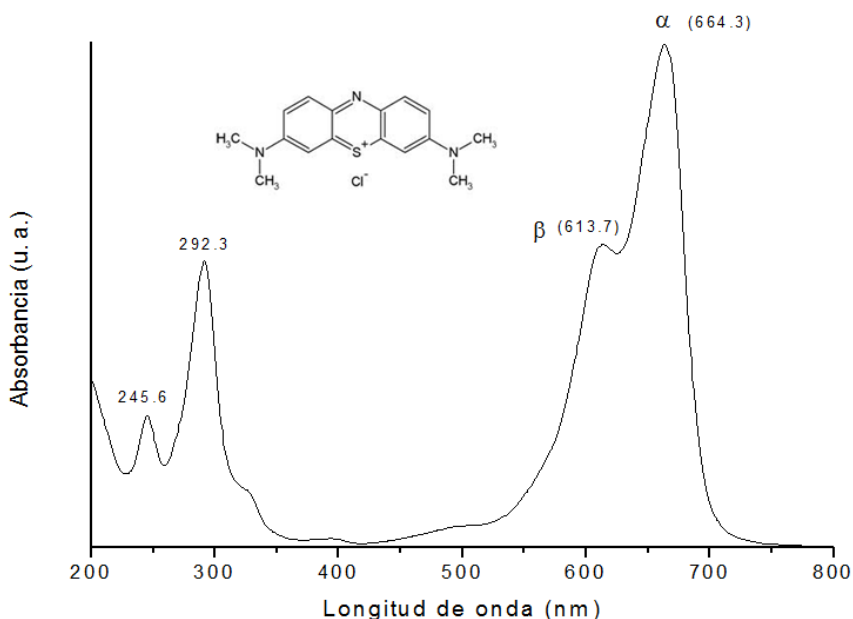


Figura 2.21. Espectro de absorción del C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S.

Para realizar una curva de calibración de este compuesto se prepararon 8 soluciones a diferentes concentraciones iniciando con la preparación de la más concentrada (solución madre) y diluyendo esta gradualmente en otras soluciones.

La solución madre fue preparada con una concentración de 10 partículas por millón (p.p.m.) por tanto:

$$\frac{10 \text{ miligramos}}{1 \text{ litro}} \frac{1 \text{ gramo}}{1000 \text{ miligramos}} = \frac{0.01 \text{ gramos}}{1 \text{ litro}}$$

Y después para diluir la solución madre a menores concentraciones partimos de la relación  $C_1V_1=C_2V_2$ , dónde C representa la concentración y V representa el volumen. Por ejemplo para una solución de 6 p.p.m. obtenemos:

$$V_1 = \frac{6 \frac{\text{mg}}{\text{l}}(10\text{ml})}{10 \frac{\text{mg}}{\text{l}}} = 6 \text{ ml.}$$

Y así sucesivamente para 6, 3, 1, 0.5, 0.3, 0.1, y 0.01 p.p.m.

Para conocer el porcentaje de absorción y el de transmisión de las 8 soluciones se utilizó un colorímetro. Un colorímetro es un aparato cuyo funcionamiento se basa en la ley Lambert-Beer; ley que establece que existe una dependencia logarítmica entre la transmisión de la luz ( $T$ ) a través de una sustancia y el producto entre el coeficiente de absorción de la sustancia ( $\alpha$ ) y la distancia que la luz viaja a través del material ( $\ell$ ). El coeficiente de absorción también puede también ser escrito como el producto del coeficiente de absorción molecular y que es característico de la sustancia absorbente para la luz de una determinada frecuencia ( $\varepsilon$ ) y la concentración molecular de la disolución ( $c$ ):

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\alpha\ell} = 10^{-\varepsilon\ell c}$$

Dónde:  $I_1, I_0$ , representan la intensidad de la luz transmitida y la luz incidente respectivamente.

Para líquidos la transmisión se expresada en términos de una absorbancia como:

$$A = -\log_{(10)} \frac{I_1}{I_0}$$

Esto implica que la absorbancia se hace lineal con la concentración (o densidad de número de absorbedores) de acuerdo con:  $A = \varepsilon\ell c = \alpha\ell$

El colorímetro realiza una comparación entre dos soluciones una de ellas con una concentración conocida o línea base, en nuestro caso agua desionizada pura sin partículas de azul de metileno y la solución que se desea conocer. El dispositivo emite una luz con una determinada longitud de onda que atraviesa los recipientes en los cuales se encuentran la solución patrón y la solución estudiada, los tubos de vidrio permiten regular la distancia recorrida por el haz luminoso en la disolución; posteriormente un prisma recoge estos rayos luminosos y los dirige al ocular en el cual se pueden observar dos semicírculos procedentes cada muestra y así comparar las intensidades de salida mediante la expresión

$$\varepsilon_1\ell_1c_1 = \varepsilon_2\ell_2c_2$$

En este trabajo se hizo uso de un colorímetro digital HACH DR-850. Este colorímetro tiene la capacidad de emitir luz a una longitud de onda específica por medición, a diferencia de un espectrómetro UV-Vis que emite en diferentes longitudes de onda en el rango del ultravioleta y el visible por cada medición, por tanto es necesario programar el equipo para que emita en la longitud de onda capaz de medir en los rangos a los que absorbe luz la solución de estudio. En nuestro caso la emisión más cercana a la absorción del azul de metileno según lo mostrado en la figura 2.21 fue el de 610 nm.



Figura 2.22. Colorímetro utilizado para calcular los valores de absorción durante la degradación del azul de metileno.

La tabla 2.13 muestra los valores de absorción y transmisión del azul de metileno obtenidos con el colorímetro.

Tabla 2.13. Valores de absorción y transmisión del azul de metileno a diferentes concentraciones obtenidos con el colorímetro.

P.P.M.	ABS	% TRA
0	0	100
0.01	0.003	99.27
0.1	0.002	99.52
0.3	0.071	84.99
0.5	0.106	78.30
1.0	0.248	56.52
3.0	0.877	13.27
6.0	2.069	0.83
10.0	3.482	0.03

La curva de calibración se realizó con los primeros 9 valores de absorción. Después mediante el procedimiento de mínimos cuadrados se realizó un ajuste lineal a la serie de datos, la relación obtenida fue la siguiente:

$$\text{Abs} = 0.00605 + 0.35036 \text{ CAM}$$

Donde, Abs es el valor del analito en  $\lambda = 610 \text{ nm}$  y CAM es la concentración de azul de metileno expresada en partículas por millón.

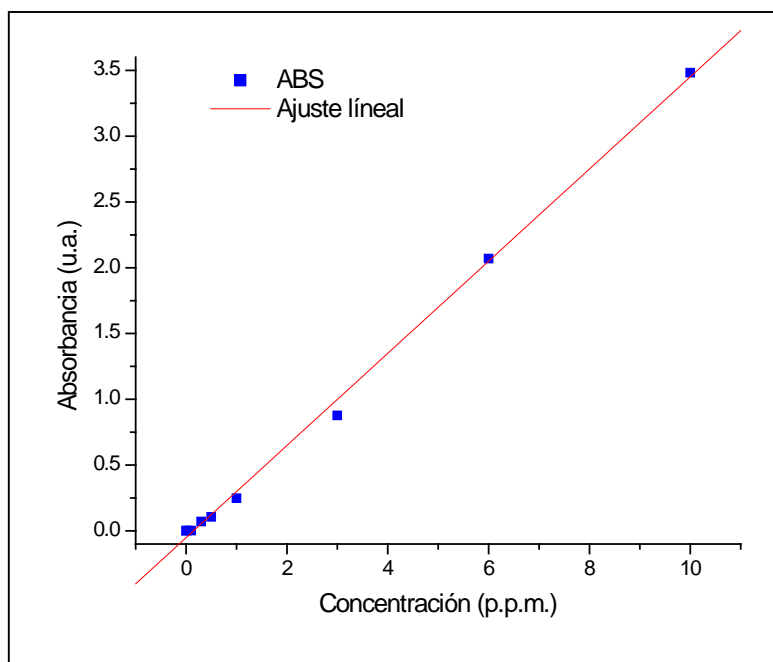


Figura 2.23. Curva de calibración obtenida a partir de los primeros nueve valores de la tabla 4.1.

De esta manera es posible determinar la concentración de la solución de azul de metileno desde un rango de 0 a 10 p.p.m. a partir de sus valores de absorción.

Para analizar la eficiencia fotocatalítica de los nanotubos y de los precursores se hizo uso de una lámpara de Hg UVP UVLMS-38 que tiene una potencia de 8 Watts y que tiene la posibilidad de emitir en tres rangos del espectro electromagnético: 254 nm, 302 nm y 365 nm; siendo este último rango el utilizado para degradar la solución.

La figura 2.24 muestra la caracterización de la lámpara en donde se pueden observar sus diferentes rangos de emisión, también se presenta la caracterización de otra lámpara comercial que emite en el ultravioleta.

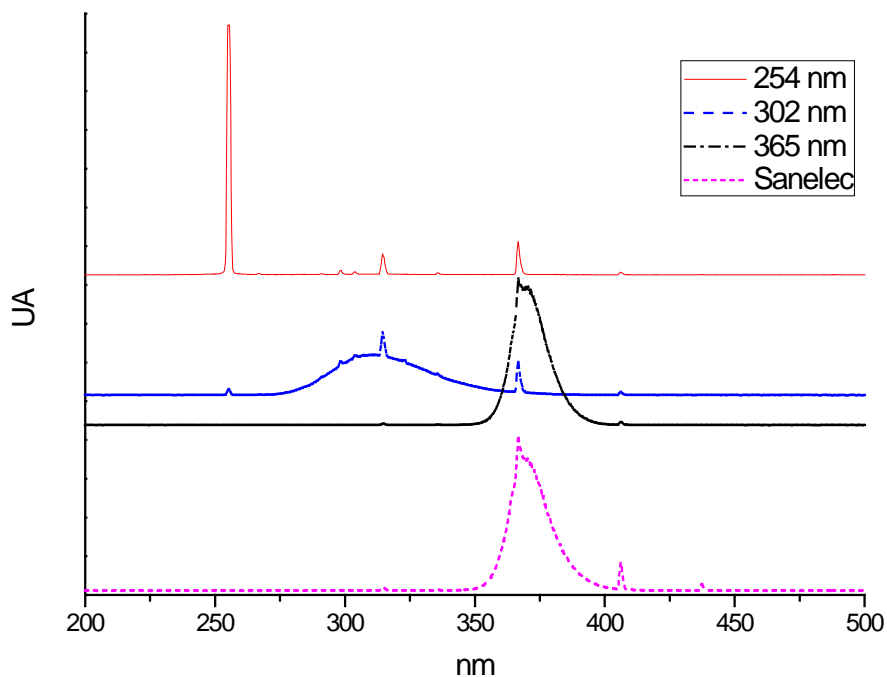


Figura 2.24. Caracterización de la lámpara de Hg utilizada para degradar el azul de metileno y caracterización de otra lámpara comercial.

Por otra parte la figura 2.25 muestra la energía requerida para generar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  y la energía que se emite en cada rango de la lámpara de mercurio.

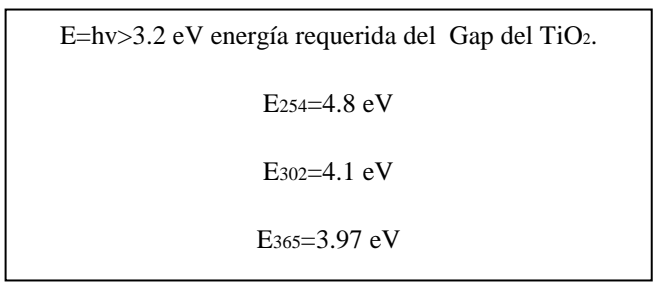


Figura 2.25. Energía emitida en cada rango de la lámpara de Hg.

Con el objetivo de poder comparar mejorar la eficiencia fotocatalítica de los precursores y el de los nanotubos se colocaron dos vasos de precipitados de 500 ml. cada uno; a cada vaso se le colocó 250 ml. de solución de azul de metileno con una concentración de 10 p.p.m. y se colocó la lámpara de Hg encima de ellos a una separación aproximada de 4 cm. Se suministró un flujo de aire moderado a cada uno de los vasos y se colocaron en agitación a una velocidad de 15 revoluciones por minuto. Las soluciones fueron expuestas a radiación ultravioleta durante 6 horas y para conocer la degradación del azul de metileno se midió su absorción y porcentaje de transmisión con el colorímetro tomando 20 ml. de solución de cada vaso cada 20 minutos, además todas las pruebas fueron realizadas en obscuro para evitar que la radiación solar afectara el experimento.

Cabe mencionar que antes de iniciar cada experimento las soluciones fueron sometidas a ultrasonido durante 2 minutos para dispersar correctamente las partículas.



Figura 2.26. a) Sistema construido para realizar las pruebas fotocatalíticas, b) y c) pruebas realizadas con total oscuridad y d) mediciones realizadas con luz roja tenue para evitar alterar el experimento.

Para poder diferenciar el valor de degradación de las partículas con respecto al de la propia luz ultravioleta se decidió realizar una prueba de fotólisis, para ello uno de los vasos de precipitados con solución de AM fue irradiado con luz UV durante 6 horas sin partículas, en esta prueba se observó una degradación del 15.07%. En cambio para los experimentos de fotocatalisis se introdujeron 0,0028 g de las partículas de los precursores y de los nanotubos.

Las pruebas fotocatalíticas fueron realizadas con el precursor P25, el precursor sintetizado fase anatasa, los nanotubos sintetizados a partir del precursor P25: experimento 16, 22, 23 y 25 y los nanotubos sintetizados a partir del precursor anatasa: experimentos 16 y 20. La razón de elegir estos experimentos es porque sus estructuras cristalinas presentaron mejor periodicidad y conservaron más picos característicos de sus precursores.

Por otra parte autores reflejan que es común descubrir que el precursor  $\text{TiO}_2$  presenta mejores niveles de absorción en el ultravioleta que algunos nanotubos sintetizados a partir con él, sin embargo, esto se revertía cuando los nanotubos son calcinados a diversas temperaturas. En este trabajo se decidió calcinarse los nanotubos obtenidos en los experimentos 16, 22, 23 y 25 a partir del precursor P25 a 200, 300 y 500 °C por 1 hora. Los nanotubos obtenidos a partir del precursor anatasa de los experimentos 16 y 20 fueron calcinados únicamente a 200 y 300 °C.

## CAPÍTULO 3

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los experimentos realizados con el precursor  $\text{TiO}_2$  P25 fueron los siguientes:

Nanotubos de dióxido de Titanio fueron sintetizados en el experimento número **16**. Los experimentos **15**, **22**, **23**, y **25** produjeron nanoestructuras que presentan una morfología y una estructura cristalina similar a la obtenida en el experimento **16**. Por su parte resultados similares se observaron en los experimentos **17**, **18** y **20** pero estos experimentos arrojaron una estructura cristalina muy modificada con respecto a su precursor.

Los experimentos **7**, **10** y **19** presentan también una morfología típica de nanotubos pero su estructura cristalina presenta un pico de una fase que ya no pertenece al dióxido de titanio. Los experimentos **13**, **14** y **12**, los cuales representan las temperaturas más altas utilizadas, no presentaron una morfología de nanotubo, sino estructuras de tamaño micrométrico similar a la morfología de barras, además de que su estructura cristalina presenta fases que corresponde a titanatos de sodio.

Por último los experimentos **1**, **2**, **3**, **4**, **6**, **8**, **9**, **11** y **21** no produjeron estructuras con una morfología definida.

Los resultados de los experimentos realizados con el precursor sintetizado en el laboratorio fase anatasa fueron los siguientes:

Nanotubos con este precursor fueron sintetizados también en el experimento **16**, el experimento **20** también produjo una morfología similar y una estructura cristalina no tan modificada.

Los experimentos **15**, **18**, **22** y **24** presentaron una morfología similar a la del experimento **16** pero sus estructuras cristalinas mostraron el inicio de una fase perteneciente a los titanatos de sodio. Se observó que aunque en el precursor P25 estos experimentos no presentaron fases de titanatos en el precursor anatasa si lo produjeron.

A continuación se presentan las caracterizaciones realizadas a los experimentos mencionados.

### 3.1. Caracterización por microscopia.

### 3.1.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

La figura 3.1 presenta las micrografías SEM de los precursores sintetizados en el laboratorio, las micropartículas y las nanopartículas del  $\text{TiO}_2$  sin calcinar sintetizadas en el laboratorio. En estas micrografías se puede apreciar la diferencia de tamaño además de que ambas partículas comparten una morfología cuasi-esférica.

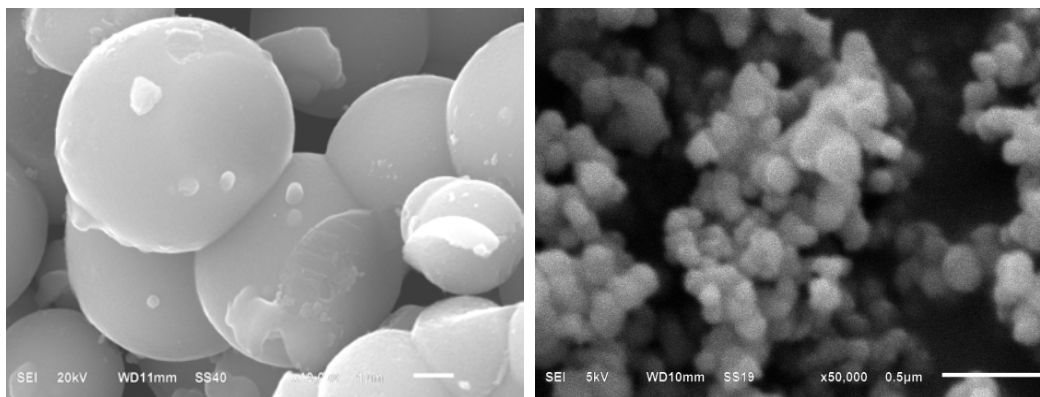


Figura 3.1. Micrografías SEM, imagen izquierda micropartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por la ruta Sol-Gel ampliada a 10,000 aumentos, imagen derecha nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  también sintetizadas por la ruta Sol-Gel vista a 50,000 aumentos.

Por otra parte ya en el capítulo 1 sección 1.1.4.1 se mencionaba que el  $\text{TiO}_2$  P25 posee un tamaño de partícula de  $23 \text{ nm}$ , dichas partículas no poseen una geometría definida como se puede observar en la imagen de la figura 3.2. Por su parte las partículas del  $\text{TiO}_2$  sintetizadas en el laboratorio y calcinadas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para obtener una estructura cristalina anatasa al 100% poseen un tamaño de partícula promedio de  $100 \text{ nm}$ , estas partículas en su mayoría tampoco tienen una geometría definida pero es posible observar que conservan la morfología cuasi-esférica de las no calcinadas.

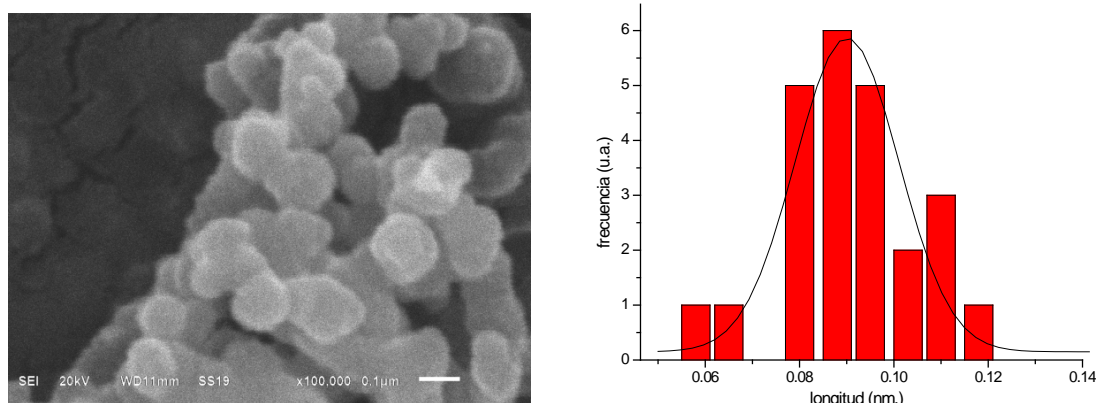


Figura 3.2. Micrografías SEM, a) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas y calcinadas a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , b) histograma de la distribución de la longitud realizada con 25 partículas; longitud promedio  $92 \text{ nm}$ .

Las micrografías de la figura 3.3 presentan nanotubos de  $\text{TiO}_2$  y pertenecen al experimento 16; en estas imágenes se puede observar la nueva morfología que adquiere el  $\text{TiO}_2$  P25.

Las micrografías de esta figura muestran el material preparado en forma de polvo colocado sobre una cinta de carbón. En las micrografías se pueden observar los nanotubos como estructuras largas que sobresalen del aglomerado del material, se puede apreciar también la proporción de su pequeño espesor frente a las dimensiones de su longitud. Cabe señalar que se recorrieron varias zonas de la muestra y todas las zonas presentan la misma morfología que la que muestran las micrografías.

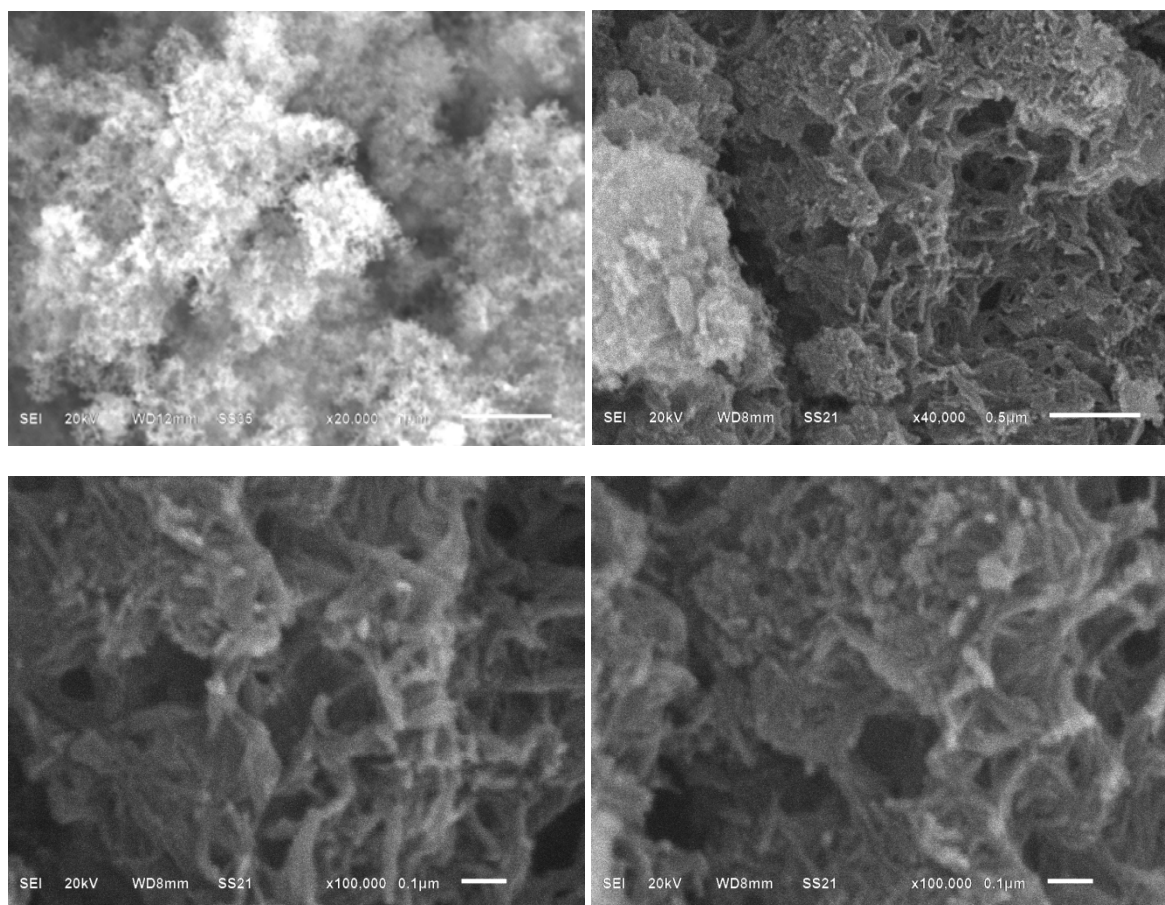


Figura 3.3. Micrografías SEM a) precursor P25; nanotubos de  $\text{TiO}_2$  del P25 del experimento 16 amplificado a: b) 40,000 aumentos c) 100,000 y d) 100,000 aumentos en otra zona del material. Se puede apreciar la modificación de la morfología del precursor. No es posible ver el interior de las nanoestructuras mediante esta técnica, la baja resolución de las imágenes se debe al tamaño nanométrico del espesor de los tubos frente a la baja capacidad del microscopio para poder observar estructuras de tamaño nanométrico.

Por otra parte la figura 3.4 nos muestran micrografías SEM de los experimentos 15, 22, 23 y 25.

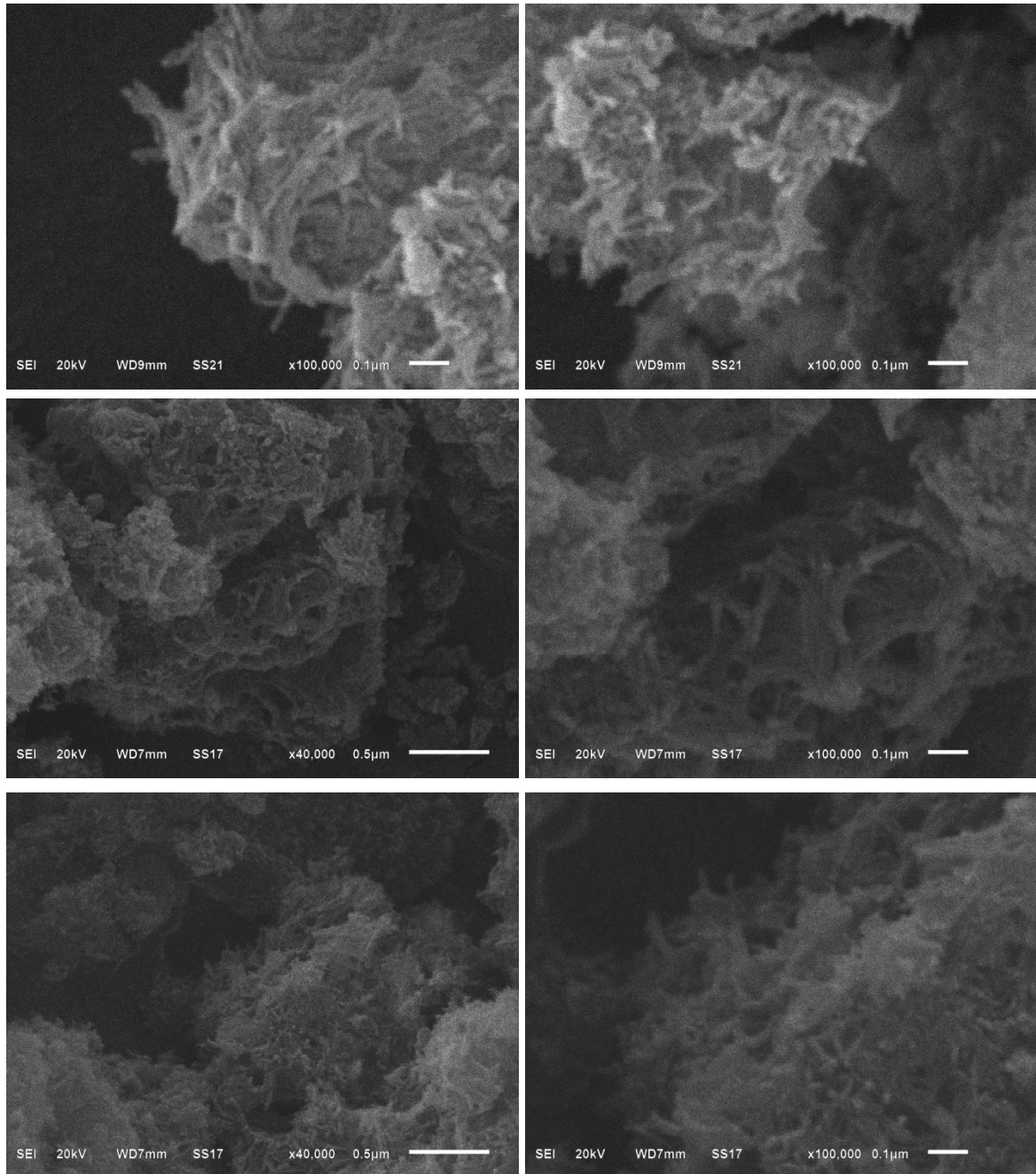


Figura 3.4. Micrografías SEM, experimento 15 a) y b) amplificado a 40000 aumentos, experimento 22 amplificado a c) 40,000 aumentos y d) 100,000 aumentos, experimento 23 amplificado a e) 40,000 aumentos y f) 100,000 aumentos. Como se mencionaba al inicio de este capítulo estos experimentos arrojaron muestras con morfologías similares a la muestra obtenida en el experimento 16 tal y como lo demuestran estas micrografías.

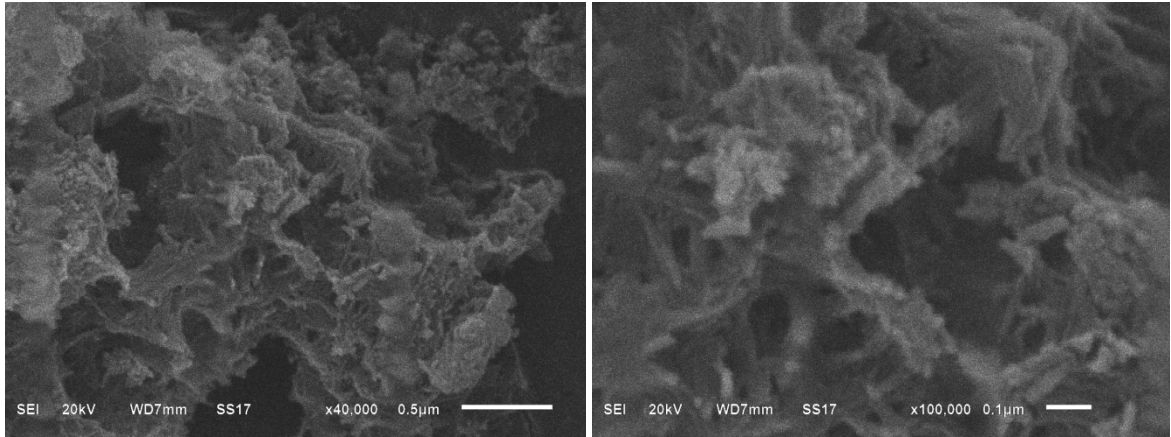


Figura 3.4. Micrografías SEM del experimento 25 amplificado a: g) 40,000 aumentos y h) 100,000 aumentos.

La figura 3.5 muestra las micrografías SEM de los experimentos 17, 18 y 20, las muestras que presentan morfologías similares a la del experimento 16 pero con una estructura cristalina altamente modificada.

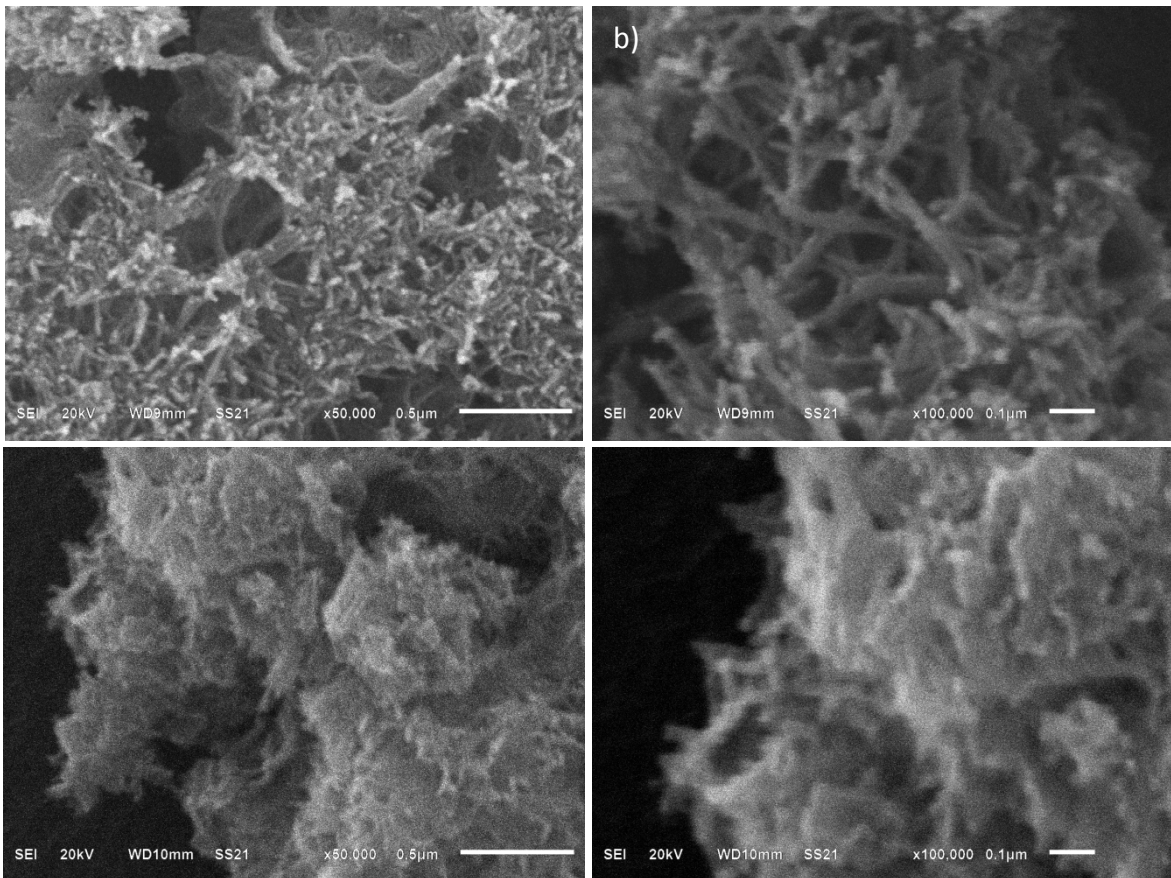


Figura 3.5. Micrografías SEM, experimento 17 amplificado a: a) 50,000 aumentos y b) 100,000 aumentos, experimento 18 amplificado a: c) 50,000 aumentos y d) 100,000 aumentos.

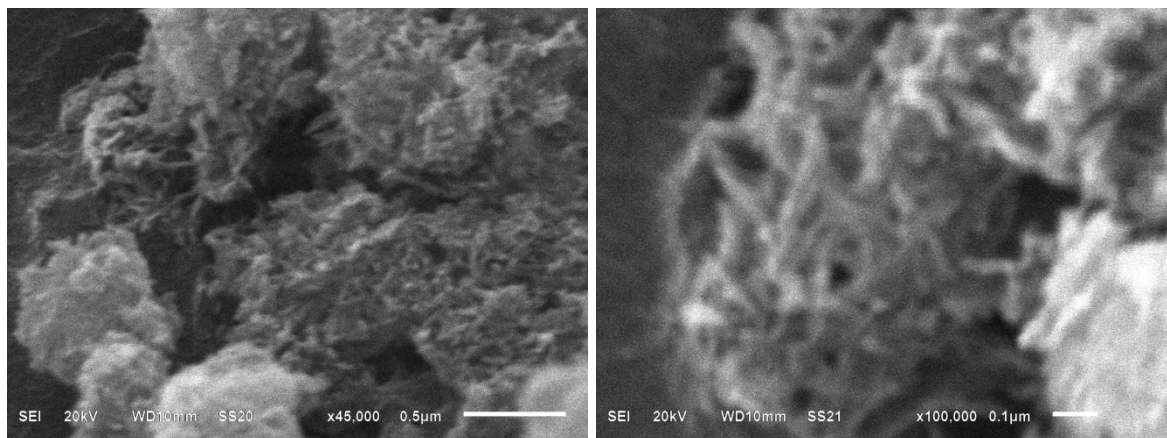


Figura 3.5. Micrografías SEM, experimento 20 amplificado a: e) 50,000 aumentos y f) 100,000 aumentos.

Las micrografías SEM de los nanotubos del  $\text{TiO}_2$  sintetizado en el laboratorio presentan imágenes con estructuras con una morfología mucho más definida a comparación de las obtenidas de los nanotubos del precursor P25. En estas micrografías se pueden observar estructuras con grandes longitudes a comparación de su pequeño espesor que sobresalen del aglomerado del material; dichas imágenes nos dan una clara evidencia de la existencia de nanotubos en el material. Cabe mencionar que esta morfología predomina en todo el material, su morfología es presentada en la figura 3.6.

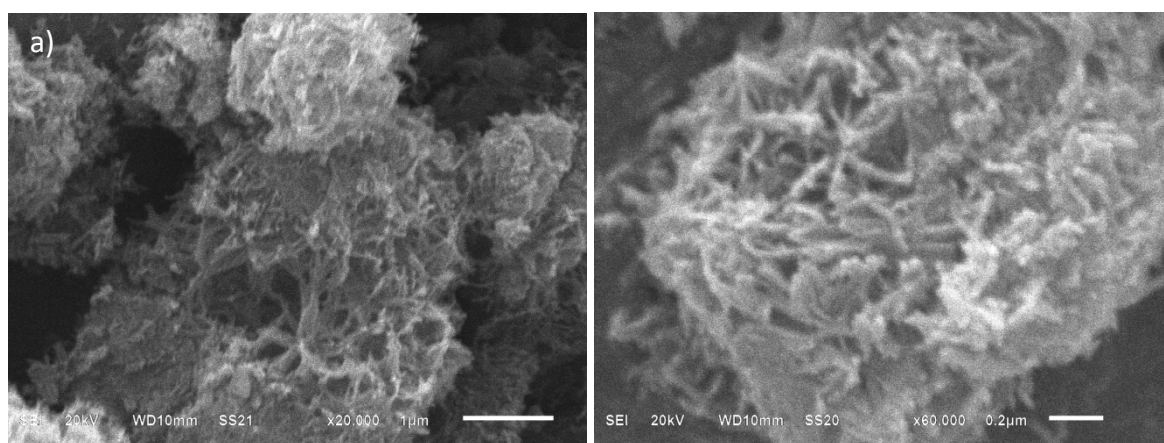


Figura 3.6. Micrografías SEM de los nanotubos del  $\text{TiO}_2$  sintetizado fase anatasa producidos por la digestión 16 vistas en diferentes zonas del material y amplificado a: a) 20,000 aumentos y b) 60,000 aumentos.

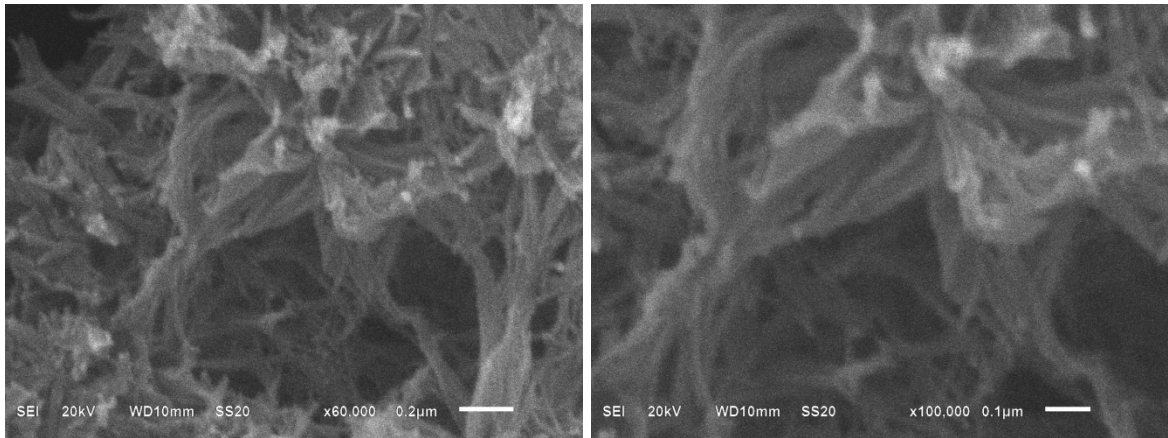


Figura 3.6. Micrografías SEM de los nanotubos del  $\text{TiO}_2$  sintetizado fase anatasa producidos por la digestión 16 vistas en una misma zona del material amplificada a: c) 60,000 aumentos y d) 100,000 aumentos.

La figura 3.7 presenta imágenes del experimento 20 sintetizado también a partir del precursor anatasa.

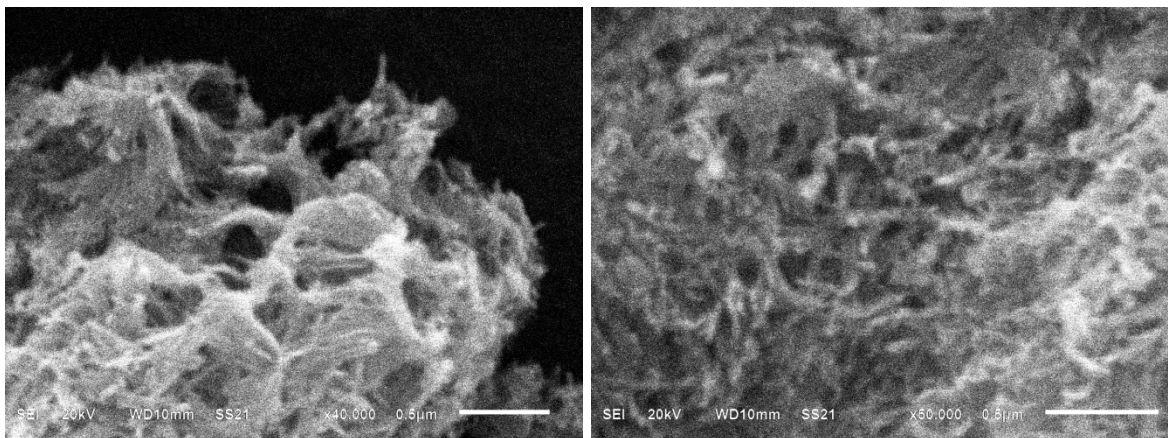


Figura 3.7. Micrografías SEM del experimento 24 amplificado a: a) 40,000 aumentos y b) 50,000 aumentos.

La figura 3.8 presenta las micrografías SEM de los experimentos 7, 10 y 19, las muestras que presentan un pico de una estructura cristalina diferente al del dióxido de titanio.

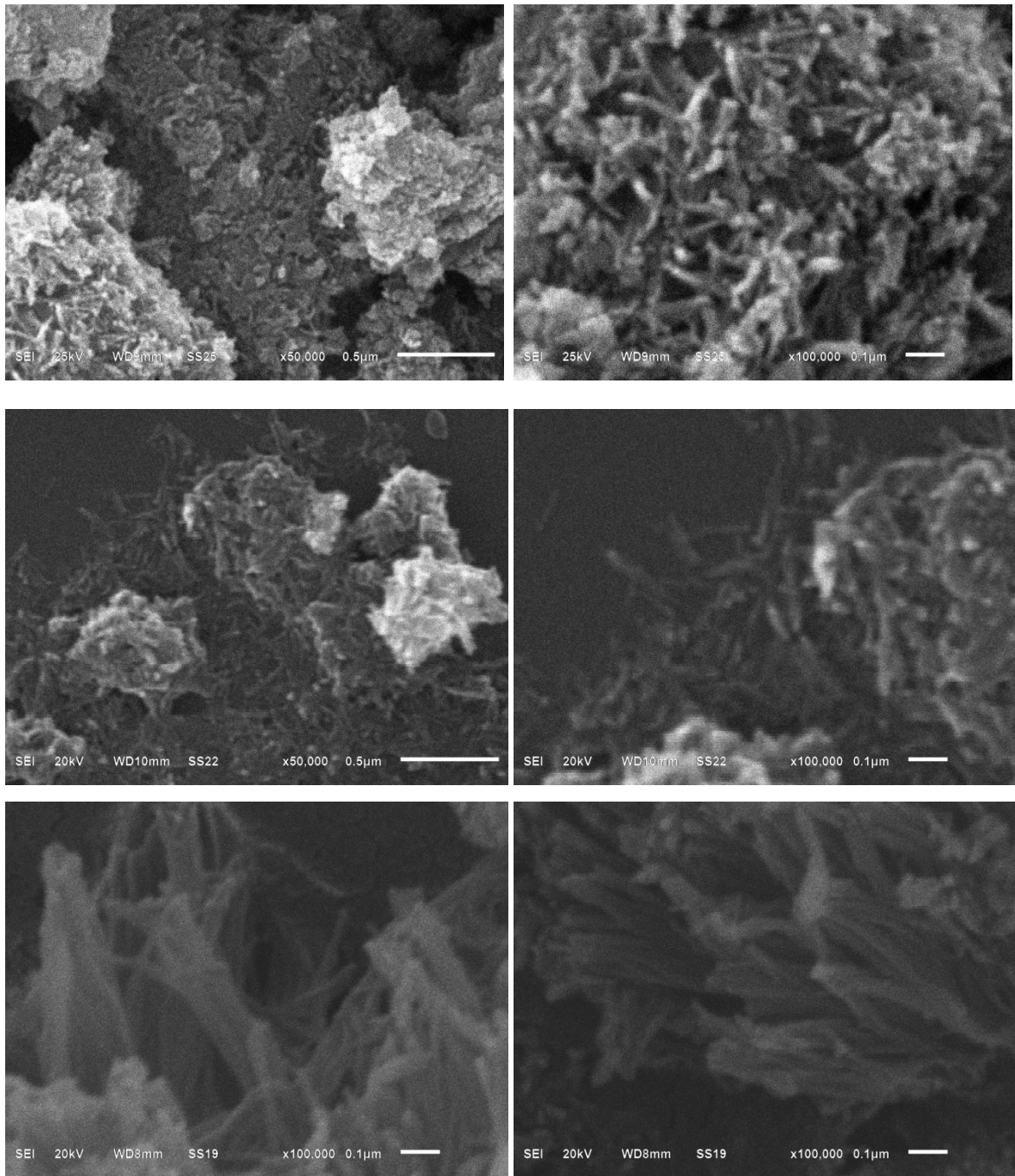


Figura 3.8. Micrografías SEM del experimento 7 amplificados a: a) 50,000 aumentos y b) 100,000 aumentos, experimento 10 amplificado a: c) 50,000 aumentos y d) 100,000 aumentos, experimento 19 amplificado a: e) y f) 100,000 aumentos.

La figura 3.9 muestra las micrografías SEM de los experimentos 13 y 14, muestras que presentaron estructuras micrométricas, posiblemente barras y una estructura cristalina con fases de titanatos de sodio.

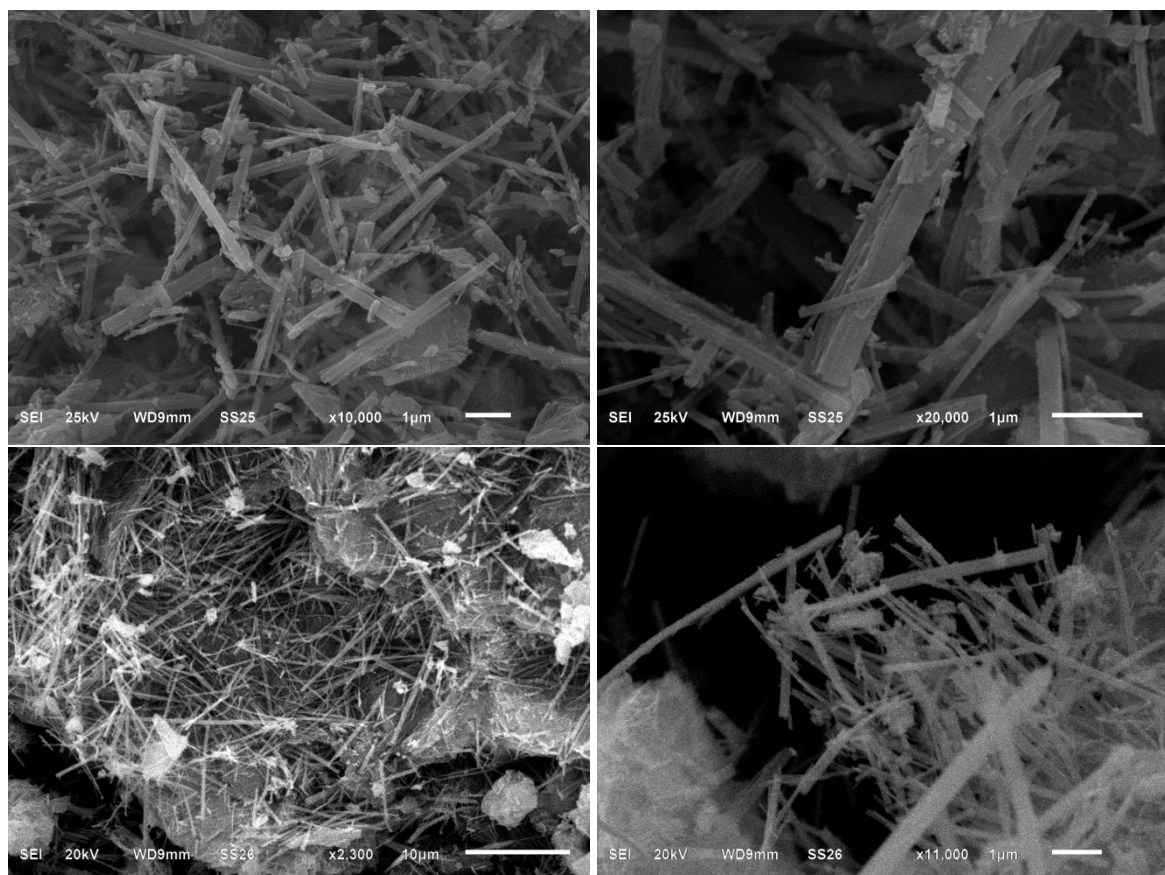


Figura 3.9. Micrografías SEM del experimento 13 amplificadas a: a) 10,000 aumentos y b) 20,000 aumentos y experimento 14 amplificado a: c) 2,300 aumentos y d) 11,000 aumentos.

La figura 3.10 muestra las micrografías de los experimentos 15, 18, 22 y 24, sintetizados a partir del precursor  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

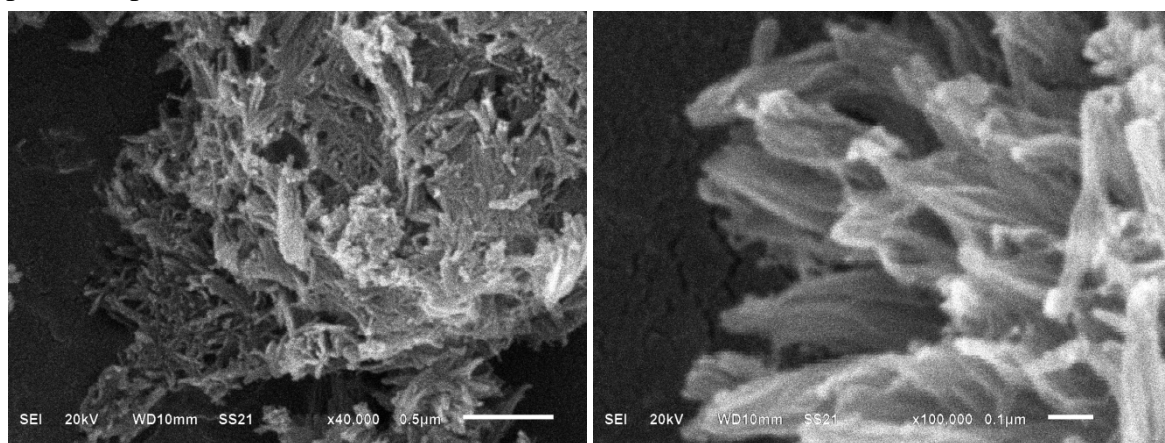


Figura 3.10. Micrografías SEM, experimento 15 amplificado a: a) 40,000 aumentos y b) 100,000 aumentos.

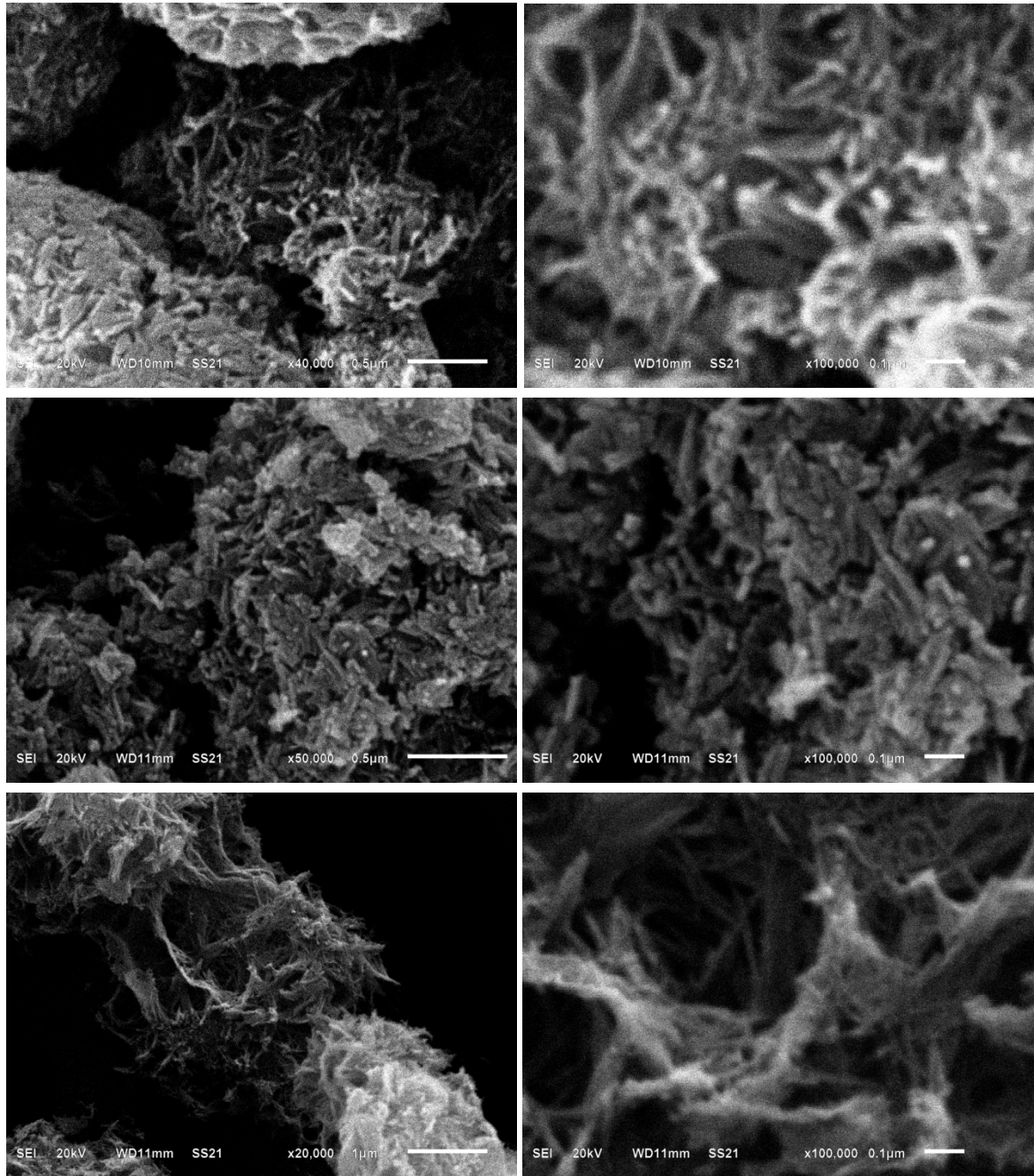


Figura 3.10. Micrografías SEM, experimento 18 amplificado a: c) 40,000 aumentos y d) 100,000 aumentos, experimento 22 amplificado a: e) 50,000 aumentos y f) 100,000 aumentos y experimento 24 amplificado a: g) 20,000 aumentos y h) 100,000 aumentos.

**3.1.2. Caracterización por microscopia electrónica de transmisión.**

A continuación se presentan en la figura 3.11 micrografías TEM del experimento 16, estas micrografías nos permiten observar los nanotubos desde la perspectiva de este tipo de microscopia. En estas micrografías se puede comprobar la existencia de nanotubos, es decir, estructuras nanométricas rectas y huecas por dentro; la muestra fue diluida en alcohol y vista en el TEM modelo Jeol Jem 2010F. En las imágenes se pueden observar que se sintetizaron nanotubos de una sola capa.

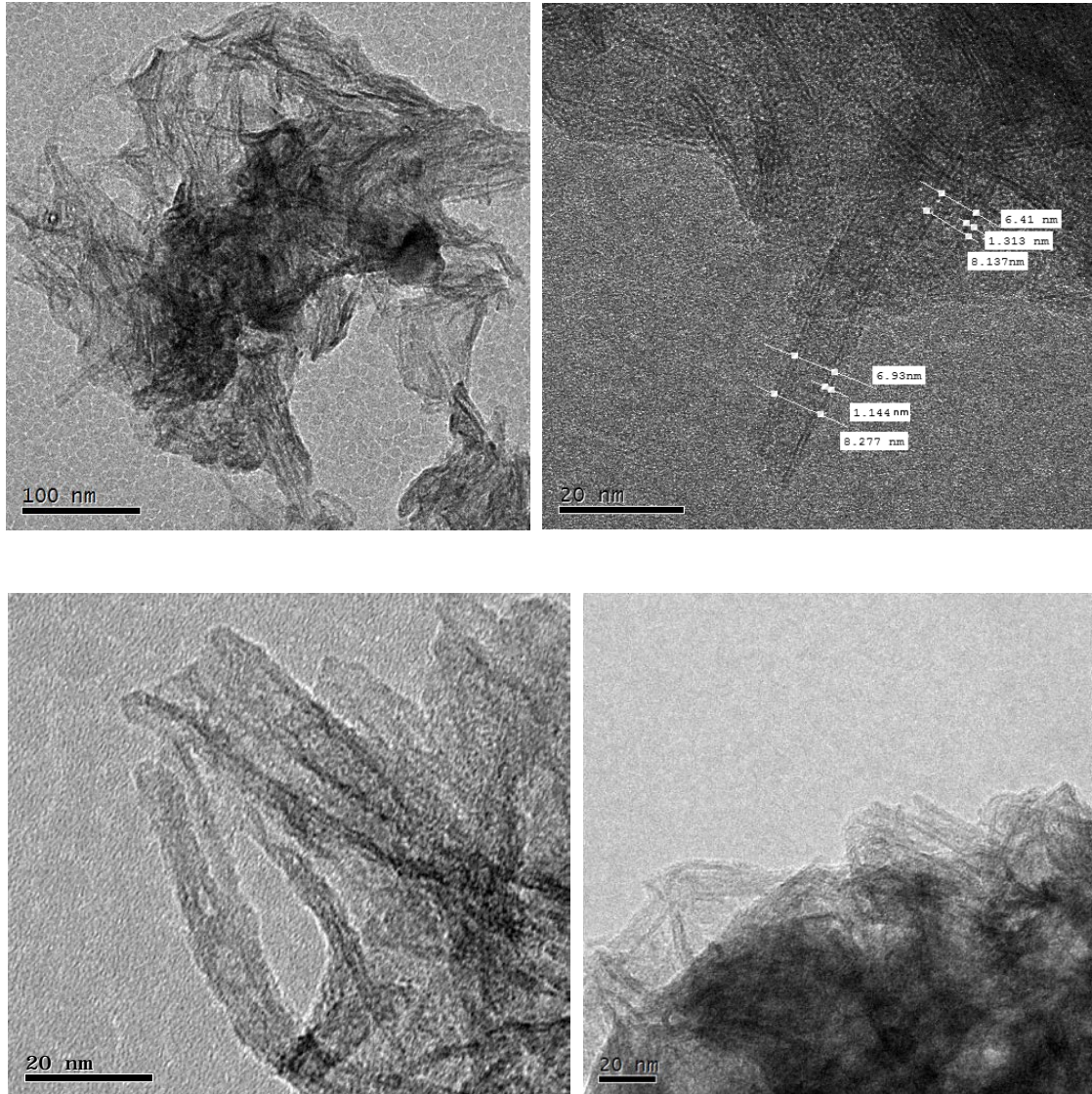


Figura 3.11. Micrografías TEM, a) aglomerado de nanotubos b) la misma imagen con mayor acercamiento y con las medidas de un tubo, c) y d) nanotubos que sobresalen de un aglomerado.

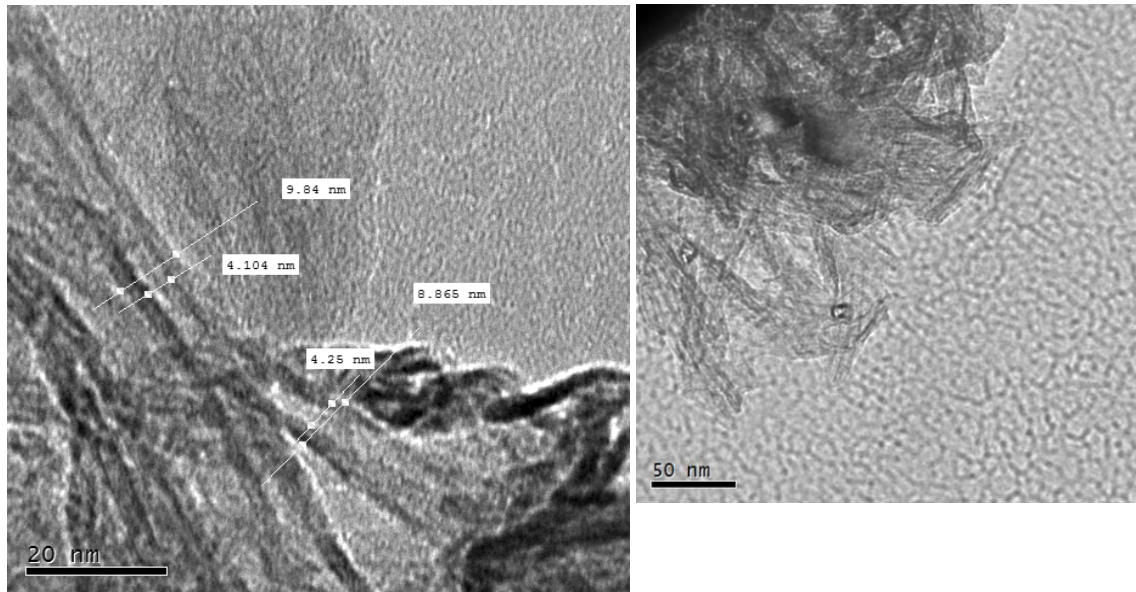


Figura 3.11. Micrografías TEM, e) medidas de algunos nanotubos y f) nanotubos que se encuentran fuera de un aglomerado. Se observa como las nanoestructuras son huecas por dentro y de una sola capa.

La figura 3.12 presenta también imágenes de TEM pero tomadas con el Jeol Jem 4000EX. Cabe señalar que en el microscopio se comprobó que los nanotubos se encuentran por toda la muestra por lo que no fue complicado localizarlos pero si dispersarlos.

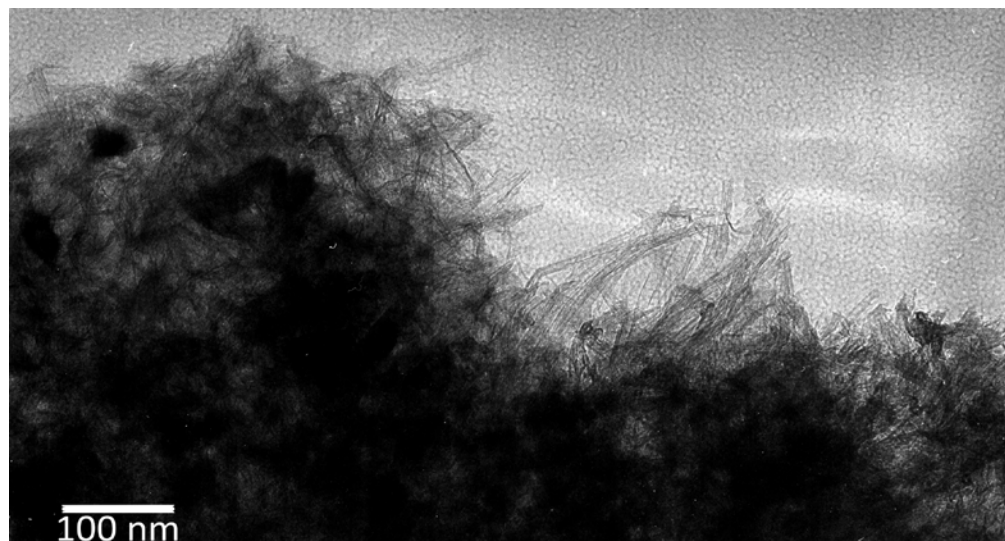


Figura 3.12. Micrografías TEM, a) nanotubos sobresalen del aglomerado.

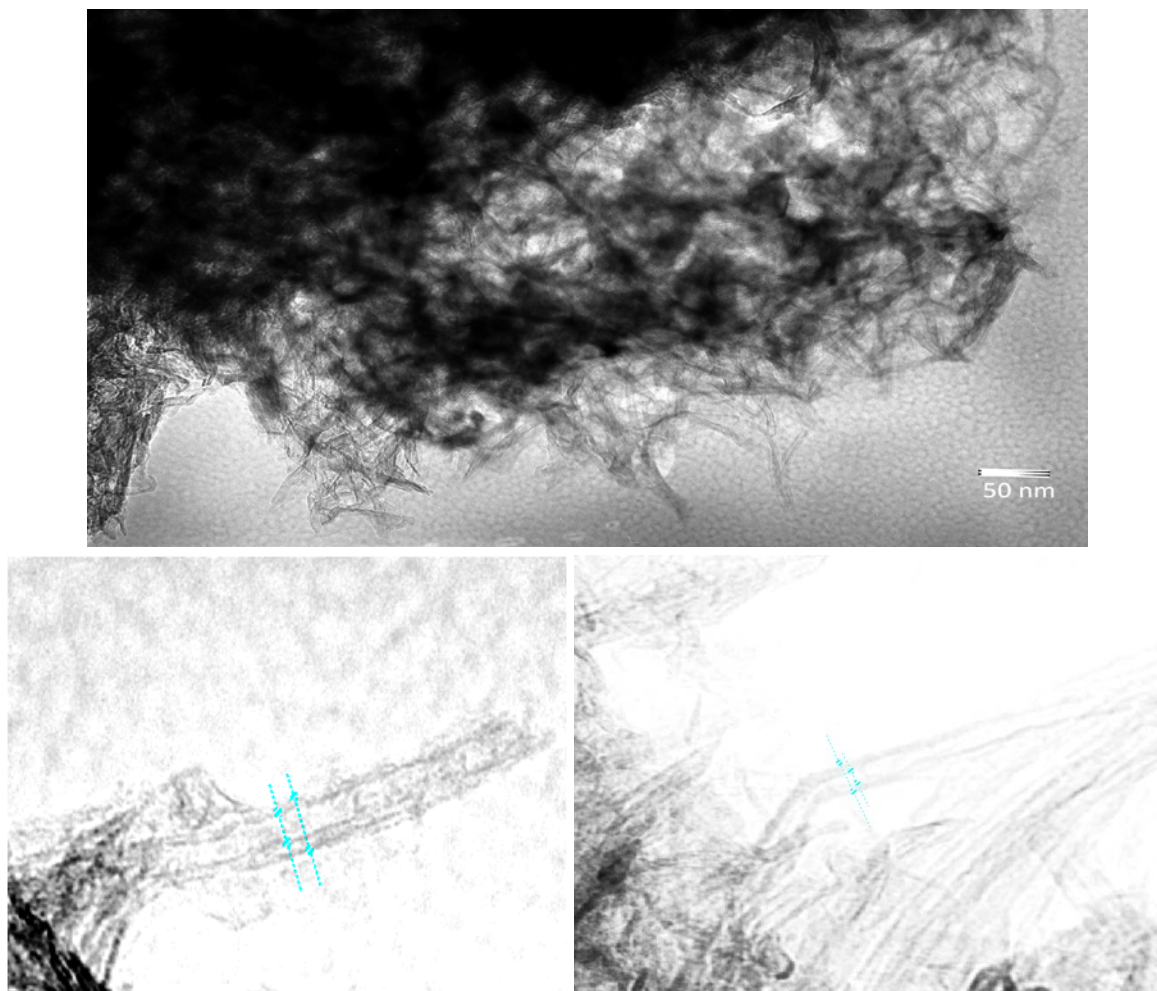


Figura 3.12. Micrografías TEM, b) se observan nanotubos que sobresalen de un aglomerado c) un típico nanotubo visto individualmente, se pueden observar sus medidas de diámetro interno y externo, d) conjunto de nanotubos dónde también se puede observar las dimensiones de un nanotubo.

Ya se ha mencionado en el capítulo 1 sección 2.3.1.1 de las dudas que todavía prevalecen para explicar los mecanismos de formación de los nanotubos y como se menciono no se tiene certeza si el tratamiento con ácido es un factor clave a la hora de su formación o es el tratamiento térmico suficiente para producirlos. Con el objetivo de poder aportar información sobre este asunto a continuación en la figura 3.13 se presentan micrografías TEM de la misma muestra antes presentada pero sin haberle proporcionado el tratamiento ácido, esta muestra sólo fue secada mediante vacío. Los nanotubos no se aprecian tan claramente como en la figura 3.11 debido a la presencia del sodio que se encuentra dentro y sobre el aglomerado, sin embargo, se pueden constatar la evidencia de su existencia, por tanto los nanotubos son producto del tratamiento térmico por microondas y el lavado con ácido o agua destilada no es un factor clave para su obtención. Las imágenes fueron vistas con el Jeol Jem 4000EX.

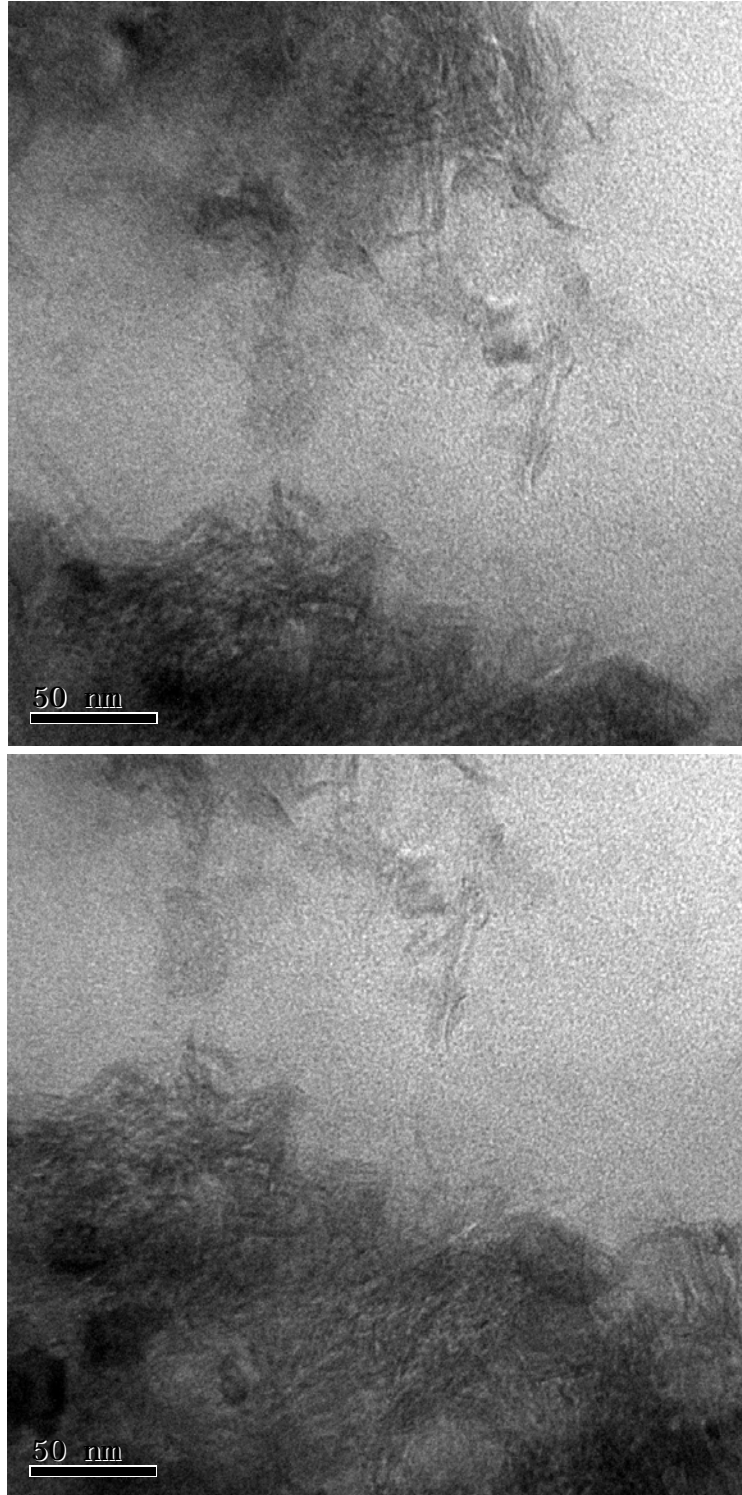


Figura 3.13. Micrografías TEM del experimento 16 antes del tratamiento con ácido y el lavado, a) y b) nanotubos son observado dentro y fuera del aglomerado como en la figura 3.19 pero con menor definición.

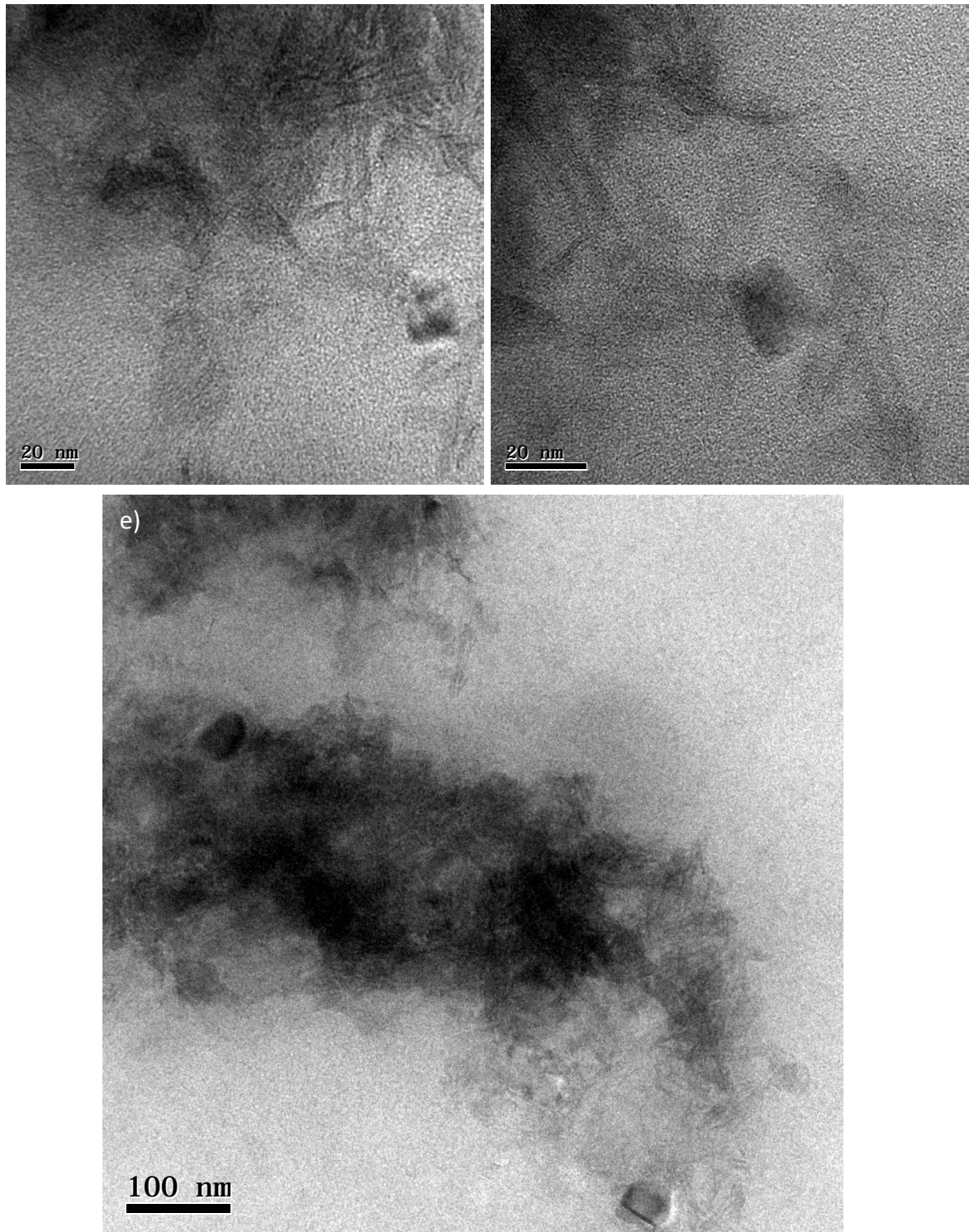


Figura 3.13. Micrografías TEM del experimento 16 antes del tratamiento con ácido y el lavado, c) y d) algunos nanotubos se aprecian sobresaliendo del material, e) aglomerado de nanotubos.

3.1.3. Caracterización por microscopia por fuerza atómica.

La figura 3.14 presenta imágenes de los nanotubos obtenidos a partir del precursor P25 en el experimento 16 vistas desde el microscopio de fuerza atómica.

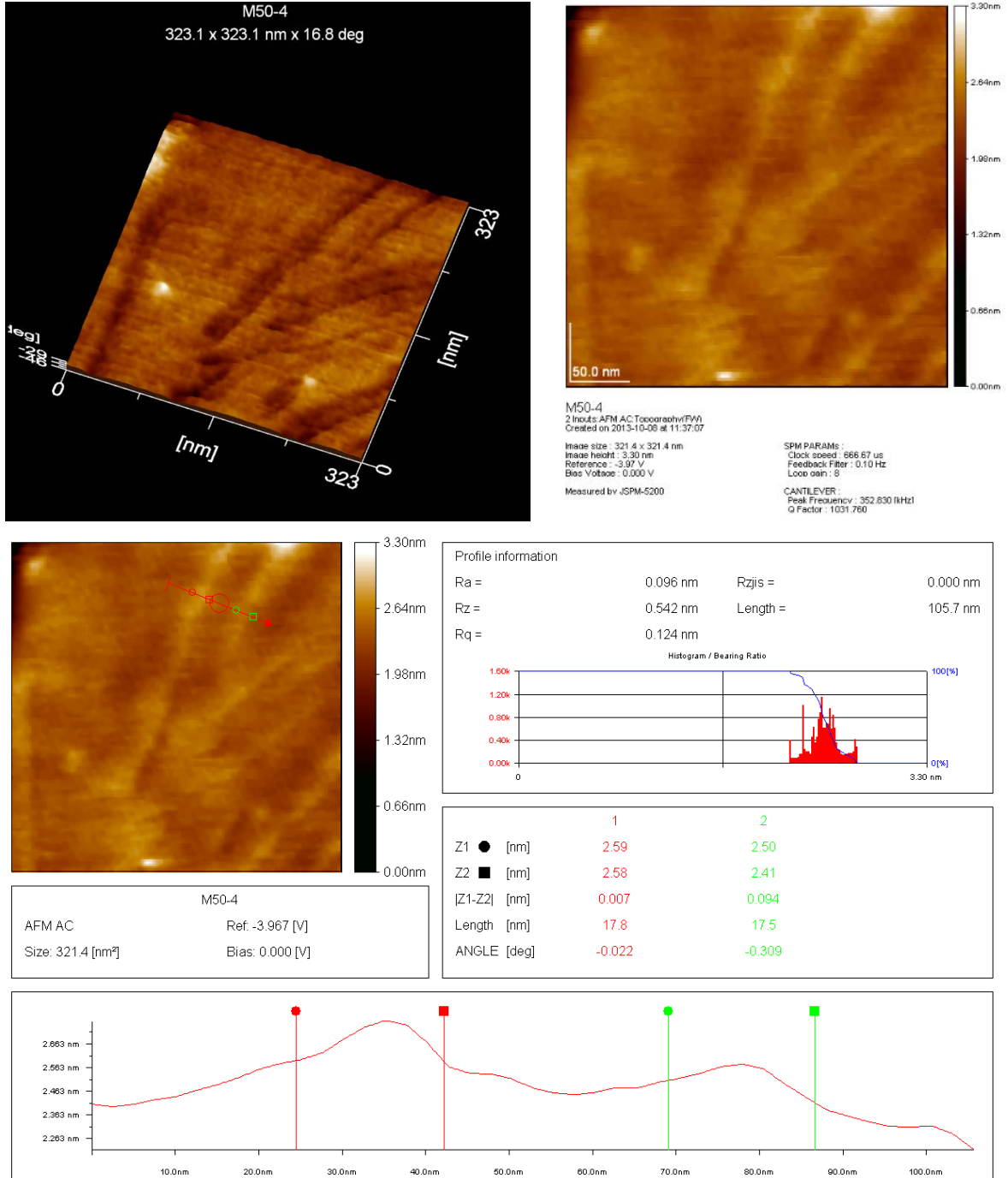


Figura 3.14. Micrografías AFM del experimento 16, a) imagen de la topografía de los nanotubos, b) imagen de la fase de los nanotubos junto con las características de medición del equipo, c) medición de dos nanotubos.

La figura 3.15 muestra imágenes de AFM de los nanotubos obtenidos en el experimento 16 a partir del precursor sintetizado en el laboratorio fase anatasa.

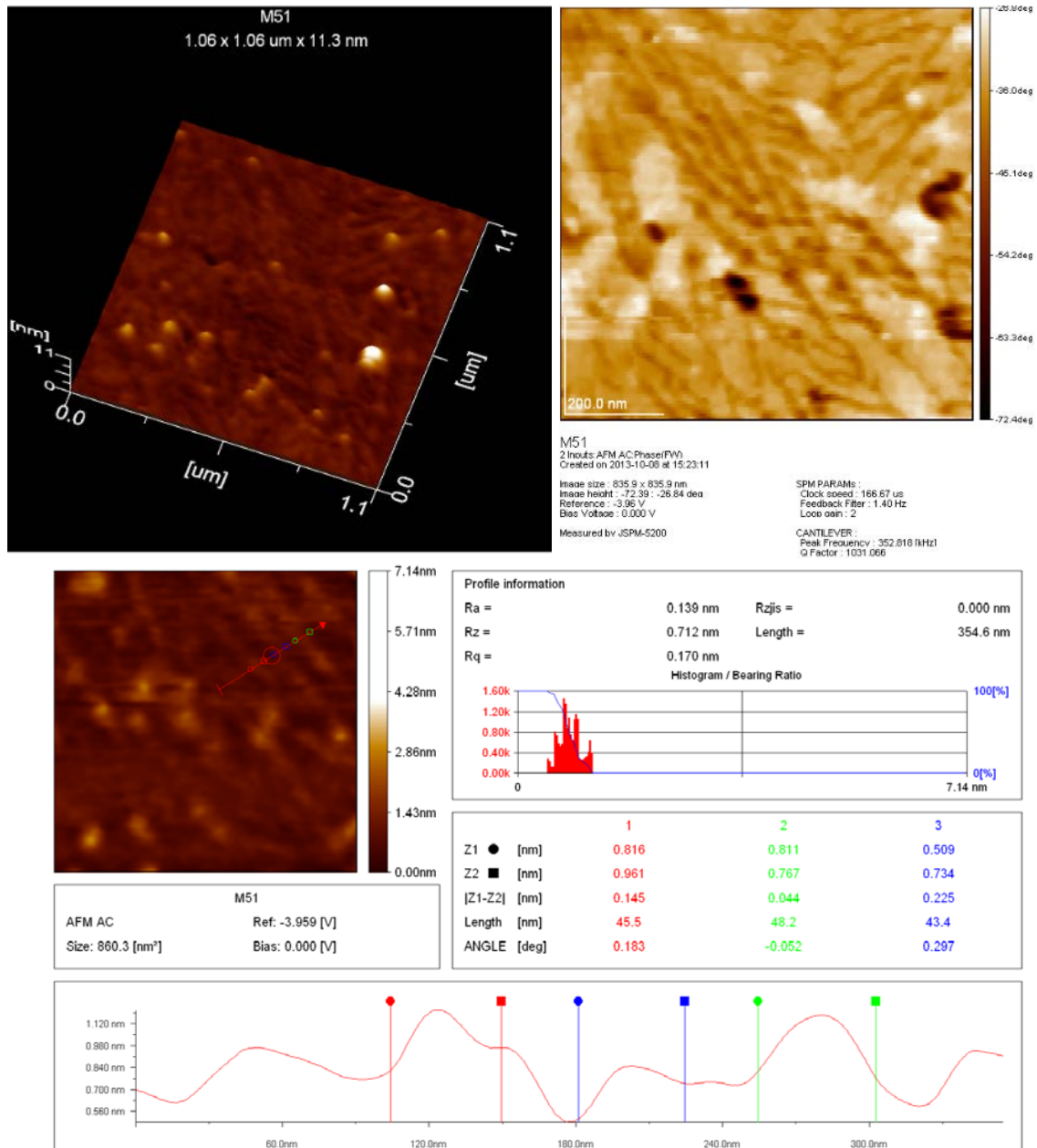


Figura 3.15. Micrografías AFM, a) imagen de la topografía de los nanotubos, b) imagen de la fase de los nanotubos junto con las características de medición del equipo, c) medición de tres nanotubos.

Los nanotubos fueron vistos en AFM por medio de la técnica tapping o no contacto en el. Es evidente que de todas las técnicas de microscopia realizadas, el TEM es el mejor instrumento para poder observar nanotubos y conocer mejor su morfología.

### 3.2. Caracterización por difracción de Rayos-X.

En la figura 3.16 se presentan los difractogramas del dióxido de titanio sintetizado en el laboratorio y calcinado a diferentes temperaturas para obtener las estructuras cristalinas anatasa, rutilo, inicio de combinación de fases anatasa-rutilo y la que no tuvo tratamiento térmico es decir la que posee una estructura cristalina amorfa. En la figura también se puede observar arriba de cada índice de Miller una letra A para anatasa y una R para rutilo dependiendo a que estructura corresponde cada pico.

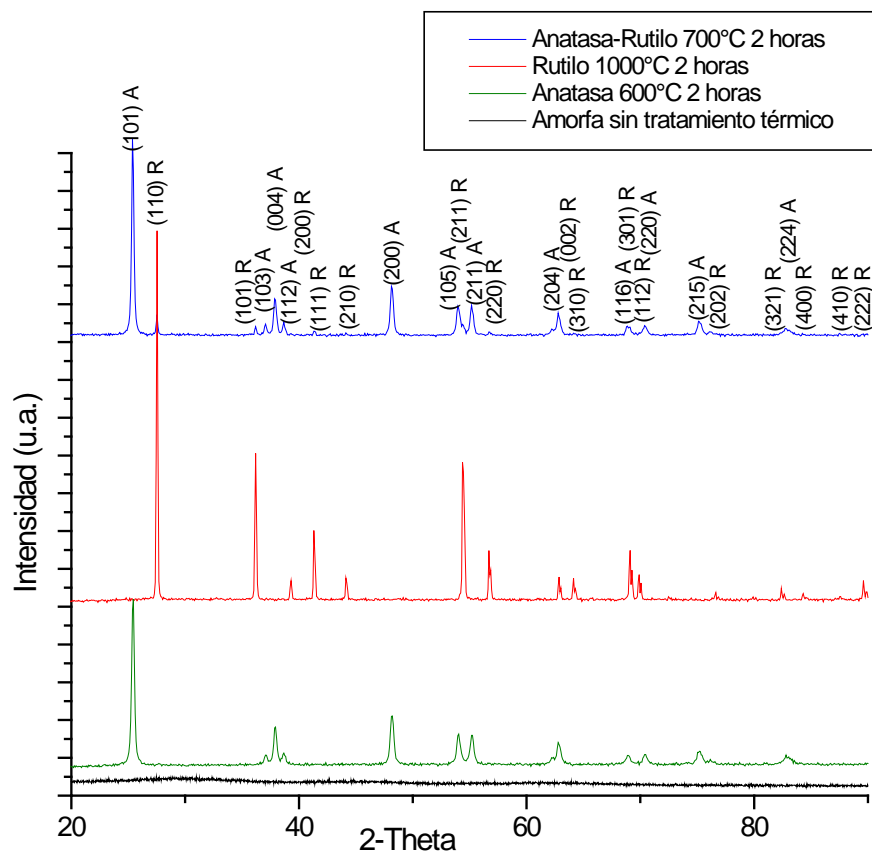


Figura 3.16. Difractogramas de Rayos X de las estructuras cristalinas obtenidas después de calcar el  $\text{TiO}_2$  sintetizado en el laboratorio y del  $\text{TiO}_2$  sin tratamiento térmico con estructura amorfa.

Por otra parte y con el objetivo de poder conocer el porcentaje de combinación de fases que tiene el precursor P25 se realizó un análisis estadístico con el software TOPAS, dicho análisis es reflejado en la figura 3.17.

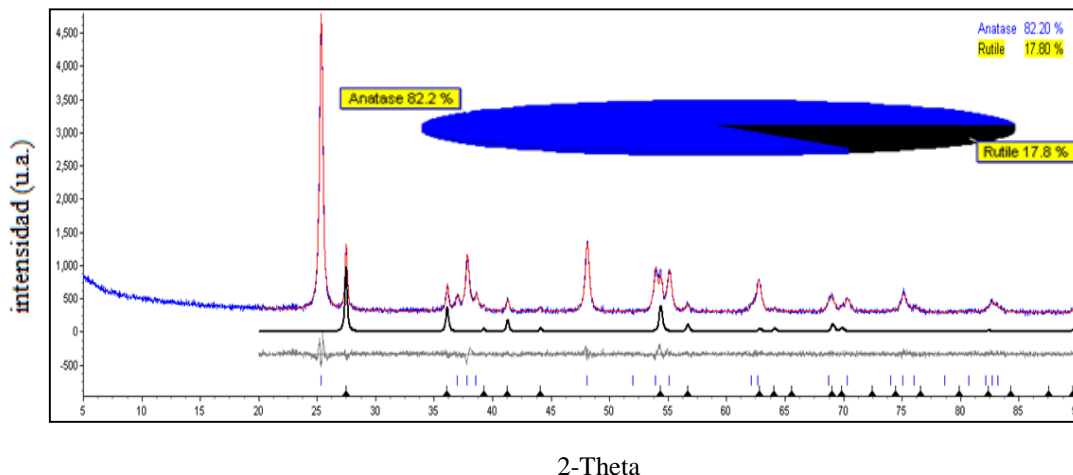


Figura 3.17. Cálculo del porcentaje de anatasa frente al de rutilo del precursor P25 con TOPAS. Se observa con claridad el predominio de anatasa frente al de rutilo.

La figura 3.18 presenta los difractogramas del precursor P25 junto con todas las síntesis realizadas para este precursor.

En esta figura se aprecia la evolución de la estructura cristalina del precursor hasta convertirse en una estructura con diferentes fases de titanato de sodio, en general esta evolución se da por el incremento de la potencia de radiación de energía de microondas. Al lado de cada espectro se encuentra el experimento al que pertenece. Arriba de cada índice de Miller se ha colocado una A para anatasa, R para rutilo, OT para oxido de titanio y T para titanato de sodio dependiendo a que estructura corresponde cada pico.

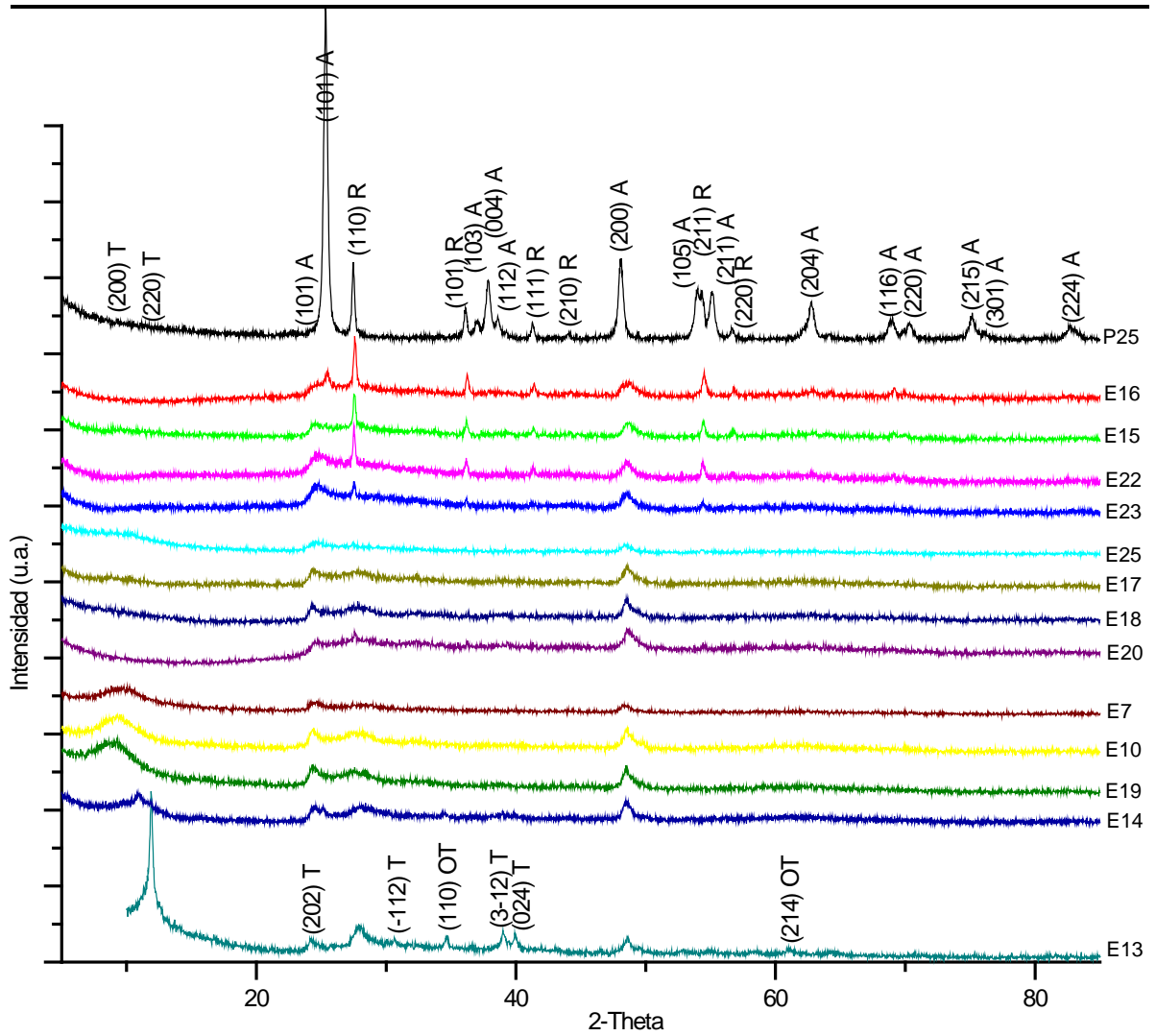


Figura 3.18. Difractogramas de Rayos X del precursor P25 y de todas las síntesis realizadas con él iniciando con los espectros de difracción de los nanotubos.

Después mediante la fórmula de Scherer se obtuvo el tamaño de partícula a partir del difractograma de los nanotubos obtenidos en el experimento 16:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad D = \frac{0.9 (0.154056 \text{ nm})}{(.004012127973315)(\cos(13.79855))}$$

$$D = 35.5847 \text{ nm}$$

En la figura 3.19 se presentan los difractogramas del  $\text{TiO}_2$  sintetizado y calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  junto con todas las síntesis realizadas con él.

De la misma forma que con el precursor P25 se puede observar un comportamiento similar con respecto a la evolución de la estructura cristalina, al principio la estructura se modifica pero conserva algunos picos del precursor, conforme la temperatura y en general la potencia de radiación aumenta la estructura pierde cristalinidad y comienza la aparición de un pico característico de las estructuras de titanato de sodio. Se puede observar tanto con la anatasa como con el P25 que la radiación hace que se pierda periodicidad en su estructura cristalina. Arriba de cada índice de Miller se ha colocado una A para anatasa, R para rutilo y T para titanato de sodio dependiendo a que estructura corresponde cada pico.

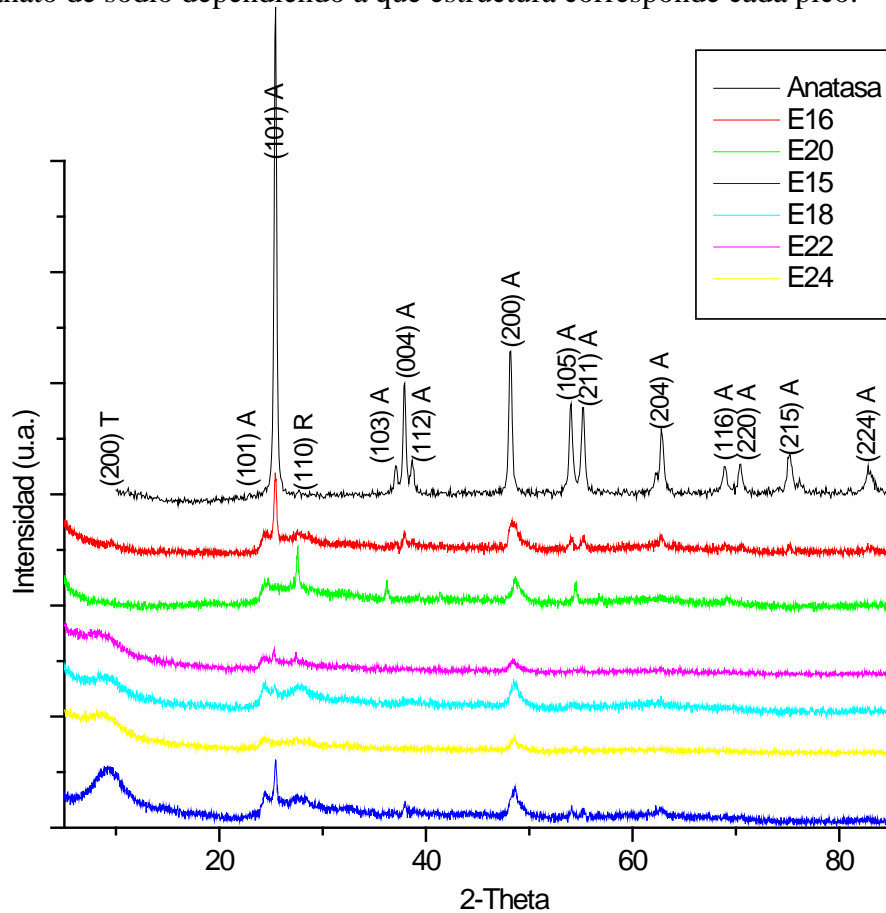


Figura 3.19. Difractogramas de Rayos X del precursor  $\text{TiO}_2$  fase anatasa y de todas las síntesis realizadas con él iniciando con los espectros de difracción de los nanotubos.

### 3.3. Caracterización por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X.

La tabla 3.1 muestra el promedio de la composición elemental del precursor  $\text{TiO}_2$  y de las estructuras sintetizadas más representativas con este precursor, la tabla 3.2 presenta el promedio de las síntesis realizadas con el precursor  $\text{TiO}_2$  anatasa y las estructuras sintetizadas con él. En ambas tablas se puede observar como los nanotubos son ricos en oxígeno tal y como sus precursores, por otra parte también se puede observar como los experimentos 13, 14 y 19 tienen un pequeño porcentaje de sodio tal y como sus estructuras cristalinas lo reflejan; esto también se vio reflejado en la tabla 3.2 con el experimento 15 la muestra cuya estructura cristalina presenta un pico característico de un titanato de sodio, mientras que los otros experimentos (18, 22, 24) no reflejaron tener sodio, se puede inferir que dado que estas muestras no tienen todavía la fase de titanato completamente formada no es posible detectar el sodio dentro de su estructura.

Tabla 3.1 Promedio del precursor  $\text{TiO}_2$  y las estructuras sintetizadas a partir de él.

Muestra	Titanio (% atómico)	Oxígeno (% atómico)	Sodio (% atómico)
$\text{TiO}_2$ P25	25.23	74.77	0
Experimento 15	30.77	69.23	0
Experimento 16	31.24	72.53	0
Experimento 17	30.76	69.24	0
Experimento 18	36.71	63.29	0
Experimento 20	24.74	75.26	0
Experimento 22	21.16	77.85	0
Experimento 23	26.77	73.23	0
Experimento 25	25.76	74.24	0
Experimento 13	23.75	69.47	6.78
Experimento 14	28.92	66.05	5.03
Experimento 19	24.58	74.22	1.20

Tabla 3.2 Promedio del precursor  $\text{TiO}_2$  fase anatasa y las estructuras sintetizadas a partir de él.

Muestra	Titanio (% atómico)	Oxígeno (% atómico)	Sodio (% atómico)
$\text{TiO}_2$ anatasa	20.90	79.10	0
Experimento 16	77.32	22.68	0
Experimento 20	71.78	28.22	0
Experimento 15	15.82	80.99	3.19
Experimento 18	28.30	71.70	0
Experimento 22	90.21	9.79	0
Experimento 24	74.52	25.48	0

**3.4. Análisis de las temperaturas para la obtención de nanotubos.**

En las secciones anteriores hemos comentado los resultados obtenidos en las diferentes digestiones realizadas, dichas digestiones abarcan casi todo el rango de temperaturas que el horno de microondas SK-10 puede suministrar, por otra parte también se han probado diferentes tiempos para alcanzar la máxima temperatura y diferentes tiempos para mantenerse en esta temperatura. Para realizar este análisis también fue necesario conocer la potencia promedio que suministro el horno de microondas en cada programa realizado. Por ejemplo, para el caso del programa número 16 que produjo nanotubos en ambos precursores se tuvo un promedio de digestión de 174 W, este promedio fue obtenido mediante los datos obtenidos en la tabla 3.4.

Tabla 3.3 Potencias suministradas por el horno durante el programa de calentamiento; las potencias reflejadas en cada minuto no son todas las que irradió el horno, sino las de mayor y menor energía registrada.

Min.	Temperatura (°C)	Potencia (W)	Promedio (W)
1	37	75, 82, 97, 105, 112, 135, 150, 165, 142, 180, 195, 157, 90, 84	126
3	46	46, 120, 90, 68, 105, 135, 97, 120, 105, 83, 148, 24, 75, 112, 150	98
4	50	210, 217, 195, 180, 143, 172, 150, 157, 165, 120, 105, 135, 53, 67	148
5	55	210, 98, 83, 75, 105, 120, 135, 150, 180, 172, 120, 38, 82, 150	123
10	78	195, 142, 135, 150, 157, 180, 46, 16, 97, 120, 97, 165, 255, 240, 217, 97	145
15	101	195, 210, 172, 91, 135, 82, 97, 150, 165, 172, 98, 60, 210, 90	138
18	115	158, 225, 240, 255, 247, 210, 270, 232, 255, 315, 322, 240	247
19	119	300, 247, 270, 189, 240, 255, 285, 262, 196, 217, 315	250
20	123	300, 292, 285, 315, 217, 196, 91, 135, 150, 180, 240, 270	226
25	134	225, 150, 180, 135, 121, 165, 210, 202, 225, 210, 150, 113	174
28	140	180, 195, 150, 165, 187, 210, 225, 240, 302, 187, 240	207
30	144	165, 180, 157, 135, 127, 180, 195, 150, 142, 135, 210	161
35	154	210, 240, 225, 173, 135, 195, 187, 150, 165, 210, 240, 217	196
38	160	195, 240, 270, 166, 187, 172, 195, 165, 210, 240, 270, 173	207
40	164	187, 210, 172, 150, 180, 225, 173, 240, 225, 210, 114, 165, 195	188
45	174	142, 210, 225, 202, 255, 270, 181, 128, 150, 157, 135, 315	198
49	182	195, 240, 270, 165, 158, 195, 210, 180, 127, 128, 150, 240, 285, 270, 181, 225, 202, 210, 121, 18, 270, 255, 232, 240	199
50	182	0	0

La figura 3.20 presenta dos graficas donde se muestra como fue el comportamiento de la temperatura y la potencia en este programa.

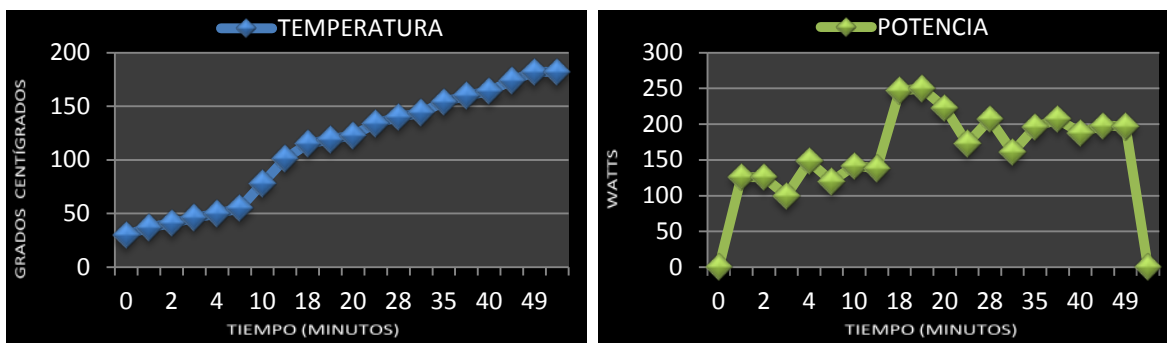


Figura 3.20. Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del experimento 16 al calentar el TiO<sub>2</sub>.

Las figuras 3.21, 3.22, 3.23 y 3.24 presentan también gráficas de comportamiento de los programas de los experimentos 15, 22, 23 y 25 realizados con el precursor P25 que también resultaron satisfactorios en la síntesis de nanotubos.

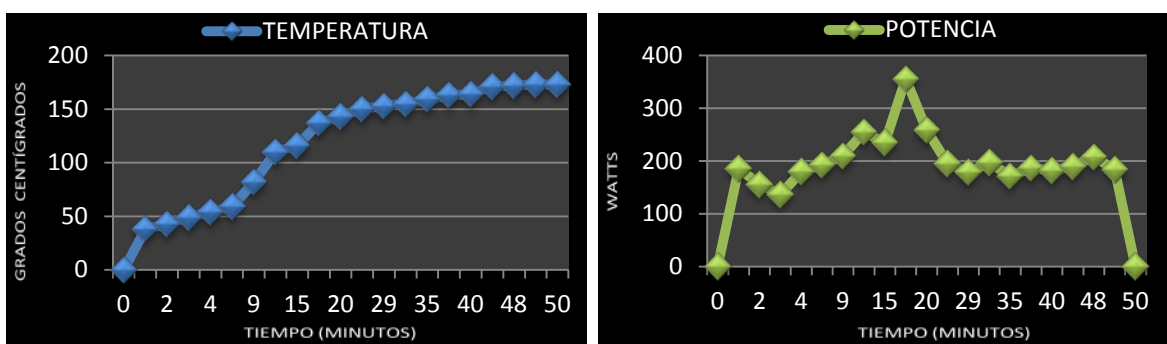


Figura 3.21. Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del experimento 15. Potencia promedio de digestión: 184 W

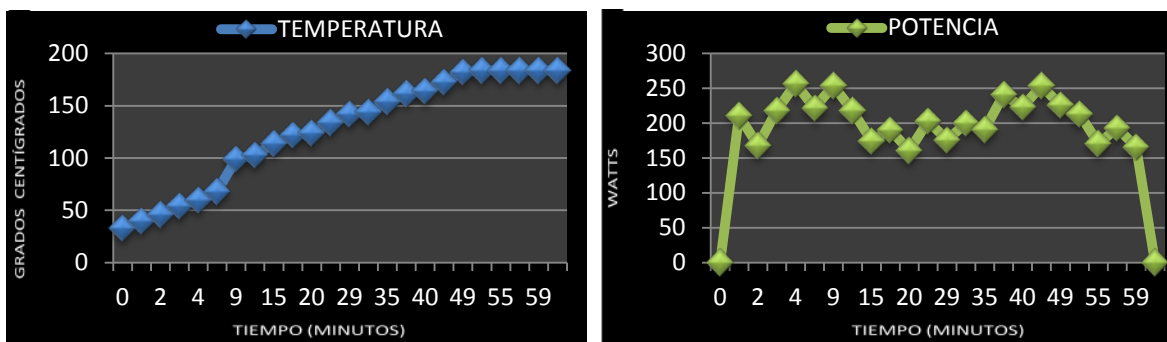


Figura 3.22. Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del programa 22. Potencia promedio de digestión: 189 W

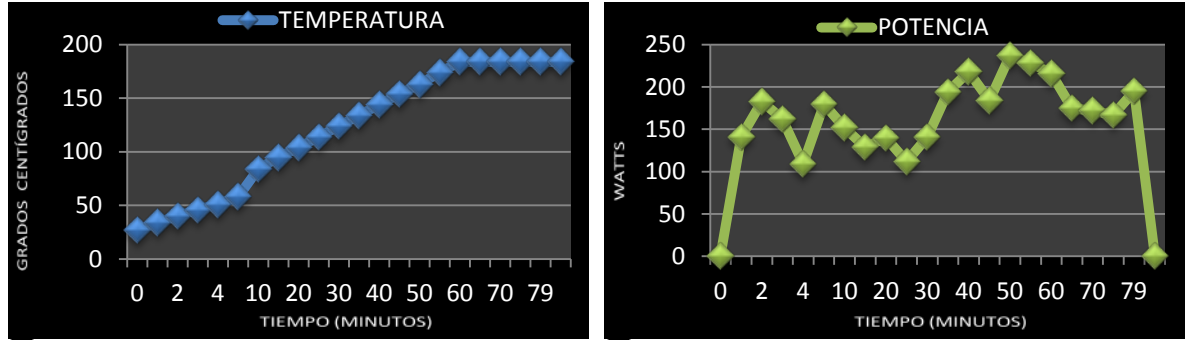


Figura 3.23. Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del programa 23. Potencia promedio de digestión: 156 W

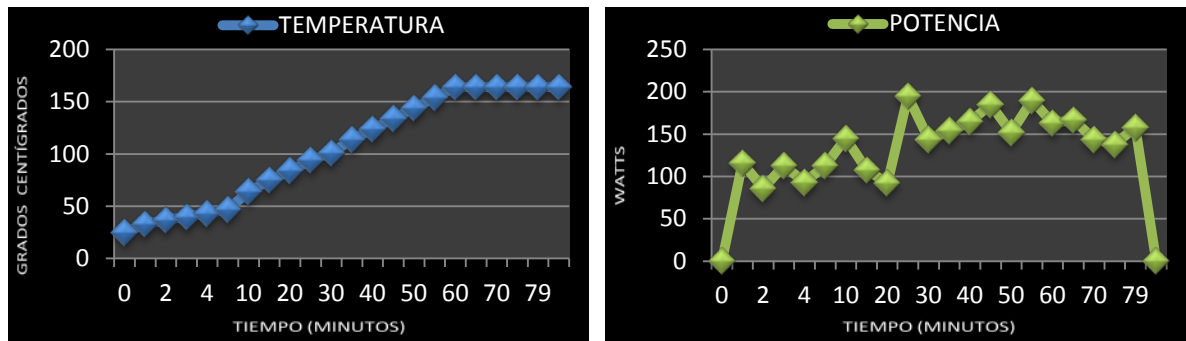


Figura 3.24. Comportamiento gráfico de la temperatura y la potencia del programa 25. Potencia promedio de digestión: 128 W

Para realizar un mejor análisis de la obtención de nanotubos se ha elaborado un diagrama de temperaturas y tiempos de radiación. Este diagrama es mostrado en la figura 3.25.

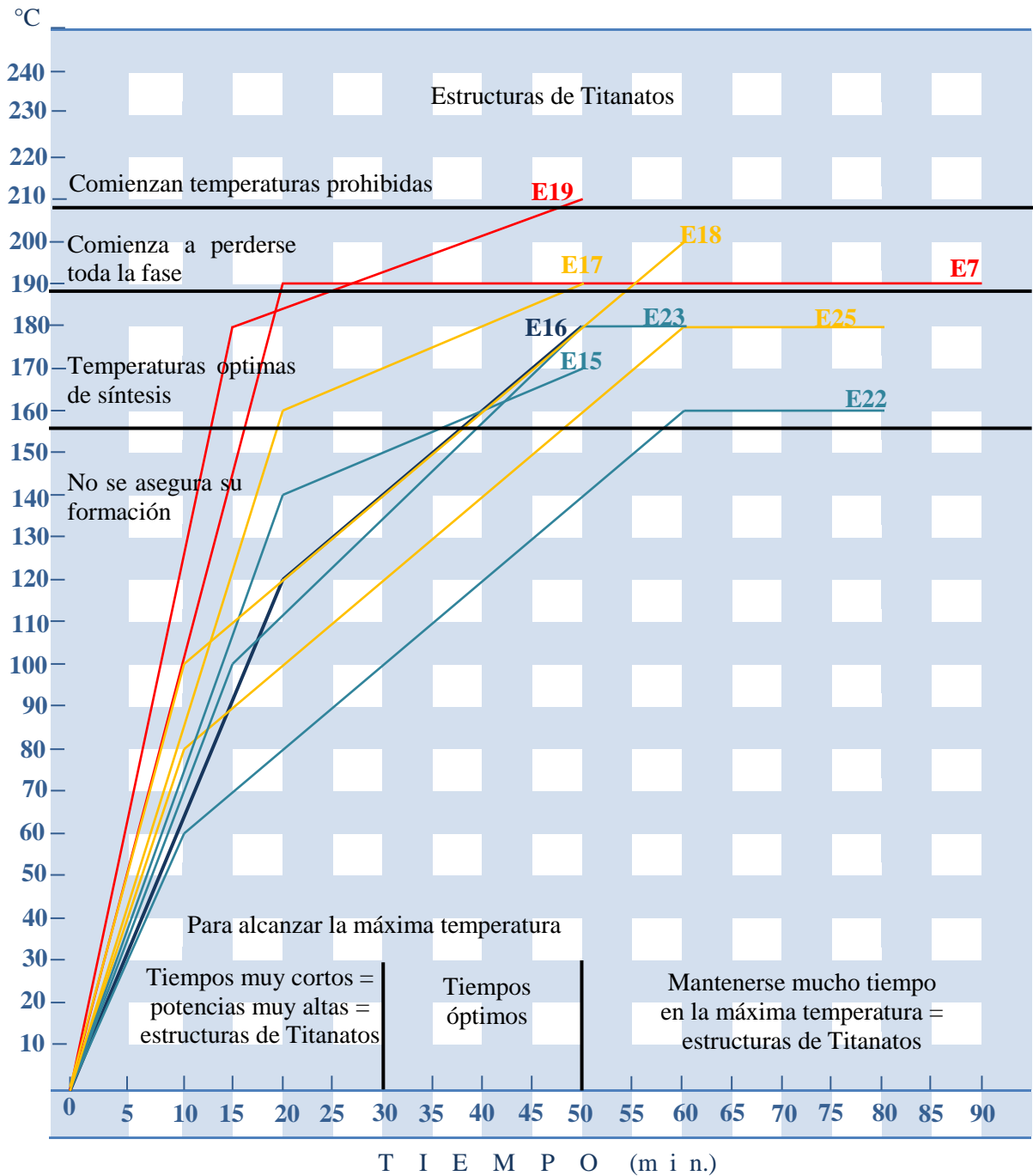


Figura 3.25. Diagrama que presenta las temperaturas y tiempos óptimos de síntesis. En el diagrama se ha graficado el comportamientos de las digestiones más representativas para el análisis.

En la figura 3.25 se ha graficado el comportamiento de la digestión que produjo nanotubos con la estructura cristalina más definida (E16), las digestiones que produjeron resultados que conservan una fase todavía definida (E15, E23, E22), las digestiones que produjeron estructuras morfológicas de nanotubos pero fases que han perdido casi todos los picos característicos de su precursor y mantienen solo los tres picos intensos del P25 (E17, E18, E25) y las digestiones que produjeron el inicio de fases de Titanato de sodio. Del análisis de la figura 3.25 se puede resaltar lo siguiente:

- 1) Para producir nanotubos de  $\text{TiO}_2$  a partir del precursor P25 con fases definidas es necesario aumentar la temperatura de la combinación sodio-Titania hasta una temperatura no menor a  $160\text{ }^\circ\text{C}$  y no mayor a  $190\text{ }^\circ\text{C}$ . Para alcanzar la temperatura máxima de digestión es necesario no utilizar potencias elevadas (más de  $300\text{ W}$ ) y para lograr esto se debe de dar un tiempo de radiación no menor a 30 minutos y no mayor a 50 minutos. Finalmente no se debe de mantener esa máxima temperatura por un tiempo mayor de 20 minutos.
- 2) Temperaturas por arriba de  $190\text{ }^\circ\text{C}$  o tiempos para alcanzar la máxima temperatura por arriba de 50 minutos producirán nanotubos con estructuras muy poco cristalinas.
- 3) Elevadas potencias de digestión por un largo periodo (más de  $300\text{ W}$ ) y elevadas temperaturas prolongadas (más de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) producirán estructuras de nanotubos de Titanatos de sodio.
- 4) Temperaturas por arriba de  $240\text{ }^\circ\text{C}$ , sin importar el tiempo que se le dé al horno de microondas para llegar a esta temperatura, producirán microestructuras de Titanatos de sodio.
- 5) Finalmente temperaturas por debajo de  $150\text{ }^\circ\text{C}$  no aseguran la formación de los nanotubos, puede formarlos pero no será una morfología que predomine en toda la muestra.

Al igual que con el precursor P25 a continuación se presenta un diagrama en la figura 3.26 que permita visualizar el comportamiento del  $\text{TiO}_2$  sintetizado durante los procesos de radiación, a fin de comprender cuales son las temperaturas y tiempos de calentamiento permitidos y no permitidos para sintetizar nanotubos; cabe señalar que gracias a lo aprendido con el precursor P25 no fue necesario realizar más síntesis de estudio con el  $\text{TiO}_2$  fase anatasa.

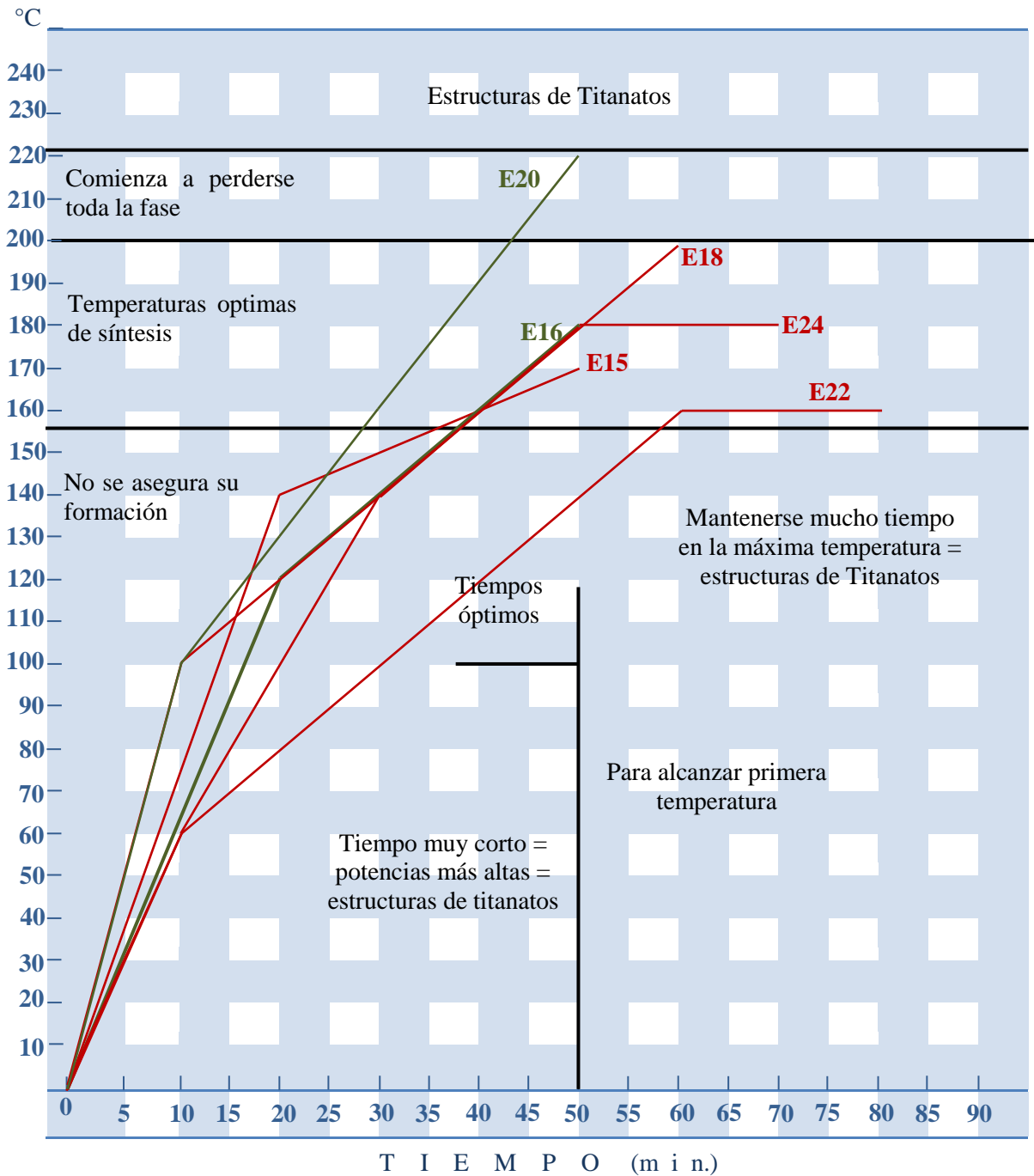


Figura 3.26. Diagrama que presenta las temperaturas y tiempos óptimos de síntesis. En el diagrama se han graficado todas las digestiones realizadas.

Existe una clara diferencia del  $\text{TiO}_2$  sintetizado con respecto al P25, el primer proceso de calentamiento, es decir, la potencia necesaria para subir la temperatura al comienzo de la digestión adquiere mayor importancia. Mientras que las experimentos que perdieron la mayoría de su estructura cristalina y comenzaron a formar una fase ajena a las del dióxido de titanio (experimentos 15, 18, 22 y 24) tuvieron una temperatura máxima no mayor a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , la digestión 20 que llegó a alcanzar los  $220\text{ }^\circ\text{C}$  logró conservar un poco mejor su estructura con respecto a las anteriores y no presentó un pico de una fase ajena a la Titania; la diferencia entre las muestras radicó en que la experimento 20 tuvo un tiempo más generoso para alcanzar la primera temperatura de digestión con respecto a los experimentos 15, 22 y 24; por otra parte el experimento 18, que presentó el mismo proceso inicial de digestión que el 20, modificó más su estructura debido a que el tiempo de calentamiento fue mayor. Se aprecia que los experimentos 18, 22 y 24 son muy similares con respecto a la estructura cristalina que obtuvieron y tampoco se diferencian mucho del experimento 20, pero sin lugar a dudas el primer proceso de radiación y el tiempo que se deje el material en la máxima temperatura serán los factores clave que producirán la estructura cristalina final en los nanotubos, el experimento 15 por ejemplo demuestra la primera aseveración; a diferencia del  $\text{TiO}_2$  P25 cuyos factores más determinantes fue la temperatura máxima de digestión y el tiempo de calentamiento.

Finalmente el programa 16 nuevamente se mostró como la condición óptima para la obtención de nanotubos del  $\text{TiO}_2$ , en esta ocasión del sintetizado en el laboratorio, por tanto se puede asegurar que este proceso de digestión es el que reúne las condiciones necesarias para sintetizar nanotubos cuando el  $\text{TiO}_2$  presenta un mayor porcentaje de fase anatasa manteniendo un cierto grado de cristalinidad en el material.

### 3.5. Resultados de la actividad fotocatalítica.

La figura 3.27 presenta las curvas de los valores de absorción obtenidos con el colorímetro en las mediciones del azul de metileno irradiado con UV sin partículas y el azul de metileno combinado con el precursor P25, también se presentan los valores del azul de metileno con los nanotubos obtenidos del precursor P25 en los experimentos 16, 22, 23 y 25 también irradiados con UV durante 6 horas.

Se puede observar como el precursor, el azul de metileno y los nanotubos de los diferentes experimentos inician con valores diferentes de absorción antes de ser irradiado, esto se debe a la absorción de moléculas del azul de metileno en la superficie del catalizador.

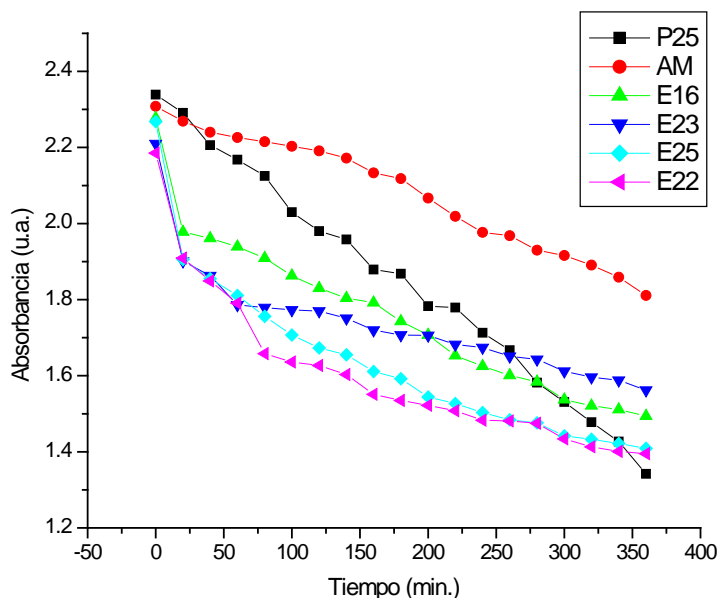


Figura 3.27. Curvas de absorción obtenidas durante las mediciones de degradación del azul de metileno durante 6 horas para el precursor P25 y los nanotubos de los experimentos 16, 23, 25 y 22.

La figura 3.28 presenta las curvas del precursor anatasa y de los nanotubos obtenidos a partir de él, experimento 16 y 20.

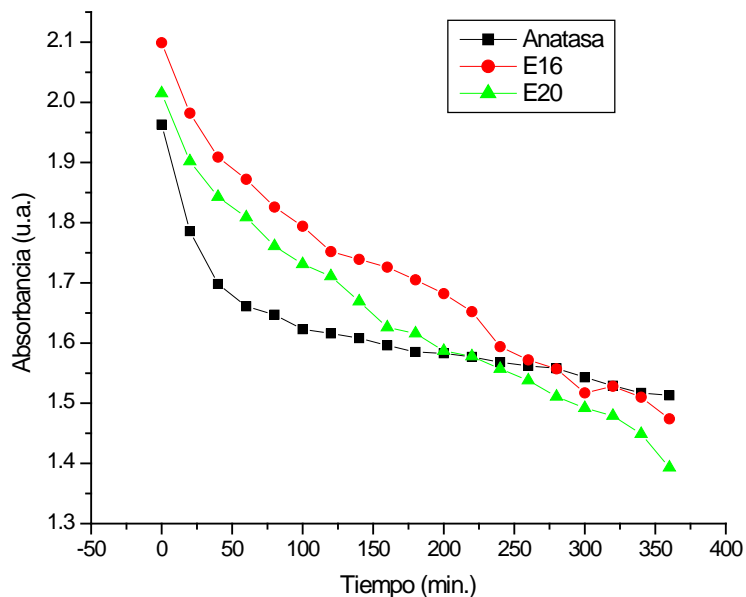


Figura 3.28. Curvas de absorción obtenidas durante las mediciones de degradación del azul de metileno durante 6 horas para el precursor anatasa y los nanotubos de los experimentos 16 y 20.

Con lo que respecta a la calcinación de los nanotubos los resultados obtenidos fue que la temperatura que mejoró notablemente la eficiencia fotocatalítica de los nanotubos fue la de 300 °C por 1 hora. La temperatura de 200 °C no mejoró su eficiencia y el comportamiento de estos nanotubos fue similar a los no calcinados, mientras que la temperatura de 500 °C provocó que perdieran su capacidad fotocatalítica ya que la degradación fue producto únicamente por efecto de la luz UV. Un comportamiento muy similar tuvieron los nanotubos de los experimentos 16 y 20 obtenidos a partir del precursor anatasa ya que también perdieron su actividad fotocatalítica al ser calcinados.

La figura 3.29 presenta las curvas de los valores de absorción del precursor P25 y los nanotubos calcinados de los experimentos 16, 22, 23 y 25 a 300 °C durante 1 hora.

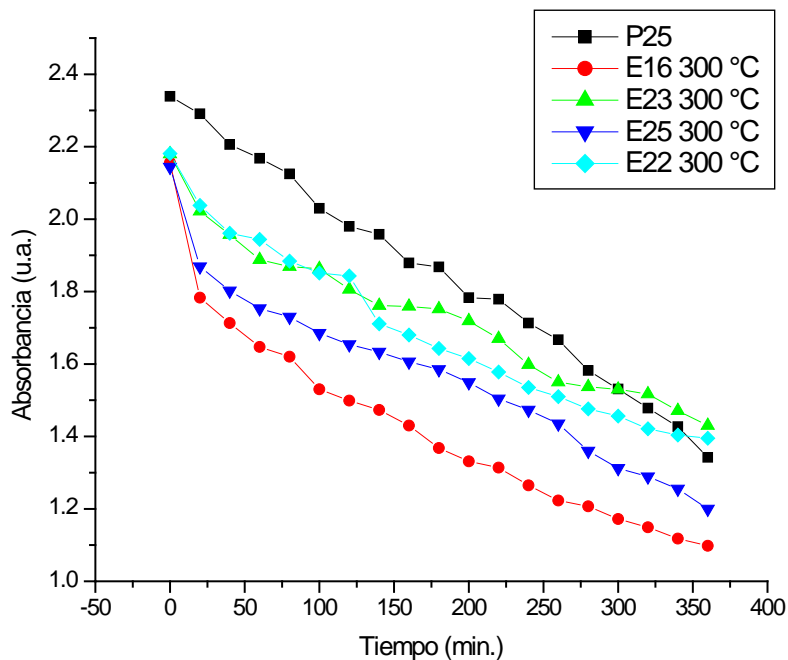


Figura 3.29. Curvas de absorción obtenidas durante las mediciones de degradación del azul de metileno durante 6 horas para el precursor P25 y los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas.

La concentración del azul de metileno que no llegó a reaccionar se calculó a partir de la curva de calibración del AM y los valores de absorción mostrados anteriormente. La figura 3.30 presenta los valores de la curva de decoloración de la solución de AM en los experimentos de fotocatalisis del precursor P25 y los nanotubos obtenidos en los experimentos 16, 22, 23 y 25.

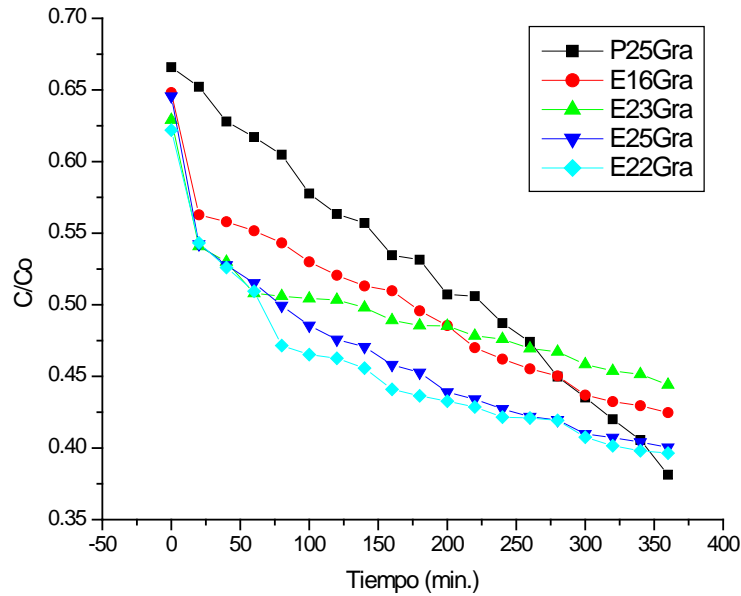


Figura 3.30. Curvas de decoloración de la solución de AM para el P25 y los experimentos 16, 23, 25 y 22.

Donde  $C$  es la concentración a un determinado tiempo y  $C_0$  es la concentración inicial de 10 p.p.m. La figura 3.31 presenta también los valores de la curva de decoloración de la solución de AM pero en el precursor anatasa y en los nanotubos obtenidos en los experimentos 16 y 20.

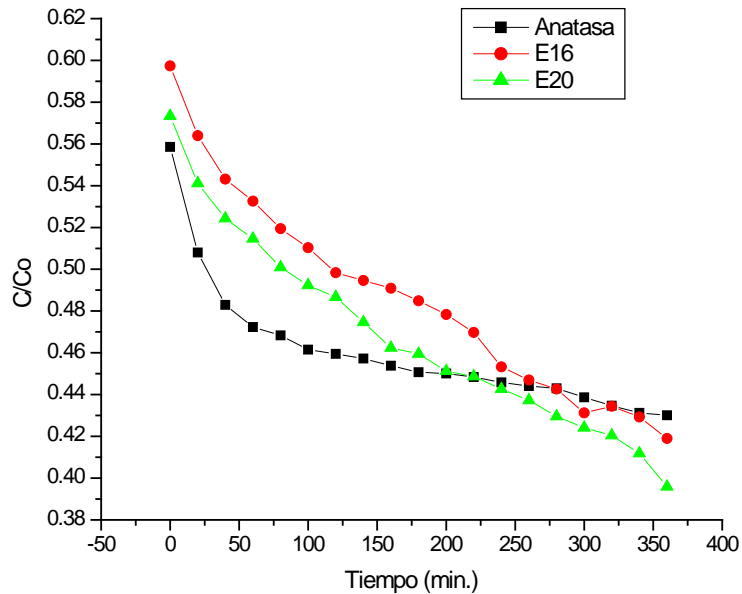


Figura 3.31. Curvas de decoloración de la solución de AM para el precursor anatasa y los experimentos 16, 20.

Por último la figura 3.32 presenta las curvas de decoloración del precursor P25 y de los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas.

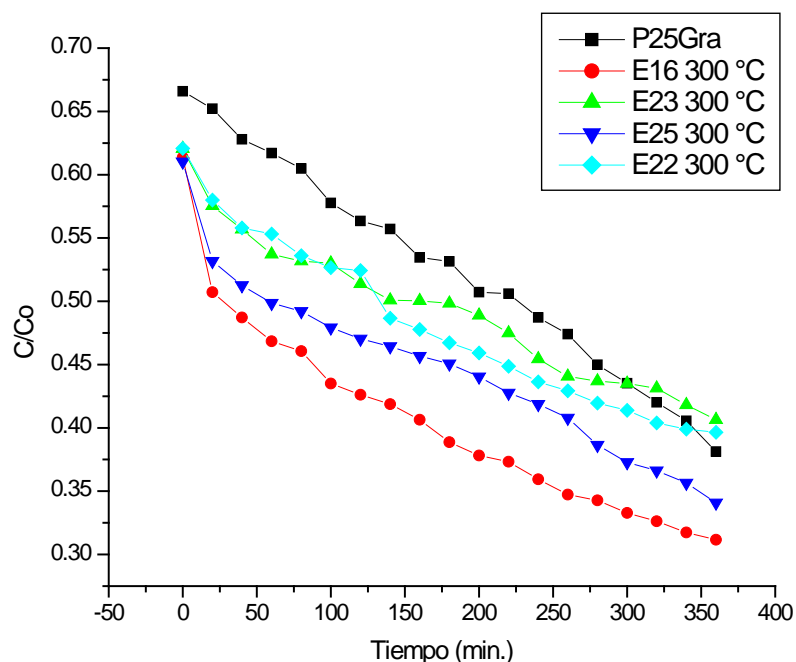


Figura 3.32. Curvas de decoloración de la solución de AM para el precursor P25 y los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas.

La cinética de la reacción para los precursores y los nanotubos ocurre a diferentes velocidades. Para conocer la velocidad de degradación de acuerdo a los resultados del azul de metileno remanente, se hizo uso de la ecuación de Langmuir-Hishelwood [59]:

$$kt = \ln \frac{[Co]}{[C]}$$

Donde  $k$  es una constante de proporcionalidad, también conocida como constante de velocidad,  $t$  el tiempo,  $Co$  la concentración inicial del soluto y  $C$  la concentración actual en el tiempo  $t$ .

La figura 3.33 muestra los datos de los procesos de decoloración en una gráfica  $\ln [Co/C]$  vs tiempo del precursor P25 y los experimentos 16, 22, 23 y 25, dónde  $Co$  es igual a 10 p.p.m. y  $C$  es la concentración a un determinado tiempo.

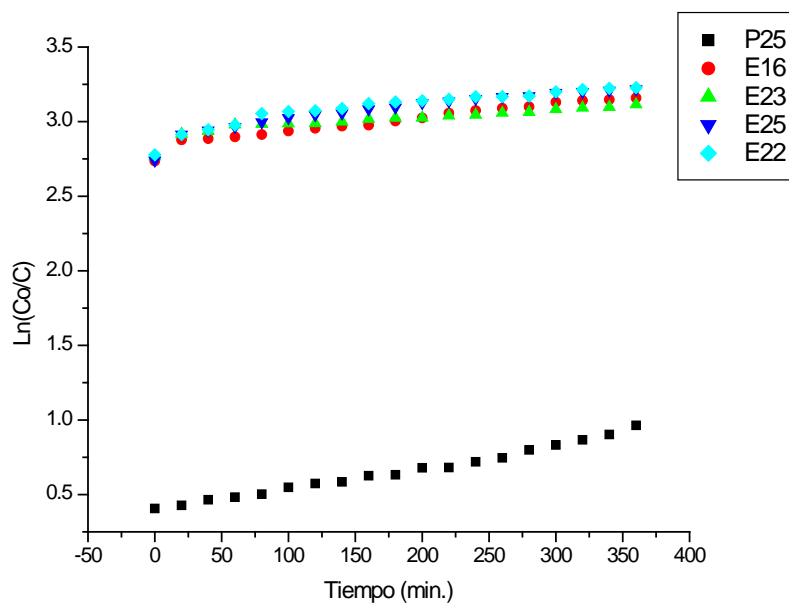


Figura 3.33. Cinética de decoloración de soluciones de AM empleando el precursor P25 y los nanotubos de los experimentos 16, 22, 23 y 25.

La figura 3.34 muestra una gráfica similar pero para el precursor anatasa y los nanotubos obtenidos a partir de él, experimentos 16 y 20.

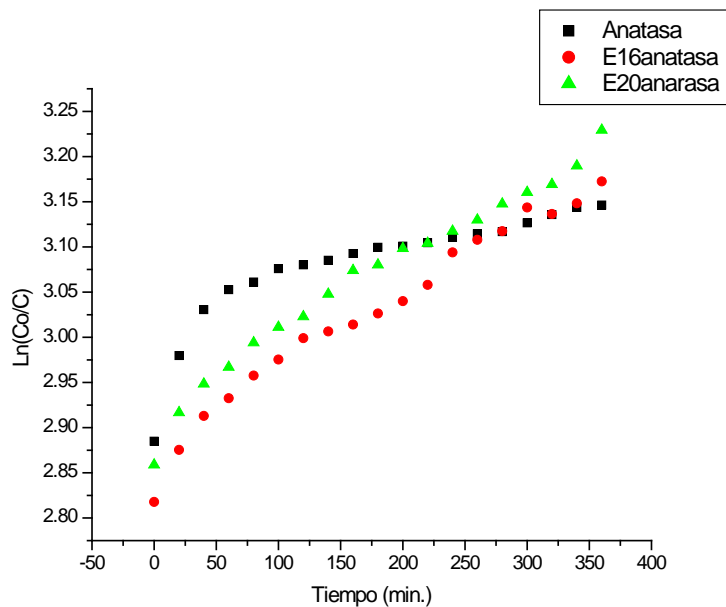


Figura 3.34. Cinética de decoloración de soluciones de AM empleando el precursor anatasa y los nanotubos de los experimentos 16 y 20.

La figura 3.35 muestra la gráfica de decoloración del precursor P25 y los nanotubos calcinados de los experimentos 16, 22, 23 y 25.

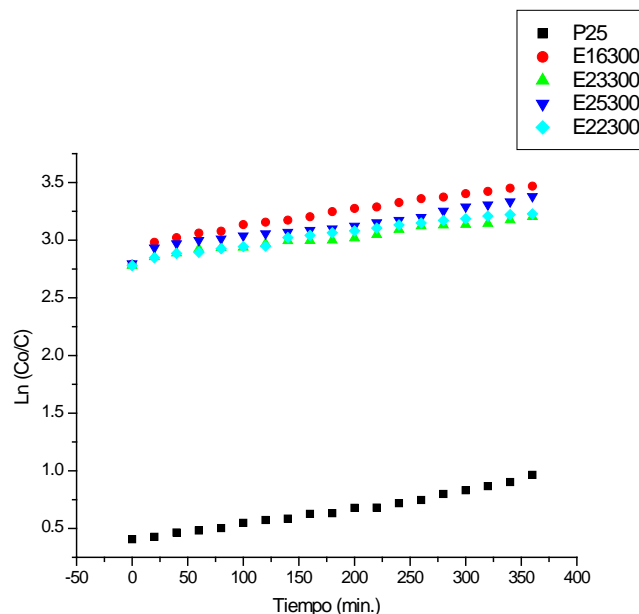


Figura 3.35. Cinética de decoloración de soluciones de AM empleando el precursor P25 y los nanotubos calcinados de los experimentos 16, 22, 23 y 25.

Utilizando los datos mostrados en las figuras 3.33, 3.34 y 3.35 se calcularon las constantes de velocidad, esta constante indica que tan rápido se realiza la degradación. Las constantes calculadas para todas las muestras empleadas se presentan en la tabla 3.5 y han sido ordenadas colocando en primer lugar la más rápida.

Tabla 3.4. Constantes de velocidad para el precursor P25 y los nanotubos obtenidos con él.

Muestra	Constante de velocidad ( $min^{-1}$ )
Experimento 16-P25 calcinado a 300 °C	0.00157
Precursor $TiO_2$ P25	0.00146
Experimento 25-P25 calcinado a 300 °C	0.00131
Experimento 22-P25 calcinado a 300 °C	0.00121
Experimento 25-P25	0.00103
Experimento 23-P25 calcinado a 300 °C	0.00102
Experimento 16-P25	0.000989
Experimento 22-P25	0.00098
Experimento 16-anatasa	0.000872
Experimento 20-anatasa	0.000867
Experimento 23-P25	0.000633
Precursor anatasa	0.000474

Fue el experimento 16 calcinado a 300 °C la única muestra que fue capaz de degradar más rápido que el TiO<sub>2</sub> comercial P25, lo que es muy importante si señalamos que el TiO<sub>2</sub> P25 es considerado uno de los compuestos con mejor fotoactividad; también hay que señalar que la cantidad de material colocada para la degradación del azul de metileno fue de tan solo 0.0028 gramos, por lo tanto es necesario determinar en investigaciones posteriores si esta diferencia en la velocidad de degradación entre los nanotubos calcinados a 300 °C y el precursor P25 podría hacerse mayor si se aumentará la cantidad de partículas. También es necesario investigar si el GAP de los nanotubos en el experimento 16 se ha movido y estos presentan mejor actividad fotocatalítica en otra longitud de onda diferente al de su precursor. No obstante su morfología, su mayor área superficial y su mayor capacidad de adsorción los hacen ser más promisorios que el TiO<sub>2</sub> con morfología de partícula para las aplicaciones en el área de fotocatálisis.

## CONCLUSIONES

1. Fue posible obtener nanotubos de dióxido de titanio mediante el método hidrotermal asistidos por microondas.
2. Por microscopia electrónica de transmisión fue posible identificar y medir el diámetro de los nanotubos, de esta forma partículas de dióxido de titanio con promedio de  $92\text{ nm}$  utilizadas como precursor producen nanotubos con promedio de  $45\text{ nm}$  de espesor, y partículas con promedio de  $23\text{ nm}$  producen nanotubos con promedio de  $10\text{ nm}$ .
3. Las condiciones de la reacción fueron determinantes para obtener nanotubos con diferentes características, así, temperaturas mayores a  $190\text{ °C}$  producen nanotubos con una estructura cristalina que presenta solo 3 picos del dióxido de titanio lo que confirma la presencia de planos altamente orientados y el ancho de los picos nos confirma la presencia de estructuras de dimensiones nanométricas.
4. Temperaturas mayores a los  $210\text{ °C}$  comienzan la formación de una fase característica de los titanatos de sodio que se incrementa conforme se continúa aumentando la temperatura. De la misma forma tiempos prolongados para mantenerse en la máxima temperatura forman fases de titanatos de sodio. Temperaturas por arriba de los  $230\text{ °C}$  forman estructuras micrométricas similares a las barras con fases de titanatos de sodio. Todos estos son parámetros prohibidos si se desea obtener estructuras de dióxido de titanio.
5. Los métodos hidrotermales tienden a modificar y destruir la periodicidad de la estructura cristalina del precursor pero es posible mantener los picos más intensos de las fases anatasa y rutilo si se utilizan temperaturas no mayores a  $190\text{ °C}$ , siendo  $180\text{ °C}$  las temperaturas óptimas de síntesis; además debe darse un tiempo generoso al horno para alcanzar esa temperatura no menor a 30 minutos y no mayor a 50 minutos. El uso de temperaturas de digestión menores a  $160\text{ °C}$  no aseguran la formación de las estructuras de nanotubos. Por último se recalca que estas condiciones son validas para concentraciones de sodio 10 molar.
6. Es posible sintetizar nanopartículas con promedio de 90 a  $100\text{ nm}$  de  $\text{TiO}_2$  por la ruta Sol-Gel a partir de su preparación en un medio ácido, además de que este método es económico y no es necesario utilizar equipos sofisticados para su preparación. También es posible dotar de una estructura cristalina bien definida a este compuesto en sus fases anatasa, rutilo o combinación de ambas.

7. Los nanotubos de dióxido de titanio se forman por acción del tratamiento térmico y se obtienen inmediatamente después de terminado el proceso de calentamiento. El tratamiento con ácido o el lavado con agua destilada no son mecanismos que intervengan en su formación. El lavado sólo es un mecanismo para eliminar el sodio que se encuentra en los aglomerados de los nanotubos y permite regresar al  $\text{TiO}_2$  a un pH neutro.
8. Las partículas con promedio de 23 *nm* de longitud fase anatasa-rutilo (82.20-17.80 %) presentan una mejor actividad fotocatalítica que partículas con promedio de 100 nm de longitud aunque estas posean una fase anatasa al 100 %. Por otra parte y a pesar de que los nanotubos poseen una mayor área superficial, una morfología de poro y una alta capacidad de adsorción, la periodicidad en su estructura cristalina sobre todo en la fase anatasa continúa siendo un factor muy importante en lo que respecta a eficiencia fotocatalítica. Los nanotubos sintetizados a partir del precursor elaborado por medio de la ruta Sol-Gel tuvieron una mayor velocidad de degradación del compuesto azul de metileno con respecto a su precursor; pero los nanotubos sintetizados a partir del  $\text{TiO}_2$  P25 no presentaron mayor velocidad que su precursor; para lograr igualar e incluso obtener una mayor velocidad de degradación es necesario calcinarlos.
9. La temperatura óptima de síntesis de nanotubos para mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  P25 fue conseguida con una temperatura máxima de 180 °C y un tratamiento térmico de 300 °C por 1 hora.

## REFERENCIAS

- [1] S. Iijima, Nature -London 354, 56 ~1991.
- [2] C. Blaser and P. Paruch, Minimum domain size and stability in carbon nanotube-ferroelectric devices, Applied Physics Letters 101, 142906 (2012).
- [3] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes, Nature ~London! 360,444 ~1992.
- [4] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, Science 269, 966 ~1995.
- [5] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, and R. Tenne, Science 267, 222 ~1995.
- [6] M. Nath and C. N. R. Rao, J. Am. Chem. Soc. 123, 4841 ~2001.
- [7] Fujishima, Akira; Honda, Kenichi (1972). "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode". Nature 238 (5358): 37–8.
- [8] Ying Yang, Congxue Tian, Res Chem Intermed (2012) 38:693–703.
- [9] Y.J. Acosta-Silvaa, R. Navaa, V. Hernandez-Moralesa, S.A. Macias-Sancheza, M.L. Gomez-Herreraa, B. Pawelecb, Applied Catalysis B: Environmental 110 (2011) 108– 117
- [10] T. Suprabha, Haizel G. Roy, Jesty Thomas, K. Praveen Kumar, Suresh Mathew, Nanoscale Res Lett (2009) 4:144–152
- [11] Haiqing Huang, Xiaoyan Liu, Jianguo Huang, Materials Research Bulletin 46 (2011) 1814–1818.
- [12] Xiu-Feng Xiao, Rong-Fang Liu, Tian Tian, Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 356–362.
- [13] Craig A. Grimes, J. Mater. Chem., 2007, 17, 1451-1457.
- [14] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, Langmuir 14, 3160 - 1998; Adv. Mater. 11, 1307 ~1999.
- [15] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, Adv. Mater. 11, 1307-1999.
- [16] Shahed U. M. Khan\*, Mofareh Al-Shahry, William B. Ingler Jr., Science 27 September 2002: Vol. 297 no. 5590 pp. 2243-2245

- 
- [17] Soo-Ah Lee, Kwang-Ho Choo, Chung-Hak Lee, Ho-In Lee, Taegwhan Hyeon, Won-yong Choi, and Heock-Hoi Kwon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1712-1719
- [18] Mohammad K. Nazeeruddin, Peter Pe'chy, Thierry Renouard, Shaik M. Zakeeruddin, Robin Humphry-Baker, Pascal Comte, Paul Liska, Le Cevey, Emiliana Costa, Valery Shklover, Leone Spiccia, Glen B. Deacon, Carlo A. Bignozzi, and Michael Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1613-1624.
- [19] U. Bach<sup>1</sup>, D. Lupo, P. Comte<sup>1</sup>, J. E. Moser<sup>1</sup>, F. Weissörtel<sup>4</sup>, J. Salbeck, H. Spreitzer & M. Grätzel<sup>1</sup>, *Nature* 395, 583-585 (1998).
- [20] GH. Rajabzadeha, A. Firuzian, P. Hamzelahzadeh, *Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures (ICNS4) 12-14 March, 2012, Kish Island, I.R. Iran*
- [21] G.K. Prasada, Beer Singha, K. Ganesana, Anirudh Batrab, Tushar Kumeriab, P.K. Gutcha, R. Vijayaraghavana, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1192–1197.
- [22] Ramesh Asapu, V. Manohar Palla, Bin Wang, Zhanhu Guo, Rakesh Sadu, Daniel H. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 225 (2011) 81– 87.
- [23] Ying Yu, Hai-Hong Wu, Bao-Lin Zhu, Shu-Rong Wang, Wei-Ping Huang, Shi-Hua Wu, Shou-Min Zhang, *Catal Lett* (2008) 121:165–171.
- [24] L. Cuia, K.N. Huib, K.S. Huia, S.K. Leec, W. Zhoud, Z.P. Wane, Chi-Nhan Ha Thucf, *Materials Letters*, Volume 75, 15 May 2012, Pages 175–178
- [25] Xing Wu, Qi-Zhong Jiang, Zi-Feng Ma, Min Fu, Wen-Feng Shangguan, *Solid State Communications* 136 (2005) 513-517.
- [26] Pilar Fernandez Ibáñez, Tesis: Propiedades coloidales de partículas de TiO<sub>2</sub>: aplicación al tratamiento de aguas, Universidad de Granada, 2003
- [27] John A. Stride, Nam T. Tuong, *Solid State Phenomena* Vol. 162 (2010) pp. 261-294.
- [28] Elisangela Gomes de Lima Oliveira, Tesis: Procesos Avanzados de Oxidación EL Papel del surfactante en foto-degradación acelerada, Universidad Federal del Valle de San Francisco, 2011.
- [29] Yamileth Ortegón, Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método solgel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 52 pp. 29-40. Marzo, 2010.
- [30] K. Mogyorosi, *Langmuir*, 2003. Vol. 19: (2003) p. 13023.

- 
- [31] SIGMA-ALDRICH. Hoja Técnica de Seguridad del Material. Versión 4.8
- [32] Larry L. Hench , Jon K. West, Chem. Rev., 1990, 90 (1), pp 33–72.
- [33] T. López, A. Romero, El Proceso Sol-Gel, “Contactos”, 1992.
- [34] Jeffrey Brinker, George W. Scherer, Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990.
- [35] Alejandra Camacho Bragado, Tesis Profesional: Crecimiento de películas TiO<sub>2</sub>: CO+2 mediante el método sol-gel, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla.
- [36] Y.X. Zhang, G.H. Li, , Y.X. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L.D. Zhang, Chemical Physics Letters, Vol. 365, Issues 3–4, 15 October 2002, Pages 300–304
- [37] A. Sadeghzadeh Attara, M. Sasani Ghamsarib, F. Hajiesmaeilbaigib, Sh. Mirdamadia, K. Katagiric, K. Koumotoc, Materials Chemistry and Physics, Vol. 113, Issues 2–3, 15 February 2009, Pages 856–860
- [38] Fei-Bao Zhang, Hu-Lin Li, Materials Science and Engineering: C Vol. 27, Issue 1, Januar 2007, Pages 80–82
- [39] Wenzhong Wang, Ling Ao, Materials Letters, Vol. 64, Issue 8, 30 April 2010, Pages 912–914
- [40] Qiaozhen Yua, b, Mang Wang, Hongzheng Chen, Materials Letters Vol. 64, Issue 3, 15 February 2010, Pages 428–430
- [41] Yuangui Wang, Dong Yanga, Ying Shia, Zhongyi Jiangb, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 560, 25 May 2013, Pages 42–48
- [42] Yan Zhoua, b, En-Yong Dinga, c, Wei-Dong Li, Materials Letters, Vol. 61, Issue 28, November 2007, Pages 5050–5052
- [43] Bin Zhao, Feng Chen, Qiwei Huang, Jinlong Zhanga, Chem. Commun., 2009, 5115-5117
- [44] Daoai Wang, Bo Yua, Feng Zhoua, Chengwei Wang, Weimin Liua, Materials Chemistry and Physics, Vol. 113, Issues 2–3, 15 February 2009, Pages 602–606
- [45] Hai-chao Liang, Solid State Phenomena Vol. 162 (2010) pp. 295-328.
- [46] Leo Bey Fen, Applied Surface Science 258 (2011) 431– 435.
-

- 
- [47] J.J. Sene. *Phys. Chem. B* 107 (2003), 1597.
- [48] Chung Leng Wong, Yong Nian Tan, Abdul Rahman Mohamed, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 1669-1680.
- [49] D. Maheswari, P. Venkatachalam, *Applied Solar Energy* (2013), Volume 49, Issue 2, pp 93-97.
- [50] Yoshikazu Suzukia<sup>1</sup>, Susumu Yoshikawaa, *Journal of Materials Research*, (2004), Volume 19, pp 982-985.
- [51] S.M. Zhang, Y.Y. Chen, *Wu: J. Naport. Res.* 10 (2008), 871.
- [52] M. D. Hernández-Alonso, S. García-Rodríguez, B. Sáncheza, J. M. Coronadoc, *Nanoscale*, (2011), 3, 2233-2240.
- [53] R. Ma, Y. Bando, *Chemis. Phys . Lett.* 380 (2003), 577.
- [54] A.Thorne, A. Kruth, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 5439.
- [55] Tohru Sekino, *Topics in Applied Physics* Volume 117, 2010, pp 17-32.
- [56] G.K. Mor, O.K.Varghese, M. Paulose, C.A. Grimmes: *Sensor Lett.* 1(2003), 42.
- [57] T. Matsunaga, T. Nakajima, R. Tomada, H.T. Wake: *FEMS Microbiol. Lett.* 29(1985), 211.
- [58] Y.H. Ling, J.J. Qi, X.F.Zou, X.M.Zhao, X.D.Bai, Q.L.Feng: *Key Engineering materials.* 280-283 (2005), 707.
- [59] Dalia Téllez Flores, *Tesis Profesional: Estudio de la actividad fotocatalítica de microestructuras de ZnO en la degradación del tinte RhB*, facultad de ingeniería química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 2013.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Maria K. Nowotny, Janus Nowotny, Solid State Chemistry and Photocatalysis of Titanium Dioxide, Trans Tech Publications, 2010, 335 pp.

