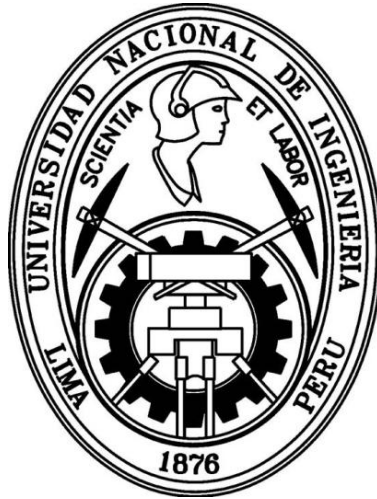


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“NANOESTRUCTURAS ID DE TiO_2 DOPADAS CON
NITRÓGENO PARA SU APLICACIÓN EN PURIFICACIÓN
FOTOCATALÍTICA DE AGUA”

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADA POR:

DANTE ENRIQUE RIOS SÁNCHEZ

ASESOR:

Dr. JUAN MARTÍN RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

LIMA – PERÚ

2016

Dedicatoria

*A mis padres Antonio Rios y Delicia Sánchez
todo lo que tengo y lo que soy es gracias a ellos.*

Agradecimientos

Al Dr. Juan Rodríguez, por asesorarme en este trabajo de tesis.

A la Dra. Julieta Cabrera, por su paciencia y asesoramiento en el laboratorio.

Al Dr. Mirabbos Hojamberdiev, por su importante ayuda con los dopajes con nitrógeno y caracterizaciones ópticas.

A Pilar García, por su valiosa ayuda en la caracterización por fotocatalisis.

Al CONCYTEC y FONDECYT, por la beca que me permite estudiar la maestría.

A Leidy.

RESUMEN

El presente trabajo de tesis ha sido dirigido a la búsqueda del mejoramiento de la eficiencia fotocatalítica de las nanoestructuras 1D de dióxido de titanio (1D-TiO₂) a través de dopajes con nitrógeno (N-TiO₂) utilizando la técnica de nitruración. Para realizar los dopajes con nitrógeno (N) fue necesario antes sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio (Nps-TiO₂) por el método sol-gel, someterlas a tratamiento hidrotermal para obtener las 1D-TiO₂ y finalmente N-doparlas por nitruración.

Los polvos nanoparticulados de TiO₂ fueron obtenidos a partir del precursor Isopropóxido de titanio tetrahidratado, usando ácido nítrico (HNO₃) o clorídrico (HCl) como catalizador y agua ultrapura como solvente. Se sintetizaron 3 tipos diferentes de nanopartículas de TiO₂ para cada ácido catalizador en 3 distintos valores de pH (6 tipos de nanopartículas en total). Una parte de las nanopartículas obtenidas fueron sometidas a tratamiento hidrotermal con hidróxido de sodio (NaOH) para obtener nanoestructuras 1D de TiO₂. A su vez, una parte de éstas fueron dopadas con nitrógeno por medio de la técnica de nitruración bajo un flujo constante de gas amoníaco (NH₃) a una temperatura de 750 °C durante una hora. Las técnicas usadas para la caracterización de las diferentes etapas de las muestras de TiO₂ fueron: dispersión dinámica de luz (DDL), difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEB-EC), que incluye EDS (espectroscopía por dispersión de energías de rayos-X), espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis y actividad fotocatalítica sobre bacterias *Escherichia Coli*.

Los resultados de caracterización por DRX de las Nps-TiO₂ muestran la presencia de los picos característicos de las tres fases cristalinas conocidas del TiO₂ (anatasa, rutilo y brookita) en diferentes proporciones para cada tipo de muestra sintetizada con tamaños medios de cristalito de ~ 7 - 45 nm, obtenidos con la técnica de Deby Scherres, según el tipo de precursor y pH usados; las

microimágenes MEB-EC muestran Nps-TiO₂ de las fases anatasa y rutilo con polidispersividad de tamaños (~ 5 - 180 nm). Las caracterizaciones de las nanoestructuras 1D-TiO₂ muestran cambios en las proporciones de anatasa y rutilo (DRX) y combinaciones de estructuras tipo fibras o tubos con longitudes de ~ 30 - 800 nm y diámetros de ~ 5 - 10 nm y hojuelas con diámetros de ~ 8 - 57 nm (MEB-EC). En las micrografías de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂ se pudo apreciar cambios estructurales como mayor cristalización de las estructuras 1D, formación de nuevas nanoestructuras y transformaciones de fase de anatasa a rutilo tan marcadas que, a excepción de dos muestras, la anatasa desapareció por completo.

En los ensayos de actividad fotocatalítica con bacteria *Escherichia Coli* se encontró que las Nps-TiO₂ sintetizadas con HCl tiene mejor actividad que las que usaron HNO₃ como catalizador de las reacciones de hidrólisis; esta tendencia de superior actividad de las nanoestructuras formadas con HCl como catalizador se mantiene tanto en las nanoestructuras 1D-TiO₂ como en las dopadas N-TiO₂. Por otro lado, al comparar las actividades de los distintos tipos de nanoestructuras sintetizados, se encontró que las nanopartículas de TiO₂ poseen mejor actividad fotocatalítica, seguido de las nanoestructuras 1D y finalmente las muestras dopadas N-TiO₂ no resultaron tener mejor actividad que las muestras sin dopar.

Palabras clave: TiO₂, Nanoestructuras 1D, Dopaje con nitrógeno N-TiO₂, Fotocatálisis. *Escherichia Coli*.

INDICE

Dedicatoria	ii
Agradecimientos	iii
Resumen	iv
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
Justificación	5
Objetivos	6
Objetivo principal	6
Objetivos específicos	6
CAPÍTULO 2. FUNDAMENTO TEÓRICO	7
2.1. Tecnologías avanzadas de oxidación	7
2.2. Fotocatálisis heterogénea	9
2.2.1. Variables que influyen en la velocidad de reacción fotocatalítica	14
2.2.2. Semiconductores empleados en fotocatálisis heterogénea	18
2.3. El dióxido de titanio	21
2.3.1. Polimorfos del TiO ₂ : estructura cristalina	22
2.3.2. Transformación de fase anatasa-rutilo	29
2.3.3. Estabilidad de las fases del TiO ₂	32
2.3.4. Propiedades electrónicas del TiO ₂	34
2.3.5. Aplicaciones del TiO ₂	40
2.3.6. El TiO ₂ en fotocatálisis heterogénea	42
2.3.7. Interacción de las nanopartículas con bacterias	45
2.4. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂	46
2.4.1. Método sol-gel	47
2.5. Síntesis de nanoestructuras 1D de TiO ₂	52

2.5.1. El método hidrotermal	53
2.5.1.1. Factores que influyen en la formación de nanoestructuras 1D de TiO ₂	55
2.5.1.2. Mecanismos propuestos de la formación de nanoestructuras 1D de TiO ₂	56
2.6. Dopajes con nitrógeno	59
2.6.1. Implantación vía sustitución	60
2.6.2. Implantación vía adsorción	62
2.6.3. Estructura electrónica del N-TiO ₂	64
2.7. Dopajes de nanoestructuras 1D de TiO ₂ con nitrógeno por la técnica de nitruración	66
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	67
3.1. Materiales	67
3.2. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por el método Sol-Gel	67
3.3. Síntesis de nanoestructuras 1D-TiO ₂	69
3.4. Métodos de caracterización	71
3.4.1. Dispersión dinámica de luz (DDL)	72
3.4.2. Difracción de rayos-X	73
3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	76
3.4.4. Espectroscopía por dispersión de energías de rayos-X (EDS)	79
3.4.5. Espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis	80
3.4.6. Actividad fotocatalítica	81
CAPÍTULO 4. NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ OBTENIDAS POR SOL-GEL ...	85
4.1. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por sol-gel	85
4.2. Caracterización de los coloides y nanopartículas de TiO ₂ obtenidos por sol-gel	87
4.2.1. Caracterización de los coloides por DDL	87
4.2.2. Caracterización de las nanopartículas por MEB-EC	89
4.2.3. Caracterización de las nanopartículas por DRX	93

CAPÍTULO 5. NANOESTRUCTURAS 1D DE TiO ₂ OBTENIDAS POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL	100
5.1. Síntesis de nanoestructuras 1D de TiO ₂ obtenidas por el método hidrotermal	100
5.2. Caracterización de las nanoestructuras 1D de TiO ₂	100
5.2.1. Caracterización de las nanoestructuras 1D-TiO ₂ por MEB-EC	100
5.2.2. Caracterización de las nanoestructuras 1D-TiO ₂ por DRX	104
CAPÍTULO 6. NANOESTRUCTURAS 1D DE TiO ₂ DOPADAS CON NITRÓGENO	106
6.1. Dopajes de nanoestructuras 1D de TiO ₂ con Nitrógeno	106
6.2. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO ₂	107
6.2.1. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO ₂ por MEB-EC y EDX.....	107
6.2.2. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO ₂ por DRX	109
6.2.3. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO ₂ por espectroscopía UV-Vis	113
CAPÍTULO 7. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA	114
7.1. Actividad fotocatalítica de las nanopartículas	114
7.2. Actividad fotocatalítica de las nanoestructuras 1D-TiO ₂	116
7.3. Actividad fotocatalítica: Nps-TiO ₂ vs. 1D-TiO ₂	117
7.4. Actividad fotocatalítica: 1D-TiO ₂ vs. N-TiO ₂	118
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	120
8.1. De la síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por sol-gel	120
8.2. De la síntesis de nanoestructuras 1D por tratamiento hidrotermal	120
8.3. Del dopaje de nanoestructuras 1D por nitruración	121
RECOMENDACIONES	123
REFERENCIAS	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Disponibilidad del agua en la tierra	2
Figura 1.2. Estrategias para incrementar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio [10]	3
Figura 2.1. Activación de una partícula semiconductora en un proceso fotocatalítico [11, 15]	11
Figura 2.2. Evolución de los pares $e^- - h^+$ dentro de la partícula de un semiconductor [15]	13
Figura 2.3. Influencia de la longitud de onda (A) y de la intensidad (B) de la radiación incidente en la velocidad de reacción	16
Figura 2.4. Banda de energía prohibida y potencial REDOX de los pares $e^- - h^+$ de algunos semiconductores [11]	19
Figura 2.5. Esquema de bandas de valencia y de conducción	22
Figura 2.6. Arriba: Representación esquemática de los tipos de uniones de octaedros de TiO_6 [22]. Abajo: Octaedros de TiO_6 de anatasa y rutilo mostrando las longitudes de los enlaces axiales y ecuatoriales (en Å) [23].....	24
Figura 2.7. Arreglo de octaedros de TiO_6 en una celda unitaria de rutilo (Ti: blanco, O: rojo) (izquierda), forma del cristal de TiO_2 rutilo en equilibrio de acuerdo a la construcción de Wulff (centro) y posibles formas sintéticas de cristales de rutilo (derecha). Adaptado de las referencias [25-27]	25
Figura 2.8. Arreglo de octaedros de TiO_6 en una celda convencional de anatasa (Ti: blanco, O: rojo) (izquierda), forma del cristal de TiO_2 anatasa en equilibrio de acuerdo a la construcción de Wulff (centro) y posibles formas sintéticas de cristales de anatasa. Adaptado de las referencias [25-27]	26
Figura 2.9. Arreglo de octaedros de TiO_6 en una celda convencional de brookita (Ti: blanco, O: rojo) (izquierda), forma del cristal en equilibrio de TiO_2 brookita de acuerdo a la construcción de Wulff (derecha). Adaptado de las referencias [25-27]	27
Figura 2.10. Arreglo de octaedros de TiO_6 en el $TiO_2(B)$. Adaptado de la referencia [28]	27

Figura 2.11. Energía libre de formación para las fases anatasa y rutilo, en función de la temperatura [31]	30
Figura 2.12. Tendencia de estabilidad de fases de TiO ₂ con la disminución del tamaño del cristal [34]	33
Figura 2.13. (a) Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 °K para un semiconductor intrínseco. (b) Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 °K y (c) a T >> 0 °K. Las porciones grises indican los estados ocupados por electrones [37]	35
Figura 2.14. Estructura del orbital molecular del TiO ₂ anatasa: (a) niveles atómicos, (b) niveles de división del campo cristalino, (c) estados finales de interacción. Las líneas continuas y discontinuas representan las contribuciones grandes y pequeñas, respectivamente [38]	36
Figura 2.15. Estructura del orbital molecular del TiO ₂ rutilo: (a) niveles atómicos, (b) niveles de división del campo cristalino, (c) estados finales de interacción. Las líneas continuas y discontinuas representan las contribuciones grandes y pequeñas, respectivamente [38]	37
Figura 2.16. Estructura de bandas de los tres polimorfos más comunes de TiO ₂ obtenidas a partir de cálculos teóricos aplicando la teoría del funcional de densidad (DFT) [22]	38
Figura 2.17. Potenciales electroquímicos de los bordes de banda del rutilo, anatasa, y brookita a pH neutro [42]	39
Figura 1.18. Campos de aplicación de los nanomateriales de TiO ₂ relacionados directa o indirectamente con sus propiedades electroquímicas. Adaptado de la referencia [38]	42
Figura 2.19. Representación del mecanismo general de la fotocatalisis con TiO ₂	43
Figura 2.20. Posible mecanismo de acción antibacterial de las Nps-TiO ₂	46
Figura 2.21. Representación de un equipo para contener las semillas para el tratamiento hidrotérmal	54
Figura 2.22. Factores que intervienen en la formación y estabilidad térmica de las nanoestructuras 1D de TiO ₂ obtenidos por tratamiento hidrotérmal [22]	56
Figura 2.23. Modelos esquemáticos para la formación de a) nanotubos de TiO ₂ ,	

b) nanotubos de titanatos y c) nanotubos de tritanatos de sodio. Adaptado de [71-73]	57
Figura 2.24. Sitios de sustitución considerados en la superficie (101) de anatasa [77]. Se señalan los tipos de Ti del sistema y el número de capas del modelo. 1) s3d, 2) s3u, 3) s2b, 4) b3sb, 5) b3u, 6) b3d, 7) b3b, 8) Ti5c y 9) Ti6c. Ti: esferas grises, O: esferas rojas	60
Figura 2.25. Esquema del mecanismo propuesto para los procesos inducidos por irradiación con luz visible de la muestra N-dopada en atmósfera de O ₂ [80]	63
Figura 2.26. Espectros de absorción del TiO ₂ y N-TiO ₂ [84]	65
Figura 3.1. Esquema de síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico [22]	68
Figura 3.2. Síntesis de nanopartículas de TiO ₂ por sol-gel. a) obtención del gel. b) nanopulvos de TiO ₂ luego del tratamiento hidrotérmico. c) componentes del sistema de autoclavado	69
Figura 3.3. Esquema de obtención de nanoestructuras 1D de TiO ₂ por el método hidrotermal [22]	71
Figura 3.4. Diagrama esquemático de los planos para una red cristalina [85]	74
Figura 3.5. Diagrama de un difractómetro de rayos-X [18]	75
Figura 3.6. Esquema del microscopio electrónico de barrido [87]	78
Figura 3.7. Esquema del sistema de fotocatalisis con bacterias [22]. Incluye: Lámpara OSRAM ultra-vitalux, agitador magnético, pastilla magnética y solución con bacterias <i>E. Coli</i> y TiO ₂ (1g/L)	83
Figura 3.8. Espectro de emisión de la lámpara OSRAM Ultra-vitalux [22]	84
Figura 4.1. Coloides obtenidos por sol-gel a partir del isopropóxido de titanio con diferentes ácidos catalizadores y valores de pH	86
Figura 4.2. Distribución a) <i>MSD</i> y b) <i>lognormal</i> de tamaño de partículas obtenido por DDL. Muestra HNO ₃ a pH 0,8 (N0.8)	88
Figura 4.3. Diámetros efectivos (—) y polidispersividad (- - -) obtenidos por DDL de los coloides obtenidos con HNO ₃ (Δ) y HCl (○) a pH entre 0.5, 0.8 y 1... ..	89
Figura 4.4. Micrografías MEB-EC de nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas por sol-gel con HCl como catalizador del isopropóxido de titanio a pH 0.5; 0.8 y 1; y	

su correspondiente distribución de tamaño de partículas. Micrografías a escala de 100 nm	90
Figura 4.5. Micrografías MEB-EC de nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas por sol-gel con HNO ₃ como catalizador del isopropóxido de titanio a pH 0.5; 0.8 y 1; y su correspondiente distribución de tamaño de partículas. Micrografías a escala de 100 nm	91
Figura 4.6. Micrografías SEM (MEB) de TiO ₂ rutilo obtenidas por el método sol-gel catalizado con HCl a pH=0.5 comparadas con las posibles nanoestructuras esperadas teóricamente por G. Liu <i>et al.</i> [92]	93
Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas de TiO ₂ obtenidos por el método sol-gel usando HCl y HNO ₃ a pH de 0,5; 0,8 y 1. (A = anatasa, R = rutilo, B = brookita)	95
Figura 4.8. Esquema de la formación de TiO ₂ rutilo en un medio altamente ácido [97]	99
Figura 5.1. Imágenes MEB-EC de las nanoestructuras 1D-TiO ₂ luego de calcinación a 400 °C/2h a partir de semillas sol-gel con HCl y HNO ₃ para valores de pH de 0.5; 0.8 y 1	102
Figura 5.2. Patrones de DRX de nanoestructuras 1D de TiO ₂ luego de calcinación a 400 °C/2h con proporción de anatasa de (a) ~82 % (HCl, pH = 1), (b) ~19 % (HCl, pH = 0.8), (c) ~15 % (HCl, pH = 0,5), (d) ~100 % (HNO ₃ , pH = 1), (e) ~75 % (HNO ₃ , pH = 0,8) y (f) ~ 15% (HNO ₃ , pH = 0,5). (A = anatasa, R = rutilo)	105
Figura 6.1. Imágenes MEB-EC (Izquierda) y espectros EDS (derecha) de las nanoestructuras 1D dopadas N-TiO ₂ a partir de semillas con catalizador HCl	108
Figura 6.2. Imágenes MEB-EC (Izquierda) y espectros EDS (derecha) de las nanoestructuras 1D dopadas N-TiO ₂ a partir de semillas con catalizador HNO ₃ ..	109
Figura 6.3. Patrones de DRX de nanoestructuras dopadas N-TiO ₂ con proporción de rutilo de (a) ~100 % (HCl, pH = 1), (b) ~100 % (HCl, pH = 0.8), (c) ~100 % (HCl, pH = 0,5), (d) ~38 % (HNO ₃ , pH = 1), (e) ~76 % (HNO ₃ , pH = 0,8), (f) ~100 %. (HNO ₃ , pH = 0,5). (A = anatasa, R = rutilo)	111
Figura 6.4. Análisis de la muestra N1 (catalizador HNO ₃ y pH 1) con Imágenes MEB-EC de a) nanoestructuras 1D (N1-1D) y b) nanoestructuras dopadas con	113

nitrógeno (N1-1D-N); c) curva de absorbancia UV-Vis	
Figura 7.1. Actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO ₂ sintetizadas por sol-gel usando a) HCl y b) HNO ₃ como catalizador, en la eliminación de bacterias <i>E. Coli</i> en oscuridad (Osc.) y bajo luz UV (Luz)	115
Figura 7.2. Comparación de la actividad fotocatalítica en oscuridad (Osc.) y bajo luz UV (Luz) de las nanoestructuras 1D-TiO ₂ sintetizadas con semillas a) HCl y b) HNO ₃ , en la eliminación de bacterias <i>E. Coli</i>	116
Figura 7.3. Actividad fotocatalítica: Nanopartículas vs. Nanoestructuras 1D de TiO ₂ para muestras hechas con a) HCl y b) HNO ₃ . Fotocatálisis con bacterias <i>E. Coli</i> bajo luz UV (Luz). Azul: Nps TiO ₂ SG, rojo: 1D-TiO ₂	117
Figura 7.4. Comparación de la actividad fotocatalítica bajo luz UV de las nanoestructuras 1D-TiO ₂ vs. Nanoestructuras dopadas N-TiO ₂ ; a) HCl y b) HNO ₃ en la eliminación de bacterias <i>E. Coli</i>	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Aspectos sobre la estructura cristalina de las fases del TiO ₂ [22, 29]	28
Tabla 4.1. Nanopartículas sintetizadas por sol-gel	85
Tabla 4.2. Tamaño de cristalito de las nanopartículas con fase anatasa (D _{Anatasa}), con fase rutilo (D _{Rutilo}), y proporción de fase anatasa (A _p) en función del pH y tipo de catalizador	96
Tabla 5.1. Tamaño de cristalita de la anatasa (D _{Anatasa}), rutilo (D _{Rutilo}), y proporción de fase anatasa (A _p) de las nanoestructuras 1D luego de calcinación a 400 °C/2h obtenidas a partir de las nanopartículas de TiO ₂ -SG	105
Tabla 5.2. Tamaño de cristalita de la anatasa (D _{Anatasa}), rutilo (D _{Rutilo}), y proporción de fase anatasa (A _p) de las nanoestructuras dopadas N-TiO ₂	111

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La escasez del agua directamente disponible para el consumo humano unida a su desigual distribución por todo el planeta, constituye uno de los problemas que la humanidad ha debido afrontar durante toda su historia. Tal como se muestra en la Figura 1.1, sólo una mínima fracción del agua existente en la tierra puede ser utilizada directamente por el hombre. De no adoptarse medidas inmediatas el futuro es inquietante, ya que se prevé una velocidad de crecimiento de la población para la próxima década de 100 millones de habitantes al año lo que implica que en aproximadamente 30 años uno de cada tres habitantes en el mundo sufrirá carestía de agua. En resumen, el agua es un bien escaso, de primera necesidad, sobre el que pesa un creciente riesgo de pérdida de calidad y de dificultad en asegurar el abastecimiento futuro [1].

Desde el momento en que se ha tomado conciencia de esta situación, la comunidad internacional ha emprendido diversas iniciativas para regular la gestión del agua e implantar medidas, a nivel preventivo y correctivo, que conllevan el desarrollo de tecnologías para la depuración de efluentes residuales y aguas contaminadas con relaciones de costo/beneficio adecuadas y sostenibles.

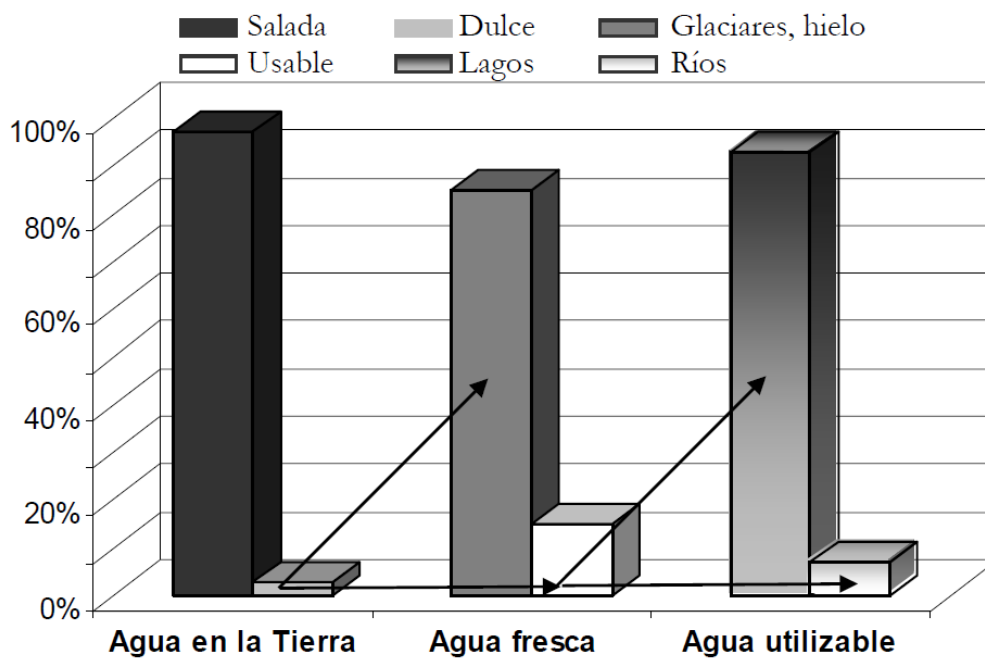


Figura 1.1. Disponibilidad del agua en la tierra

Una de las tecnologías que viene tomando mayor importancia y atención por investigadores en todo el mundo es la fotocatalisis. Desde que en 1972 Fujishima y Honda [2] descubrieron el fenómeno de desdoblamiento fotocatalítico del agua (*water splitting*) sobre un electrodo de dióxido de titanio (TiO_2) bajo irradiación de luz ultravioleta (UV), los nanomateriales de dióxido de titanio vienen siendo ampliamente estudiados tanto en investigación básica como en aplicaciones de ingeniería y generalmente utilizados para aplicaciones en fase gaseosa o líquida debido a su alto rendimiento como fotocatalizador en la degradación de compuestos orgánicos [3], descomposición del agua (*water splitting*) [4], celdas solares [5], sensores de gas [6], desarrollo de nuevos dispositivos en la industria microelectrónica, e incluso aplicaciones biomédicas como en regeneración de tejido óseo [7,8], entre otros [9]. La fotogeneración de portadores de carga a partir de energía solar utilizando sistemas basados en semiconductores ha venido desarrollándose intensamente con miras a la desinfección de aguas contaminadas. Este interés está basado en la posibilidad de usar estos materiales en la generación de electricidad, purificación de agua o aire por fenómenos de óxido-reducción, foto-oxidación del agua o la llamada fotosíntesis artificial.

La fotocatalisis parte del principio natural de descontaminación de la propia naturaleza, al igual que la fotosíntesis, gracias a la luz solar, es capaz de eliminar CO_2 para generar materia orgánica, la fotocatalisis elimina otros contaminantes habituales en la atmósfera, como NO_x , SO_x , COVs, CO, metil mercaptano, formaldehído, compuestos orgánicos clorados y compuestos poli aromáticos, entre otros, mediante un proceso de oxidación activado por la energía solar.

Uno de los retos a los que se enfrenta actualmente la fotocatalisis es la optimización del fotocatalizador dióxido de titanio de forma que sea más aplicable a nivel técnico y práctico. Para utilizar la luz solar de manera eficiente, el fotocatalizador TiO_2 debe ser sensible a la luz visible, que es el rango más fuerte de la luz solar. Por esta razón, el desarrollo de nuevos métodos que permitan el incremento de absorción este semiconductor en un rango más amplio del espectro solar total es un importante objetivo al que apunta en el campo de la fotocatalisis. En la Figura 1.2 se presentan de manera esquemática las principales estrategias que permitirían alcanzar esta meta. En este contexto, el dopaje de nanopartículas de TiO_2 con no metales como el nitrógeno surge como una importante herramienta en la búsqueda de este objetivo.

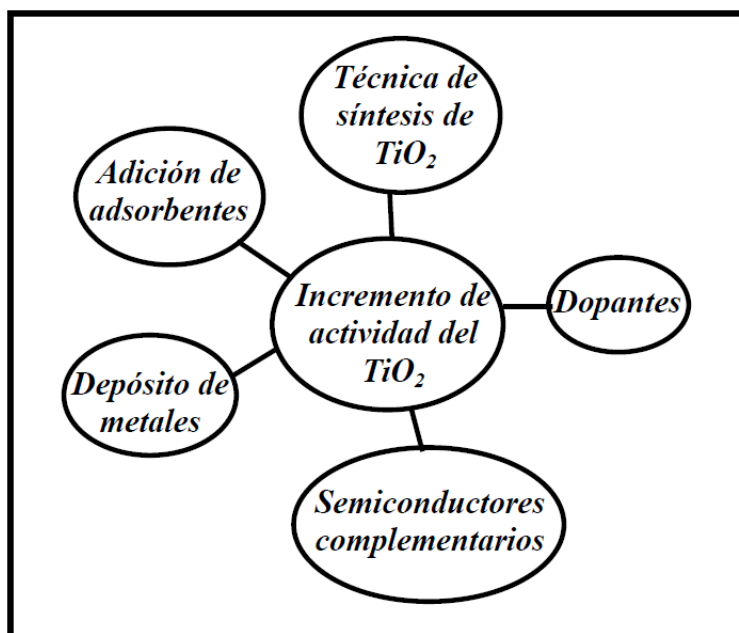


Figura 1.2. Estrategias para incrementar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio [10].

En el presente estudio se reporta la síntesis y caracterización de polvos nanoestructurados (semillas) de TiO_2 por el método sol-gel, la obtención de nanoestructuras 1D a partir de esas semillas por el método hidrotermal y finalmente el dopaje de las estas nanoestructuras 1D- TiO_2 con nitrógeno por medio de la técnica de nitruración. Al final se evalúa la actividad fotoctalítica de las nanoestructuras dopadas en la eliminación de bacterias *Escherichia Coli* en comparación con las nanoestructuras 1D- TiO_2 no dopadas.

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, la variedad de compuestos orgánicos así como agentes bacterianos que pueden considerarse como agentes contaminantes de agua es cada vez más grande, razón suficiente como para que exista una imperiosa necesidad de encontrar métodos y, en particular, materiales más eficientes y económicos que permitan tanto la eliminación bacterias en la purificación de agua como la degradación de agentes contaminantes en sustancias menos tóxicas.

Como se ha dicho, la fotocatalisis es un método efectivo para el tratamiento de un amplio intervalo de contaminantes tanto de agua como de aire. En particular, algunos materiales semiconductores, como el TiO_2 , han mostrado tener una alta eficiencia en la degradación de bacterias y compuestos orgánicos. Sin embargo, poco se ha reportado sobre el efecto del dopaje de nanoestructuras de TiO_2 con no metales como el nitrógeno (N) para la descontaminación fotocatalítica de agua.

Es por eso que en el presente estudio se explora la síntesis de semillas y nanoestructuras 1D de TiO_2 , así como el dopaje de ambas con nitrógeno mediante nitruración en atmósfera de gas amoniacó y se evalúa la actividad fotocatalítica de las estructuras obtenidas en la eliminación de bacterias *Escherichia Coli* en agua.

La obtención y contraste de diferentes nanoestructuras de TiO_2 dopadas con con N respecto de las no dopadas, pretende innovar en el diseño y síntesis de materiales basados en TiO_2 , así como contribuir científicamente al entendimiento del efecto de dopajes con N.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Sintetizar nanoestructuras 1D de TiO_2 empleando el método hidrotermal, doparlas con nitrógeno y evaluar su actividad fotocatalítica con bacterias *Escherichia Coli*.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas de TiO_2 empleando el método sol-gel.
- Sintetizar nanotubos de TiO_2 mediante la técnica de tratamiento hidrotérmico alcalino a partir de las nanopartículas de TiO_2 .
- Dopar las nanoestructuras de TiO_2 por medio de la técnica de nitruración.
- Caracterizar las nanoestructuras obtenidas por DDL, DRX, MEB-EC, EDX, UV-Vis y actividad fotocatalítica.
- Evaluar la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras dopadas con N en la eliminación de bacterias *Escherichia Coli* en comparación con las no dopadas.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Tecnologías avanzadas de oxidación

Las aguas contaminadas, ya sea de manera natural o por la actividad humana pueden, en general, ser saneadas eficientemente por medio de diversas técnicas de purificación y descontaminación tales como plantas de tratamiento biológico, adsorción con carbón activado u otros adsorbentes, o a través de tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Por otro lado, existe la complicación adicional de que algunas de estas técnicas químicas dejan remanentes que pueden resultar tóxicos para la salud [11]. Frecuentemente, estos tratamientos convencionales son suficientes para alcanzar las especificaciones requeridas para el vertido ulterior o para su reutilización, sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para dicho propósito.

En estos casos, y más recientemente en los países industrializados se está recurriendo al uso de los llamados Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), poco aplicados en países de economías emergentes, como los de América Latina, debido probablemente a su escasa difusión y quizás falta de iniciativa de los gobiernos de turno.

Los PAO permiten ya sea, destruir completamente los contaminantes orgánicos, “mineralizándolos” por medio de reacciones y procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes hasta convertirlos en CO_2 y H_2O ; o producir compuestos más deseables que los compuestos originales. Este concepto fue establecido por Glaze y colaboradores [12] quienes los definieron como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical

hidroxilo (OH•). Estos radicales son especies altamente reactivas capaces de destruir contaminantes mediante reacciones de oxidación [13] y pueden generarse por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee una alta efectividad para oxidar materia orgánica [14].

La explicación de la alta eficiencia de las técnicas PAO radica en que los procesos involucrados poseen una mayor factibilidad termodinámica y una velocidad de oxidación muy incrementada por la participación de radicales, principalmente el radical hidroxilo, OH•. Después del flúor, el OH• es el oxidante más energético ya que posee un potencial de oxidación de 2,80 V (a 25 °C), muy por encima de los oxidantes químicos tradicionales lo que le permite reaccionar de entre 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (O_3), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el anión MnO_4^{2-} [14]. De todos modos, debemos destacar que, para ser eficientes, los PAO deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario.

La mayoría de los PAO pueden aplicarse para remediar y descontaminar aguas, por lo general, en pequeña o mediana escala con la ventaja adicional de que no contienen desinfectantes ni oxidantes que pueden ser nocivos para la salud. Estos métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales, pudiendo aplicarse también a contaminantes en aire y suelos. Algunos PAO permiten también la desinfección de agua por inactivación o eliminación de bacterias e incluso hasta algunos virus [11]. Justamente es este último mecanismo el que será estudiado en este trabajo de tesis.

En función del mecanismo de generación de los radicales HO• y de la utilización de agentes reactivos adicionales, pueden distinguirse diversos procesos dentro de las tecnologías avanzadas de oxidación, que a su vez se clasifican en dos grupos principales [13]:

No fotoquímicos. Los radicales son generados por cualquier vía que implique el uso de especies químicas o de energía que no sea radiación luminosa. A este

grupo pertenecen procesos como la ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-) o con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2), procesos Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2), oxidación en agua sub/supercrítica, entre otros [15].

Fotoquímicos. La luz puede desempeñar un doble papel, causando la destrucción directa de los contaminantes (fotólisis), o como activador de los procesos de generación de radicales $HO\cdot$ y otras especies reactivas (fotocatálisis heterogénea). En cualquier caso, su uso supone un aumento de la velocidad de las reacciones químicas de purificación respecto a los procesos equivalentes en ausencia de irradiación. Otros beneficios son la minimización o eliminación del uso de ozono y sus riesgos inherentes, la reducción de los costes de operación, una mayor versatilidad y la posibilidad de trabajar en condiciones próximas a las naturales [15].

Precisamente, uno de los PAO que ha ganado mayor importancia en los últimos años es la fotocatalisis heterogénea, la cual constituye una tecnología muy prometedora para la remediación de aguas contaminadas, y es a la que en este trabajo se le presta mayor importancia.

2.2. Fotocatálisis Heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido que actúa como fotocatalizador heterogéneo, y que normalmente es un semiconductor de banda ancha. La principal fortaleza de esta tecnología radica en su selectividad nula, pues actúa de forma indiscriminada sobre diversos tipos de contaminantes, tanto orgánicos como inorgánicos. Además, debido a que tiene la posibilidad de utilizar la luz solar como recurso energético para la activación de las reacciones de degradación, esta técnica supone una reducción sustancial de los costos de operación comparada con otros tipos de tratamientos, además de que la convierte en una tecnología sostenible y amigable con el medio ambiente [11].

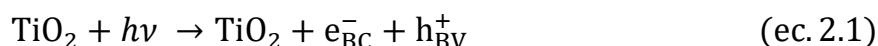
En la región interfacial entre sólido excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas [11]:

Reacción fotosensibilizada. La energía radiante se absorbe por una especie química ligada al catalizador y, tras ser excitada, le transmite dicho estado al catalizador mediante transferencia de cargas (electrones) o energía.

Reacción fotocatalizada. La luz excita directamente al catalizador, siendo éste el que transfiere la carga o energía a otras especies adsorbidas en su superficie.

Este último corresponde al caso más general y de mayor aplicabilidad en fotocátalisis heterogénea, y es tipo de excitación que tiene lugar en el semiconductor TiO_2 [11].

En la Figura 2.1 se muestra un esquema simplificado de las etapas de excitación por transferencia de cargas empleando el TiO_2 como material semiconductor actuando como fotocatalizador. Cuando sobre estos materiales incide un fotón con energía igual o superior al *band gap* (E_g), se produce la promoción de uno de los electrones a la banda de conducción, generándose un hueco (h^+) en la banda de valencia. Esta separación de cargas induce un potencial REDOX en el material, ya que los huecos tienen capacidad oxidante, mientras que los electrones pueden participar en reacciones de reducción [11]. De manera general, la ecuación de activación de un proceso fotocatalítico puede escribirse como:



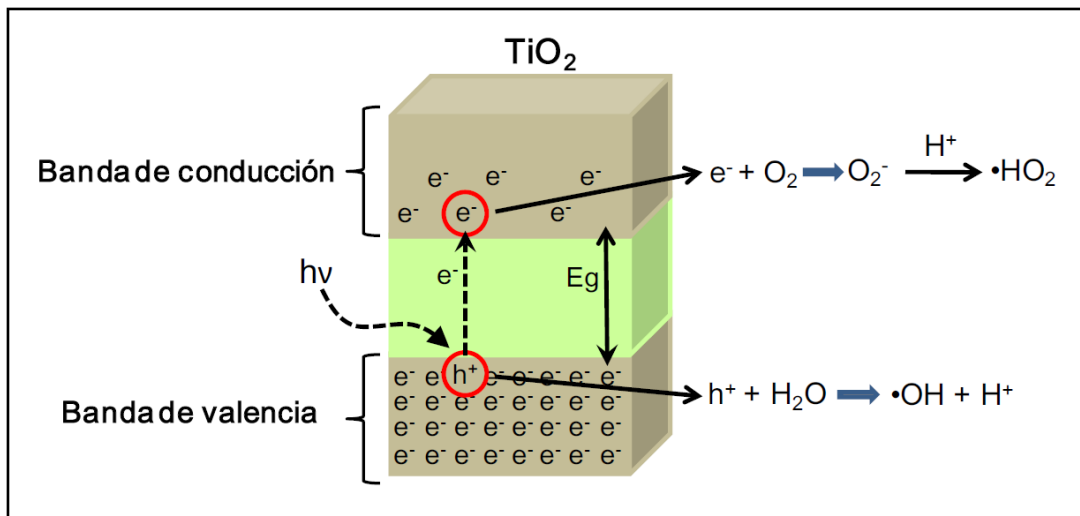


Figura 2.1. Activación de una partícula semiconductor en un proceso fotocatalítico [11, 15].

En materiales conductores, como los metales, estos pares $e^- - h^+$ se recombinan inmediatamente. Sin embargo, en los semiconductores el tiempo de vida medio de estas entidades es del orden de nanosegundos, por eso una fracción de los mismos se difunde hasta la superficie de una partícula del fotocatalizador participando en reacciones Redox (Figura 2.2, ruta I). Los huecos realizarán la oxidación de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido. Por otro lado, los electrones alojados en la banda de conducción podrán reducir a las moléculas receptoras apropiadas [11].

Frecuentemente las especies donantes de electrones son los grupos hidroxilo (OH^-), adsorbidos en la superficie del semiconductor, como tales entidades o en forma de H_2O , generando radicales $\text{OH}\cdot$ (ec. 2.2). La especie receptora de electrones más habitual es el O_2 que, por reducción, se transforma en el radical superóxido O_2^- (ec. 2.3) [15].



Mediante procesos de recombinación química pueden formarse, a su vez, especies oxidantes con una vida media similar o mayor, como es el caso de los

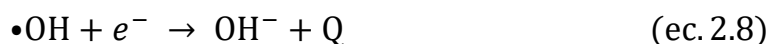
radicales hidropéroxido y péroxido de hidrógeno, cuya formación puede representarse por las ecuaciones 2.4 y 2.5.



Existen otras rutas de carácter competitivo, por las que los electrones y huecos se recombinan y retornan a su estado fundamental. La recombinación del par $e^- - h^+$ viene acompañada de una liberación de energía en forma de calor o radiación con longitud de onda igual o inferior a la original incidente (ec. 2.6). Este fenómeno supone un descenso de la eficiencia del fotocatalizador, pudiendo ocurrir dentro del volumen del semiconductor (Figura 2.2, ruta II) como en su superficie (Figura 2.2, ruta III) [15].



Otros procesos de pérdida de especies activas son, por ejemplo, reacciones cíclicas (ec. 2.7) y (ec. 2.8), por interferencia de impurezas o de algunos de los intermediarios o productos obtenidos durante la degradación.



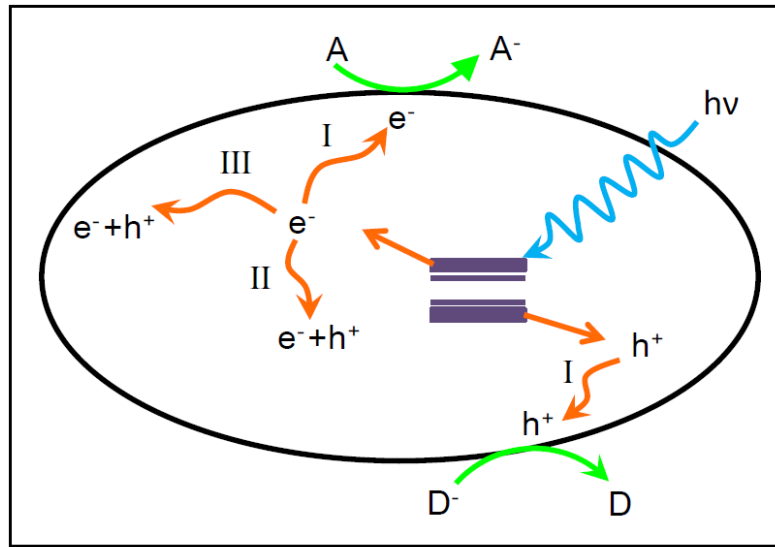


Figura 2.2. Evolución de los pares $e^- - h^+$ dentro de la partícula de un semiconductor [15].

En resumen, la radiación con un haz de contenido energético apropiado sobre partículas semiconductoras, es capaz de generar una serie de agentes oxidantes y reductores con una vida media y reactividad suficientes para entrar en contacto con los contaminantes (inorgánicos y orgánicos), a través de la interfase sólido-fluido portador, y transformarlos en productos de menor riesgo ambiental. En el caso de los contaminantes de naturaleza orgánica pueden provocar, incluso, su completa mineralización, cuya reacción global puede esquematizarse en la ec. 2.9.



El mecanismo de la reacción suele involucrar la participación de especies intermedias procedentes de la transformación del compuesto contaminante, frecuentemente en forma de radicales, cuya complejidad y número depende del tipo de molécula que se degrada, así como de la fase en la que el proceso fotocatalítico ocurra [11].

2.2.1. Variables que influyen en la velocidad de reacción fotocatalítica

Numerosas investigaciones han estudiado los factores que influyen en el mecanismo y la cinética de una reacción fotocatalítica y aunque sólo es posible establecer unas pautas generales debido a la gran variabilidad de las aplicaciones existentes, a continuación se describen de manera general algunos de los más importantes [13, 15, 16]:

pH. En el tratamiento de efluentes líquidos, dependiendo del pH del medio de reacción, el catalizador presentará diferentes estados superficiales que afectan su comportamiento como adsorbente y, por lo tanto, la eficiencia de contacto con las especies participantes en las reacciones. Por otro lado, el punto isoeléctrico de semiconductores de naturaleza anfótera, como el TiO_2 , está directamente relacionado con la tendencia a la floculación, por lo que cualquier modificación del pH condicionará el estado de agregación de sus partículas. Asimismo, los compuestos a degradar pueden presentarse en distintas formas químicas, de mayor o menor accesibilidad para el catalizador [15].

Naturaleza y concentración del contaminante. De manera general, las reacciones fotocatalíticas siguen el modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (ec. 2.10). El mecanismo L-H incluye las reacciones que ocurren entre los reactantes y el equilibrio de adsorción. El grado de conversión y la velocidad de las reacciones fotocatalíticas están vinculados a la naturaleza del contaminante a degradar, ya que ésta determinará tanto su estabilidad química como la complejidad del mecanismo de reacción. La aparición de productos intermedios puede suponer una contribución importante a la velocidad global del proceso, mediante su participación en las etapas de adsorción-desorción superficial. Usualmente hay una concentración óptima del contaminante, la cual maximizara la velocidad de reacción PCO cuando las otras condiciones son estables [15].

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + \sum K_i C_i} \quad (\text{ec. 2.10})$$

Donde i representa cada una de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

De acuerdo con esta ecuación, conforme la concentración del contaminante aumenta, se produce una transición gradual desde una cinética de reacción de orden uno hasta otro orden cero. Los valores de las constantes k y K están determinados por las condiciones de reacción (pH, temperatura, catalizador, etc.), así como por la naturaleza del contaminante (composición y estabilidad química) [15].

Temperatura. Dado que la activación del fotocatalizador ocurre por absorción de energía radiante, la temperatura del medio de reacción no desempeña un papel relevante en este sentido. No obstante, a partir de ciertas temperaturas puede producirse la excitación térmica generando niveles energéticos ocupados correspondientes a $E_F + K_B T$, siendo E_F el nivel de Fermi o potencial químico de los electrones a 0 °K (estado fundamental), K_B la constante de Boltzman y T la temperatura [11]. Otros parámetros como la solubilidad y volatilidad de los contaminantes y demás especies partícipes (O_2 , aditivos, etc.), o la cinética de adsorción-desorción de las moléculas sobre el catalizador, deben tenerse en cuenta al elegir la temperatura de trabajo [15]. En otras palabras, la temperatura puede no ser importante para la activación del catalizador pero si desempeña un papel fundamental para determinar la velocidad de reacción de otros procesos [11, 15].

Humedad. El agua molecular adsorbida sobre el fotocatalizador reaccionará con los huecos y algunos grupos hidroxilos generados ($OH\bullet$), los cuales oxidan al contaminante. En ausencia de vapor de agua la degradación fotocatalítica de algunos compuestos químicos se retarda. Sin embargo, un exceso de vapor de agua en la superficie del catalizador inhibirá la reacción debido a que ésta compete con los contaminantes por los sitios de adsorción activos, reduciendo así la velocidad de degradación. A este fenómeno se le llama “adsorción competitiva” y solo ocurre en películas [15].

Fuente de radiación. Un componente esencial de los procesos de reacción es la longitud de onda e intensidad o los procesos de radiación incidente, la cual tiene un efecto significativo sobre la velocidad de la reacción. Existen algunos fotocatalizadores que responden a la luz visible, sin embargo, la lámpara germicidal (UV-C, 254 nm) y la fluorescente (300-370 nm), son las más comúnmente usadas [15].

La fotoactividad de los semiconductores sólo se manifiesta cuando sobre ellos incide radiación cuya energía sea igual o mayor que el *band gap*. Siendo las energías de banda prohibida de 3,2 eV para la anatasa y 3.0 eV para el rutilo. De esta forma, el umbral de absorción de las fases anatasa y rutilo para muestras con elevada cristalinidad corresponde a longitudes de onda de 384 y 410 nm, respectivamente [17]. Si se utilizan longitudes de onda inferiores a este valor la velocidad de reacción es independiente y constante, aunque pueden aparecer efectos de ruptura fotolítica de moléculas cuando la radiación empleada es demasiado energética, pudiendo obtener resultados equivocados (Figura 2.3 A). Por otro lado, conviene saber que los propios reaccionantes podrían absorber parte de la radiación útil, lo que supondría una disminución del rendimiento fotónico [15].

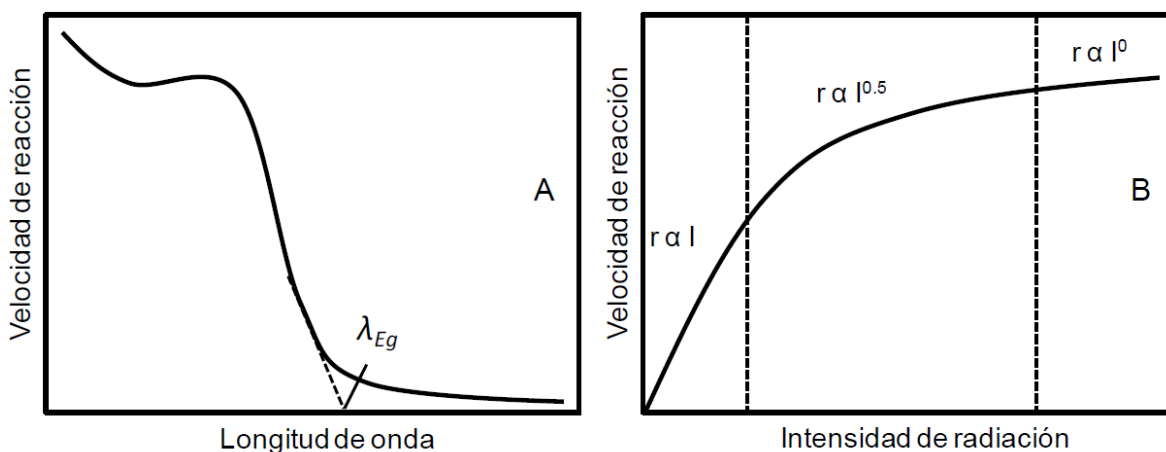


Figura 2.3. Influencia de la longitud de onda (A) y de la intensidad (B) de la radiación incidente en la velocidad de reacción.

La intensidad de la radiación utilizada debe ser suficientemente alta como para alcanzar a todas las partículas del catalizador y provocar la generación de los pares $e^- - h^+$. Se ha encontrado que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos (Figura 2.3 B), con un comportamiento de orden 1, hasta cierto valor de intensidad. A partir de este valor el orden parcial disminuye a 0.5, esto debido a que el aprovechamiento de los fotones se limita por las recombinaciones. Si la intensidad aumenta aún más, el catalizador no puede generar más pares [15].

Catalizador. El primer aspecto a considerar es la cantidad de catalizador usado, puesto que constituye el generador de los pares de carga activos, Es evidente que la velocidad de la reacción fotocatalítica es directamente proporcional a la concentración de catalizador, aunque a partir de un cierto valor límite esta dependencia es cada vez menos acusada debido a que los fenómenos de dispersión y obstrucción de la radiación comienzan a hacerse significativos, impidiendo la completa iluminación del sólido [15].

Por otro lado, las características intrínsecas del catalizador desempeñan un papel importante sobre la eficacia del proceso fotocatalítico [15]:

Propiedades cristalinas. Influyen principalmente sobre la producción de pares $e^- - h^+$ y su disponibilidad para las reacciones REDOX superficiales. Destacan el grado de cristalinidad del material, las fases presentes y proporción de cada una de ellas, así como el tamaño de los cristales. Por ejemplo, para la anatasa ofrece los mejores resultados de transformación de contaminantes, esto se puede atribuir, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja velocidad relativa de recombinación de pares hueco-electrón. También, la presencia de defectos en la estructura cristalina puede favorecer los procesos de recombinación.

Propiedades texturales. Afectan especialmente a la eficiencia del contacto entre el catalizador y las especies reaccionantes. En general, es común la

búsqueda de fotocatalizadores con elevada área superficial y distribución de tamaño de partícula uniforme y esférica.

Sistema fotocatalítico. Para el diseño tanto de ensayos con fotocatalisis como para el de fotorreactores está supeditado a dos dificultades inherentes a la fotocatalisis heterogénea: debe asegurar el perfecto contacto entre dos fases diferentes (sólido-fluido) y permitir la iluminación uniforme de todas las partículas del catalizador [17]. Las configuraciones desarrolladas son diversas, dependiendo de aspectos como localización de la fuente de radiación (externa o interna), intervalo de longitudes de onda requeridos, operación en continuo o por cargas, en fase líquida o gaseosa, entre otros [15].

Oxígeno. El comportamiento del oxígeno como aceptor de electrones permite el desarrollo de las reacciones fotocatalíticas minimizando los procesos de recombinación de los pares $e^- - h^+$, a la vez que no compite con el contaminante por los sitios de adsorción. Diversos estudios han confirmado que la ausencia de O_2 en el medio de reacción conduce a la inactividad del catalizador. Por otro lado, otras investigaciones, empleando otras sustancias con afinidad electrónica, han obtenido actividad del catalizador, lo cual indica que el O_2 no es imprescindible. En cualquier caso, si se suministra O_2 debe asegurarse una presión parcial del mismo constante en todo el proceso, con el fin de no convertir esta variable en la etapa limitante sobre la velocidad global de reacción [15].

2.2.2. Semiconductores empleados en fotocatalisis heterogénea

Como se mencionó anteriormente, los fotocatalizadores de mayor interés en el campo de la purificación de aguas son los materiales semiconductores, por su capacidad de generar pares $e^- - h^+$, con un tiempo de vida lo suficientemente largo como para participar en reacciones REDOX superficiales, que desencadenan la destrucción de contaminantes. Esta propiedad resulta de su

estructura electrónica de bandas, originada por el traslape de los orbitales atómicos que se extiende por toda la red tridimensional de los cristales [15].

Desde el punto de vista práctico, interesan materiales semiconductores cuya anchura de banda de energía prohibida esté dentro del intervalo energético del espectro solar [17]. Algunos de los materiales más adecuados aparecen en la Figura 2.4. Para que éstos sean efectivos fotocatalíticamente, el potencial de reducción de los huecos de la banda de valencia debe ser superior al del ión hidroxilo (permitiendo así la formación de este radical) y al de las moléculas orgánicas a degradar (eliminación por oxidación directa con los huecos) [15]. Del mismo modo, el potencial de reducción de los electrones de la banda de conducción ha de ser adecuado para reducir el oxígeno u otras especies receptoras, evitando la recombinación de los pares de carga e incluso generando otros agentes oxidantes activos (O_2^- , por ejemplo).

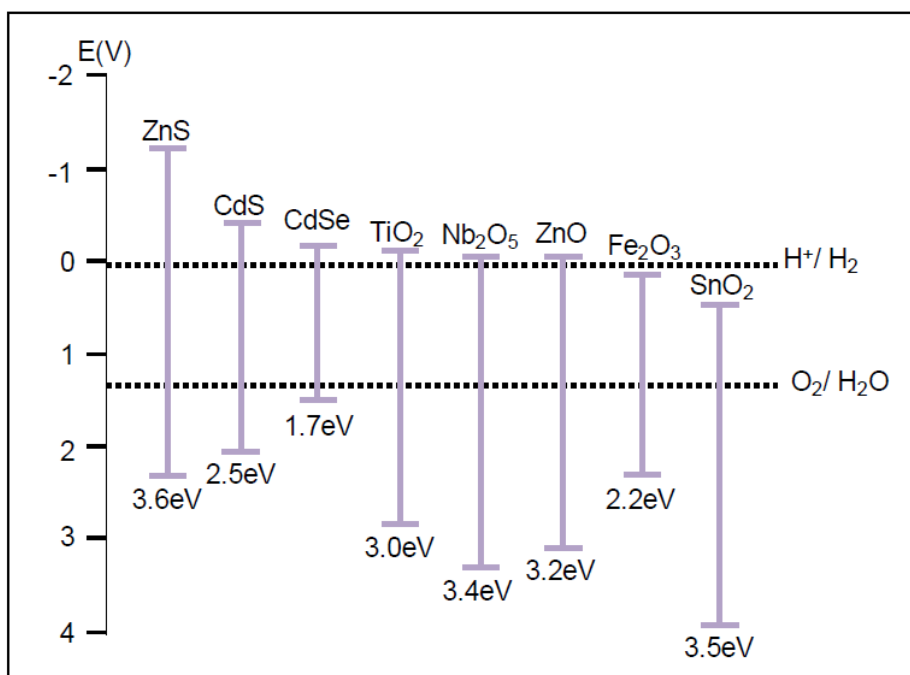


Figura 2.4. Banda de energía prohibida y potencial REDOX de los pares e⁻-h⁺ de algunos semiconductores [11].

Sin embargo, en la elección del semiconductor más conveniente debe tenerse en cuenta otros aspectos como su estabilidad química y resistencia a la fotocorrosión, disponibilidad y costo en el mercado, así como el grado de toxicidad.

Los óxidos metálicos generalmente son sensibles a los agentes reductores, como los electrones de la banda de conducción, que pueden disolverlos con la subsiguiente liberación de oxígeno. No obstante, en el caso del TiO_2 , la presencia de agua, cuya oxidación por los huecos es de potencial más favorable, inhibe su disolución lo que le confiere una elevada estabilidad a la fotocorrosión [15].

Aunque la anchura de banda de energía prohibida no es la óptima para el aprovechamiento de la luz solar, la mayor resistencia del TiO_2 a la corrosión fotoinducida, unida a su bajo costo e inocuidad, hacen que este material sea el más idóneo para su aplicación en procesos de depuración de efluentes contaminados mediante fotocatalisis heterogénea [15].

Como se ha visto, el desempeño catalítico depende directamente, entre otros factores, de las propiedades texturales (volumen de poro, área superficial, distribución del tamaño de poro) debido a que las reacciones catalíticas toman lugar en la superficie del fotocatalizador [11]. Por lo tanto, una elevada área superficial traerá como consecuencia una mayor conversión por unidad de volumen. En consecuencia, al disminuir el tamaño de partícula en cuestión, su actividad catalítica aumenta ostensiblemente [11].

En catálisis heterogénea, la nanotecnología puede ayudar a diseñar un catalizador ideal, es decir, un catalizador en donde se tuviera un control total de la formación de sitios activos los cuales estarían en contacto con cierta reacción, obteniéndose como resultado una perfecta actividad y selectividad. Por ello, la nanotecnología recientemente ha ganado mucha popularidad en catálisis heterogénea [11, 15, 17]. De acuerdo a la literatura, los estudios reportados a cerca de nanocatalizadores han revelado que las propiedades catalíticas dependen de sus tamaños e imperfecciones. Y que los minúsculos cambios que

se hagan a la estructura o al tamaño de la partícula alteran las propiedades electrónicas de estos materiales y, en consecuencia, su función catalítica [15].

Por otro lado, es importante mencionar también que a pesar de los múltiples beneficios que la fotocatalisis heterogénea ofrece, las características de este proceso hacen que su viabilidad práctica esté limitada al tratamiento de concentraciones y caudales bajos [15]. En consecuencia, la fotocatalisis rara vez se empleará como única tecnología de depuración siendo lo más habitual combinarla con los tratamientos convencionales (tratamientos biológicos) para abarcar un rango más amplio de contaminación [17].

2.3. El dióxido de titanio

Llamado también titania, el dióxido de titanio (TiO_2) es un óxido metálico calificado como semiconductor tipo *n* sensible a la luz y capaz de absorber radiación electromagnética, principalmente en la región ultravioleta (UV). La Figura 2.5 muestra esquemáticamente cómo se encuentra la distribución electrónica en el borde de las bandas para un conductor, un semiconductor y un material aislante. La mayoría de electrones están en su estado base o fundamental formando la banda de valencia (BV). Al irradiar un material con la energía suficiente para excitar un electrón de la BV, este pasará a un estado mayor de energía llamado banda de conducción (BC) [18].

Los semiconductores son materiales que requieren de un estímulo externo para conseguir la conducción eléctrica, de manera más estricta, su distribución electrónica es intermedia entre los metales y los aislantes, donde los primeros disponen de portadores libres de carga debido a la naturaleza de sus enlaces y los segundos son materiales que no permiten el transporte de portadores de carga debido a que las bandas de valencia y conducción se encuentran separadas impidiendo el movimiento de los electrones .

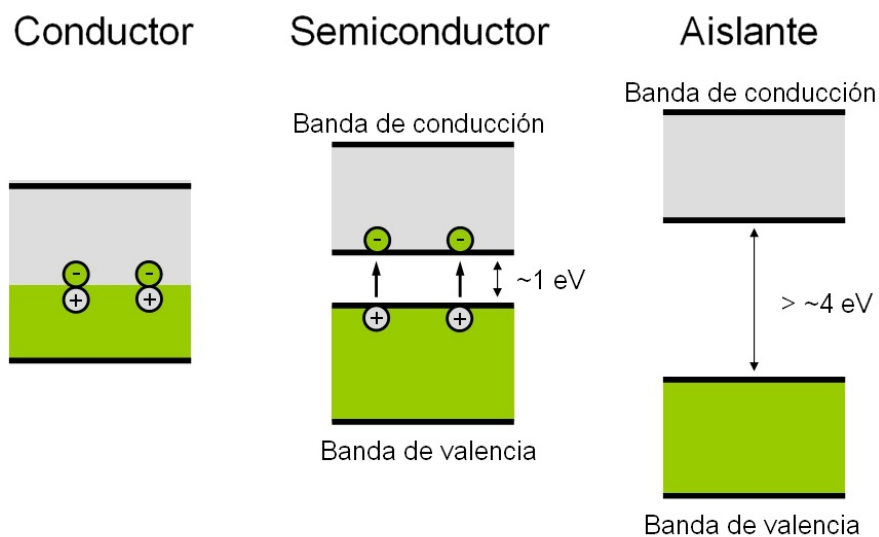


Figura 2.5. Esquema de bandas de valencia y de conducción.

Casi todos los productos de dióxido de titanio en polvo disponibles en el mercado son anatasa o rutilo o una mezcla de estos, por ello son estos dos polimorfos los que tienen aplicaciones tecnológicas más ampliamente difundidas. La brookita es menos común y rara vez es estudiada y usada comercialmente, debido principalmente a que es difícil de sintetizar [19], aunque suele aparecer como subproducto minoritario en la síntesis de anatasa o rutilo.

2.3.1. Polimorfos del TiO_2 : estructura cristalina

El dióxido de titanio existe en la naturaleza en tres fases cristalinas: el rutilo (tetragonal), la anatasa (tetragonal) y la brookita (ortorrómbica). Siendo el rutilo la fase más estable termodinámicamente a condiciones ambientales de temperatura y presión, aunque es la fase anatasa la que tiene mayor aplicación y se puede obtener fácilmente mediante procesos convencionales de cloro o sulfato. Se han reportado también otros polimorfos del dióxido de titanio como TiO_2 (II), TiO_2 (R), TiO_2 (H), TiO_2 (III), entre otras [19], pero son poco estudiados por ser fases de alta presión (3-6 GPa) [19, 21]. Se sabe que las condiciones de procesamiento y las técnicas de síntesis influyen en la estructura cristalina resultante y con ello en las propiedades físicas y químicas y en sus aplicaciones [18].

Las estructuras cristalinas de los distintos polimorfos del TiO_2 se describen comúnmente mediante diferentes arreglos de un mismo bloque constructor: unidades de TiO_6 , donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones) formando una configuración octaédrica a través de dos uniones axiales y cuatro ecuatoriales situados en las esquinas de un octaedro distorsionado (Figura 2.6). Cada estructura se caracteriza por una distorsión particular del octaedro y por diferentes patrones de apilamiento a través de comparticiones de lados o esquinas de los octaedros (ver Figura 2.6). Las uniones por compartición de esquinas (corner-sharing) implican que un O^{2-} enlazado ecuatorial o axialmente está coordinado al Ti^{4+} del centro de otro octaedro, mientras que aquellas por compartición de lados (edge-sharing) implican que dos O^{2-} ecuatoriales o uno ecuatorial y un axial están coordinados al Ti^{4+} del centro de otro octaedro [22]. Así, como lo requiere la regla electrostática de valencias, cada átomo de O es compartido por tres octaedros. Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión, cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados compartidos por octaedros. Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita [22]. Sin embargo, la anatasa es la más comercializada debido a su superior eficiencia fotocatalítica [15, 17,18, 22].

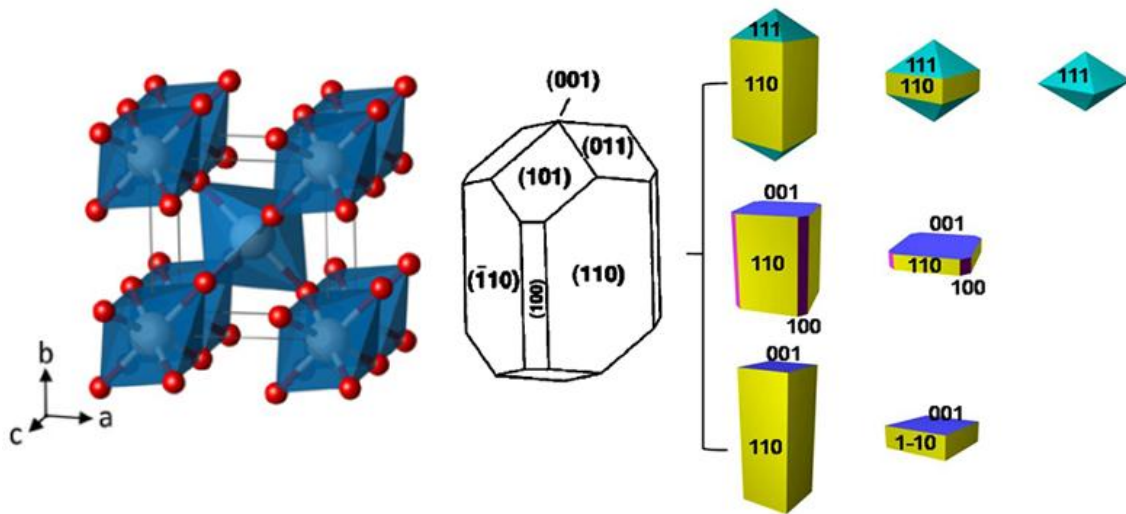


Figura 2.7. Arreglo de octaedros de TiO_6 en una celda unitaria de rutilo (Ti: blanco, O: rojo) (izquierda), forma del cristal de TiO_2 rutilo en equilibrio de acuerdo a la construcción de Wulff (centro) y posibles formas sintéticas de cristales de rutilo (derecha). Adaptado de las referencias [25-27].

La **anatasa** (Figura 2.8), es la fase meta-estable a condiciones ambientales, tiene una estructura cristalina tetragonal ($a = b = 3,7842 \text{ \AA}$, $c = 9,5146 \text{ \AA}$) y pertenece al grupo espacial $I4_1/amd$. Como en el rutilo, cada ión de titanio se conecta octaédricamente a 6 iones de oxígeno con longitudes de enlace de 1,93 o 1,98 Å (Figura 2.6). En la celda unitaria de anatasa, los 4 iones de titanio no están localizados en el mismo plano [24]. En la anatasa, cada octaedro comparte cuatro lados comunes con otros octaedros. La celda convencional de la anatasa se representa por dos celdas unitarias (12 átomos, al ser tetragonal centrada en el cuerpo) por lo tanto hay cuatro unidades de TiO_2 por celda [22].

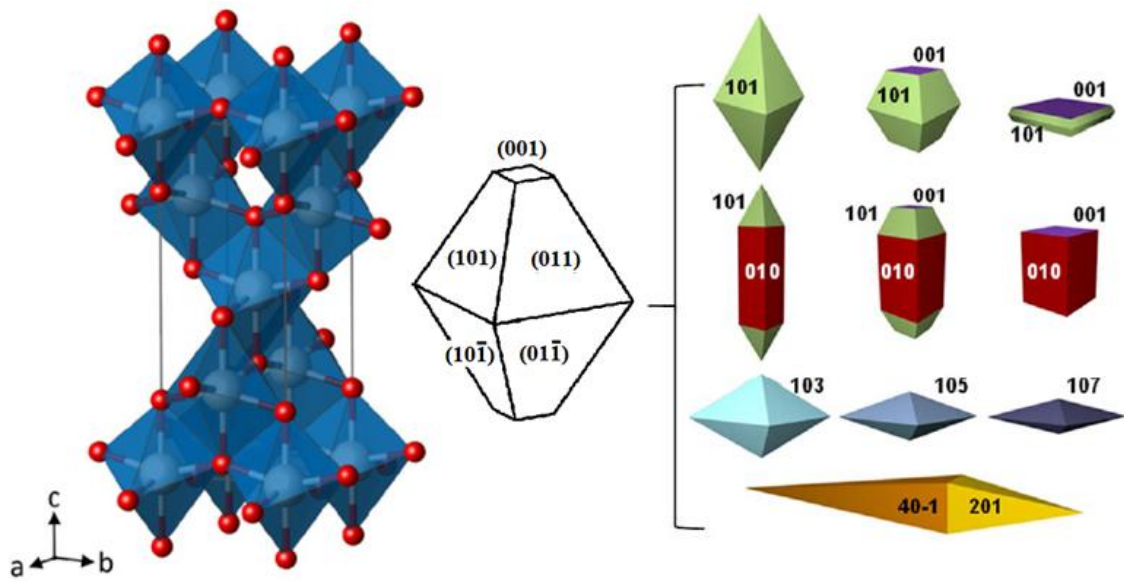


Figura 2.8. Arreglo de octaedros de TiO_6 en una celda convencional de anatasa (Ti: blanco, O: rojo) (izquierda), forma del cristal de TiO_2 anatasa en equilibrio de acuerdo a la construcción de Wulff (centro) y posibles formas sintéticas de cristales de anatasa. Adaptado de las referencias [25-27].

La estructura del rutilo está más densamente empaquetada que la de la fase anatasa. Como punto de referencia, la densidad de las fases anatasa y rutilo son de 3.84 g/cm^3 y de 4.26 g/cm^3 , respectivamente. Estas densidades muestran que el rutilo es más compacto que la anatasa, que en contraste, presenta una estructura abierta, siendo al menos 10% menos densa que el rutilo. Esta notable diferencia de densidades entre la anatasa y el rutilo desempeña un factor importante en las propiedades de las dos estructuras. El volumen extra en la anatasa corresponde a regiones vacías, y afectan solo aquellas propiedades que son promediadas en la celda completa, tales como la compresibilidad y la constante dieléctrica [22].

La **brookita**, (Figura 2.9), la brookita tiene un sistema cristalino ortorrómbico ($a = 9,16 \text{ \AA}$, $b = 5,43 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$) y grupo espacial $Pbca$. Consta de octaedros TiO_6 distorsionados, que comparten bordes y esquinas en una red similar a la de la anatasa y rutilo. En la brookita, cada octaedro comparte tres bordes con otros octaedros y hay 8 unidades de TiO_2 por celda. Las características estructurales de la brookita están entre las de la anatasa y el rutilo [19].

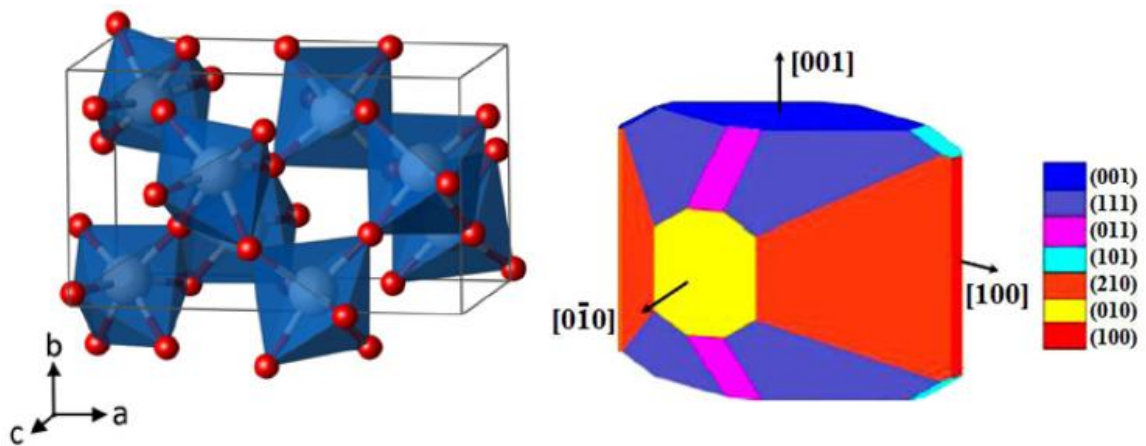


Figura 2.9. Arreglo de octaedros de TiO_6 en una celda convencional de brookita (Ti: blanco, O: rojo) (izquierda), forma del cristal en equilibrio de TiO_2 brookita de acuerdo a la construcción de Wulff (derecha). Adaptado de las referencias [25-27].

El **TiO_2 tipo B** ($\text{TiO}_2(\text{B})$) tiene una celda unitaria monoclinica ($a = 12,18 \text{ \AA}$, $b = 3,74 \text{ \AA}$, $c = 6,52 \text{ \AA}$, y $\beta = 107,05^\circ$), grupo espacial $C2/m$. Su densidad es relativamente más baja que la de la anatasa, rutilo o brookita. El $\text{TiO}_2(\text{B})$ tiene octaedros de TiO_6 compartiendo bordes y esquinas formando una estructura relativamente abierta (Figura 2.10). En el $\text{TiO}_2(\text{B})$ hay 8 unidades de TiO_2 por celda.

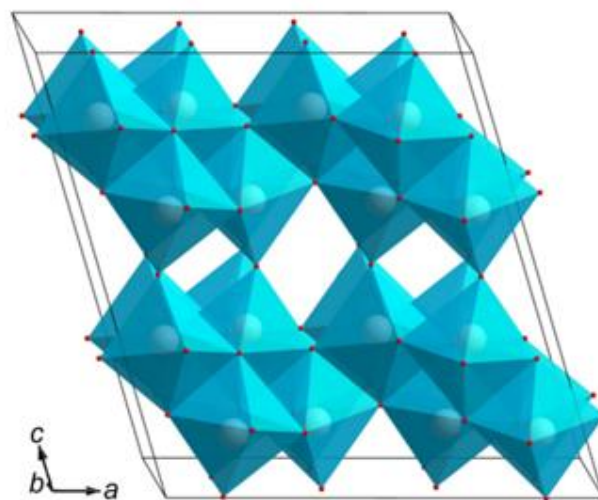


Figura 2.10. Arreglo de octaedros de TiO_6 en el $\text{TiO}_2(\text{B})$. Adaptado de la referencia [28].

Como también ocurre con el rutilo y la anatasa, el $\text{TiO}_2(\text{B})$ se puede sintetizar con diferentes morfologías, tales como nanopartículas, nanocables, nanotubos, y nanoláminas.

Además de las principales estructuras naturales de TiO₂ (anatasa, rutilo y brookita), también hay otros polimorfos de TiO₂, además del TiO₂(B), como el TiO₂ (II), que tiene una estructura similar a la de PbO₂ y se puede sintetizar como una fase intermedia durante la transformación de anatasa a rutilo, y el TiO₂ (H), es menos común y tiene una estructura hollandite [22].

En la Tabla 2.1 se presentan los parámetros de red de las principales fases cristalinas del TiO₂ junto con algunas de sus propiedades físicas.

Tabla 2.1. Aspectos sobre la estructura cristalina de las fases del TiO₂ [22, 29].

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita	TiO₂ (B)
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica	Monoclínica
Grupo espacial	<i>I4₁/amd</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>Pbca</i>	<i>C2/m (12)</i>
	a = b = 3.78	a = b = 4.59	a = 9.16	a = 12.18
Parámetros de red (Å)	c = 9.51	c = 2.96	b = 5.43 c = 5.13	b = 3.47 c = 6.52 β = 107.3°
Volumen de unidad de TiO ₂ (Å ³)	34.02	31.12	32.2	
Densidad (g/cm ³)	3.84	4.26	4.11	
Band gap (eV)	3.19	3.03	3.11; 3.3	
Índice de refracción	2.52	2.72	2.63	
Solubilidad en HF	Soluble	Insoluble		

En los últimos años las nanoestructuras de dióxido de titanio han captado el interés de científicos en todo el mundo, esto debido a las propiedades intrínsecas del TiO₂ y que lo hacen un buen candidato a diferentes tipos de aplicaciones. El TiO₂ es un óxido anfótero químicamente muy estable, con baja toxicidad y de bajo costo, debido a la abundancia relativa del titanio en la corteza terrestre (0.63%, el séptimo metal más abundante). No obstante, el TiO₂ posee elevada estabilidad termodinámica, por lo que es un material resistente a medios corrosivos y permanece inerte ante casi todos los ácidos y bases fuertes [29].

Como se vio anteriormente, el TiO₂ cristaliza en la naturaleza en tres tipos diferentes de estructura: Anatasa, Rutilo y Brookita. Termodinámicamente, el rutilo es estable y la anatasa es metaestable a presión y temperatura ambiente. La

termodinámica indica que la estabilidad de fase también depende del tamaño de partícula y se encontró que se anatasa es más estable que rutilo cuando el tamaño de partícula es menor que 14 nm [22]. Además, se ha informado de que anatasa es termodinámicamente estable para tamaños de Nps < 11 nm, brookite es estable para tamaños de Nps de entre 11 y 35 nm, y rutilo es estable para tamaños de Nps > 35 nm [75-77]. Esto puede explicar por qué anatasa es la fase principal en la síntesis de TiO₂ nanocrystalino. Estas observaciones se han atribuido a dos efectos principales: la energía superficial y química precursora.

2.3.2. Transformación de fase anatasa-rutilo

En la síntesis de TiO₂, la fase cristalina que se forma primero es generalmente la anatasa, independientemente del método de síntesis usado. Esto podría deberse, desde el punto de vista estructural, a que los octaedros de TiO₆ de corto alcance pueden acomodarse con mayor facilidad en la estructura anatasa de largo alcance, esto porque la estructura molecular de la anatasa es menos restringida que la del rutilo. Por otro lado, desde el punto de vista termodinámico, la recristalización más rápida de la anatasa podría ser debido a que posee una energía libre superficial más baja que la del rutilo [30].

La transformación de fase anatasa-rutilo (A-R) es espontánea, lo que significa que la energía libre del rutilo es menor que la de la fase anatasa a cualquier temperatura (ver Figura 2.11), pero es cinéticamente desfavorable a bajas temperaturas. Por lo que, la entalpía de la A-R es negativa debido a que el cambio en volumen para la reacción anatasa-rutilo es siempre negativo, hecho que confirma que la anatasa es metaestable con respecto al rutilo bajo todas las condiciones de temperatura y presión [29]. La Figura 2.11 muestra la energía libre de ambas fases para diferentes temperaturas [31].

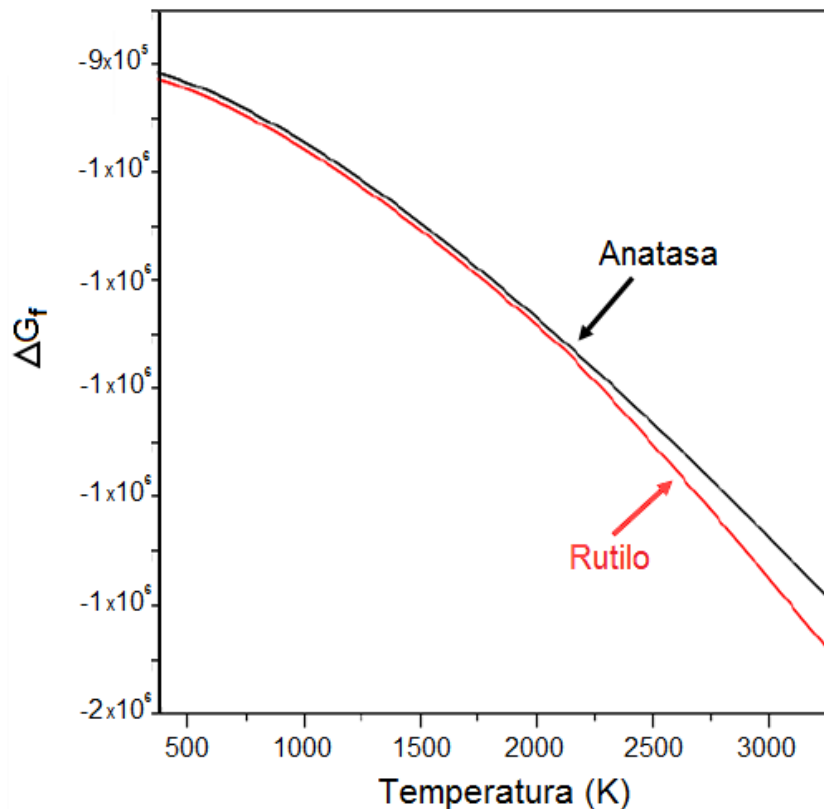


Figura 2.11. Energía libre de formación para las fases anatasa y rutilo, en función de la temperatura [31].

Como se describe en el trabajo de L. Gonzales [31], la teoría generalmente aceptada sobre la transformación de fase es que dos enlaces de TiO_2 se rompen en la estructura cristalina de la anatasa, permitiendo un reacomodo del octaedro Ti-O, generando una disminución en el volumen y la aparición de la fase rutilo, lo que produce un incremento de la densidad respecto a la anatasa. El rompimiento de estos enlaces se acelera por la presencia de imperfecciones en la red cristalina, lo cual puede ser favorecido por un gran número de factores que incluyen la incorporación de impurezas, variación en la atmósfera (presión parcial de oxígeno) y el método de síntesis, entre las más significativas [22].

Autores como Kumar *et al.* [19] y Gribb *et al.* [32] sugieren que, la transformación anatasa-rutilo es un proceso de nucleación y crecimiento, lo que es consistente con lo descrito, esto es, que debido a la debilidad de algunos enlaces Ti-O y el posterior rompimiento de los mismos, se produce un cambio estructural significativo necesario para la transformación. Por lo que entonces, la

velocidad de reacción para la transformación de fases está dada por la velocidad de nucleación y crecimiento. Esto lleva a considerar otros factores que afectan la transformación, siendo los factores fundamentales, para este caso, el número de sitios potenciales para la nucleación, la energía libre para formar las interfases entre los sitios de nucleación, y la energía de deformación (energía almacenada por un sistema sometido a deformación) asociada con la formación de núcleos. La energía de deformación es un factor importante debido a que se asocia a la formación de núcleos en materiales nanométricos, produciendo un incremento en la velocidad de transformación [18, 22], por lo que la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo tiene que ser significativa ya que el volumen molar del rutilo es aproximadamente 10% menor que el de la anatasa. Por ello, la energía de deformación es muy importante en reacciones sólido-sólido como la conversión de anatasa a rutilo, donde un gran cambio en volumen acompaña la transformación [22].

De acuerdo a Gribb y Banfield [32], esta energía de deformación puede ser afectada por el tamaño del cristalito a través de la presión en cristalitos nanométricos debido a la tensión superficial y a la curvatura de la superficie. Este incremento de la presión es equivalente, mecánicamente hablando, a la aplicación de una presión hidrostática sobre la partícula. Debido al cambio de volumen negativo durante la transformación anatasa-rutilo, esta presión puede reducir la energía de deformación asociada con la formación de núcleos de rutilo; por lo que una reducción en la energía de deformación asociada con la formación de núcleos, puede reflejarse como una disminución en la barrera de energía para la transformación, lo que tiende a incrementar la velocidad de reacción. Entonces, la energía de deformación asociada con la formación de núcleos emerge como una posible causa del efecto producido por el tamaño de partícula sobre la velocidad de transformación [22].

Sin embargo, es conocido que la fuerza motriz para la transformación de fases está determinada por la diferencia entre el potencial químico de las fases inicial y final. Por lo que, la energía de activación es la energía mínima requerida para superar la barrera de energía potencial para que inicie la transformación

de fase, así que el tamaño de partícula inicial inevitablemente llega a ser determinante en la evolución de la fase [22].

Adicionalmente, se ha propuesto que la transformación de fase anatasa-rutilo está gobernada principalmente por la deformación de la red producida durante la preparación del material, por lo que la fase de anatasa es más estable en cierto rango de deformación de la red, estableciéndose que la deformación de la red decrece con el incremento de la temperatura y el crecimiento del cristal, ya que la transformación de fase al rutilo inicia con una deformación de la red [22].

Finalmente tenemos que los mecanismos de transformación de fase mencionados son afectados por diversos factores como: el tamaño de partícula inicial, contenido de impurezas, fase inicial, atmósfera de reacción, temperatura y presión, entre otros.

2.3.3. Estabilidad de las fases del TiO₂

A escala nanométrica, tanto el crecimiento como la estabilidad de fase están inherentemente controlados por la termodinámica. Con la disminución del tamaño de partículas, la energía superficial es el parámetro más importante que controla la formación y estabilidad de los nanocristales [22].

Diversos estudios han demostrado en los últimos años, tal como lo predice la termodinámica, que la estabilidad de fases y transformación de los polimorfos más comunes del TiO₂ son dependientes del tamaño. Esto podría deberse a que a medida que se reduce el tamaño, la energía superficial toma cada vez más importancia en la determinación de la estabilidad del cristalito. Xiang *et al.* [33], por ejemplo, reportaron que el rutilo es la fase más estable por encima de los 35 nm, mientras que por debajo de los 11 nm lo es la anatasa. Por otro lado, basados en estudios por teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), Vittadini *et al.* [34] han propuesto que una secuencia completa de estabilidad en función de la disminución de tamaño del cristal sería como la mostrada en la

Figura 2.12, la cual sugiere que las láminas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ son en realidad más estables que la anatasa cuando tienen espesores de unos cuantas capas.

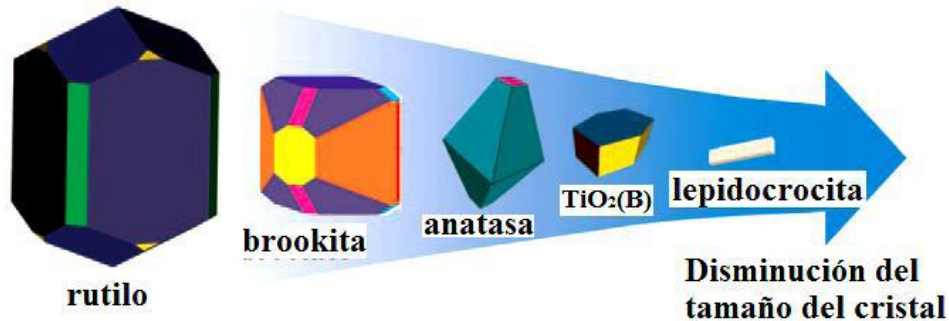


Figura 2.12. Tendencia de estabilidad de fases de TiO_2 con la disminución del tamaño del cristal [34].

Wang y Ying [34] reportaron que los cristalitos de rutilo se empiezan a formar después de que los granos de anatasa crecen hasta alcanzar un tamaño de entre 13 y 50 nm, y que los granos de rutilo resultantes fueron siempre más largos que los de la anatasa. Además refieren que considerando que los tamaños de núcleo crítico se alcanzan a través de la densificación de partículas y/o crecimiento de grano; de este modo, si el crecimiento de grano es muy lento, la transformación de fase también será lenta. También, la alta cristalinidad y pureza de nanopartículas de anatasa podrían suprimir el crecimiento de grano. Por otro lado, sugieren que la presencia de partículas de titania con tamaños de grano grande y morfología elongada facilitarían el proceso de transformación de fase, tal y como fue también propuesto por Penn y Banfield [36] quienes reportaron que para anatasa nanocristalina formada en condiciones hidrotermales, la transformación de fase de anatasa a rutilo está asociada a maclas (*twin boundaries*) de anatasa formadas por uniones orientadas, las cuales estarían constituidas de elementos estructurales tipo rutilo. La falta de una conveniente unión de las partículas disminuiría la posibilidad de nucleación a rutilo [22].

Por otro lado y como se afirmó anteriormente, diversas investigaciones determinan que el comportamiento actual de la transformación de fase está determinado por el tamaño de partícula inicial, contenido de impurezas, fase inicial, atmósfera de reacción, temperatura y presión, entre otros factores.

2.3.4. Propiedades electrónicas del TiO₂

De manera simplificada, se puede decir que los electrones en un átomo se distribuyen sobre el mismo en regiones denominadas orbitales, cuyos niveles de energía y distribución espacial se describen por medio de la mecánica cuántica [22]. Los electrones ocupan sucesivas capas del átomo, siguiendo el principio de exclusión de Pauling. El solapamiento de los orbitales atómicos, que se extiende por toda la red, genera una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí formando bandas de estados electrónicos permitidos. Entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados permitidos, cada uno de estos intervalos en una banda de energía prohibida o *band gap*, entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), las cuales surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y contienen los niveles ocupados más altos y los niveles desocupados más bajos (siglas en inglés: HOMO y LUMO, respectivamente) [37].

En una red infinita, la configuración electrónica se expresa como bandas a partir de la función de densidad de estados electrónicos (DEE). En el estado fundamental, y a 0 °K, los electrones ocupan estos estados electrónicos hasta un cierto valor de energía conocido como el nivel de Fermi (E_F), quedando desocupados los estados con energía mayor que E_F , como se esquematiza en la Figura 2.13. La E_F coincide a 0° K con el potencial químico (μ) de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de E_F , y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura) [22]. Consecuentemente, se desocupa una fracción equivalente de estados en el intervalo $E_F - k_B T$.

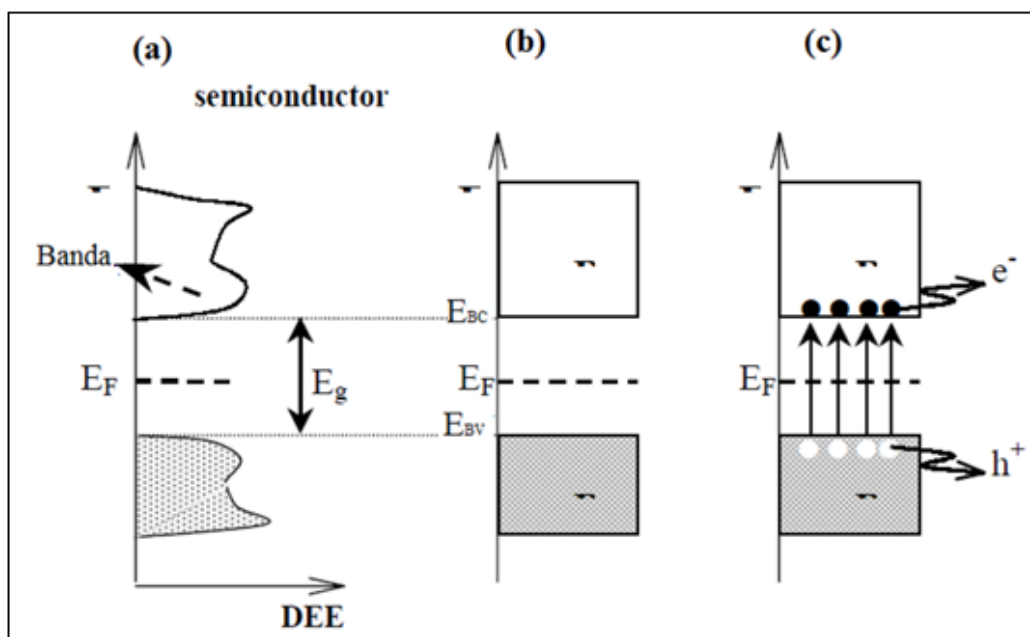


Figura 2.13. (a) Estructura de bandas y distribución de electrones a 0 °K para un semiconductor intrínseco. (b) Esquema simplificado de la estructura de bandas y la distribución de electrones para un semiconductor intrínseco a 0 °K y (c) a $T \gg 0$ K. Las porciones grises indican los estados ocupados por electrones [37].

Debido a las diferencias en su estructura de red, rutilo y anatasa se caracterizan por diferentes estructuras de banda electrónica. En ambos casos, los estados de la banda de valencia se derivan de los orbitales atómicos 2p del oxígeno, mientras que los de la banda de conducción derivan principalmente de los orbitales 3d del titanio. Por otra parte, en condiciones normales, el TiO_2 es termodinámicamente estable como un compuesto no estequiométrico, con deficiencias del anión (oxígeno). Por lo tanto, se puede denotar como TiO_{2-x} . Por lo general, en las vacantes se pueden introducir estados ionizados localizados. En el caso de TiO_2 , las vacantes de oxígeno se compensan formalmente por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. Estos iones Ti^{3+} se comportan como donadores de electrones, la introducción de los niveles localizados al lado de la BC, proporcionando al TiO_2 un carácter de semiconductor tipo n. [38].

La estructura electrónica de anatasa se muestra en la Figura 1.17, y la de rutilo en la Figura 1.18. Los estados relevantes de TiO_2 son el resultado de la

combinación de los estados Ti e_g , Ti t_{2g} , O P_σ y O P_π . La BV se puede descomponer en tres regiones principales: la que resulta de Ti 3d-O 2p σ (P_σ orbitales) estados de unión (región de baja energía), la que resulta de Ti 3d-O 2p π en la región de mediana energía, y la que resulta de los orbitales O P_σ en la región de energía más alta debido a los orbitales O P_π no enlazados en la parte superior de la BV. Por ello, tanto en la anatasa como en el rutilo la VB es amplia, de alrededor de 6 eV. La BC para ambas estructuras se compone de las bandas Ti e_g y t_{2g} . Los estados d_{xy} en el caso de anatasa se encuentran en la parte inferior de la BC, mientras que en el caso de rutilo, la parte inferior de la BC se compone de orbital molecular π antienlazante [38].

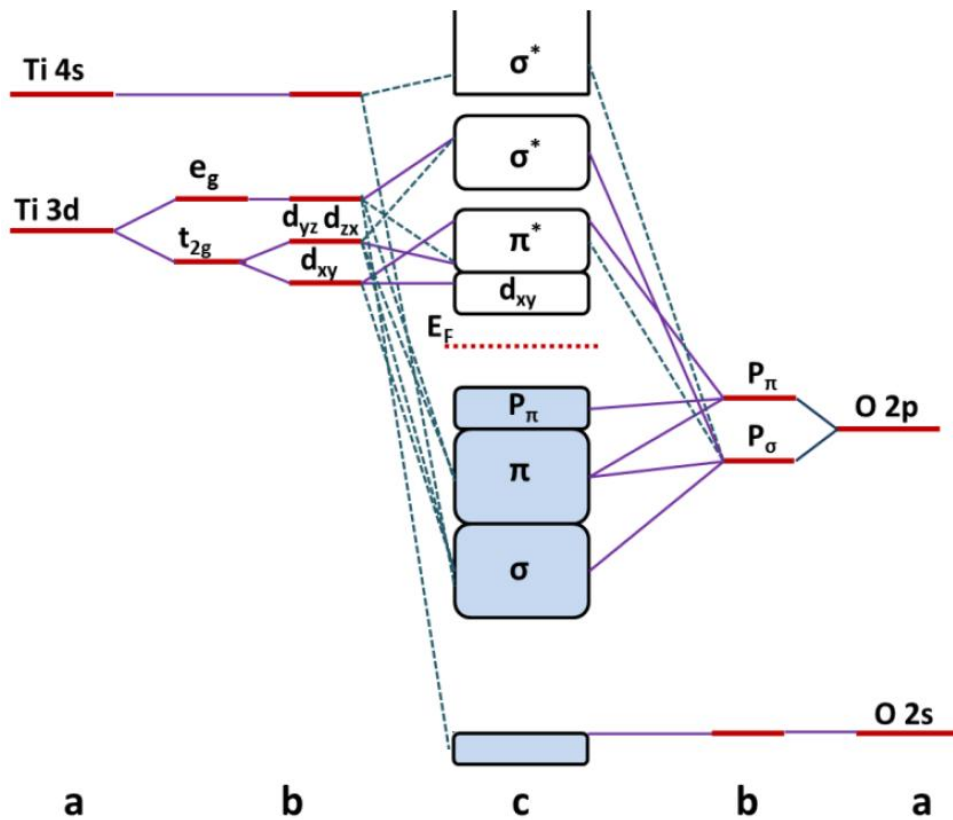


Figura 2.14. Estructura del orbital molecular del TiO₂ anatasa: (a) niveles atómicos, (b) niveles de división del campo cristalino, (c) estados finales de interacción. Las líneas continuas y discontinuas representan las contribuciones grandes y pequeñas, respectivamente [38].

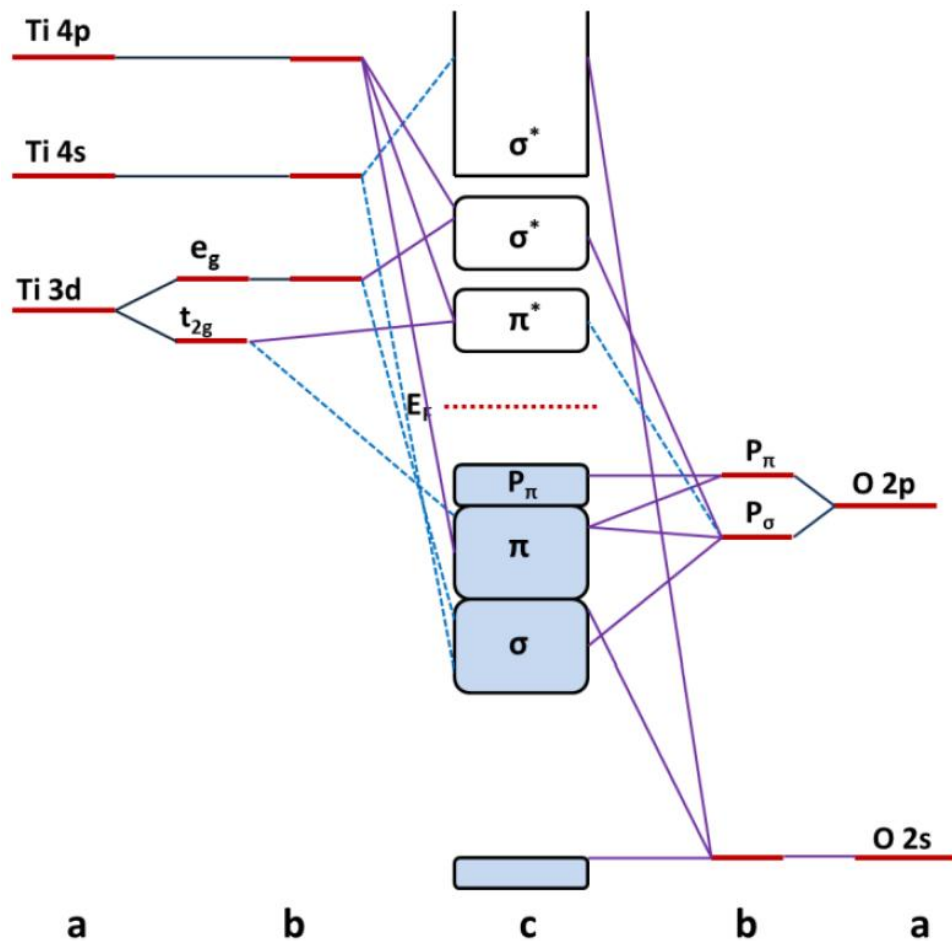


Figura 2.15. Estructura del orbital molecular del TiO₂ rutilo: (a) niveles atómicos, (b) niveles de división del campo cristalino, (c) estados finales de interacción. Las líneas continuas y discontinuas representan las contribuciones grandes y pequeñas, respectivamente [38].

Experimentalmente, diversos autores han reportado diferentes valores de E_g para los tres polimorfos más comunes del TiO₂, pero en general estos están alrededor de 3,2 eV para la anatasa y 3,0 eV para el rutilo (Tabla 2.1). Así también las propiedades ópticas y electrónicas del TiO₂ se pueden estudiar a partir de cálculos teóricos aplicando diversos métodos como la Teoría del funcional de la densidad (DFT) a partir del cual Landmann et al. [39] obtuvo el diagrama de bandas mostrado en la Figura 2.16 y reportó que la respuesta óptica se ha atribuido a transiciones directas para el rutilo y la brookita e indirectas para la anatasa (es decir, empleando tanto niveles electrónicos como fonones de red) [22]. Sin embargo, diversos factores tales como el tamaño cristalino o

presencia de dopantes, puede modificar el tipo de transiciones por lo que algunas aparentes contradicciones se puede encontrar en la literatura [20, 24-25, 40-41].

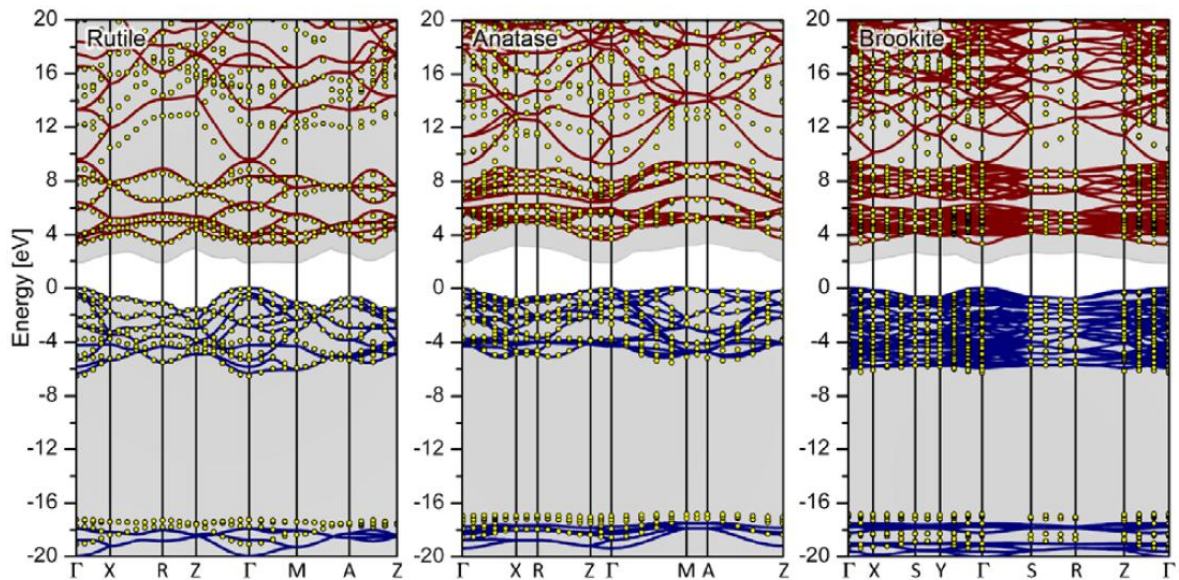


Figura 2.16. Estructura de bandas de los tres polimorfos más comunes de TiO_2 obtenidas a partir de cálculos teóricos aplicando la teoría del funcional de densidad (DFT) [22].

Por otro lado, el potencial de banda plana (*flat band potential*), E_{FB} , que es el potencial al cual no hay cargas acumuladas en la superficie del semiconductor, es una propiedad fundamental para entender los procesos de transferencia de electrones interfaciales. Para un semiconductor tipo n como el TiO_2 , se puede asumir que el potencial de banda plana y el *quasi* nivel de Fermi son los mismos y muy cercanos al borde más bajo de la banda de conducción. Di Paola et al. [42] determinó los potenciales de banda plana del rutilo, anatasa y brookita, a pH neutro, obteniendo valores de - 0,37 V; - 0,45 V y - 0,46 V, respectivamente, como se muestra en la Figura 2.17.

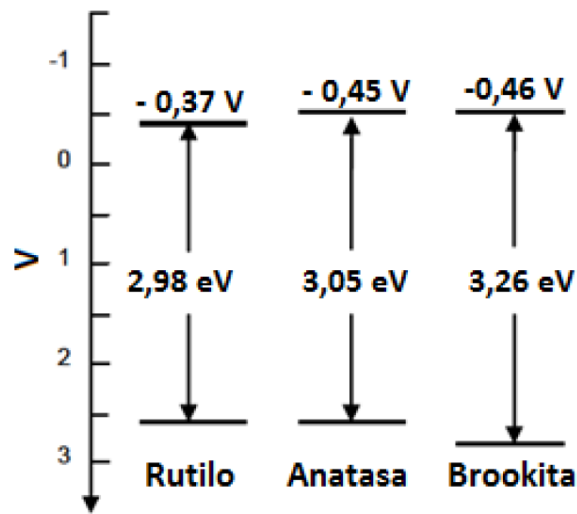


Figura 2.17. Potenciales electroquímicos de los bordes de banda del rutilo, anatasa, y brookita a pH neutro [42].

Como consecuencia de las características descritas hasta aquí, el TiO_2 presenta propiedades tan importantes que lo convierten en el semiconductor más usado en fotocatalisis e investigación, entre las más relevantes tenemos las siguientes [13, 15, 17, 42]:

- Su estequiometría real es TiO_{2-x} , lo que le convierte en un semiconductor tipo n con un valor medio de ancho de banda E_g de $\sim 3,03$ eV para el rutilo y $\sim 3,19$ eV para la anatasa.
- Ambas fases cristalinas del TiO_2 , el rutilo y la anatasa, corresponden a longitudes de onda en la región del ultravioleta y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, presencia de defectos o impurezas en el material, y métodos de síntesis.
- Es químicamente estable y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos, excepto por los ácidos sulfúrico o fluorhídrico concentrados, o bien por ataque de sólidos fundidos ácidos o básicos. A temperaturas elevadas los átomos Ti^{4+} son reducidos a Ti^{3+} por especies reductoras como CO , H_2 y NH_3 , proceso asociado a un cambio de color, desde el blanco característico a violeta.

- Elevada resistencia a la fotocorrosión. Sólo en medios fuertemente ácidos con iones sulfato se ha detectado un deterioro mayor bajo irradiación.
- Es un semiconductor anfótero (reacciona tanto con ácidos como con bases), mostrando un carácter ácido y básico débiles, con un punto isoeléctrico en torno a pH 6,5 (variable según el método de preparación).
- La superficie del TiO₂ es polar y, por lo tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO₂ generando grupos OH• de diferentes grados de reactividad en función de su localización.
- Tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.
- Posee elevados valores de constante dieléctrica ($\epsilon > 100$) e índice de refracción ($\eta = 2.54$ para la anatasa y 2.75 para el rutilo, ambos a $\lambda = 550$ nm).
- Es inocuo, no implicando en su manejo ningún riesgo para la salud humana ni el medio ambiente.

2.3.5. Aplicaciones del TiO₂

Gracias a las propiedades químicas (como estabilidad y baja toxicidad), ópticas (absorbente de radiación UV), dieléctricas y semiconductoras del TiO₂ citadas, además de su alta resistencia a la fotocorrosión y a su bajo costo y disponibilidad, sus aplicaciones se han extendido a muy diversos campos científicos y tecnológicos [15, 17]:

- Más del 80% de la producción del rutilo está destinada a su utilización como pigmento blanco en pinturas, papel, cerámicas, vidrios, cosméticos, etc.

- Fabricación de aparatos electrónicos y microelectrónicos tales como sensores de gas, celdas fotovoltaicas, celdas de combustible, transistores de película fina y dispositivos de memoria.
- Producción de hidrógeno.
- Construcción de superficies autolimpiables, para esterilizar espacios cerrados o en recubrimientos anticorrosivos y antisépticos de salas de hospitales, fachadas de edificios, etc.
- Implantes de huesos, tratamiento de úlceras en pié diabético, etc.
- Componente de parabrisas, escaparates y espejos, para evitar la formación de nieblas, aprovechando su fuerte carácter hidrofílico.
- Soporte catalítico de otras fases activas como metales nobles (como Pt) en reacciones de hidrogenación, u otros óxidos como los de Mo, W y V, en procesos de oxidación selectiva de hidrocarburos, reducción catalítica selectiva de NOX, descomposición de 2-propanol, etc.
- Fotocatalizador para la purificación de corrientes gaseosas o efluentes líquidos, de carga contaminante moderada-baja y con caudales de operación relativamente bajos.

El gran poder oxidante de los pares electrón-hueco del TiO₂, junto con el bajo costo y su buena estabilidad física y química hacen que este semiconductor sea el elegido para muchas aplicaciones. Un gran número de tecnologías prometedoras en el campo de la generación, almacenaje y ahorro de energía, así como en la descontaminación del medio ambiente, están basadas en nanomateriales de TiO₂ [38].

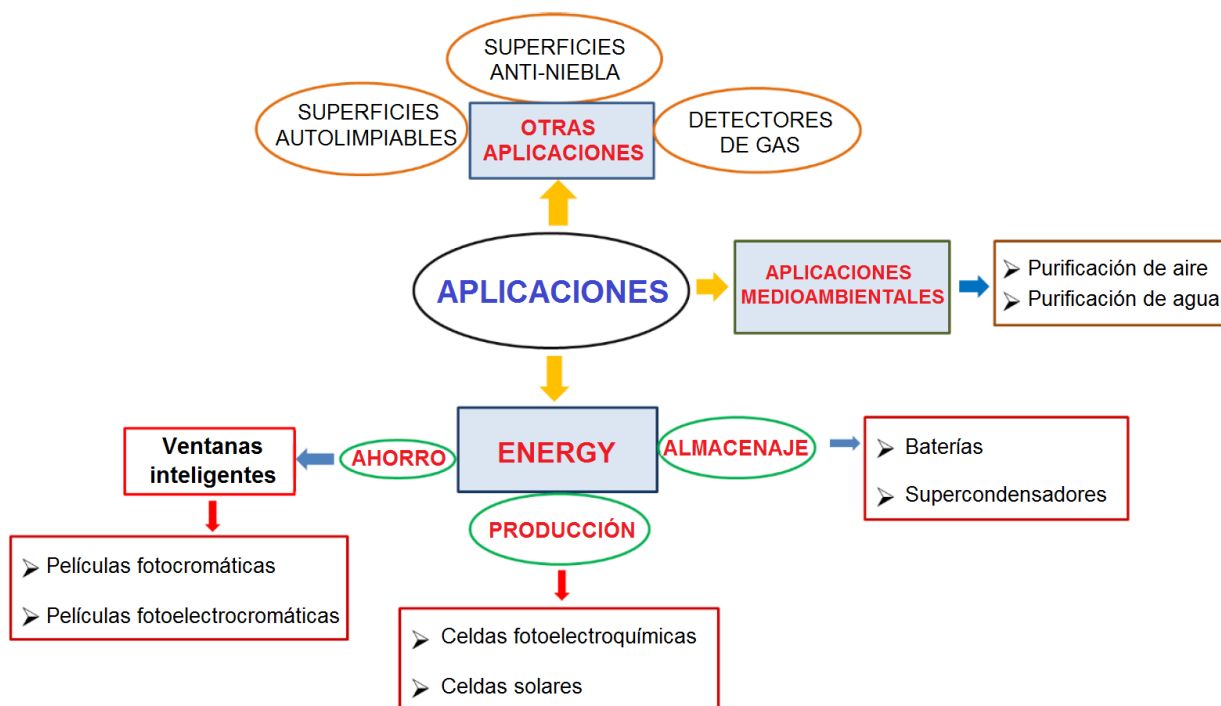


Figura 2.18. Campos de aplicación de los nanomateriales de TiO_2 relacionados directa o indirectamente con sus propiedades electroquímicas. Adaptado de la referencia [38].

2.3.6. El TiO_2 en fotocatalisis heterogénea

La mayoría de partículas semiconductoras empleadas en fotocatalisis, corresponden a óxidos metálicos como el TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdO , entre otros. De estos, el TiO_2 es uno de los óxidos más importantes por su aplicación en diversas reacciones electro y fotocatalíticas debido a que presenta una elevada estabilidad química en función de diversas condiciones del medio y al mismo tiempo la absorción de energía solar genera transiciones electrónicas en el ultravioleta cercano, dando como resultado diferentes reacciones de oxidación de muchos compuestos orgánicos promovidas gracias al ataque de los radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) que se generan [22]. Otra ventaja del TiO_2 , es que como se dijo anteriormente, su estructura electrónica es tal que le permite desarrollar tanto procesos de oxidación como de reducción del agua de manera simultánea, tal como se muestra en la Figura 2.4 de la sección 2.2.2.

Al irradiar el TiO_2 , con luz de una adecuada longitud de onda (385 nm para la anatasa y 410 nm para el rutilo [17]), un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC) y se genera una vacante electrónica, comúnmente llamada hueco (h^+ BV) (ec. 2.11), que puede reaccionar con agua o grupos hidroxilo, formando radicales hidroxilos adsorbidos en la superficie del fotocatalizador (ec. 2.12 y 2.13); también son capaces de oxidar la materia orgánica (R) para formar radicales y posteriormente los radicales hidroxilos son capaces de atacar consecutivamente a la materia orgánica adsorbida en el catalizador (R y P) hasta transformarla en CO_2 y H_2O (ec. 2.14). Los electrones en la banda de conducción (e^- BC) suelen reaccionar con el oxígeno disuelto para formar el radical superóxido (ec. 2.15). La Figura 2.25 muestra esquemáticamente los procesos descritos [22].

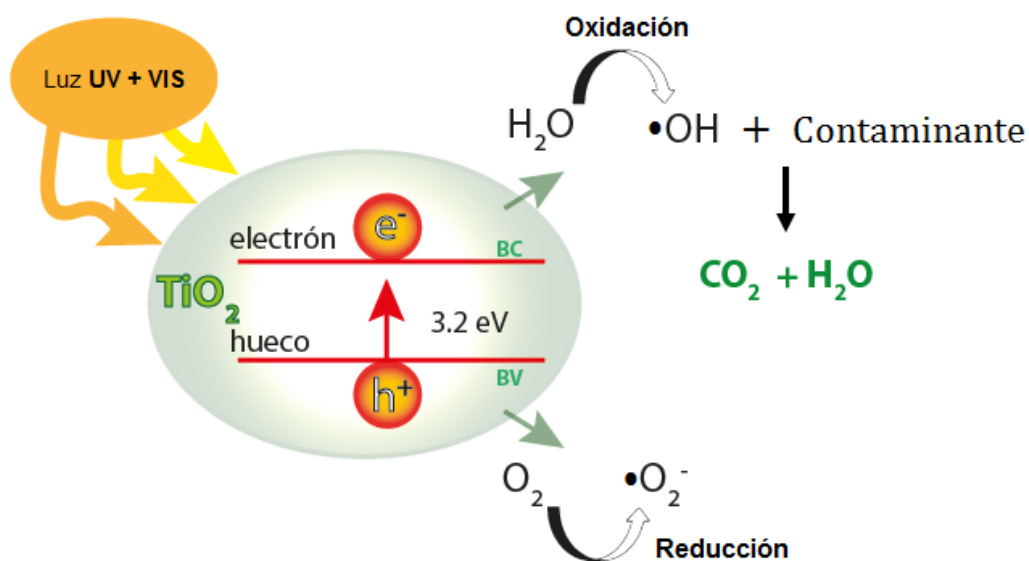
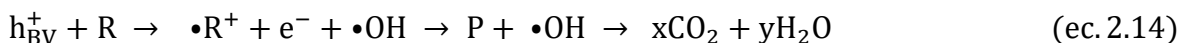
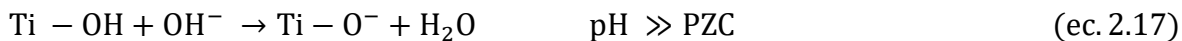
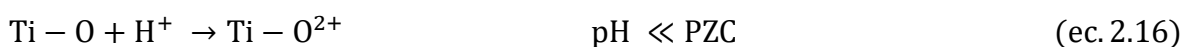


Figura 2.19. Representación del mecanismo general de la fotocatalisis con TiO_2 .

Las moléculas disociadas en la superficie del TiO₂ saturan la esfera de coordinación del Ti⁴⁺ para producir grupos hidroxilo mientras que los protones se unen al oxígeno enlazante. Este proceso reduce el exceso de energía causado por la abrupta discontinuidad de la estructura del sólido en el borde del cristal. Consecuentemente, la adsorción de moléculas reactivas está determinada, en gran medida, por la densidad y características específicas de los grupos hidroxilo. Muchas sustancias orgánicas tales como compuestos aromáticos se unen a la superficie del TiO₂ por enlaces de hidrógeno, pero también se pueden observar interacciones más fuertes con formación de un nuevo enlace para otras moléculas tales como vapores de alcoholes o gases acídicos [22]. La superficie de los óxidos en medios acuosos, es anfotérico y el TiO₂ no es la excepción. Los grupos superficiales anfotéricos del TiO₂ (Ti—OH) pueden protonarse o desprotonarse en condiciones acídicas (Ecuación (2.14)) y/o alcalinas (Ecuación (2.15)), respectivamente, como se muestra en las siguientes reacciones [22]:



El valor de pH al cual la concentración de centros negativos y positivos es el mismo (es decir, el sólido no tiene carga superficial neta) constituye el llamado punto de carga cero (PZC, siglas en inglés). Así, a valores bajos de pH (pH << PZC) la superficie del TiO₂ está cargada positivamente (predominan las especies Ti — OH²⁺), mientras que en condiciones alcalinas (pH >> PZC) este está cargado negativamente (predominan las especies Ti — O⁻) [22].

Por otro lado, se ha reportado que la actividad fotocatalítica de fases de TiO₂ mixtas es mayor a la que exhiben los polimorfos puros, ya que el acoplamiento de diferentes semiconductores permitiría el desplazamiento de electrones de un semiconductor a otro, permitiendo una separación más eficiente de electrones y huecos, mejorando la reactividad catalítica [42].

Como en cualquier proceso de catálisis heterogénea, el área superficial es también un parámetro importante en fotocatalisis, ya que la capacidad de adsorción está relacionada a esta. Sin embargo, en un trabajo de Ryu & Choi [43], se observa que la fotoactividad es relativamente insensible al incremento del área superficial, y por consiguiente su efecto en la velocidad de reacción es moderada. Las razones para este comportamiento no están completamente claras. Una posible explicación sería que los factores que determinan la velocidad de la fotocatalisis corresponden a procesos electrónicos antes que a reacciones superficiales. En este contexto, es preciso enfatizar que cualquier incremento en el área superficial estaría asociado con la reducción de la cristalinidad la cual puede aumentar la densidad de centros de recombinación [22].

2.3.7. Interacción de las nanopartículas con bacterias

Hay muchos posibles mecanismos para la acción antibacterial de las nanopartículas, se ha sugerido que estas, recubren las membranas de los microorganismos, Figura 1.8, prolongando la fase de retardo en el ciclo de crecimiento, de esa manera a cada organismo le toma más tiempo completar su división celular [21,27]. Otro de los posibles mecanismos está asociado a la producción de especies reactivas de oxígeno, por ejemplo el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) y superóxido (O_2^-), generado de la superficie de las nanopartículas [28], estas especies son altamente tóxicas a nivel celular y pueden ocasionar daños en el ADN.

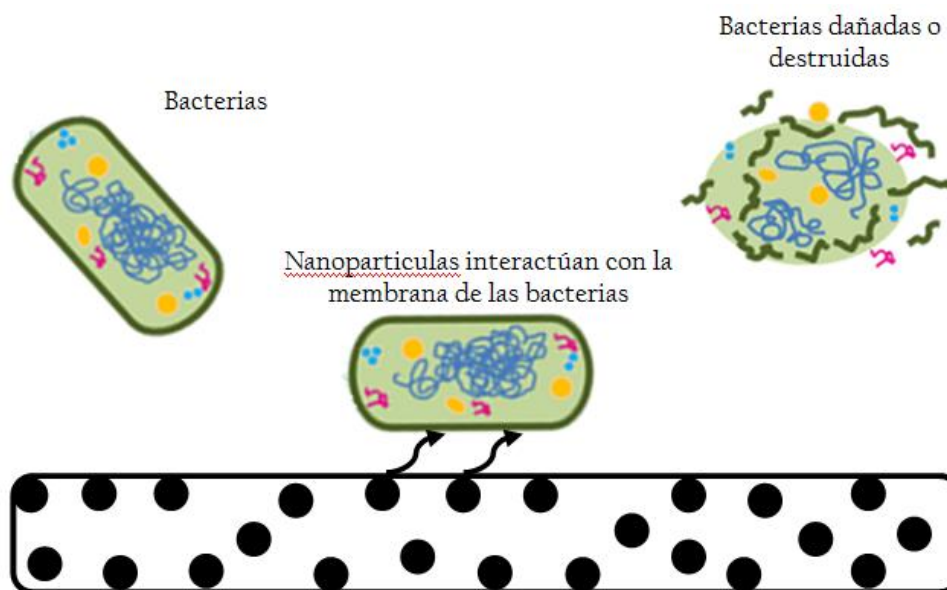


Figura 2.20. Posible mecanismo de acción antibacterial de las Nps-TiO₂.

2.4. Síntesis de nanopartículas de TiO₂

Las nanopartículas de TiO₂ se pueden obtener por diversos métodos, los cuales pueden ser métodos de química seca o húmeda. Dentro del primer grupo podemos mencionar la síntesis por oxidación en flama [44] que es el método más usado para la producción de partículas sub-micrométricas a gran escala. Dentro de los métodos por química húmeda encontramos: los procesos hidrotérmal/solvotérmal [45], Microemulsiones [46], síntesis asistidas por microondas [47], síntesis sonoquímica [48], el método sol-gel [35, 49-50], entre otros [22].

De todos estas técnicas, el método sol-gel es el más ampliamente utilizado, a pesar de requerir un tratamiento térmico posterior para mejorar la cristalización de las nanopartículas, por ser simple y permitir obtener nanopartículas homogéneas y de alta pureza, utilizando temperaturas bajas y además porque permite controlar la microestructura y la composición de las nanopartículas de TiO₂ controlando el precursor y las condiciones de procesamiento.

2.4.1. Método sol-gel

A pesar de ser uno de los procesos más empleados para la obtención de los nuevos materiales cerámicos, éste tiene su origen a mediados del siglo XIX, cuando Ebelman y Graham's iniciaron sus estudios sobre el gel de sílice. Su trabajo consistió en observar como con la hidrólisis del tetra etil ortosilicato (TEOS) o $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ bajo condiciones ácidas, se obtenía SiO_2 en forma de un material "parecido al vidrio". Este proceso no obtuvo mucha atención en esa época debido a que el tiempo de secado para obtener polvos finos era extremadamente largo, cercano o mayor a un año [11].

Tiempo después, en 1920, la admiración e interés por este proceso volvieron debido al fenómeno de los anillos de Liesegang, los cuales se presentaban de forma común en el gel, motivo por el cual también comenzó a estudiarse el crecimiento de cristales. Este mismo interés produjo una gran cantidad de estudios cuyos resultados eran meramente descriptivos, mientras que los principios fisicoquímicos no fueron del todo muy estudiados y mucho menos comprendidos. A partir de 1950 el proceso sol-gel empieza a ser reconocido por sus ventajas y comienza a jugar un papel importante en la obtención de materiales cerámicos con composición principal en base a óxidos. De la misma forma y con el paso del tiempo, esta técnica fue adecuándose a las nuevas necesidades y desarrollos, empleándose para depositar recubrimientos y películas, así como para la obtención de polvos cerámicos [11].

El método sol-gel es un proceso de síntesis que permite obtener polvos cerámicos, vidrios, compuestos y nanopartículas de diversos materiales, en especial, óxidos metálicos. En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, llamado "sol", que es una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico gracias al movimiento Browniano, a una fase sólida denominada "gel", que es el sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida.

Para entender con más detalle el proceso sol-gel, debemos conocer cada una de sus partes. Es una técnica que se basa en transformaciones químicas de una suspensión para generar coloides, los cuales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. En estas suspensiones, la fase dispersada es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales sobre ellas son nulas y las interacciones son dominadas por las fuerzas de Van der Waals y las cargas de superficie. Existen 3 tipos de coloides: sol, aerosol y emulsión [11]. Un **sol** es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un **aerosol** es una suspensión coloidal de partículas en un gas, mientras que una **emulsión**, es una suspensión de gotas líquidas en otro líquido. Estos 3 tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas de materiales cerámicos (óxidos, nitruros y carburos), los cuales pueden ser cristalinos o amorfos [11].

En un proceso típico sol-gel, se obtiene una suspensión coloidal (sol) a partir de reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores, los cuales generalmente son sales metálicas inorgánicas o compuestos metálicos orgánicos como los alcóxidos metálicos ($M(OR)_n$), éstos son los más comunes porque reaccionan rápidamente con agua. En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, de 1 a 1.000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulombicas y estéricas; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores [51-52].

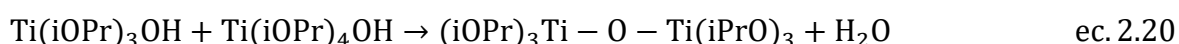
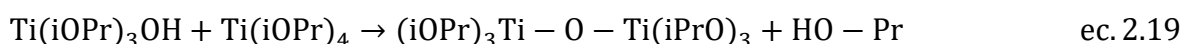
Un **sol** se define como una suspensión coloidal de partículas solidas muy pequeñas dispersadas en un líquido derivado del precursor hidrolizado en el líquido o seno de la solución. Al efectuarse las reacciones de hidrólisis y de condensación, el sol se gelifica para formar una red tridimensional en el interior del disolvente que es llamado gel. La formación de soles y geles se pueden llevar a cabo a temperaturas bajas ($<100^{\circ}C$) para obtener un óxido, finalmente se hace un tratamiento térmico cuyo propósito es calcinar y/o eliminar los compuestos orgánicos, este proceso se ejemplifica en la Figura 2.20 [11].

Mientras que un **gel** es una interconexión de una red rígida, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas, con una longitud promedio mayor a 1 μm . En la gelación la viscosidad incrementa súbitamente. La viscosidad del *sol* puede variarse, por ejemplo, mediante un manejo apropiado del tiempo. El término *Ageing* (envejecimiento) se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. El envejecimiento involucra la condensación, disolución, re-precipitación y transformaciones de fase dentro de las fases sólidas o líquidas. Algunos *geles* exhiben una reducción espontánea, llamada sinéresis (formación de enlace o atracción entre partículas que inducen a la contracción de la red y expulsión del líquido de los poros). El gel debe ser depositado por un periodo de tiempo, horas o días. Durante esta etapa, la poli-condensación continúa a lo largo con la solución y la re-precipitación del gel. La resistencia del gel incrementa con el envejecimiento. Un gel envejecido debe desarrollar suficiente fuerza para resistir el rompimiento durante el secado [11].

Dependiendo del procedimiento experimental empleado (tipo de precursores, tipo de depósito “dip-coating”, “spin-coating” o “drain-coating”, tratamiento térmico e hidrotérmico, etc.), el método de sol-gel presenta algunas diferencias, las cuales influyen en el producto final: películas delgadas, polvos o monolitos. Diferentes estudios emplean el método sol-gel y el tratamiento hidrotérmico posterior para sintetizar nanopartículas de TiO_2 [49, 50, 51]. En el trabajo de tesis de María Quintana [53] se sintetizan Nps- TiO_2 por método sol-gel a partir del precursor isopropóxido de titanio tetrahidratado ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$), y agua ultrapura acidificada con distintos ácidos a diferentes valores pH. En la tesis doctoral de Julieta Cabrera [22], además de sintetizar las nanopartículas de la manera idéntica, también se usan como semillas para la formación de nanotubos de TiO_2 por tratamiento hidrotermal alcalino. En el presente trabajo de tesis se ha usado el método de síntesis de sol-gel seguido de un tratamiento hidrotermal para la síntesis de Nanopartículas (semillas) de TiO_2 .

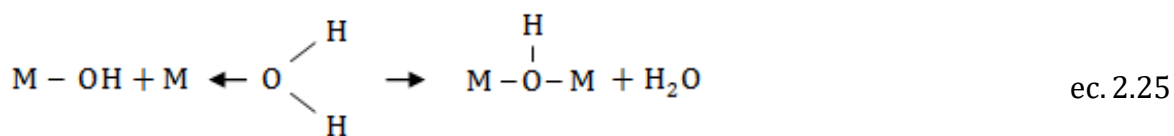
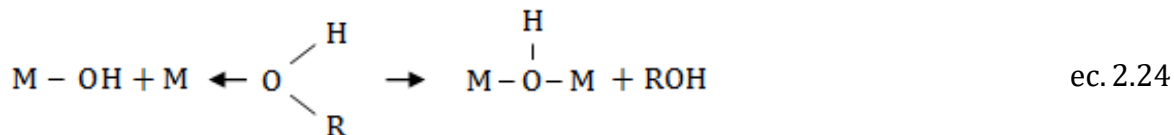
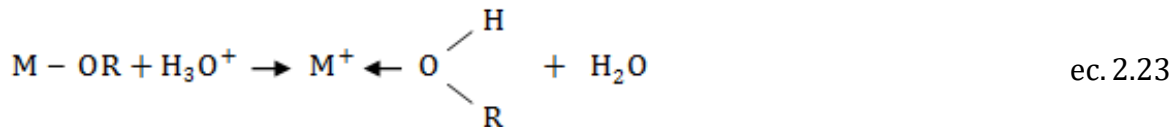
Los factores que afectan el proceso sol-gel incluye la reactividad del alcóxido metálico, el pH del medio, la relación agua: alcóxido, la temperatura de reacción, y la naturaleza del solvente y aditivos (si los hubiera).

Para la obtención de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por el método sol-gel a partir de un precursor del titanio como el isopropóxido de titanio (Ti(i-OPr)₄) el proceso se lleva a cabo por medio de la hidrólisis del alcóxido catalizado con ácido seguido por reacciones de condensación. En el paso inicial de la hidrólisis, un grupo alcóxido (i-OPr) es sustituido por un grupo hidroxilo (OH) a través de la sustitución nucleofílica de la reacción con agua, cuando un ión hidroxilo (OH⁻) se ata a un átomo metálico resultando en la remoción de un grupo alcóxido (ec. 2.18) [22]. Esta reacción es seguida por otras de condensación, las cuales implican la formación de uniones Ti—O—Ti. Si el producto formado en la ec. 2.18 se une con un segundo alcóxido metálico, se producirá un enlace Ti—O—Ti más una molécula de alcohol (reacción de condensación por alcoxolación) (ec. 2.19). Los grupos hidroxilo pueden sufrir también, una reacción de condensación con otro grupo hidroxilo para producir un enlace Ti—O—Ti más una molécula de agua (condensación por oxolación) (ec. 2.20). Dependiendo de la cantidad de agua y de catalizador presente, las reacciones de hidrólisis pueden completarse de tal forma que todos los grupos alcóxido sean reemplazados por radicales hidroxilo (ec. 2.21) o detenerse resultando en la hidrólisis parcial del Ti (ec. 2.22) [22].



Con respecto al pH, el catalizador empleado en el proceso sol-gel (ácidos o bases) influye tanto en las velocidades de reacción de hidrólisis como de condensación, los cuales a su vez influyen fuertemente sobre la estructura y las propiedades del óxido de titanio resultante. Los ácidos sirven para protonar los grupos alcóxidos cargados negativamente (ec. 2.23), produciendo buenos grupos salientes y mejorando la cinética de la reacción y eliminando los requerimientos

de transferencia de protones dentro del estado de transición (ec. 2.24 y 2.25) (condensación por olación) [54].



Hasta aquí generalmente se obtienen productos poco cristalinos. Para mejorar la cristalinidad del TiO₂ se requiere un tratamiento posterior, ya sea de calcinación o hidrotermal. Con el primero, los hidróxidos amorfos se pueden convertir a TiO₂ cristalino por tratamiento térmico a altas temperaturas (400 °C o más), sin embargo se ha reportado que este tratamiento afecta las características de las partículas de TiO₂ tales como disminución del número de grupos hidroxilo superficiales, aumento en el tamaño de partícula y disminución del área superficial [35], así también puede inducir transformaciones de fases, lo cual afecta las propiedades fotocatalíticas del TiO₂. Por ello, el tratamiento hidrotermal es preferido ya que se puede promover la cristalización trabajando con temperaturas suaves o moderadas [22]. Además permite controlar el tamaño de grano, la morfología, la fase cristalina, y la superficie química de las partículas controlando variables como la composición y pH del sol obtenido en el proceso sol-gel y la temperatura, presión o tiempo del tratamiento hidrotérmico [35].

Algunas de las ventajas que ofrece el proceso sol-gel frente a los métodos convencionales son: Mayor homogeneidad de la solución, alta pureza de los productos obtenidos, no requiere de vacío, requiere solo bajas temperaturas de preparación, lo que implica ahorro energético, minimización de las pérdidas por

evaporación, minimización de la contaminación ambiental, se eliminan tanto las reacciones con el horno de reacción, como la separación de fases y el proceso de cristalización; permite también la formación de nuevos materiales amorfos fuera del rango normal de temperatura de obtención, obtención de sólidos no cristalinos distintos a los que pueden conseguirse por fusión de vidrios normales, nuevas fases cristalinas a partir de los nuevos materiales amorfos, mejores productos cristalinos a partir de las propiedades especiales de los geles, así como también la posibilidad de crear productos especiales como películas o recubrimientos, además de implicar bajos costos elaboración [11].

Mientras que entre las desventajas de esta técnica podemos citar el alto costo de los precursores, los largos procesos de síntesis y de lavado, presencia productos residuales como poros finos y grupos hidrófilo [29].

2.5. Síntesis de Nanoestructuras 1D de TiO_2

Comparado con las nanopartículas de TiO_2 , las nanoestructuras 1D (nanotubos, nanohilos, nanoflores, etc.) presentarían características únicas que serían ventajas para aplicaciones como fotocatalisis, películas delgadas, celdas fotovoltaicas y otras. Dependiendo del método de síntesis algunas de estas características son: (i) elevada área superficial y volumen de poro, (ii) capacidad de intercambio iónico (iii) rápida capacidad de transporte de electrones a largas distancias y (iv) mejorada absorción de luz debido a la alta relación longitud/diámetro del tubo [22].

Aunque existen muchas técnicas para la formación de nanotubos de TiO_2 , los métodos más usados son: (1) métodos usando moldes [55-56], (2) oxidación anódica [57] y (3) el método hidrotermal [58-59].

El **método asistido por molde**, implica la síntesis de un material determinado dentro los poros de una membrana, de alúmina por ejemplo, as dimensiones (diámetro y longitud) de los nanotubos de TiO_2 obtenidos se pueden controlar a

través del uso de moldes de membranas duras con dimensiones controladas. Generalmente por este método los nanotubos se obtienen después de remover el molde por ataque químico selectivo o descomposición térmica [22].

El método por oxidación anódica de titanio, permite obtener nanotubos de dióxido de titanio, los cuales podrían ser usados directamente para celdas solares sensibilizadas con colorantes ya que están soportados sobre una lámina de titanio sobre la cual se forman. Esta síntesis se lleva a cabo en una celda electroquímica convencional (Figura 2.14). Los principales parámetros a controlar son el voltaje y el electrolito; generalmente se usan soluciones acuosas de HF o NH₄F, solventes orgánicos como alcoholes son también utilizados. Otros parámetros son el pH, la temperatura y el tiempo de duración del proceso, posteriormente se calcinan las muestras obtenidas [60].

Otras técnicas de síntesis de nanoestructuras 1D de TiO₂ como la deposición química en fase de vapor (CVD) [61], deposición por método de baño químico (CBD - Chemical Bath Deposition) [62], así como diferentes técnicas de pulverización catódica o “sputtering” [63], y anodizado electroquímico.

2.5.1. El método hidrotermal

El método hidrotermal que ha sido ampliamente aplicado en la preparación de catalizadores en la industria de zeolitas, es un método simple y bien conocido. Es el más ampliamente utilizado en la síntesis de nanotubos de TiO₂ debido a su bajo costo, ya que no requiere de equipos ni reactivos caros, es ambientalmente amigable, ya que no usa solventes tóxicos (como en el caso del método por oxidación anódica) y permite la producción a escala [22]. Además de nanoestructuras tipo tubo, modificando las condiciones de síntesis, se pueden obtener diversas estructuras unidimensionales tales como: nanobarras [64], nanohilos [65], nanocintas [66], entre otros [67].

En la síntesis de nanotubos de TiO₂ por el método hidrotermal generalmente

se usan nanopartículas de TiO_2 anatasa, rutilo o sus mezclas como materiales de inicio o precursores (semillas); aunque el uso de titanio granulado [68] también ha sido reportado. El tratamiento hidrotérmal implica el tratamiento de semilla de TiO_2 con soluciones alcalinas altamente concentradas (NaOH o KOH, generalmente 10 M) que se contienen en un envase de teflón que se sella herméticamente para luego ser contenido en autoclave de acero inoxidable como el que se muestra en la Figura 2.23. En esta configuración, el material es sometido a la presión dada por el autoclave y sometido a temperatura (90-160°C) en un horno durante un tiempo determinado (desde unas cuantas horas hasta varios días) [22].

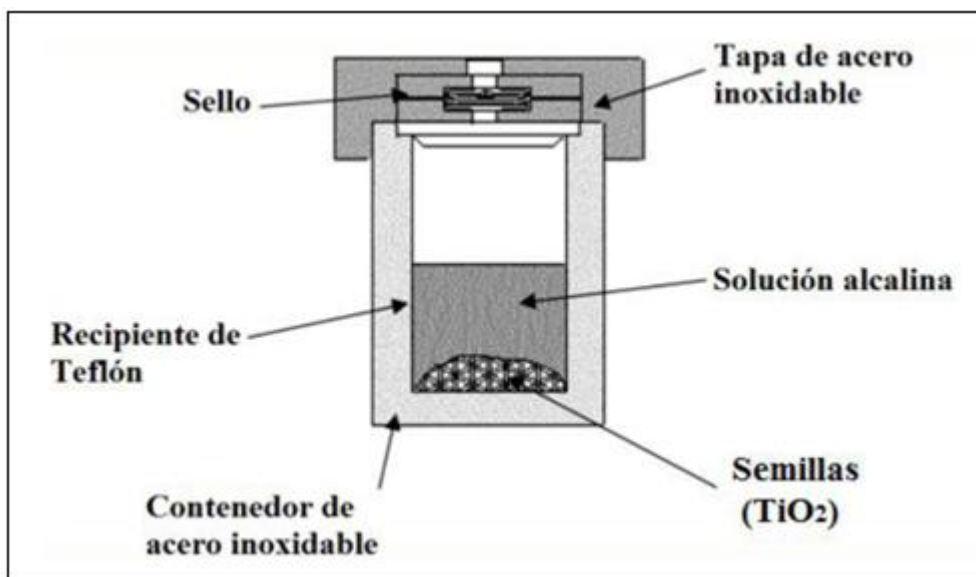


Figura 2.21. Representación de un equipo para contener las semillas para el tratamiento hidrotérmal.

De esta forma se obtienen nanoestructuras tubulares que de acuerdo a los reportes iniciales de Kasuga *et al.* [69], quienes desarrollaron este método para la síntesis de nanotubos, estos correspondían a nanotubos de TiO_2 , sin embargo estudios posteriores demostraron que estos corresponden a estructuras de titanatos, los cuales luego de un adecuado proceso de lavado a pH neutro y calcinación recién se convierten en nanoestructuras de alguna de las formas cristalinas del TiO_2 , generalmente anatasa. De esta forma, el término nanotubos

de titanatos es generalmente reportado para los productos obtenidos luego del tratamiento hidrotérmal antes de algún proceso posterior de calcinación [68].

2.5.1.1. Factores que influyen en la formación de nanoestructuras 1D de TiO₂

Casi 20 años después de que Kasuga [68] reportara la obtención de nanotubos de TiO₂ por el método hidrotérmal, aún permanecen en discusión los mecanismos de formación, composición, estructura cristalina, estabilidad térmica y función de los procesos post-tratamiento hidrotérmal. Sin embargo, desde hace ya algunos años la mayoría de reportes coinciden en describir que la estructura tipo tubo que se forma en el tratamiento hidrotérmal corresponde a titanatos antes que a la de la anatasa. Sin embargo debido al gran número de parámetros que intervienen en la síntesis por este método, es aún difícil llegar a un acuerdo sobre el efecto real de cada uno de ellos en la obtención y estabilidad de estructuras de TiO₂ tipo tubo. En la Figura 2.24 se muestra esquemáticamente algunos de los principales factores que afectarían la formación y estabilidad térmica de las nanoestructuras 1D de TiO₂ obtenidos por tratamiento hidrotérmal [22].

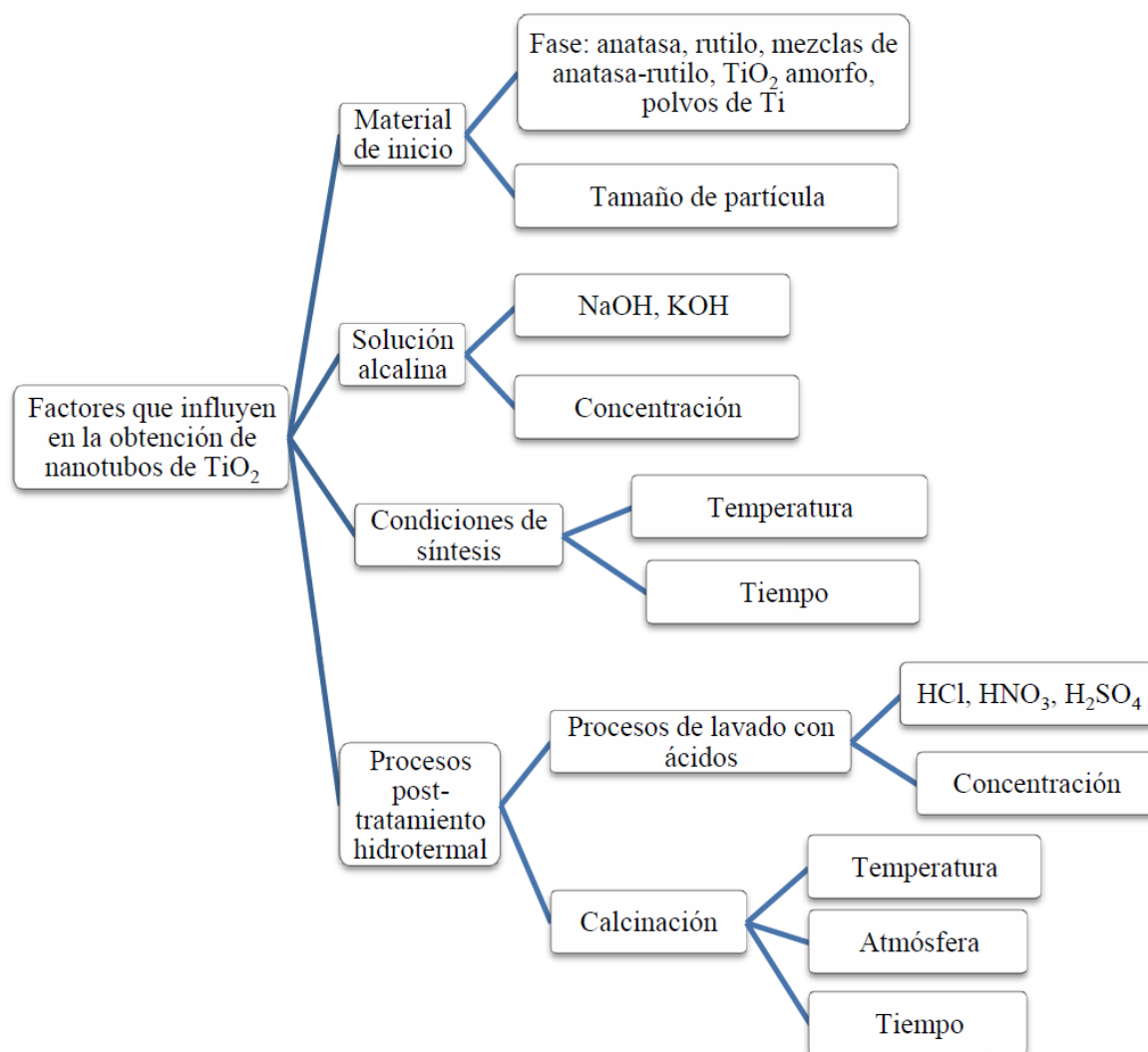


Figura 2.22. Factores que intervienen en la formación y estabilidad térmica de las nanoestructuras 1D de TiO_2 obtenidos por tratamiento hidrotérmal [22].

2.5.1.2. Mecanismos propuestos de la formación de nanotubos de TiO_2

Del mismo modo que se desconoce el impacto real de los diferentes parámetros que afectarían la formación de nanotubos de TiO_2 , los mecanismos de formación de éstos no están aun bien definidos. Se ha reportado que durante el tratamiento hidrotérmal los precursores de TiO_2 se transforman en estructuras laminares que posteriormente se enrollarían para formar los nanotubos. Kasuga et al. [70] reportaron que como consecuencia del tratamiento hidrotérmal en solución acuosa de NaOH, algunos de los enlaces Ti—O—Ti se rompen para formar

enlaces Ti—OH. Se pensó que luego del lavado con solución acuosa de HCl y agua destilada, los enlaces antes formados, reaccionaban con el ácido y el agua para formar nuevos enlaces Ti—O—Ti dando origen así los nanotubos. En base a este trabajo, en el año 2002, Wang y compañía [71] propusieron la formación de estructuras nanotubulares por el mecanismo de exfoliación y doblado, explicando que las estructuras nanolaminares de TiO_2 tienen tendencia a doblarse para saturar los enlaces rotos (*dangling bonds*) en los bordes de la estructura laminar. Este mecanismo de formación de los nanotubos sigue el modelo 3D→2D→1D; de acuerdo a esto, durante el tratamiento hidrotérmal se romperían los enlaces químicos de las semillas de TiO_2 3D y se forman entidades laminares (2D) los cuales se convierten luego a nanotubos 1D a través de un mecanismo de plegado, como se observa en la Figura 2.25 (a) [22].

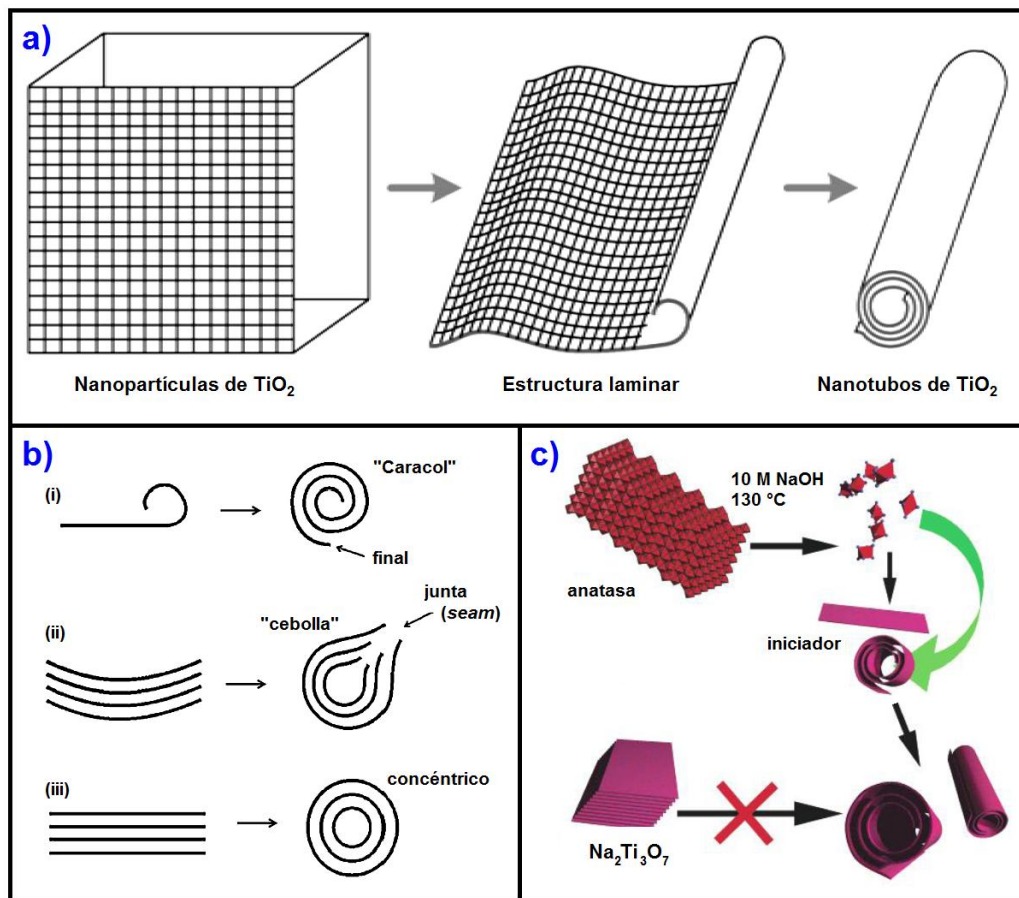


Figura 2.23. Modelos esquemáticos para la formación de a) nanotubos de TiO_2 , b) nanotubos de titanatos y c) nanotubos de titanatos de sodio. Adaptado de [71-73].

En 2004, Bavykin et al. [72] propusieron tres posibles mecanismos para la formación de nanotubos de titanatos de múltiples paredes: (i) el enrollamiento helicoidal de una sola nanolámina, (ii) el encorvamiento de varias nanoláminas juntas y (iii) la producción directa de un nanotubo de múltiples paredes (Figura 2.25 (b)). De estos, el mecanismo de enrollamiento de una única nanolámina es la más aceptada por otros grupos [53, 74-76], ya que este modelo explica mejor el número desigual de paredes observados en los lados de los tubos y el espaciamiento entre láminas de $\sim 0,78$ nm (aprox. dos veces el valor del parámetro de red de la anatasa) respalda la idea del enrollamiento de láminas de una sola capa [53]. Zhang et al. [76] estudiando el mecanismo de formación de nanotubos de $H_2Ti_3O_7$ reportaron que el desbalance de cargas de la concentración de iones hidrógeno o sodio a los dos diferentes lados de las nanoláminas puede introducir exceso de energía superficial para tensionarla e impulsar el proceso de exfoliación que terminan en el enrollamiento de nanotubos. Esta especie de fuerza conductora por deficiencia de hidrógeno en las láminas superficiales sería incapaz de doblar múltiples capas de nanoláminas debido a su rigidez. Sin embargo, Bavykin et al [72] concluyeron que la fuerza conductora del enrollamiento de múltiples capas de nanoláminas de titanatos es la tensión mecánica que surge debido al desbalance en los espesores de las nanoláminas. Sin embargo, este modelo no se ajusta al modelo que explica el enrollamiento de una sola lámina. Así mismo, Nakahira et al. [58] sugirieron que los nanotubos se forman por el enrollamiento de estructuras laminares que consisten de octaedros de TiO_6 altamente distorsionados [22].

Kukovecz et al. [73] propusieron un mecanismo de formación a través de la recristalización de cristalitas de anatasa en una lámina de trititanato, el curvado de nanocintas (*nanoloops*), que resultaron de las láminas de trititanatos, y la formación de nanotubos por medio del crecimiento cristalino orientado suministrados por el bloque constructor de TiO_6 que surgen del desmantelamiento alcalino de las semillas de anatasa (Figura 2.25 c). Sugirieron que la teoría del enrollamiento es efectiva solo cuando las fluctuaciones de concentración local generan condiciones extremas en la superficie de las nanopartículas, porque no puede explicar algunas observaciones hechas en su trabajo (como tubos con

amplia distribución en longitud). Según sus conclusiones los pasos para la formación de nanotubos serían: En primero lugar las superficies de las partículas son cortadas en pequeños segmentos en vez de exfoliarse capa por capa, luego pequeñas estructuras curvadas (*nanoloops*) se unen a los cristalitas de anatasa que surgen después de 1 h de reacción y desaparecen luego que termina la formación de nanotubos, y finalmente se obtienen nanotubos con amplia distribución en longitud [22].

2.6. Dopajes con Nitrógeno

Los dopajes de nanoestructuras de TiO_2 con no metales vienen siendo estudiados con mucho interés en la última década, esto debido a la posibilidad real de incrementar la capacidad de absorción del semiconductor al espectro visible de la radiación electromagnética. En este campo, los dopajes con Nitrógeno son una alternativa viable para alcanzar dicho propósito ya que se consiguen por métodos que son, en términos generales, sencillos y poco costosos. El dopaje de TiO_2 con nitrógeno es de lejos el sistema más intensamente estudiado entre todos los materiales no metálicos usados en este tipo de dopajes. Los átomos de N pueden introducirse fácilmente a la estructura cristalina del TiO_2 debido a su tamaño atómico comparable al oxígeno, energía de ionización pequeña y alta estabilidad. Una de las técnicas más usadas es definitivamente el dopaje de TiO_2 por nitruración en atmósfera de gas amonio. Diversos investigadores han probado de manera teórica y experimental que las nanoestructuras dopadas con nitrógeno (N- TiO_2) consiguen ampliar su rango de absorción en el espectro visible. Uno de los trabajos más recientes en este ámbito es el de Yanaris Ortega [77], quien en su tesis doctoral estudia los posibles efectos y consecuencias del dopaje de TiO_2 con nitrógeno y otros no metales de manera teórica y usando modelos computacionales. A continuación se hace un breve resumen de dicho trabajo.

Ortega analiza la implantación de un átomo de N en la superficie (101) de

anatasa mediante la sustitución y la adsorción (superficial e intersticial). Los diferentes sitios examinados son mostrados en la Figura.

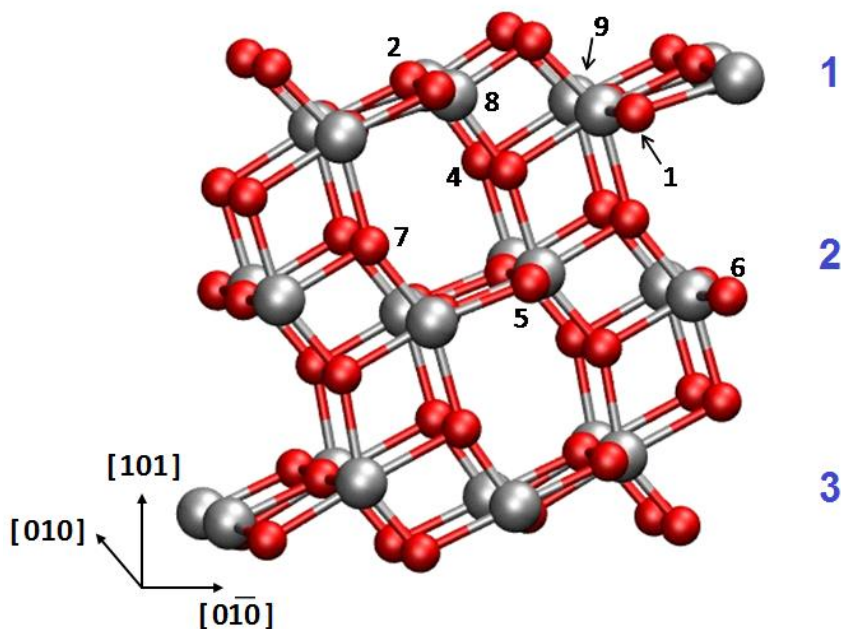


Figura 2.24. Sitios de sustitución considerados en la superficie (101) de anatasa [77]. Se señalan los tipos de Ti del sistema y el número de capas del modelo. 1) s3d, 2) s3u, 3) s2b, 4) b3sb, 5) b3u, 6) b3d, 7) b3b, 8) Ti5c y 9) Ti6c. Ti: esferas grises, O: esferas rojas.

En este estudio se consideraron varias situaciones no equivalentes en sitios localizados en los canales de la estructura y en la superficie para analizar la adsorción de N en la superficie de la anatasa. Algunas de estas son indicadas en la Figura 3.26. La forma de etiquetar al N intersticial está dada por el tipo de O al que está unido, así como por la posición relativa que tiene con respecto a este. Por ejemplo, la configuración s2b-entre es un N intersticial localizado superficialmente entre dos oxígenos puente (s2b). Tanto en la sustitución como en la adsorción se ha implantado un átomo de N por supercelda, lo que corresponde a una concentración de dopante aproximadamente de 2 % [77].

2.6.1. Implantación vía sustitución.

Para conocer donde está más favorecida la sustitución, si en la superficie o en las capas internas, en la simulación se sustituye un átomo de N en las posiciones

no equivalentes descritas anteriormente. Estudiando las energías de implantación del dopante N, Ortega infiere [77] que las energías relativas de implantación y estabilidad sugieren que la sustitución está ligeramente favorecida en los sitios de la sub-superficie y que al acercarnos a la superficie disminuye ligeramente la estabilidad de las configuraciones. Acota que, sin embargo, la diferencia energética entre esas dos posiciones es poco significativa (≤ 0.26 eV) por lo que el N puede estar implantado en la estructura de forma aleatoria [77]. Estas afirmaciones concuerdan con los resultados que Finazzi *et al.* [78] reportó en su estudio de dopaje con N en la superficie de anatasa con varias concentraciones de dopantes.

Además, se afirma que las energías de implantación tomando a $N_{2(g)}$ como punto de partida es un proceso altamente endotérmico en todos los sitios ($E_{imp}^N \sim 5$ eV). Por otra parte, las energías de eliminación del N implantado como $N_{2(g)}$ sugieren que este proceso es siempre favorable termodinámicamente, por lo que si el átomo de N implantado en cualquiera de estas posiciones encuentra otro átomo de N vecino (rodeado de oxígeno molecular), ambos evolucionarán formando una molécula de N_2 y dejando detrás una vacante [77]. Por esta razón, la implantación debe hacerse en bajas concentraciones de dopante. Con estos resultados es evidente que la implantación de N conlleva a la creación espontánea de vacantes y a la reconstrucción de la superficie. Este hecho ha sido evidenciado teórica y experimentalmente en la superficie (110) de rutilo cuando ésta es dopada con N [77].

El caso del rutilo (110) es diferente, ya que todas las posiciones para la adsorción atómica de N son inestables con respecto a la formación y más aún al escape de $N_{2(g)}$, tal y como lo afirman Graciani *et al.* [79] quienes estudiaron también de manera teórica, la implantación del N vía sustitucional en la superficie (110) del rutilo. Ellos encontraron que la sustitución partiendo del átomo aislado N era un proceso exotérmico, y casi igualmente probable en todos los sitios considerados, siendo las posiciones superficiales ligeramente menos favorables que las situadas en las capas más internas. Además concluyeron que no es probable que el dopaje de rutilo con N mejorara el comportamiento fotocatalítico

de las superficies de rutilo (110) y que su *band gap* será siempre igual o mayor que el del TiO₂ rutilo puro [77].

2.6.2. Implantación vía adsorción.

En todas las configuraciones de implantación vía adsorción la estructura sufre una deformación apreciable, contrario a como sucede para el modelo sustitucional. Se evidencia la formación de especies N-O [77].

Según las energías de adsorción, las situaciones en las que el N está adsorbido sobre la superficie son más favorables respecto a aquellas en las que se mantiene en posiciones intersticiales. Esto sugiere que el dopante está interactuando con la superficie mediante un enlace covalente dando lugar a la especie NO, hecho que ha sido observado experimentalmente por Livraghi *et al.* [80].

En el citado trabajo y por medio de un estudio teórico-experimental sobre dopaje de TiO₂ con N, Livraghi y compañía [80] llegaron a la conclusión de que los centros de nitrógeno N en las estructuras de N-TiO₂ son responsables de la absorción de luz visible con promoción de electrones de estados localizados en el *band gap* hacia la banda de conducción o a la superficie de la estructura (Figura 2.27). Los valores de energías de implantación y sustitución sugieren que la implantación del N es un proceso más favorecido mediante el mecanismo de adsorción que de sustitución.

Graciani *et al.* [79] estudiaron la implantación de átomos de N (tomando como punto de partida el N atómico) en la superficie (110) de rutilo mediante la adsorción superficial e intersticial. Ellos indicaron que el N intersticial se mantenía estable en posiciones de las capas sub-superficiales, por lo que era posible encontrar N y N₂ en los canales de esta estructura. Por ello, si tomamos la misma referencia para ambas superficies (N aislado), entonces adsorber un átomo de N es un proceso más favorecido termodinámicamente en la superficie (101) de la

anatasa que en la superficie (110) del rutilo, ya que las energías de adsorción del N en la anatasa (101) y el rutilo (110) en los sitios más estables son -2.48 y 1.39 eV, respectivamente [77].

Dopar con N teniendo como referencia N_2 es un proceso altamente endotérmico, (~ 3.10 eV). Debido a la fortaleza del enlace de la molécula de $N_{2(g)}$ es poco posible que esta llegue a disociarse y adsorber a uno de los átomos en la estructura, puesto que ninguno de los nuevos enlaces que se forman con la superficie son capaces de compensar la ruptura del fuerte enlace N-N [77].

Di Valentin *et al.* [81] mediante la espectroscopia EPR teórica y experimental identificaron dos especies paramagnéticas en los dopajes con N, a las cuales denotaron como I y II., La especie tipo I consistía en un óxido de nitrógeno molecular NO y NO₂, y la tipo II permanecía sustituida en la estructura.

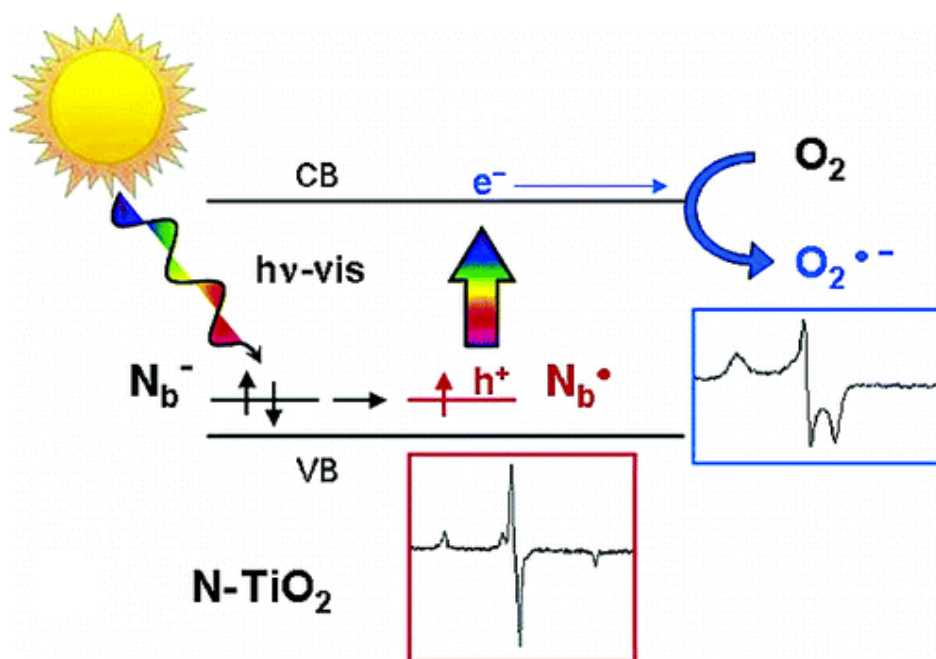


Figura 2.25. Esquema del mecanismo propuesto para los procesos inducidos por irradiación con luz visible de la muestra N-dopada en atmósfera de O_2 [80].

2.6.3. Estructura electrónica del N-TiO₂.

El TiO₂ estequiométrico es un semiconductor donde los estados de oxidación formal de los oxígenos y los titanios son O²⁻ y Ti⁴⁺, respectivamente. La banda de valencia se encuentra completamente llena y está formada fundamentalmente, como se ha dicho en la sección 2.3, por orbitales O 2p, mientras que la banda de conducción vacía está esencialmente compuesta por orbitales Ti 3d. El band gap experimental de la anatasa es aproximadamente 3.2 eV, pero la subestimación del gap debido a la incompleta cancelación de la auto-interacción de los funcionales de aproximación de densidad local o gradiente generalizado (LDA y GGA respectivamente) resulta ~ 2.45-2.50 eV.6 [77].

En principio, la sustitución de un O o un Ti por un elemento de carga diferente puede inducir un desequilibrio de la carga en el sistema, resultando en la formación de un defecto puntual, como una vacante de O o de Ti. Sin embargo, esta falta de compensación de carga en el TiO₂ dopado puede ser contrarrestada con el cambio del estado de oxidación del dopante u otro átomo del óxido [77].

Una vez el N se implanta en el TiO₂ La estructura electrónica muestra grandes cambios. En el caso sustitucional, cuando un oxígeno es sustituido por un átomo de nitrógeno produce nuevos orbitales, los cuales según la proyección en los orbitales del dopante, corresponde a orbitales N 2p. Se trata de tres orbitales localizados, uno en el *gap* y dos en el borde de la banda de valencia. La configuración electrónica del N es 1s²2s²2p³, por tanto, los orbitales vacíos pueden atrapar los electrones dejados por el O sustituido, dejando al N como N²⁻. Así, el orbital vacío que se localiza en el *gap* aparece debido a la falta de un electrón en los orbitales del N. Los sistemas dopados exhiben un estado de espín de doblete, lo cual se corroborado por la presencia de cierta polarización de espín que experimentan los sistemas [77]. La reducción del *band gap* respecto al sistema anatasa puro (~ 2.47 eV) es de entre 0.38 y 0.22 eV. El rutilo dopado con N exhibe un comportamiento diferente [82]. En este se observa una contracción de la banda de valencia y un pequeño desplazamiento de la banda de conducción hacia mayores energías, lo que induce un corrimiento hacia el azul [77, 80].

Con la introducción del N absorbido (implantación vía adsorción) surgen nuevos orbitales localizados pertenecientes al N 2p en el borde de la banda de valencia y el *gap*, los cuales son generados por el enlace NO de la especie, por lo que son niveles antienlazantes de tipo π [77, 80]. El electrón desapareado del N se comparte entre ambos átomos de la especie, por lo que este carece de carga para completar su capa de valencia, apareciendo orbitales N 2p vacíos, los que pueden actuar como trampa de electrones cuando otras especies sean añadidas o defectos sean creados. La reducción del *gap* es de aproximadamente de 0.78 eV (mucho más significativa que en el caso sustitucional), así se concluye que la incorporación del N intersticial mejora mucho más la absorción de luz en la región visible que el mecanismo de sustitución [77].

Esto pudo ser corroborado por varios estudios experimentales de absorción y reflectancia difusa en luz visible y ultravioleta del sistema dopado y sin dopar [81, 83-84], Figura 2.28. El espectro de absorción de ambos materiales indica que el sistema modificado muestra absorción en la región visible y la reducción del *gap* de aproximadamente 0.13 eV, atribuido a la aparición de los nuevos niveles N 2p.

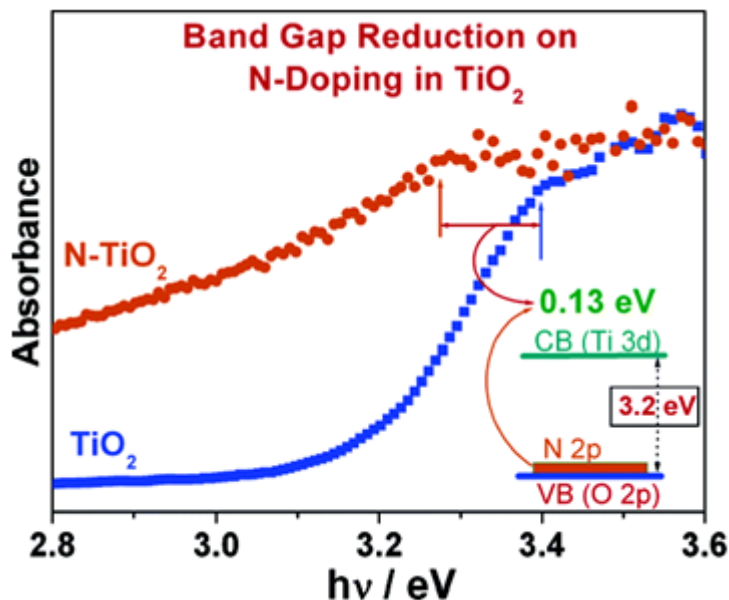


Figura 2.26. Espectros de absorción del TiO₂ y N-TiO₂ [84].

2.7. Dopaje de nanoestructuras 1D de TiO₂ con nitrógeno por la técnica de Nitruración

La técnica de nitruración es una de las más simples de todas las que permiten dopar nanoestructuras de TiO₂ con nitrógeno. El procedimiento de dopaje consiste en someter a las muestras sólidas, por lo general polvos cerámicos o metales, bajo un flujo constante y moderado de gas amoniacado (NH₃), todo dentro de un horno especial a una temperatura elevada por un determinado periodo de tiempo. La descomposición del gas amoniacado libera átomos de nitrógeno, los cuales al entrar en contacto con el TiO₂ son adsorbidos o sustituyen algunos átomos de hidrógeno en su estructura.

En el presente trabajo de investigación, aproximadamente 1 g de las muestras de nanoestructuras 1D-TiO₂ fueron dopadas con nitrógeno bajo un flujo moderado de gas amoniacado que fluye a través de un tubo de vidrio de cuarzo en el interior de un horno especialmente diseñado para esta función, a una temperatura constante de 750 °C por una hora.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales

Los insumos químicos utilizados en el presente trabajo son:

- Isopropóxido de titanio (98%) – Sigma Aldrich
- NaOH (98 %) – Merck
- HCl (37 %) – Merck
- HNO₃ (65 %) – Merck.
- Agua ultrapura se utilizó para la síntesis de los coloides de TiO₂.
- Para el lavado de las nanoestructuras obtenidas luego del proceso hidrotermal, se utilizó agua destilada.
- Todos los reactivos fueron usados tal como se recibieron, sin pretratamiento.
- Las bacterias *E. Coli* utilizadas en fotocátalisis son de la Sepa ATCC 25922

3.2. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ por el método Sol-Gel

Las nanopartículas de TiO₂ fueron preparadas por el método sol-gel siguiendo un proceso similar al descrito por M. Quintana [53] y Julieta Cabrera [22]. Los mecanismos y procedimientos se describen brevemente a continuación.

Las soluciones coloidales (*sol*) fueron obtenidas añadiendo por goteo 8 mL de isopropóxido de titanio a soluciones ácidas de HNO₃ y HCl con pH 0.5; 0.8 y 1. La mezcla fue agitada primero a temperatura ambiente por 15 minutos y luego elevando la temperatura hasta los 65° C por 3 h para peptizar los agregados de partículas. Para obtener las nanopartículas de TiO₂, el coloide resultante (*gel*) se llevó a tratamiento hidrotérmico en un envase de teflón dentro de una autoclave

de acero inoxidable a 220°C por 16 - 18 h, dependiendo del precursor y pH empleados. La Figura 3.1 muestra un esquema de dichos procesos.

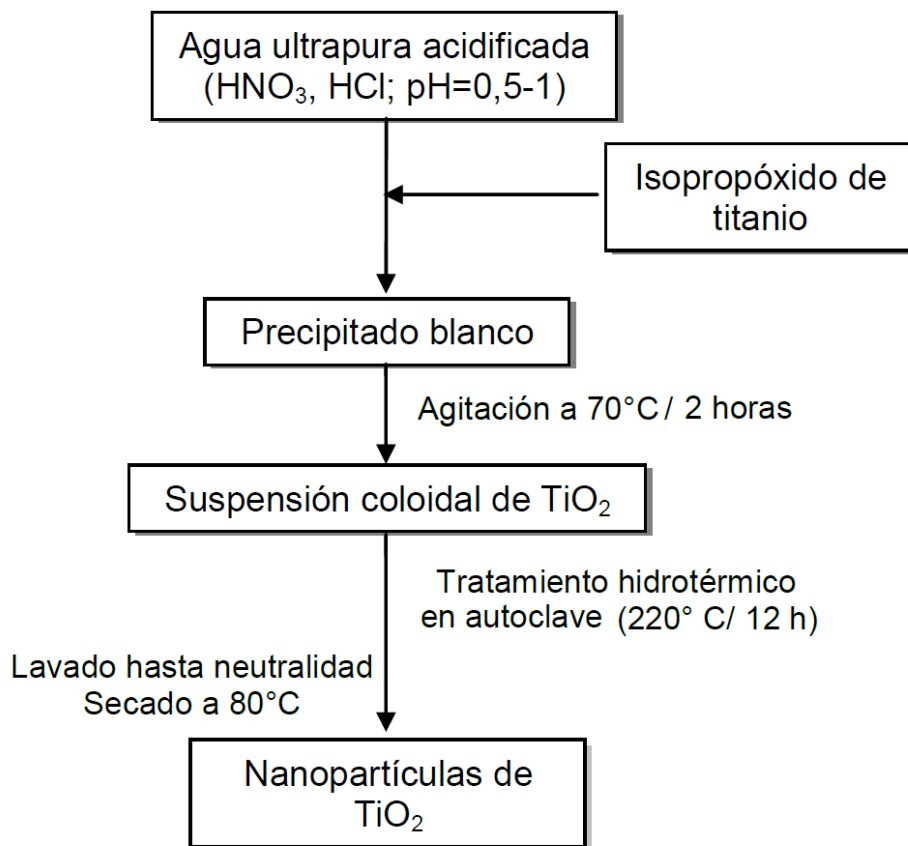


Figura 3.1. Esquema de síntesis de nanopartículas de TiO₂ por el método sol-gel con tratamiento hidrotérmico [22].

Luego del tratamiento hidrotérmico, se obtuvo una solución transparente sobrenadante y un precipitado blanco. El precipitado fue lavado con agua destilada hasta pH neutro y posteriormente secado a 80 °C en una estufa. El tratamiento hidrotérmico es un proceso complementario para asegurar la cristalización de las partículas y remoción de moléculas orgánicas [22]. La Figura 3.2 muestra algunos de los procedimientos antes descritos.



Figura 3.2. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por sol-gel. a) obtención del gel. b) nanopulvos de TiO_2 luego del tratamiento hidrotérmico. c) componentes del sistema de autoclavado.

Los valores de pH 0.5; 0.8 y 1 se obtuvieron por medio de la ecuación 3.1 a partir de la concentración del ácidos catalizador (0.316 M, 0.158 M y 0.1 M, respectivamente).

$$\text{pH} = -\log[H^+] \quad \text{ec. 3.1}$$

3.3. Síntesis de nanoestructuras 1D- TiO_2 .

Para la formación de nanoestructuras 1D de TiO_2 [4,5], se somete a las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por sol-gel a dos procesos consecutivos:

tratamiento hidrotermal e intercambio iónico, los mismos que a continuación se describen.

Para el tratamiento hidrotermal se mezclan 1 gramo de semillas de TiO_2 con 40 mL de una solución 10 M de hidróxido de sodio (NaOH) y se mantiene en agitación constante a temperatura ambiente por 1 hora. La mezcla es colocada en un embase de teflón dentro de la autoclave (Figura 3.2 c) y se lleva a un horno por 24 horas a 130°C . Finalizado el tratamiento hidrotermal, la autoclave es enfriada a temperatura ambiente. El producto obtenido (polvos muy finos y que precipitan rápido) fue lavado con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y posteriormente secado a 80°C .

Para el intercambio iónico se mezclan los polvos obtenidos luego del tratamiento hidrotérmico con 60 mL de una solución 0.12 M de ácido clorhídrico (HCl) y se mantienen en agitación vigorosa constante a temperatura ambiente por 2 horas. Aquí se produce el intercambio iónico entre los Na^+ y los H^+ . La solución resultante fue lavada con agua destilada hasta pH neutro y secada a 80°C . Finalmente los polvos secos son calcinados a 400°C por 2 horas para promover la cristalización de las nanoestructuras 1D de TiO_2 . Cada muestra es etiquetada con el nombre de las nanopartículas que lo originaron acompañado del término M3, el cual indica Nanoestructuras 1D TiO_2 (ejemplo: N0.5 M3).

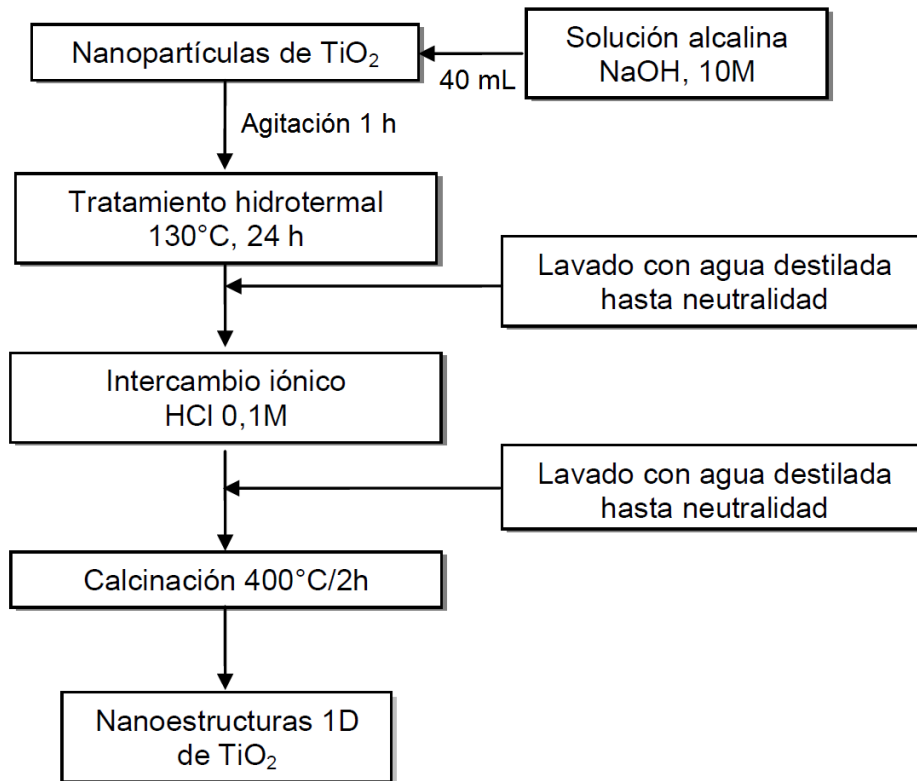


Figura 3.3. Esquema de obtención de nanoestructuras 1D de TiO_2 por el método hidrotermal [22].

3.4. Métodos de caracterización

Los métodos de caracterización de materiales son usados para verificar las propiedades y características de un material, a través de ellos, se puede conocer el efecto de la variación de ciertos parámetros en el tamaño, distribución de tamaños, estructura y morfología cristalina, a través de las técnicas dispersión dinámica de luz (DDL), difracción de rayos-X y la microscopía electrónica de barrido (MEB), la misma que además permite conocer la morfología de estructuras dopadas. Además, se pueden estudiar las propiedades bactericidas, por medio de la fotocátalisis con bacterias *E. Coli*, y otras propiedades más que caracterizan un determinado material.

Los materiales sintetizados a lo largo de la presente investigación han sido caracterizados mediante estas técnicas, con el objeto de determinar sus principales propiedades físico-químicas y estructurales. Dicha caracterización

permite evaluar la influencia de las condiciones de síntesis empleadas, interpretar los resultados obtenidos en las reacciones de purificación fotocatalítica del agua y incluso predecir posibles aplicaciones futuras de los materiales obtenidos.

A continuación se describen brevemente las técnicas empleadas, así como las condiciones de análisis bajo las cuales se llevaron a cabo las medidas.

3.4.1. Dispersión dinámica de luz (DDL)

La dispersión dinámica de luz (*Dynamic Light Scattering*) es una técnica óptica de dispersión de luz que permite determinar en forma simple, rápida y confiable, los diámetros medios de partículas de tamaño sub-micrométrico (1nm - 6µm) en suspensión (Brookhaven Instrument, n.d.). Brevemente, la técnica consiste en una fuente de luz láser monocromática que incide sobre una solución muy diluida de la muestra a analizar, un fotómetro posicionado a un ángulo dado de detección, medido con respecto a la dirección de incidencia del láser sobre la muestra, colecta la luz dispersada por las partículas en un ángulo sólido pequeño. El equipo de DDL mide las fluctuaciones en la intensidad de dispersión en el tiempo debido al movimiento aleatorio de las partículas; procesando éstas señales, el equipo obtiene el coeficiente de difusión traslacional (D_t) de las partículas a partir del cual, y utilizando la ecuación de Stokes-Einstein (ec. 3.2), calcula el diámetro hidrodinámico (d_h) [22].

$$d_h = \frac{K_B T}{3\pi\eta D_t} \quad \text{ec. 3.2}$$

Donde, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y η es la viscosidad del solvente. El diámetro hidrodinámico d_h , es mayor al diámetro de la partícula propiamente dicha, debido a la doble capa que se forma en la superficie de las partículas cargadas. Los iones alrededor de la partícula forman una región difusa que se mueve con la partícula.

Las medidas se llevaron a cabo en un equipo *90 plus size analyser* de Brookhaven Instruments para obtener los tamaños promedio y la polidispersividad de las nanopartículas de TiO_2 en los coloides obtenidos por el método sol-gel. Los coloides fueron contenidos en cubetas de plástico de 1x1x5 cm a 23 °C. La luz dispersada fue colectada a un ángulo de dispersión de 90 grados.

3.4.2. Difracción de rayos-X (DRX)

La técnica de *Difracción de Rayos-X* en polvo permite identificar la fase cristalina de un material con un alto grado de certidumbre, en el sentido de que el espectro de DRX es único para cada material. Además proporciona información adicional como orientación cristalina, parámetros de red, nivel de esfuerzos residuales, tamaño de cristal, etc. [11]. Se basa en la dispersión de la radiación electromagnética por una matriz regular de centros de dispersión (planos) cuya separación es aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación. Concretamente, cuando los rayos-X entran en un cristal, cada átomo actúa como un centro de difracción y el cristal en su conjunto actúa como una rejilla de difracción tridimensional. Por lo tanto, el patrón de difracción proporciona información acerca de la disposición interna de los átomos en el cristal [38]. La Figura 3.4 muestra la interacción de los rayos-X incidentes con la muestra.

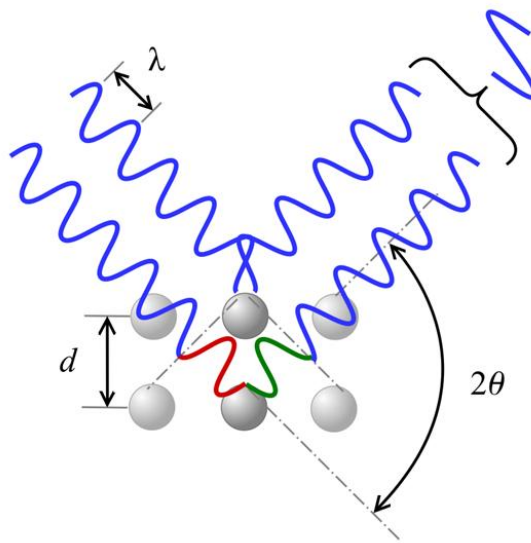


Figura 3.4. Diagrama esquemático de los planos para una red cristalina [85].

Teniendo en cuenta que cualquier estructura cristalina puede considerarse como varios conjuntos de redes mutuamente desplazadas, cada arreglo de red puede difractar rayos-X como si se reflejara desde un plano (hkl). Si sobre estos planos incide un haz de rayos-X monocromático, con una longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se producirá difracción cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la llamada ley de Bragg [18]:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad \text{ec. 3.3}$$

Siendo λ la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo al que aparece el pico máximo de difracción.

La posición donde se registra (o es detectada) una reflexión de rayos-X es dependiente únicamente de θ , para un determinado λ . Esto significa que el conjunto de posiciones de todas las reflexiones de rayos-X de un cristal depende sólo de las características dimensionales de su red y no de la disposición de sus átomos [18]. Esto implica que la difracción de rayos-X es característica de cada material, lo que permite identificarlo y caracterizarlo.

Para realizar medidas de difracción de rayos-X es necesario un difractómetro, el cual es un equipo que consta de un generador que alimenta el tubo de rayos-X, que está compuesto por la fuente de electrones (cátodo) y la fuente de rayos-X (anticátodo que puede ser de cobre (Cu), hierro (Fe) o cobalto (Co)), un goniómetro de tipo vertical con un porta muestras, un monocromador, un detector (contador de centelleo) y un sistema de enfriamiento para el tubo de rayos-X [29]. En la Figura 3.5 se presenta el diagrama de un difractómetro de rayos-X. Los rayos-X pasan a través de una ranura (colimador) que orienta el haz hacia la muestra que al incidir sobre un plano de la red cristalina del material produce difracción de rayos-X. Los rayos difractados son filtrados por el monocromador (rejillas de difracción) y posteriormente son detectados por el contador que permite ampliar la radiación que incide sobre él para ser registrada y así obtener el patrón de difracción [18].

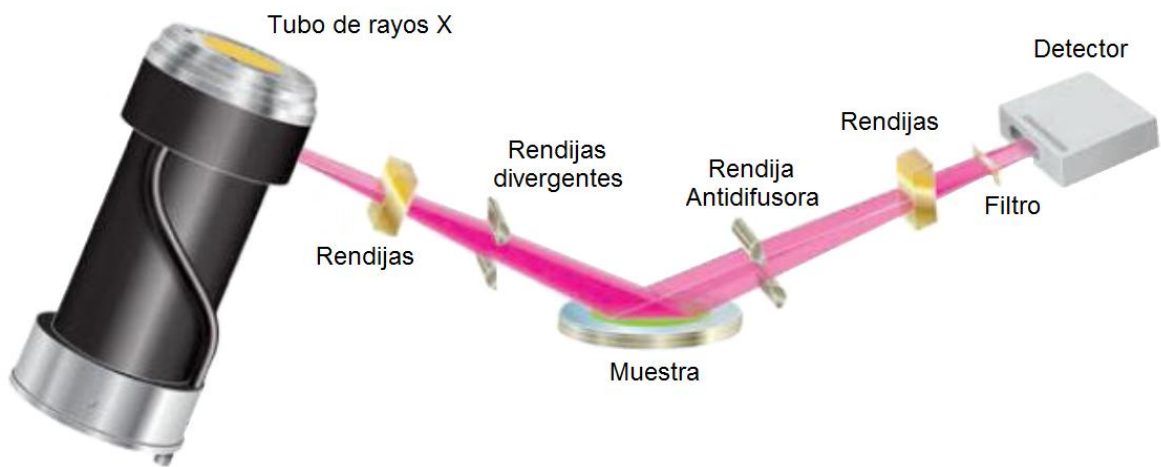


Figura 3.5. Diagrama de un difractómetro de rayos-X [18].

Utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 3.4) se puede calcular el diámetro promedio de los cristalitas.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{ec. 3.4}$$

Donde k es una constante igual a 0,9 para las condiciones de operación utilizadas; λ es la longitud de onda de los rayos-X; θ es el ángulo de difracción de Bragg para el pico y β es el ancho del pico de difracción medido a la mitad de la máxima intensidad expresado radianes.

Además, para el caso particular de muestras de TiO_2 policristalino, se puede calcular la proporción de anatasa, A_p , usando la intensidad del pico de difracción correspondiente a la reflexión del plano (101) de la anatasa, I_A , y la intensidad del pico correspondiente a la reflexión del plano (110) del rutilo, I_R , utilizando la siguiente relación [22, 86]:

$$A_p = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}} \quad \text{ec. 3.5}$$

El porcentaje de fase anatasa se obtiene multiplicando por 100 el valor obtenido en la ec. 28, y el porcentaje de fase rutilo por simple resta.

En el presente trabajo de Tesis por medio de esta técnica se ha podido identificar las fases cristalinas de todas las nanoestructuras sintetizadas y sus productos luego del tratamiento hidrotérmal, cuantificar los porcentajes de ambas fases (anatasa y rutilo) y calcular sus tamaños de cristalitas. Las medidas se realizaron con un equipo MiniflexII (Rigaku) con una fuente de radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ con longitud de onda de 1.5418 \AA , operando a temperatura ambiente. Se hizo un barrido angular de 5° a 80° en 2θ bajo las siguientes condiciones: 35 kV, 25 mA, 0.02° de incremento y 10 s por paso.

3.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido o SEM (del inglés *Scanning Electron Microscope*) es un instrumento que permite la observación y caracterización

superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, además de proporcionar información morfológica del material analizado.

El MEB es una importante herramienta que permite resolver finos detalles de una muestra, así como observar grandes profundidades de campo, ya que éste puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*), y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) permite coleccionar los rayos-X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Todas las señales que pueden ser detectadas en un MEB están relacionadas entre sí y dependen en gran medida del número atómico, el estado químico y la topografía de la superficie de la muestra; por lo que, un SEM suministra información morfológica, topográfica y composicional de las superficies de las muestra.

En el microscopio electrónico de barrido un haz de electrones es generado por un filamento incandescente y acelerado por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones tiende a separarse por fuerzas de repulsión electrostáticas entre ellos durante su viaje por la cámara de vacío, por lo que un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Mediante bobinas, el haz de electrones es direccionado hacia un punto sobre la muestra, de manera que nos permite hacer un barrido en la zona de interés, como se muestra en la Figura 2.28. Debido a la interacción del haz de electrones con la muestra, se dan procesos de pérdida de energía entre los cuales se encuentran la generación de electrones secundarios, la producción de electrones Auger, la producción de rayos-X por la radiación de frenado y la producción de radiación electromagnética debida a transiciones electrónicas [18].

Los electrones secundarios son generados por transferencia de energía del haz incidente a los electrones cercanos a la superficie de la muestra mediante algún proceso de dispersión inelástica [17]. Esta dispersión inelástica puede generar rayos-X como consecuencia de la relajación de un átomo que ha sido excitado, característico de cada átomo (fluorescencia de rayos-X). Los electrones secundarios poseen una energía inferior a 50 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada electrón incidente es posible obtener varios electrones secundarios; estos electrones son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen, aunque también se puede formar con cualquier otra interacción [18].

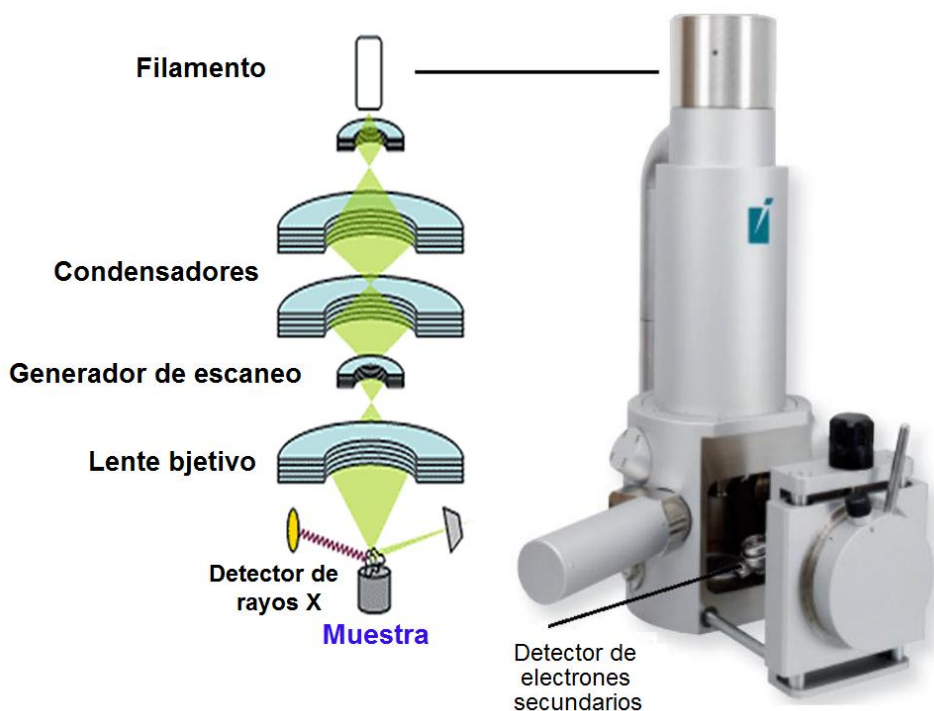


Figura 2.28. Esquema del microscopio electrónico de barrido [87].

Las muestras sintetizadas y dopadas en este trabajo fueron estudiadas por Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (MEB-EC) con un microscopio JSM-7600F (JEOL), operando a un voltaje de aceleración de 15 kV. Los tamaños de partículas se obtuvieron por medio del programa ImageJ 1.4 y la distribución de tamaños mediante Origin Pro 8.0.

3.4.4. Espectroscopía por dispersión de energías de rayos-X (EDX)

La espectroscopía por dispersión de energías de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés, también conocido como EDX) es una técnica de microanálisis químico utilizado en conjunto con la microscopía electrónica de barrido (MEB). La técnica de EDS detecta los rayos-X emitidos desde la muestra durante el bombardeo de un haz de electrones para caracterizar la composición elemental del volumen analizado.

Cuando una muestra es bombardeada por el haz de electrones del SEM, los electrones son expulsados de los átomos de la superficie de la muestra. Las vacantes de electrones resultantes son ocupadas por electrones que se encuentran en un estado superior de energía, por ello la diferencia energética entre los estados es compensada con la emisión de rayos-X. La energía de rayos-X es característica del elemento del que se emite.

El detector de rayos-X EDX mide la abundancia relativa de los rayos-X emitidos en comparación con su energía. El detector es típicamente un dispositivo de estado sólido de silicio dopado con litio. Cuando un fotón de rayos-X incidente golpea el detector, se crea un impulso de carga que es proporcional a la energía de los rayos-X. El pulso de carga se convierte en un pulso de voltaje (que sigue siendo proporcional a la energía de rayos-X) por un preamplificador. La señal se envía a un analizador multicanal donde los pulsos están ordenados por voltaje. La energía, como se determina a partir de la medición de voltaje, para cada rayos-X incidente se envía a un ordenador para su visualización. Finalmente Se evalúa el espectro de energía de los rayos-X detectados frente al número de cuentas para determinar la composición elemental del volumen muestreado.

En este trabajo se analizó la composición de las muestras dopadas con nitrógeno por un sistema de espectroscopía por dispersión de energías de rayos-X (EDX) incluido en el microscopio electrónico de barrido (MEB) JSM-7600F (JEOL), antes mencionado.

3.4.5. Espectroscopía de absorción electrónica UV-Visible

Un espectrofotómetro UV-Vis mide la intensidad de luz transmitida (I), es decir, que pasa a través de una muestra, y la compara con la intensidad de luz incidente (I_0) antes de pasar a través de la muestra. La relación I/I_0 se llama transmitancia (T), y se expresa habitualmente como un porcentaje. La absorbancia (A) está relacionada con las intensidades incidente y transmitida, la concentración de la muestra en solución, c , la longitud de la trayectoria, l , el coeficiente de absorción, α , y la absorptividad molar, ε , según la ley de Beer:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon lc = \alpha c \quad \text{ec. 3.6}$$

En un experimento, tanto I_0 como I pueden medirse, por tanto A se puede determinar experimentalmente. Si se conocen l y c , el coeficiente de absorción se puede determinar usando esta ecuación. El coeficiente de absorción es dependiente de longitud de onda λ y un gráfico de α como una función de la longitud de onda es el espectro de interés, este espectro es característico de una muestra dada y refleja las propiedades electrónicas fundamentales de la muestra.

Para muestras sólidas, la concentración c no tiene ningún significado y una expresión similar se puede derivar en términos del espesor de la muestra. La muestra sólida debe ser lo suficientemente delgada para evitar la saturación de la absorción.

La espectroscopia UV-Visible es una de las técnicas más simples y útiles para el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales. La intensidad de la luz emitida por una fuente, por ejemplo una lámpara de xenón, se mide mediante un detector de luz, por ejemplo un fotodiodo, tubo fotomultiplicador (PMT) o un dispositivo de carga acoplada (charge-coupled device, CCD), con y sin una muestra entre la fuente de luz y el detector. Si la muestra absorbe la luz en alguna longitud de onda, se reducirá la luz transmitida. La intensidad de la luz

transmitida representada gráficamente como una función de la longitud de onda de la luz dará el espectro de absorción de la muestra. La mayoría de los espectrómetros cubren el rango de longitud de onda de entre los 200 nm y 800 nm. La extensión de la medida más allá de 800 nm es posible, pero por lo general requiere de diferente fuente de luz, óptica y detector.

3.4.6. Actividad Fotocatalítica

Se evaluó la actividad fotocatalítica de las nanopartículas sintetizadas por sol-gel, de sus correspondientes nanoestructuras 1D de TiO_2 formadas por tratamiento hidrotérmal y de las nanoestructuras dopadas con nitrógeno por nitruración en la eliminación de bacterias *E. Coli* bajo iluminación UV.

Para los ensayos de fotocatalisis, 100 mg de muestra en polvo fueron dispersados en 100 mL de una solución con bacterias (concentración 1 g/L), la misma que contiene 1 mL de la sepa ATCC 25922 de bacterias *E. Coli* por cada 1000 mL de solución salina esterilizada. La solución de bacterias con la muestra dispersada se mantuvo en agitación constante en dos ensayos diferentes: en oscuridad, utilizando cámaras oscuras, y con luz UV (ultravioleta). Como fuente de irradiación se usaron lámparas OSRAM-Ultravitalux de 300 W. La intensidad de irradiación promedio, medida con un fotómetro UV modelo YK-34 UV, fue de 30 W/m^2 en el UV-A.

Debido a que en el presente trabajo de tesis se ha trabajado con 6 muestras diferentes tanto de nanopartículas (tres sintetizadas con el precursor HCl y tres con HNO_3), como de nanoestructuras 1D y de nanoestructuras dopadas con nitrógeno; en cada ensayo, ya sea en oscuridad o con luz UV, se evaluaron tres muestras (de un mismo precursor) de nanoestructuras dispersadas en la solución con bacterias y una más, la de control, que contenía únicamente solución con bacterias, todas en agitación constante.

Para la cuantificación del número de bacterias eliminadas por las nanoestructuras de TiO_2 , alícuotas de ~ 1 mL fueron extraídas de la solución con bacterias tanto antes de empezar los ensayos, para determinar la cantidad inicial de bacterias, como en los tiempos 30, 60 y 90 minutos luego de iniciado el ensayo, para todos los ensayos en oscuridad y bajo irradiación con luz UV.

Las alícuotas tomadas son diluidas en ~ 30 mL solución salina en un embudo especialmente diseñado para este tipo de ensayos conectado a una bomba de vacío. Un filtro especial colocado en la base del embudo retiene las bacterias en su superficie, para luego ser depositado en una solución de cultivo capaz de permitir el crecimiento de las bacterias *E. Coli* inhibiendo el crecimiento de cualquier otra especie. Las bacterias son incubadas por 24 horas hasta que las unidades formadoras de colonia (UFC) sean visibles y puedan ser contadas manualmente.

Un esquema del sistema de degradación fotocatalítica de los ensayos realizados en el laboratorio se muestra en la Figura 2.29. Además, el espectro de emisión de la lámpara UV medido con un espectrómetro USB 4000 de Ocean Optics se muestra en la Figura 2.30.

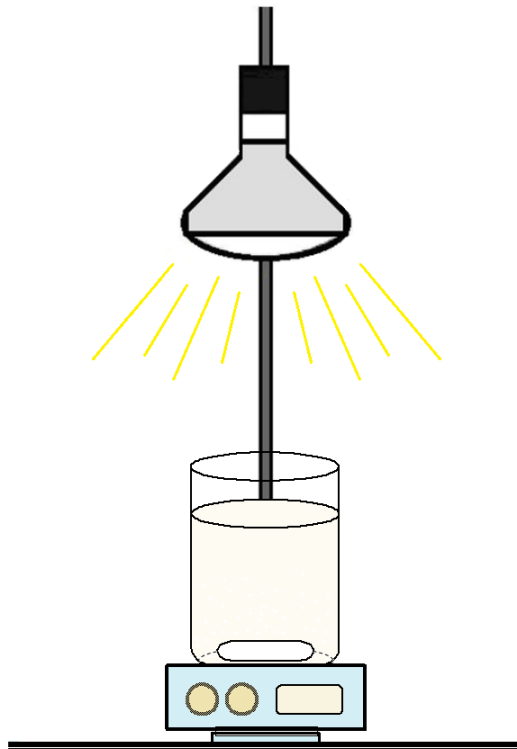


Figura 2.29. Esquema del sistema de fotocatalisis con bacterias [22]. Incluye: Lámpara OSRAM ultra-vitalux, agitador magnético, pastilla magnética y solución con bacterias *E. Coli* y TiO_2 (1g/L).

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de TiO_2 dopadas con nitrógeno (N-TiO_2) fue comparada con la de sus correspondientes nanoestructuras sin dopar.

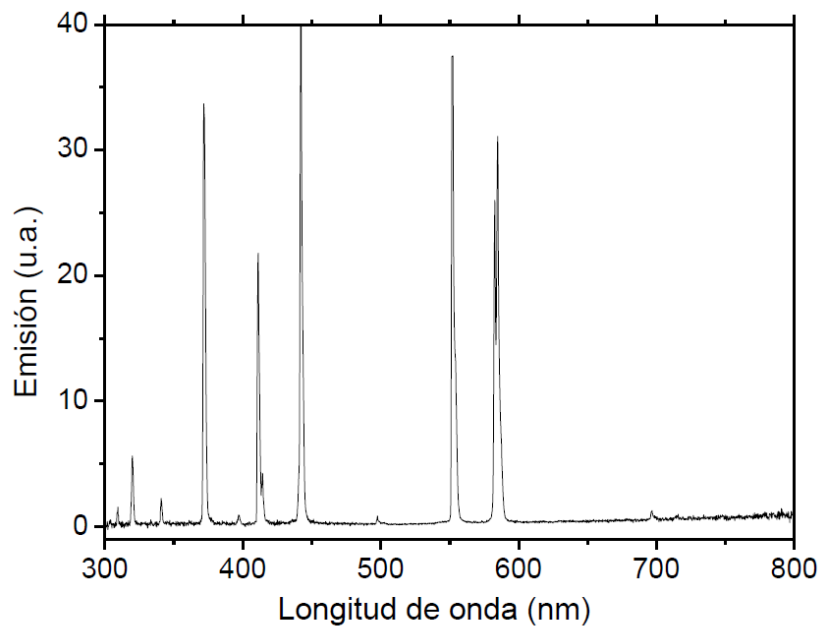


Figura 3.4. Espectro de emisión de la lámpara OSRAM Ultra-vitalux [22].

CAPÍTULO 4

NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ OBTENIDAS POR SOL-GEL

En este capítulo se describen los resultados de las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por el método sol-gel, teniendo en cuenta el tipo de catalizador y el pH. Los tamaños de partículas en suspensión coloidal y su distribución fueron analizados por dispersión dinámica de luz (DDL), los análisis cristalográficos de los polvos nanoparticulados fueron estudiados mediante difracción de rayos-X (DRX), mientras que la morfología y distribución de tamaños de partículas fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB).

4.1. Síntesis de nanopartículas de TiO₂ por sol-gel

La síntesis de las nanopartículas de TiO₂ por el método sol-gel se hizo siguiendo los procedimientos descritos en el Capítulo 3, utilizando isopropóxido de titanio como precursor y los ácidos HCl y HNO₃ como catalizadores de la reacción, para valores de pH de 0.5, 0.8 y 1. Las diferentes muestras de nanopartículas en a estos parámetros se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Nanopartículas sintetizadas por sol-gel.

Catalizador	pH	Muestra
HCl	0.5	C0.5
	0.8	C0.8
	1	C1
HNO ₃	0.5	N0.5
	0.8	N0.8
	1	N1

Las muestras sintetizadas con los catalizadores HCl y HNO₃ fueron rotuladas con las letras C y N, respectivamente.

La preparación de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) por sol-gel implica dos pasos principales: (i) la precipitación de los iones de titanio Ti⁴⁺ a partir del alcóxido (isopropóxido de titanio) y (ii) peptización ácida. El proceso de peptización (desagregación de los flóculos inicialmente formados) implica redispersión en la solución ácida de los precipitados de la reacción de hidrólisis. Esta solución ácida causa la adsorción de protones en la superficie de los precipitados cargándolos positivamente. Los agregados amorfos se separan en pequeñas partículas y al final se alcanza un equilibrio. En ese punto las partículas son tan pequeñas que la suspensión se hace ópticamente transparente obteniéndose coloides como los mostrados en la Figura 4.1. Los ácidos catalizadores (HCl y HNO₃) promueven la reacción de hidrólisis frente a las reacciones de condensación. La carga superficial en las partículas en un medio ácido, ayuda a mantener dispersas a las partículas discretas [35].

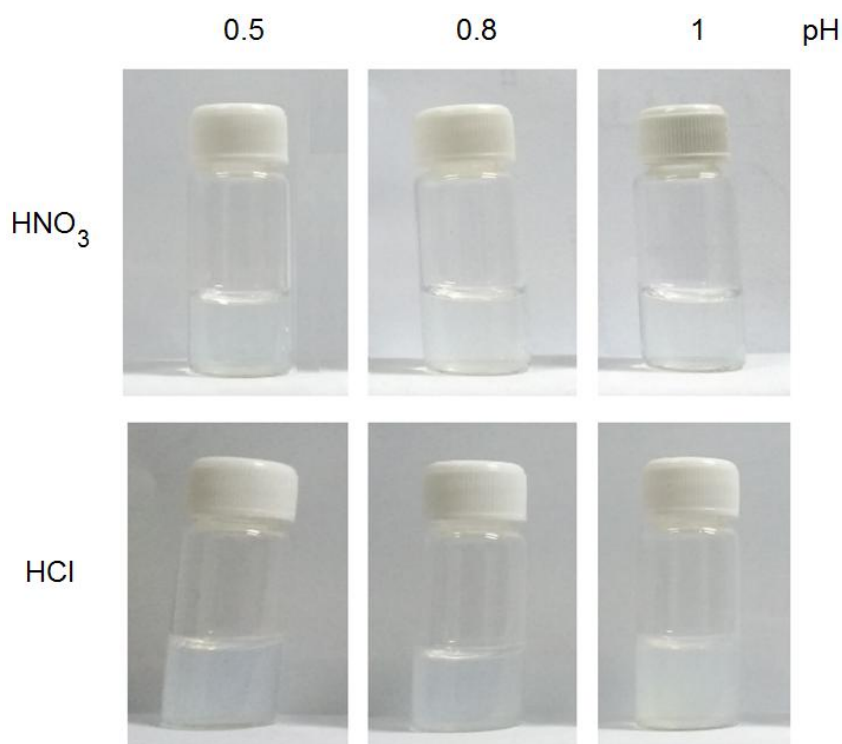


Figura 4.1. Coloides obtenidos por sol-gel a partir del isopropóxido de titanio con diferentes ácidos catalizadores y valores de pH.

El método de síntesis de nanopartículas de TiO_2 influyen de manera considerable sus propiedades, las cuales pueden afectar la estequiometría y la microestructura del TiO_2 . En el caso del método sol-gel asistido por un tratamiento hidrotérmico para cristalizar las partículas de TiO_2 , la química de los procesos que ocurren en solución se pueden explicar considerando la teoría del campo ligante. De acuerdo a esta teoría, en solución los iones complejos de Ti(IV) ($3d^0$) están coordinados octaédricamente en unidades estructurales fundamentales TiO_6 [45]. Estos iones de titanio usan orbitales d vacíos para aceptar pares de electrones de ligandos nucleofílicos como los grupos OH^- o H_2O para formar especies como $[\text{Ti(OH)}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(4-n)+}$. La naturaleza del ligando coordinado al titanio central depende del pH de la solución y la presencia de especies que actúan como agentes complejantes.

4.2. Caracterización de los coloides y nanopartículas de TiO_2 obtenidos por sol-gel

4.2.1. Caracterización de los coloides por DDL

La distribución de tamaños de partículas de la muestra N1 (catalizador HNO_3 y pH 1) sintetizada por el método sol-gel, puede apreciarse gráficamente en la Figura 4.2. En esta gráfica se observa la distribución multimodal de tamaños (MSD, por sus siglas en inglés) (Figura 4.2 a) y la distribución logaritmo normal (*longnormal*) de los tamaños de partículas (Figura 4.2 b) generada a partir del diámetro efectivo y la polidispersividad de las nanopartículas, ambas generadas directamente por el sistema del equipo DDL. Las gráficas obtenidas para las otras muestras sintetizadas resultaron ser bastante similares a la de la muestra N1, por ello se han omitido. Sin embargo, en la Figura 4.3 se presenta una gráfica que resume dichos resultados.

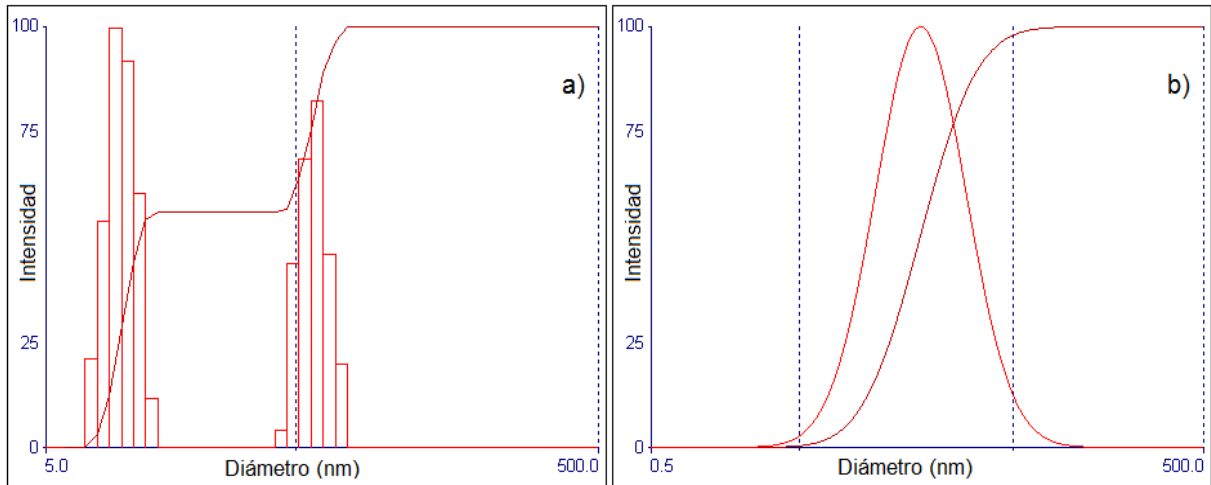


Figura 4.2. Distribución a) *MSD* y b) *lognormal* de tamaño de partículas obtenido por DDL. Muestra HNO_3 a pH 0,8 (N0.8).

La polidispersidad es una medida del ancho de la distribución de tamaños, considerando una distribución gaussiana, y que ésta es menor a 0,2 para sistemas monodispersos [88]; en base a esto se puede decir que el coloide obtenidos de la muestra hecha con HCl y pH 1 (muestra C1) presenta partículas monodispersas, esto a pesar de que según los resultados presenta dos grupos de de diámetro de partículas, el primero de ~ 9 nm y el segundo de ~ 33 nm, esto puede deberse a que la cantidad de partículas con diámetros de ~ 33 nm es muy pequeña en comparación con las del primer grupo. Todas las demás muestras presentan partículas polidispersas ya que tienen dos grupos de diámetros de partículas, de ~ 9 nm y ~ 29 nm cada uno. Además, los diámetros efectivos (hidrodinámicos) están entre 13-18 nm para casi todas las muestras, excepto para la muestra C0.5 donde el diámetro efectivo fue de 30.7 nm. Esto podría deberse a que a valores de pH tan bajos, la concentración de aniones es tan elevada que apantalla la carga electrostática ayudando a la agregación de las partículas. Este efecto sería más marcado al usar HCl debido a que posee aniones más pequeños que los correspondientes al HNO_3 lo cual facilitaría la formación de estructuras más densas, como el rutilo. Este hecho fue corroborado más adelante al analizar por DRX las concentraciones de las fases de anatasa y rutilo en las muestras.

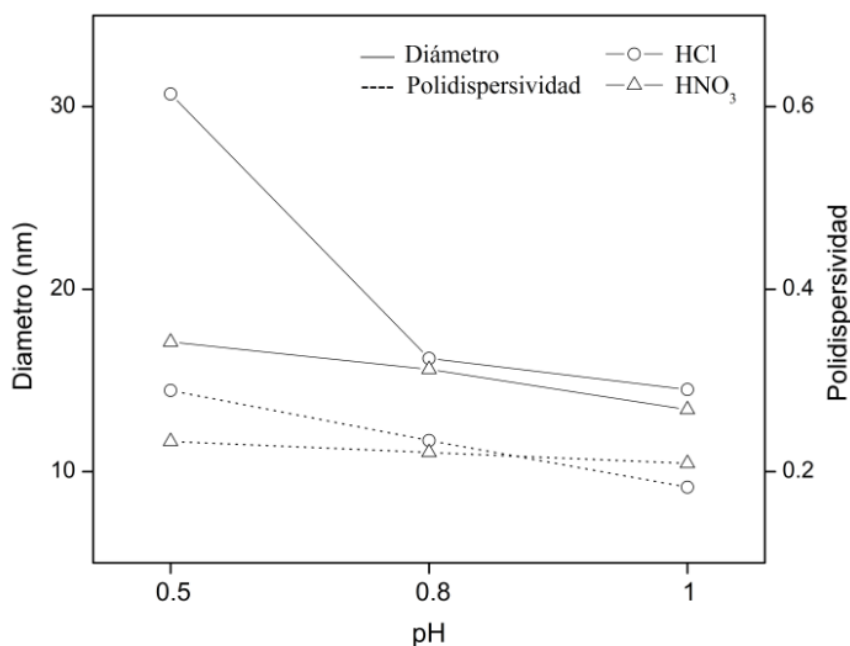


Figura 4.3. Diámetros efectivos (—) y polidispersividad (---) obtenidos por DDL de los coloides obtenidos con HNO₃ (Δ) y HCl (○) a pH entre 0.5, 0.8 y 1.

4.2.2. Caracterización de las nanopartículas por MEB-EC

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran las micrografías MEB-EC de las nanopartículas sintetizadas por sol-gel empleando como catalizadores los ácidos HCl y HNO₃, respectivamente, con pH 0.5, 0.8 y 1; así como sus correspondientes distribuciones de tamaños de partículas. Se pueden observar estructuras mesoporosas de nanopartículas polidispersas con tamaños que van desde los ~ 8 nm para las más pequeñas (N0.8, N1 y C1), hasta los ~180 nm para las más grandes (C0.8, C0.5 y N0.5). Para ambos tipos de catalizador usado se observa que a pH 0.5 las partículas son de tipo poliédricas con los tamaños más polidispersos y grandes que para las muestras menos ácidas. Estas estructuras poliédricas disminuyen a medida que aumenta el pH, ya que a pH 1 se observan partículas casi esféricas monodispersas con tamaños de alrededor de 8 nm tanto para HNO₃ como para HCl. Se verifica entonces los resultados obtenidos por DDL donde la polidispersividad aumentaba conforme disminuía el pH. Por otro lado, las estructuras poliédricas más grandes (90 - 180 nm), que aumentan conforme

disminuye el pH, corresponderían a la fase rutilo del TiO_2 mientras que las partículas esféricas, a la fase anatasa, tal como lo indican sus correspondientes patrones DRX, que se muestran en la Figura 4.7.

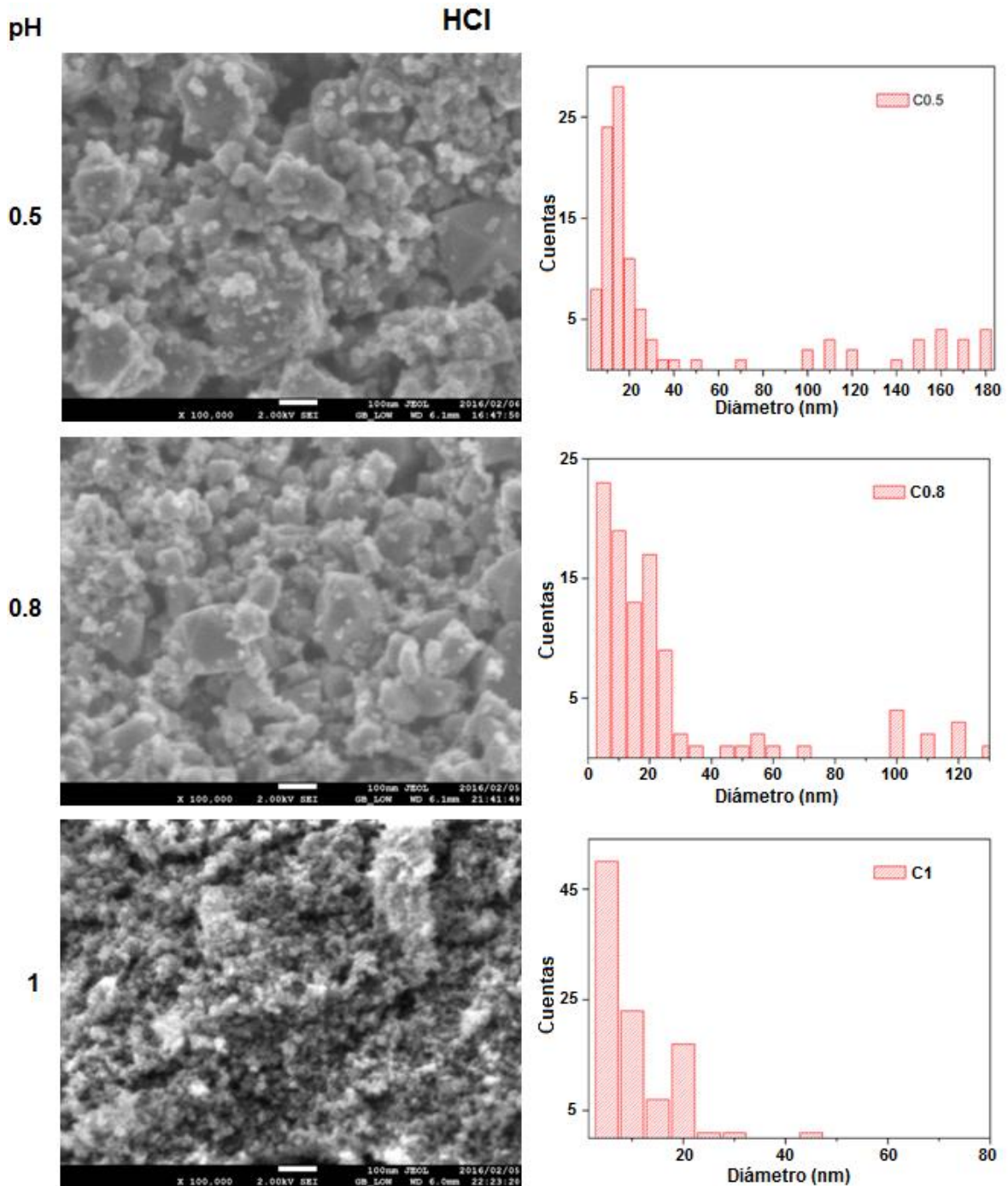


Figura 4.4. Micrografías MEB-EC de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por sol-gel con HCl como catalizador del isopropóxido de titanio a pH 0,5; 0,8 y 1,0; y su correspondiente distribución de tamaño de partículas. Micrografías a escala de 100 nm.

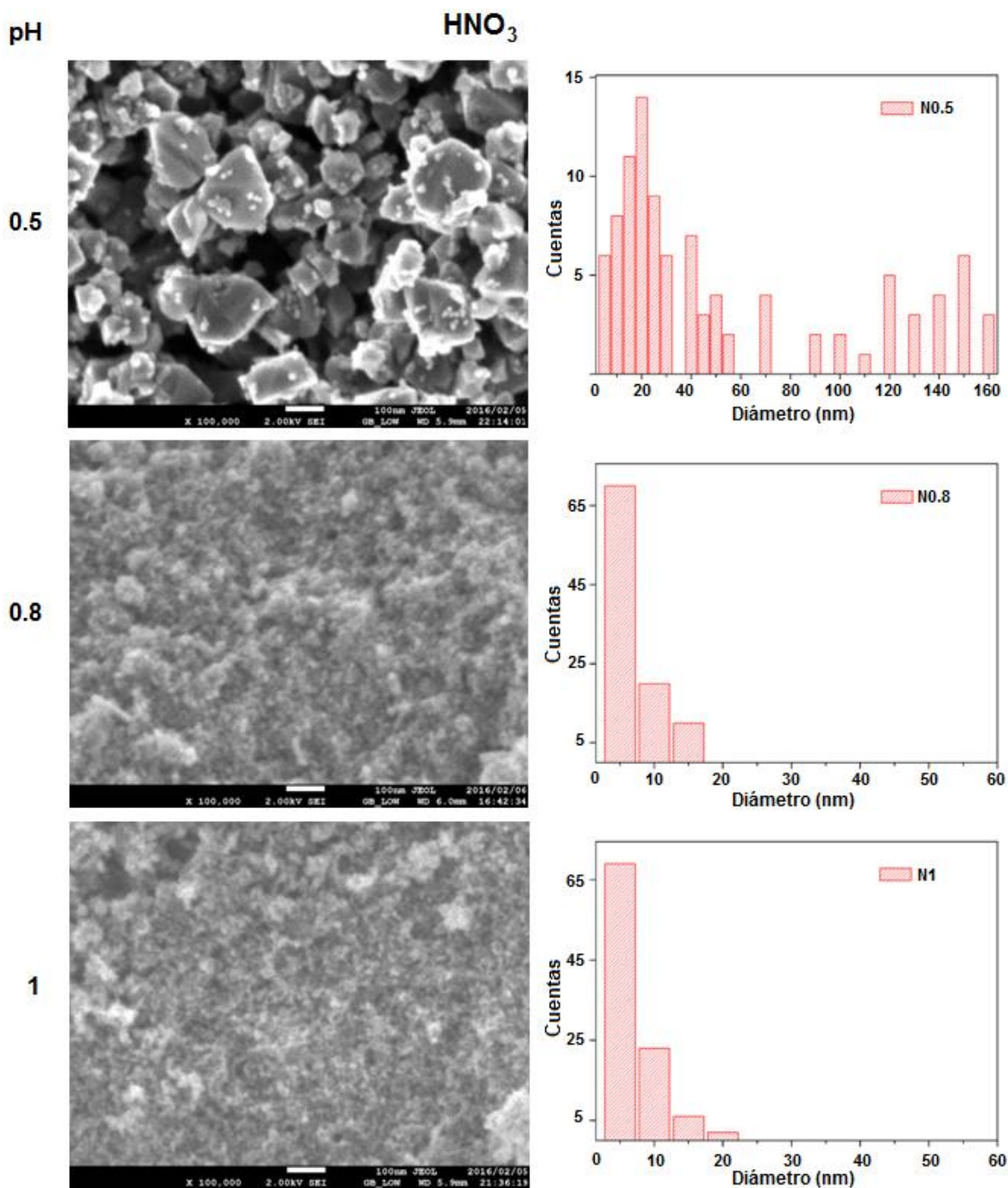


Figura 4.5. Micrografías MEB-EC de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por sol-gel con HNO₃ como catalizador del isopropóxido de titanio a pH 0,5; 0,8 y 1,0; y su correspondiente distribución de tamaño de partículas. Micrografías a escala de 100 nm.

Las formas de las nanopartículas observadas por MEB podrían explicarse considerando que la estabilidad de las fases del TiO₂ son estrechamente dependientes del tamaño. Como lo reportaran M. Wu *et al.* en 2012, un medio ácido acelera no solamente las transformaciones de fase sino también el

crecimiento del cristal [89]. La fuerza conductora para el crecimiento del cristal es la tendencia del cristal de disminuir la energía superficial. De acuerdo a autores como Xian *et al.* [33] o Zhang y Banfield [89], la anatasa sería la fase más estable a tamaños inferiores a ~11 nm, la brookita a tamaños entre 11 y 35 nm y el rutilo a tamaños mayores a 35 nm. Esto indicaría que las partículas de mayor tamaño corresponderían al rutilo y las más pequeñas a la anatasa. De acuerdo a la ley de Ostwald, según explican J. Zhou *et al.* [91], la anatasa empieza los procesos de nucleación y crecimiento antes que el rutilo, y el núcleo de éste aparece eventualmente cuando la sucesiva reacción tiene lugar, ya que el rutilo es la fase más estable termodinámicamente. Por lo tanto, el rutilo crece rápidamente a expensas de los cristallitos de anatasa vía procesos de disolución y precipitación u *Ostwald ripening* (Or). Alternativamente Zhang *et al.* proponen que partículas secundarias pueden producirse por agregación de partículas primarias, este mecanismo de unión orientada (OA, de las palabras en inglés Oriented Attachment) favorecería la formación de nanocristales anisotrópicos por coalescencia de dos o más nanocristales [22]. En general por *Ostwald ripening* resultarían morfologías de equilibrio del cristal mientras que por el mecanismo de agregación de partículas primarias (OA) se obtendrían morfologías irregulares.

Por otro lado, la razón por la que el rutilo preparado hidrotérmicamente suele cristalizar en formas poliédricas y casi nunca redondeadas se debería a que su estructura tipo tornillo promovería el crecimiento del cristal a lo largo del eje cristalográfico *c* resultando en un cristal en cuya morfología predominan las caras (110) [22]. Teniendo en cuenta estas consideraciones, en la Figura 4.6 se muestran las estructuras formadas de las posibles nanopartículas de TiO₂ rutilo y se comparan con aquellas esperadas teóricamente de acuerdo a G. Liu *et al.* [92]. Estas afirmaciones respecto a la presencia de TiO₂ anatasa, brookita y rutilo deducidas por SEM en base a sus formas y tamaños, serán confirmadas más adelante cuando analizan los espectros DRX de las muestras [22].

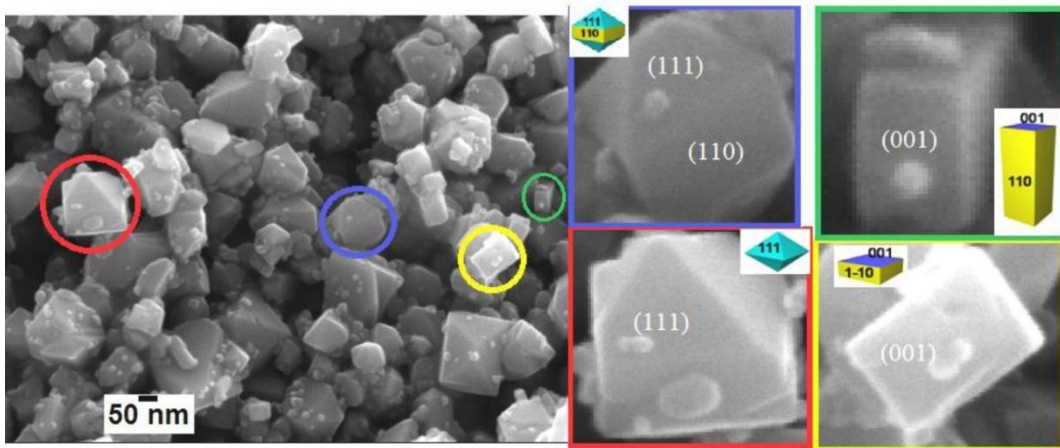


Figura 4.6. Micrografías SEM (MEB) de TiO_2 rutilo obtenidas por el método sol-gel catalizado con HCl a $\text{pH}=0.5$ comparadas con las posibles nanoestructuras esperadas teóricamente por G. Liu *et al.* [92].

4.2.3. Caracterización de las nanopartículas por DRX

Los patrones de difracción de rayos-X de la Figura 4.8 muestran la influencia del catalizador y el pH en la reacción de hidrólisis ácida del isopropóxido de titanio en la formación de las fases cristalinas del TiO_2 . Las fases anatasa y rutilo están presentes a pH menores que 1 en proporciones distintas dependiendo del valor de pH. La proporción de fase rutilo aumenta al disminuir el pH (mayor acidez), obteniendo la mayor proporción de rutilo con HNO_3 a pH 0,5; mientras que anatasa pura se obtiene cuando el pH es 1.

Respecto al tipo de catalizador, observamos que, para un mismo pH, la proporción de rutilo es mayor cuando se utiliza HNO_3 en lugar de HCl. Este resultado concuerda de manera parcial con otros anteriormente obtenidos por M. Quintana [50, 53] y Julieta Cabrera [22], en los que se sugiere que este hecho estaría relacionado con el comportamiento de los aniones como contraiones en la superficie de las partículas coloidales del óxido de titanio, observando mayor porcentaje de anatasa a mayor tamaño del anión del ácido, aún para un mismo valor de pH, al ser más grande el anión favorecería la formación de estructuras menos densas (anatasa), e inversamente para el rutilo, los aniones más pequeños

facilitarían una estructura más densa. Sin embargo, esta parcial contradicción podría explicarse por el hecho de que la muestra con HNO_3 permaneció más tiempo (unas dos horas más) en tratamiento hidrotermal que la correspondiente a HCl , por lo que la muestra con HNO_3 tuvo más tiempo para que las estructuras se agregaran y cristalizaran en forma de rutilo.

Como se puede ver en casi todos los espectros, aparecen pequeños picos, correspondientes al plano de difracción (121), situados alrededor de 30.8° (2θ), los cuales indican la presencia de la fase brookita acompañando a las otras fases de TiO_2 . Su identificación fue posible debido a que este pico no se solapa con ninguno otro de la anatasa o rutilo, como sí ocurre con el pico de difracción más intenso de la brookita correspondiente al plano (120) que se solapa con el plano (101) de la anatasa; lo que dificulta su cuantificación. De las muestras sintetizadas únicamente C0.5 (HCl y pH 0.5) no mostró presencia observable de brookita, mientras que todas las demás sí. La presencia de la fase brookita ha sido reportada como un producto secundario en síntesis de TiO_2 por sol-gel en cierto rango de acidez [35, 89, 93]. De manera similar a lo presentado en este trabajo, Z. R. Ismagilov et al. [94] reportaron la presencia de brookita cuando se trabaja a pH menores a 1.

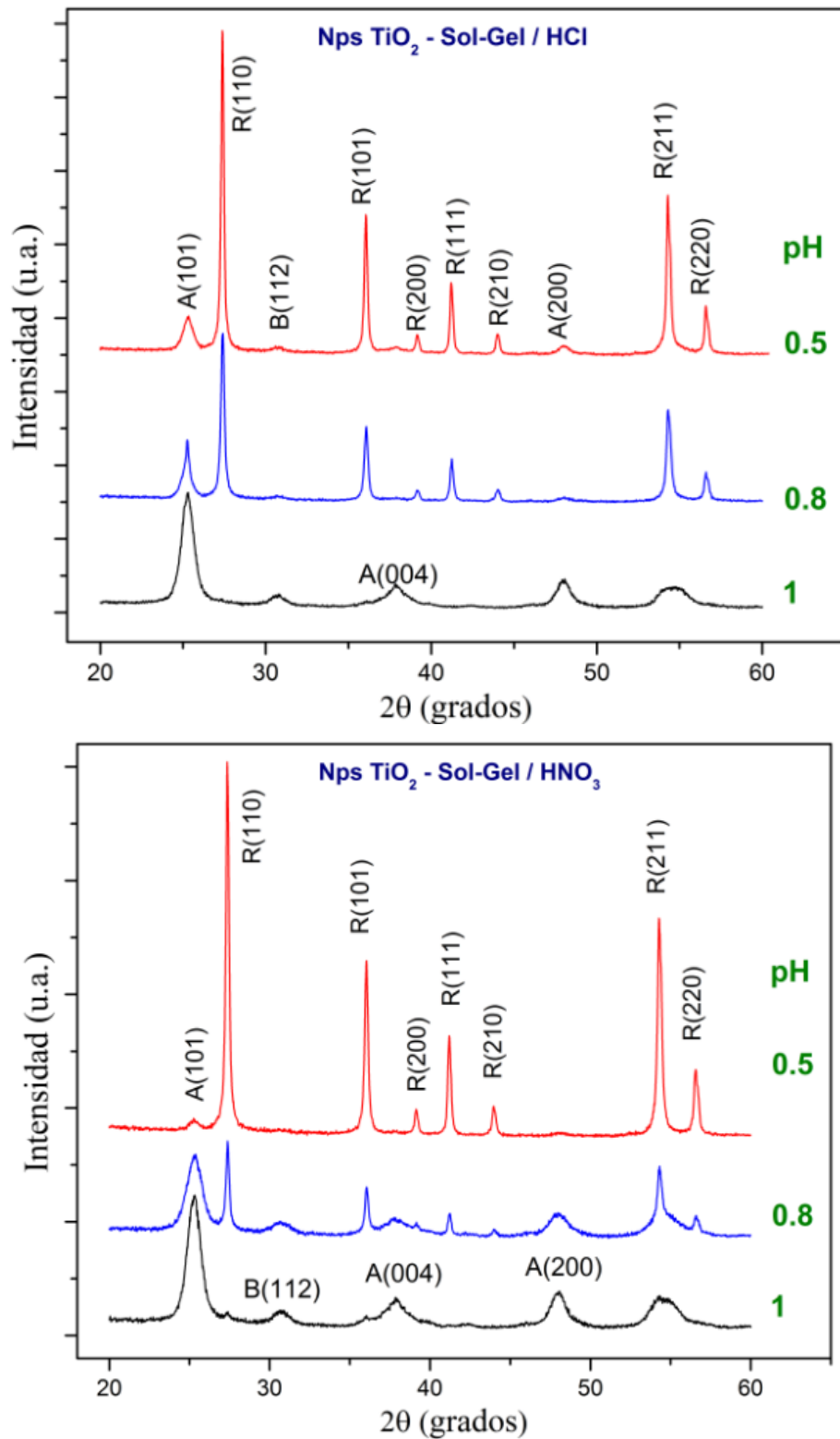


Figura 4.7. Patrones de difracción de rayos-X de nanopartículas de TiO₂ obtenidos por el método sol-gel usando HCl y HNO₃ a pH de 0,5; 0,8 y 1. (A = anatasa, R = rutilo, B = brookita).

A partir de los patrones difracción de cada muestra se pudo calcular los tamaños medios de los cristalitas de las nanopartículas de TiO₂, usando la ecuación de Scherrer (ec. 3.4) con el programa *OriginPro 8* mediante un ajuste de la función *pseudo-Voigt* al pico centrado alrededor de $2\theta = 25,3^\circ$ correspondiente a la reflexión del plano (101) de la anatasa y al pico en $2\theta = 27,4^\circ$ correspondiente a la reflexión del plano (110) del rutilo. El tamaño de cristalito de la fase anatasa en las muestras sintetizadas por sol-gel oscila entre 7 y 26 nm, mientras que para el rutilo entre 22 y 64 nm. En la Tabla 4.2 se muestran todos estos valores y además la proporción de anatasa (A_p) calculados usando la ec. 3.5.

Tabla 4.2. Tamaño de cristalito de las nanopartículas con fase anatasa ($D_{Anatasa}$), con fase rutilo (D_{Rutilo}), y proporción de fase anatasa (A_p) en función del pH y tipo de catalizador.

Catalizador	Muestra	$D_{Anatasa}$ (nm)	D_{Rutilo} (nm)	A_p	% A
HCl	C0.5	11.26	63.88	0.08	8
	C0.8	25.08	38.89	0.22	22
	C1	17.71	-	1	100
HNO ₃	N0.5	7.20	31.94	0.03	3
	N0.8	7.34	35.77	0.40	40
	N1	6.06	22.63	0.93	93

El porcentaje de fase anatasa (% A) se obtiene multiplicando los valores de A_p por 100 mientras que el porcentaje de rutilo, por simple resta.

Se debe tener en cuenta que las proporciones de fase anatasa calculadas son resultados semicuantitativos y referenciales ya que no constituyen un valor exacto de las proporciones reales de las fases en la muestra, esto debido a que en la mayoría patrones de difracción se observa un pequeño pico correspondiente al plano (121) de la fase brookita; también es posible que la muestra contenga pequeñas cantidades fases amorfas de TiO₂, los cuales no han sido considerada en el cálculo con la ecuación de Spurr-Myers.

De los datos de la Tabla 4.2 se deduce que el pH del ácido catalizador utilizado en la síntesis de TiO₂ por sol-gel influye fuertemente en la obtención de las fases anatasa y/o rutilo. Se deduce también que la proporción de fase anatasa se ve favorecida cuando el pH es 1, mientras que la fase rutilo aumenta a medida que disminuye el pH (aumenta la acidez). Por su parte el tipo de catalizador empleado también influye en la proporción de las fases obtenidas, siendo mayor la cantidad de fase rutilo al emplear HCl. Estos resultados concuerdan con otros obtenidos por Zhou *et al.*, donde precursores que contienen HCl como medio ácido mostraron tendencia a formar rutilo, mientras que anatasa fue obtenido con HNO₃. Esto se debería a que, en soluciones acuosas, los aniones Cl⁻ tienen menos afinidad a los átomos de titanio que los aniones de NO³⁻, la fuerte afinidad de este último inhibiría el reacomodo estructural y por lo tanto la transformación de fase [91].

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, se han realizado múltiples estudios en torno a la formación de las fases del TiO₂ en la síntesis por el método sol-gel, autores como Cheng H. *et al.* [45], Li J. *et al.* [93] y Aruna S. *et al.* [95] han explicado por qué bajos pH (elevada acidez) favorecería la formación de rutilo. El primer paso de la hidrólisis conduce a la formación de especies [Ti(OH)(OH₂)₅]³⁺ las cuales son estables en condiciones fuertemente ácidas. Estas especies no podrán condensar debido a la carga positiva del grupo hidroxilo ($\delta_{OH} = +0,06$). Cuando la acidez no es suficientemente baja para estabilizar estos precursores, tendrá lugar la desprotonación, formando [Ti(OH)₂(OH₂)₄]²⁺, el cual no condensa, probablemente debido a la oxolación intramolecular espontánea conduciendo a la formación de [TiO(OH₂)₅]²⁺. La condensación tanto para el rutilo como para la anatasa empieza cuando la actividad de la solución es suficientemente alta para permitir una posterior desprotonación a [TiO(OH)(OH₂)₄]⁺, la cual puede sufrir desoxolación intramolecular a [Ti(OH)₃(OH₂)₃]⁺, dependiendo del pH exacto. En la región de pH bajo, no ocurre la desoxolación y la oxolación conduce al crecimiento lineal a lo largo del plano ecuatorial de los cationes. Esta reacción, seguida por la oxolación (ec. (2.20)) entre las cadenas lineales resultantes, conduce a la formación del rutilo [22, 96].

B. Tian et al. [97] reportaron que considerando el par de electrones libres del oxígeno, las moléculas de agua podrían formar puentes entre los grupos OH superficiales de diferentes octaedros de TiO_6 que comparten un vértice común. Posteriormente luego de la deshidratación, se formaría una estructura de dos octaedros que comparten un borde (Figura 4.8 a) [22]. La ubicación de un tercer octaedro es muy importante y determinará si se forma un núcleo de anatasa o rutilo. En una solución altamente ácida, los grupos hidróxido del par de octaedros que comparten un borde se protonan, cuando un octaedro cercano 'ataca' el par de octaedros, la repulsión electrostática entre octaedros vecinos es favorable para promover la compartición de bordes opuestos entre octaedros vecinos, formándose así el rutilo (Figura 4.8 b) [22]. En soluciones ácidas moderadas, los octaedros están parcialmente protonados, la formación de cadenas lineales de octaedros y cadenas en zigzag ocurre simultáneamente conduciendo a la formación de una mezcla de anatasa, rutilo y brookita, tal como fue observado por DRX para las muestras de TiO_2 obtenidas a pH 0.8 (Figura 4.7). Así mismo, se sabe que la brookita es una fase intermedia que puede promover la transición de la fase anatasa a rutilo [89], por lo tanto al pasar la anatasa a rutilo, estando la brookita presente, ésta también desaparecerá. Por esto, no se observa la coexistencia de rutilo y brookita en las muestras con pH 0.5, formadas principalmente por rutilo (Figura 4.7). Si bien en este trabajo de investigación el rango de pH está entre 0,5 y 1, y aunque en este rango la soluciones acuosas formadas son altamente ácidas, la escala de pH es logarítmica, por lo que la variación del pH de 1 a 0,5 implica una variación de la concentración de hidrogeniones a una casi tres veces mayor, por ello se consideran condiciones altamente ácidas a las soluciones obtenidas a pH=0,5 y soluciones moderadas a aquellas obtenidas a pH=1 [22].

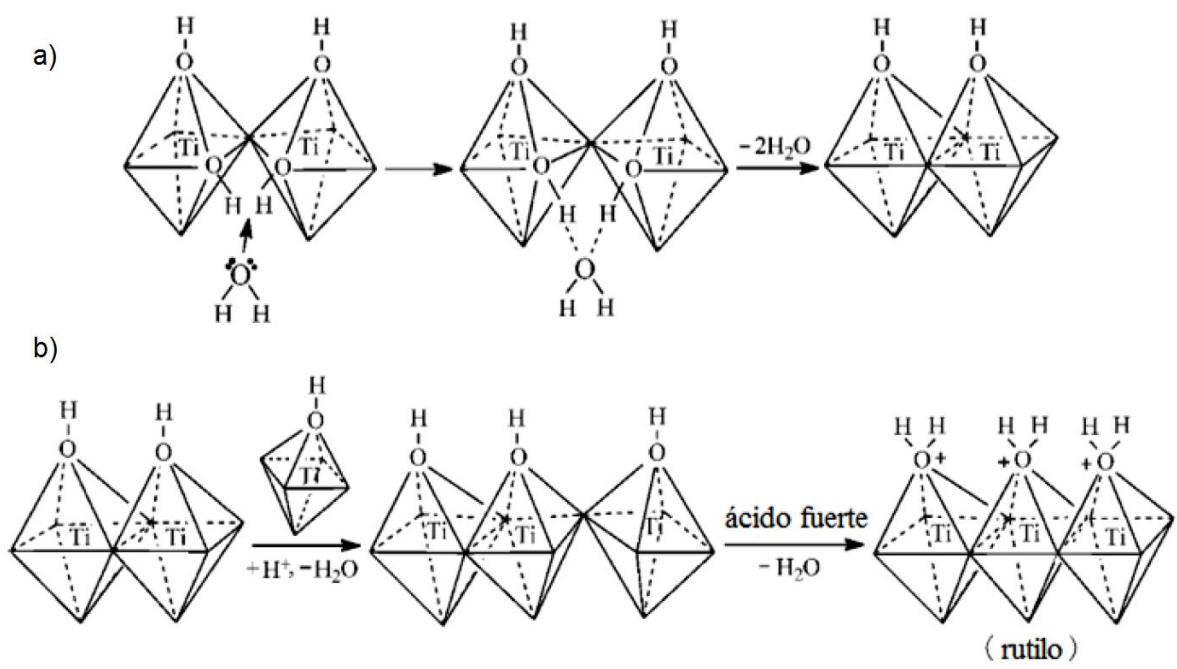


Figura 4.8. Esquema de la formación de TiO_2 rutilo en un medio altamente ácido [97].

CAPÍTULO 5

NANOESTRUCTURAS 1D DE TiO₂ OBTENIDAS POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL

En este capítulo se describen los resultados de la síntesis hidrotérmica en medio alcalino de nanoestructuras 1D obtenidas a partir de nanopartículas de TiO₂ (semillas) sintetizadas por sol-gel (Nps TiO₂-SG). Se evaluará el efecto del tipo de semilla en la formación y estabilidad de las nanoestructuras 1D-TiO₂. La morfología y tamaño de las nanoestructuras 1D obtenidas fueron evaluadas por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEB-EC) mientras que el estudio cristalino se hizo por DRX.

5.1. Síntesis de nanoestructuras 1D de TiO₂ por el método hidrotérmico

Para la síntesis de las nanoestructuras 1D-TiO₂ se usaron como semillas las nanopartículas obtenidas por el método sol-gel estudiadas en el Capítulo 4. Como se describió en la metodología experimental (Capítulo 3), 1 g de semillas de TiO₂ fue mezclado con 40 mL de una solución 10 M de NaOH y permaneció en agitación a temperatura ambiente por una hora para luego ser sometida a tratamiento hidrotérmico dentro de un envase de teflón en una autoclave de acero inoxidable (Figura 3.2 c) por 24 horas a 130 °C. Luego la autoclave es enfriada a temperatura ambiente y el producto obtenido lavado con agua destilada hasta pH neutro y secado a 80 °C.

5.2. Caracterización de las nanoestructuras 1D de TiO₂

5.2.1. Caracterización de las nanoestructuras 1D-TiO₂ por MEB-EC

En la Figuras 5.1 se muestran las micrográficas MEB-EC de las nanoestructuras 1D obtenidas por tratamiento hidrotérmal e intercambio iónico a partir de las Nps TiO₂-SG. Luego del proceso de calcinación a 400°C, se observan estructuras tipo hojuelas o láminas tanto para las muestras C0.5-1D (de semillas C0.5 con 8% anatasa) como para C1-1D (de C1 con 100% anatasa), en donde C0.5-1D presentan gran variedad de tamaños de diámetro (5-200 nm) con una media de 41.2 nm, mientras que en C1-1D se aprecia más homogeneidad (10-35 nm) con un promedio de 23.5 nm de tamaño de diámetro. A su vez, la muestra N0.8-1D (de N0.8 con 40% anatasa) presenta una combinación de estructuras hojuelas (8-57 nm de diámetro) y fibras o cables con longitud promedio de 31 nm y diámetros menores a 10 nm.

Por otro lado, en las otras tres muestras se pueden observar estructuras tipo tubos, barras o fibras con longitudes de entre ~ 90 nm y 800 nm. La muestra N0.5-1D (de N0.5 con 3% anatasa) presenta una combinación de estructuras tipo tubo, con longitudes de varios cientos de nanómetros y diámetro promedio menor a 8 nm, y estructuras semiesféricas, con diámetros de entre 68 y 115 nm; mientras que las muestras N1-1D (de N1 con 93% anatasa) y C0.8-1D (de C0.8 con 22% anatasa) presentan estructuras tipo fibras, las primeras con longitudes de entre 50-400 nm y diámetros de ~ 14 nm, y las últimas con longitudes de 30-450 nm y diámetros de ~ 11 nm.

Finalmente se observan estructuras 1D mejor definidas para las muestra en las que se usó como semillas las muestras N0.5, C0.8 y N1, mientras que se observaron partículas de gran tamaño y forma irregular (~90 - 800 nm) junto con los nanotubos-nanofibras cuando se usó Nps TiO₂ con proporciones pequeñas de anatasa (3 y 8%). Estos podrían ser agregados de semillas de rutilo que no alcanzaron a reaccionar en la etapa de tratamiento hidrotérmal. Este hecho

sugiere que las condiciones hidrotermales aquí empleadas no serían suficientes para promover la disolución-precipitación de las partículas de rutilo, probablemente debido a su gran tamaño (hasta 180 nm).

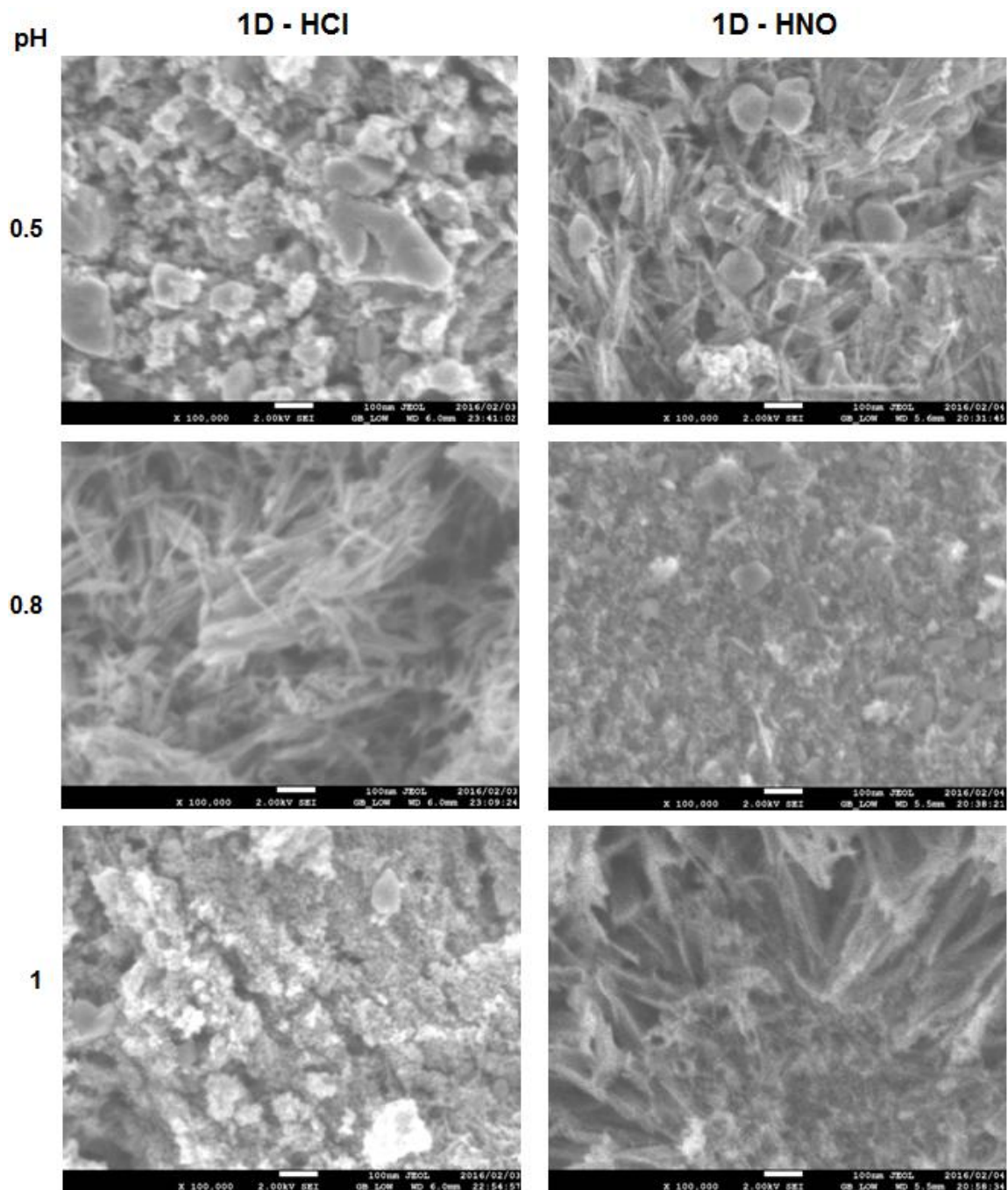


Figura 5.1. Imágenes MEB-EC de las nanoestructuras 1D-TiO₂ luego de calcinación a 400 °C/2h a partir de semillas sol-gel con HCl y HNO₃ para valores de pH de 0,5; 0,8 y 1.

Estos resultados sugieren que la formación de nanoestructuras tipo tubos o fibras tienen una dependencia con el tipo de semillas empleadas para la síntesis hidrotermal. Sin embargo este no sería el único factor ya las Nps TiO_2 además de tener distintas proporciones de fases anatasa y rutilo también mostraron diferencias en el tamaño de cristalito (7.2 - 25.08 nm para anatasa y 22.63 - 63.88 nm para rutilo) y de partícula (5 - 120 nm para anatasa y 5-180 nm para rutilo) por lo que esto pudo haber también influido en la definición de la forma obtenida de las nanoestructuras 1D- TiO_2 luego del tratamiento hidrotermal.

Al respecto, Morgado et al. [98] comparando materiales de inicio de TiO_2 anatasa de diferentes tamaños cristalinos, reportó que los de menor tamaño de cristal producen nanotubos con mayor diámetro externo que los de mayor tamaño. Los nanocristales de menor tamaño se disolverían más fácilmente lo que aceleraría su recristalización para formar tubos [22]. Por otro lado, Papa et al. [99] encontraron que partículas de anatasa con tamaño de grano menor a 17 nm no podría formar nanotubos a 150°C ni siquiera por tiempos prolongados de tratamiento hidrotermal (72 h); ya que, según ellos, las partículas primarias muy pequeñas no permiten obtener las condiciones de súper-saturación necesarias para el crecimiento de nanotubos. Por su parte, Suzuki et al. [65] obtuvo nanofibras de titanatos de varios micrómetros de largo, utilizando rutilo natural con tamaños entre 75 y 300 μm [22].

En este trabajo se ha observado la formación de nanotubos, nanofibras y nanohojuelas (Figuras 4.7 y 4.8) utilizando nanopartículas de anatasa de ~5-25 nm y estructuras más o menos esféricas de alrededor de 5-180 nm que corresponderían a la disolución incompleta de semillas con formas poliédricas de gran tamaños observados en la Figura 5.1. Estas aparentes discrepancias, respecto al tamaño de partícula del precursor se deberían a las diferentes condiciones utilizadas con los trabajos citados, tales como cantidad de semilla, concentración de la solución alcalina, temperatura y tiempo de tratamiento hidrotermal.

Por otro lado, es importante mencionar que no todas las muestras 1D sintetizadas en este trabajo presentan las formas esperadas (nanotubos, nanobarras, nanofibras, etc), esto debido probablemente al gran tamaño y polidispersibilidad de tamaños de nanopartículas usadas como semillas, además de posibles fallas de control de tiempos y/o algún equipo utilizado.

5.2.2. Caracterización de las nanoestructuras 1D-TiO₂ por DRX

Los espectros de difracción de rayos-X fueron tomados a las muestras de 1D TiO₂ luego del tratamiento hidrotérmal, el intercambio iónico y la calcinación a 400°C por 2 h. En los espectros se puede observar que para las muestras hechas con pH 1 (Figura 5.2 a y d) prácticamente solo aparecen picos correspondientes a las reflexiones de los planos más importantes de la fase anatasa del TiO₂ para las muestras cuyas semillas tenían un porcentaje de anatasa mayor a 93 %. También se observaron mezclas de fase anatasa y rutilo para las muestras cuyas semillas tenían un porcentaje de rutilo mayor a 60 %. Así mismo, porciones amorfas podrían estar presentes ya que se observan picos bastante anchos en algunos casos. La obtención de fase principalmente anatasa se debería a que en medios alcalinos, la anatasa es más estable que las demás fases [22].

Estos resultados sugieren que, cuando el rutilo es la fase mayoritaria en las semillas, una porción de este permanece sin reaccionar, probablemente debido a su gran tamaño de partícula en comparación con la anatasa (~100-180 nm y ~ 5-25 nm, respectivamente). En este sentido, las condiciones del tratamiento hidrotérmal parecen no ser suficientes para llevar a cabo los procesos de disolución-precipitación que estarían involucrados en la transformación de las nanopartículas de TiO₂ a titanatos de sodio, seguido del intercambio iónico para producir los titanatos de hidrógeno y finalmente, la cristalización a la fase anatasa producto del proceso de calcinación a 400°C. En la Tabla 5.1 se muestran los tamaños de cristalitos de anatasa y rutilo en las nanoestructuras 1D luego de calcinación, así como la proporción de fase anatasa, calculados de forma similar al de las nanopartículas de TiO₂-SG.

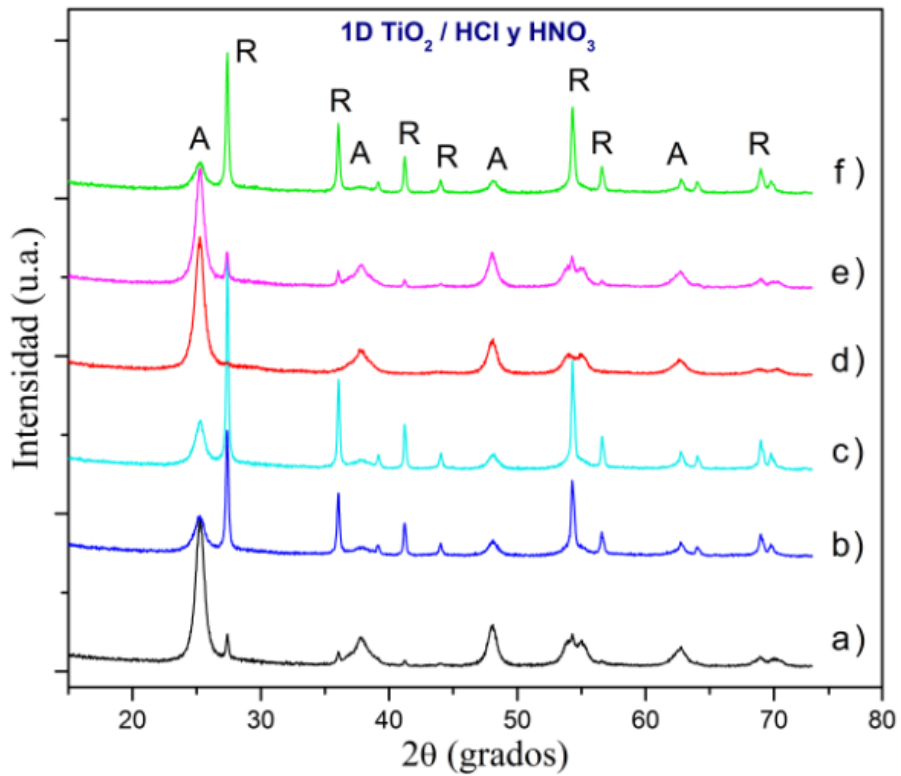


Figura 5.2. Patrones de DRX de nanoestructuras 1D de TiO_2 luego de calcinación a $400^\circ\text{C}/2\text{h}$ con proporción de anatasa de (a) $\sim 82\%$ (HCl, $\text{pH} = 1$), (b) $\sim 19\%$ (HCl, $\text{pH} = 0.8$), (c) $\sim 15\%$ (HCl, $\text{pH} = 0.5$), (d) $\sim 100\%$ (HNO_3 , $\text{pH} = 1$), (e) $\sim 75\%$ (HNO_3 , $\text{pH} = 0.8$) y (f) $\sim 15\%$ (HNO_3 , $\text{pH} = 0.5$). (A = anatasa, R = rutilo)

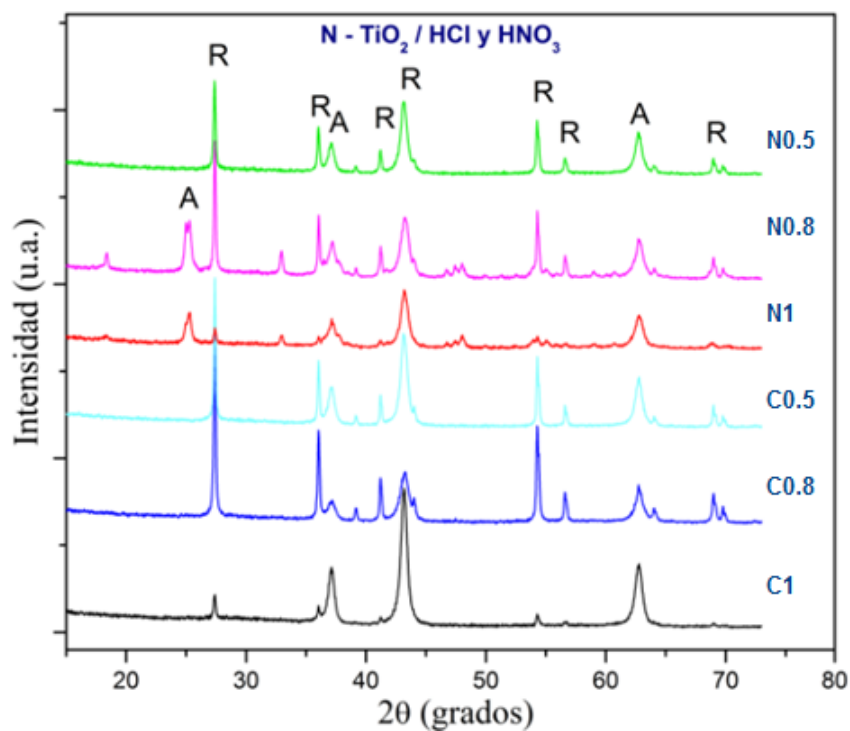


Tabla 5.1 | Tamaño de cristalita de la anatasa ($D_{Anatasa}$), rutilo (D_{Rutilo}), y proporción de fase anatasa (A_p) de las nanoestructuras 1D luego de calcinación a 400 °C/2h obtenidas a partir de las nanopartículas de TiO₂-SG.

Catalizador	Muestra	$D_{Anatasa}$ (nm)	D_{Rutilo} (nm)	A_p	% A
HCl	C0.5 1D	9.78	40.66	0.15	15
	C0.8 1D	9.05	52.61	0.19	19
	C1 1D	9.87	40.65	0.82	82
HNO ₃	N0.5 1D	8.79	38.89	0.15	15
	N0.8 1D	11.55	38.88	0.75	75
	N1 1D	10.33	-	1	100

N = proceso sol-gel catalizado con HNO₃, C = proceso sol-gel catalizado con HCl.

CAPÍTULO 6

NANOESTRUCTURAS 1D DE TiO₂ DOPADAS CON NITRÓGENO

En este capítulo se describen los resultados de los dopajes con nitrógeno (N-TiO₂) de las nanoestructuras 1D de TiO₂, las cuales a su vez fueron obtenidas por tratamiento hidrotermal de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por el método sol-gel. Se evaluará el efecto del tipo de nanoestructuras 1D en las propiedades de las estructuras dopadas. La morfología y tamaño de los polvos dopados fueron evaluadas por microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (MEB-EC), el estudio de las propiedades cristalográficas por DRX, la composición elemental por espectrometría por dispersión de energías de rayos-X (EDS) y las propiedades ópticas por medio de espectroscopía por absorción electrónica UV-Vis.

6.1. Dopaje de nanoestructuras 1D de TiO₂ con Nitrógeno

Una parte de las nanoestructuras 1D de TiO₂ fue dopada por medio de la técnica de nitruración en atmósfera de gas amoníaco (NH₃). En la nitruración, la cantidad de 1 g de nanoestructuras 1D-TiO₂ fue colocado dentro de un sistema cerrado conectado a un tubo de vidrio por el que pasa un flujo moderado (~100 cm³/h) y constante de gas amoníaco (NH₃) a una temperatura de 750 °C durante una hora. Luego de la nitruración, las muestras de 1D de TiO₂, que inicialmente eran de color blanco, se tornaron de color negro. Este mismo efecto en el cambio de color ha sido reportado por autores como Xiaobo Chen *et al.* [100], Ruzimuradov Olim *et al.* [101], Beranek R. *et al.* [102] y Vitiello R.P. [103], aunque mecanismo de transición no es del todo claro.

6.2. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂

6.2.1. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂ por MEB-EC y EDX

En la Figuras 6.1 y 6.2 se muestran, al lado izquierdo, las micrografías MEB-EC de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂ obtenidas por nitruración a partir de las nanoestructuras 1D-TiO₂ correspondientes a los catalizadores HCl y HNO₃ respectivamente, y sus respectivos espectros EDX, al lado derecho. En los espectros EDX se aprecia de inmediato que el dopaje con nitrógeno ha sido efectivo en todas las muestras ya que se evidencia la presencia del único pico del nitrógeno. Ahora bien, en las micrografías se pueden observar que las estructuras tipo hojuelas o láminas (C0.5-1D, N0.8-1D) prácticamente se conservan con algunos cambios morfológicos, aunque parecen haber cristalizado más y mejor en nanoestructuras más grandes que corresponderían a la fase rutilo. Este hecho se confirmará en la siguiente sección al analizar los espectros de DRX de las muestras y las proporciones de anatasa y rutilo de las muestras dopadas.

Por otro lado, las estructuras tipo tubo de las muestras C0.5-1D, C0.8-1D y N1-1D parecen haber colapsado de casi por completo y formado estructuras tipo hojuelas o semiesferas de tamaños variados, mientras que la muestra C1-1D, por el contrario, parece haberse transformado de estructuras tipo hojuelas a otras amorfas alargadas con discontinuidades importantes.

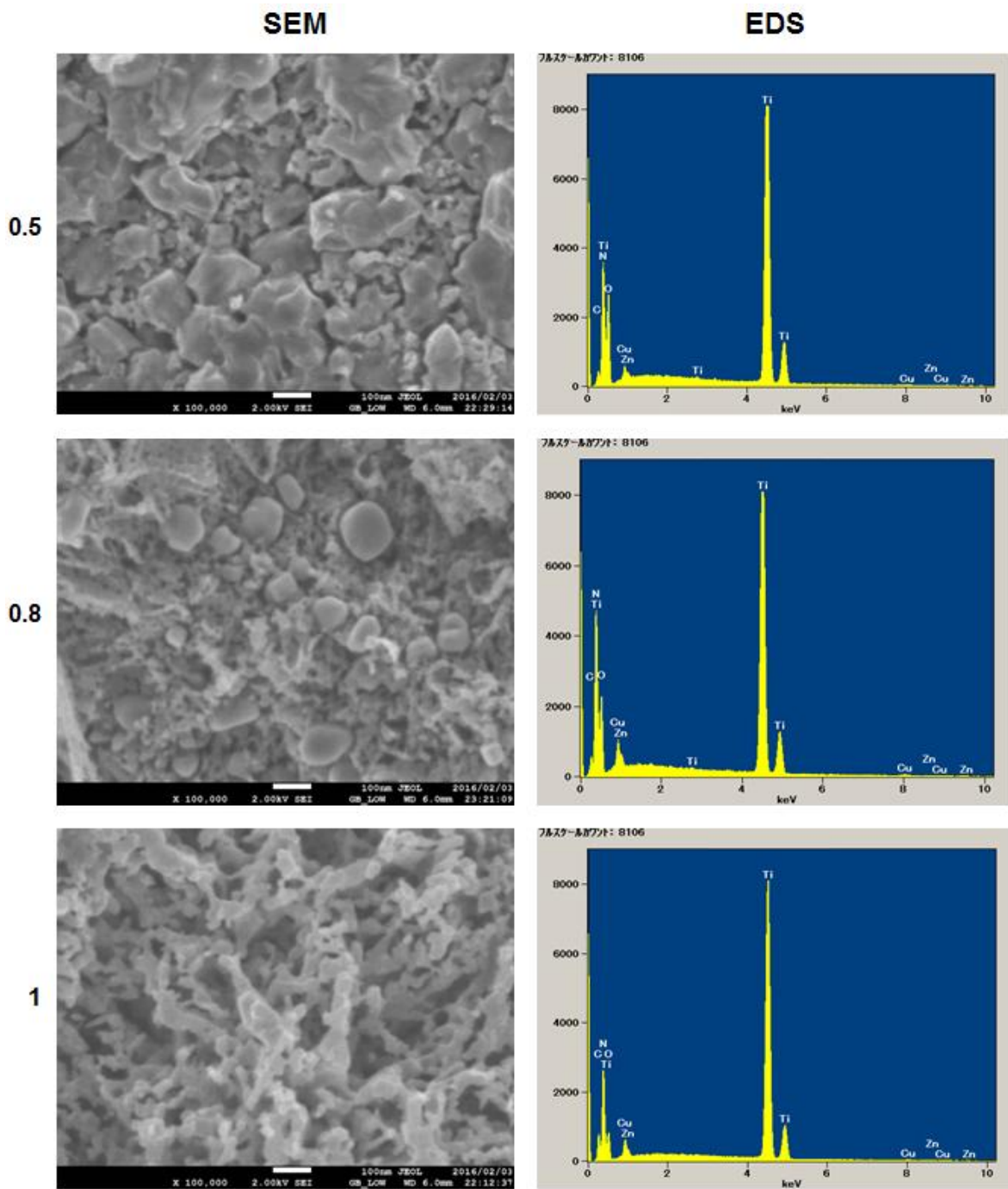


Figura 6.1. Imágenes MEB-EC (Izquierda) y espectros EDS (derecha) de las nanoestructuras 1D dopadas N-TiO₂ a partir de semillas con catalizador HCl

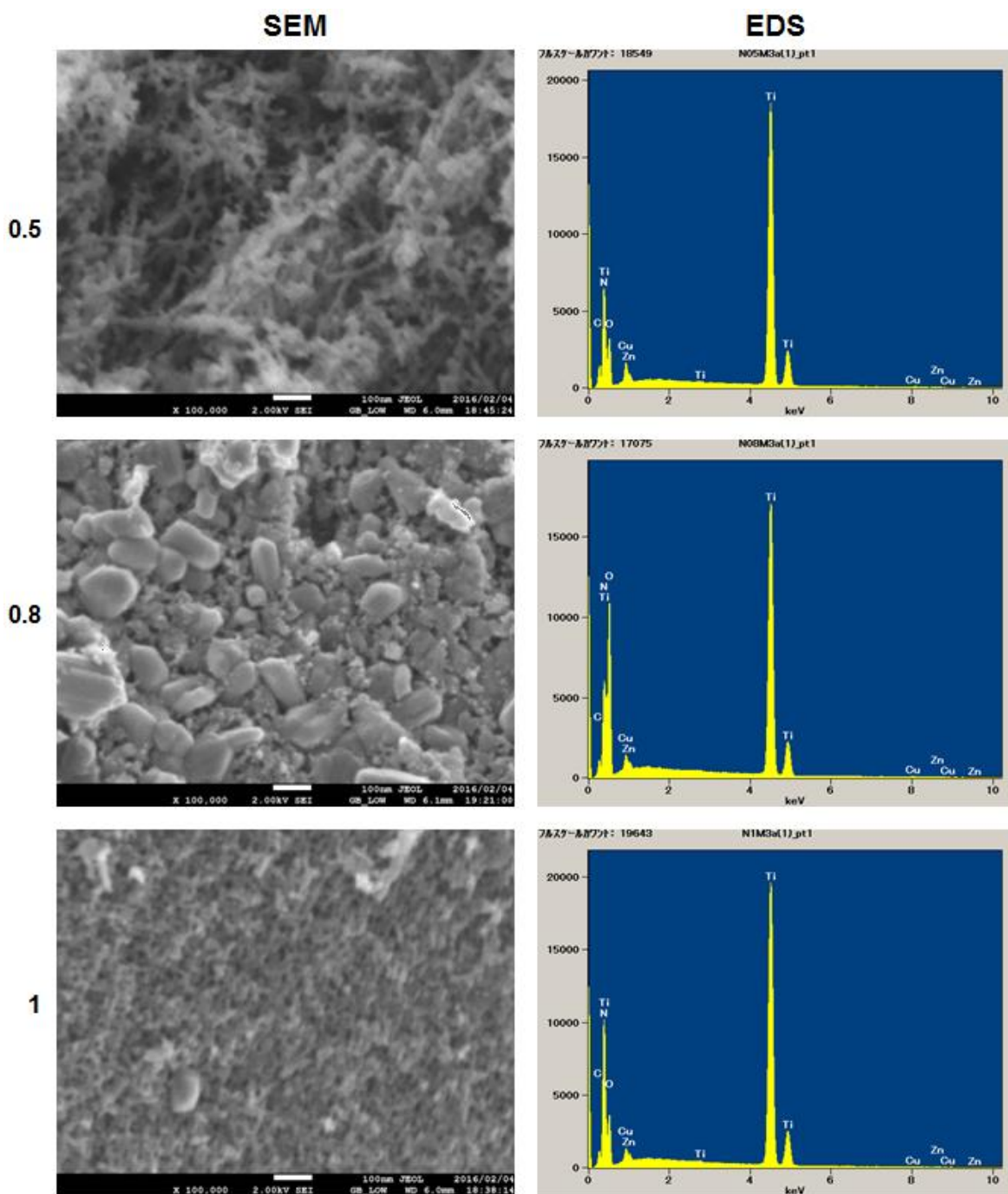


Figura 6.2. Imágenes MEB-EC (Izquierda) y espectros EDS (derecha) de las nanoestructuras 1D dopadas N-TiO₂ a partir de semillas con catalizador HNO₃

6.2.2. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂ por DRX

Los espectros de difracción de rayos-X fueron tomados a las muestras de N-TiO₂ luego del dopado por nitruración. En los espectros se puede observar que para la mayoría de muestras dopadas los picos de anatasa prácticamente desaparecen para dar lugar a la aparición o crecimiento de los picos de rutilo. Como se expuso en el Capítulo 2, la transformación de anatasa a rutilo puede verse fomentada por la presencia de defectos o impurezas en la estructura cristalina [22], los cuales promueven la nucleación y el crecimiento [19, 32] de la fase rutilo en las demás estructuras cristalinas, tanto en la anatasa como en las fases amorfas del TiO₂, y debido a que ha sido confirmada la presencia de nitrógeno en la estructura cristalina de las nanoestructuras 1D-TiO₂, los átomos de nitrógeno jugarían un papel determinante en la transformación de fase de anatasa y fases amorfas a rutilo, ya que actuarían como centros de nucleación y crecimiento.

En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de los cálculos de tamaño de cristalito y proporción de anatasa, hallados a partir de los espectros de rayos-X. De esta Tabla y de los espectros de las nanoestructuras dopadas (Figura 6.3) se puede deducir que únicamente hay presencia de fase anatasa en las muestras dopadas N0.8-1D-N y N1-1D-N con 24 y 62 %, respectivamente. En estos dopajes sobrevive la anatasa debido a la gran proporción de la misma antes del dopaje, 75 y 100 %, respectivamente. Es interesante lo que ocurrió con la fase anatasa presente en las distintas etapas de la muestra C1 (HCl pH = 1), ya que como nanopartículas había un 100 % de esta fase, mientras que al convertirla en 1D-TiO₂ se redujo al 82 % y al ser dopadas con nitrógeno desaparece por completo. Esto puede deberse al tamaño de partícula, ya que como Nps-TiO₂ la anatasa tenía diámetros de entre 5 y 45 nm y como nanoestructuras 1D, diámetros de no más de 40 nm, este tamaño de partícula tan pequeño hizo que en el proceso de nitruración sea más fácil la transformación de fase a rutilo. Lo que no pasaba con las etapas de las muestras N1 y N0.8.

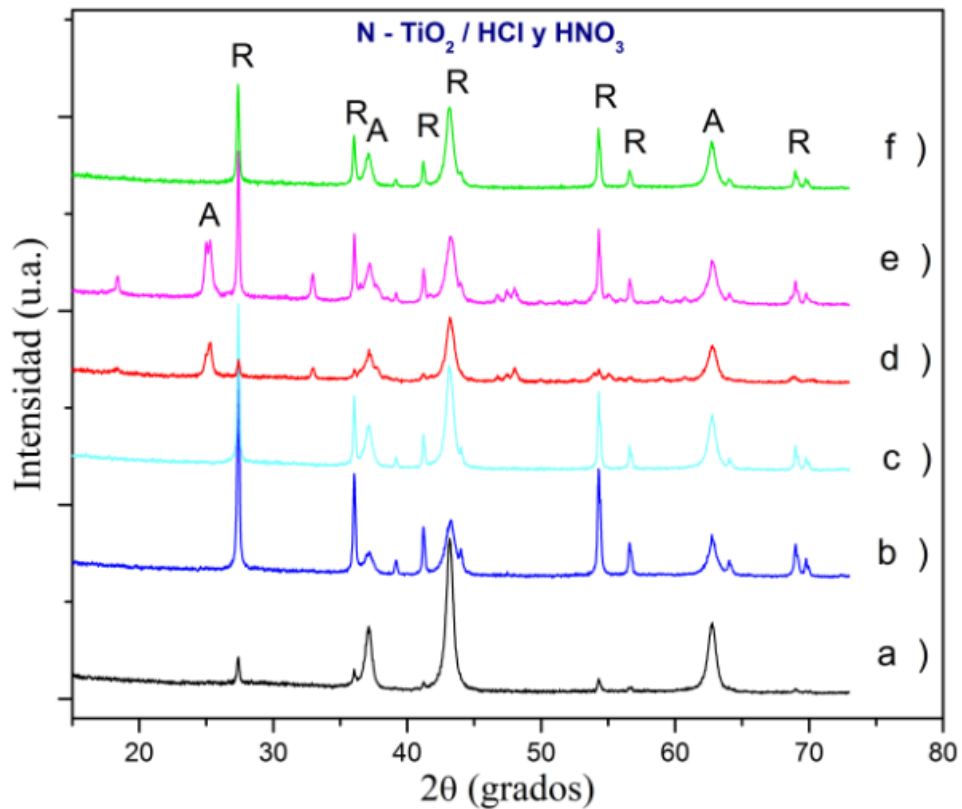


Figura 6.3. Patrones de DRX de nanoestructuras dopadas N-TiO₂ con proporción de rutilo de (a) ~100 % (HCl, pH = 1), (b) ~100 % (HCl, pH = 0.8), (c) ~100 % (HCl, pH = 0,5), (d) ~38 % (HNO₃, pH = 1), (e) ~76 % (HNO₃, pH = 0,8), (f) ~100 % (HNO₃, pH = 0,5). (A = anatasa, R = rutilo)

Tabla 5.1 | Tamaño de cristalita de la anatasa ($D_{Anatasa}$), rutilo (D_{Rutilo}), y proporción de fase anatasa (A_p) de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂.

Catalizador	Muestra	$D_{Anatasa}$ (nm)	D_{Rutilo} (nm)	A_p	% A
HCl	C0.5-N	-	52.62	0	0
	C0.8-N	-	38.89	0	0
	C1-N	16.01	47	0	0
HNO ₃	N0.5-N	-	51.1	0	0
	N0.8-N	5.77	63.89	0.24	24
	N1-N	10.09	45.87	0.62	62

6.2.3. Caracterización de las nanoestructuras dopadas N-TiO₂ por espectroscopía UV-Vis

La Figura 6.4 muestra un análisis de la muestra N1 (HNO₃ pH 1), en ella se presenta una comparación de microimágenes MEB-EC de las nanoestructuras 1D (N1-1D) con las nanoestructuras dopadas por nitruración (N1-1D-N), además se muestra una gráfica de espectroscopía de absorción electrónica UV-Vis, también de las mismas nanoestructuras. Se puede apreciar claramente que las nanoestructuras dopadas con nitrógeno absorben prácticamente toda la luz incidente independientemente de la longitud de onda de la misma. Esto puede explicarse por la naturaleza morfológica de estas muestras, ya que, debido a su color negro oscuro, tienen a absorber toda la radiación incidente. Esto podría representar una importante ventaja en el campo de la fotocatalisis, ya que al no dejar escapar la radiación incidente, es más probable que ésta promueva las reacciones deseadas en la superficie del semiconductor.

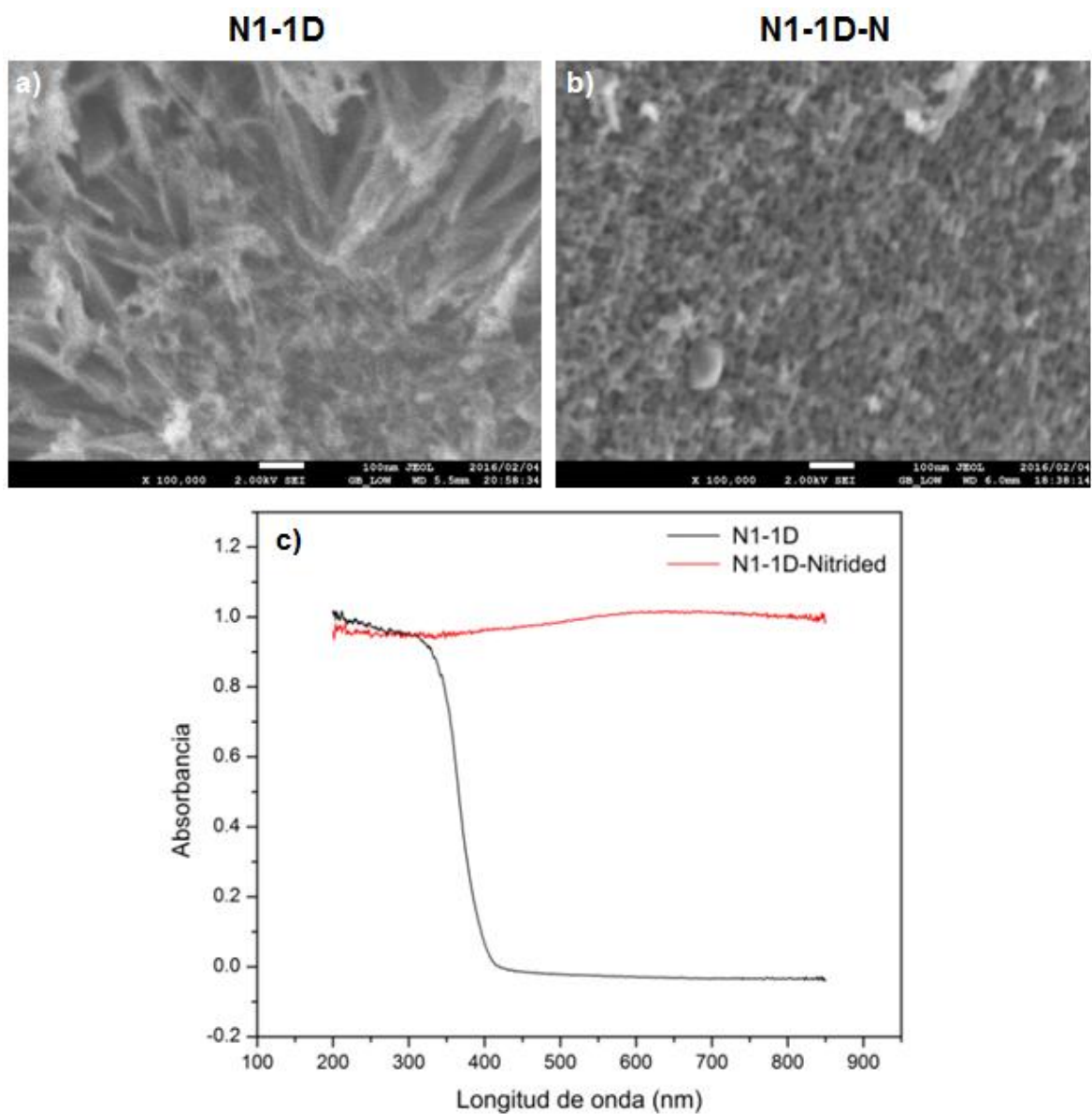


Figura 6.3. Análisis de la muestra N1 (catalizador HNO_3 y pH 1) con Imágenes MEB-EC de a) nanoestructuras 1D (N1-1D) y b) nanoestructuras dopadas con nitrógeno (N1-1D-N); c) curva de absorbancia UV-Vis.

CAPÍTULO 7

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de las muestras utilizadas como materiales de inicio y sus correspondientes nanoestructuras 1D fue evaluada por medio de la degradación fotocatalítica de bacterias *E. Coli* (1 g/L) bajo radiación ultravioleta-visible. Los resultados se muestran en función del tipo de catalizador y pH usados en la síntesis; por ello primero se analiza la actividad fotocatalítica de las Nps TiO_2 -SG comparándolas entre sí, luego se presentan los resultados de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras 1D- TiO_2 , posteriormente se estudia la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras dopadas con nitrógeno (N- TiO_2) para finalmente comparar las actividades de todas las muestras sintetizadas.

Se debe mencionar que para todos los ensayos se empleó como muestra control una solución de cultivo de bacterias idéntica a la usada para los demás ensayos pero sin muestra. El control también permaneció bajo las mismas condiciones de agitación e irradiación que las demás muestras.

7.1. Actividad fotocatalítica de las nanopartículas

Como se ha descrito en el Capítulo 3, para evaluar las propiedades fotocatalíticas de los materiales sintetizados se mezclaron 0.1g de las nanopartículas con 100 mL de solución con bacterias *E.Coli* (1g/L) y se mantuvieron en agitación constante bajo luz UV-A (30 W/m^2). Los resultados del conteo de las unidades formadoras de colonias de bacterias (UFC/mL) en función del tiempo se muestran en la Figura 7.1. Además, adjunto a las curvas de fotocatalisis se muestran los porcentajes de anatasa en cada muestra calculados a partir de sus respectivos patrones DRX (Tablas 4.2 y 5.1).

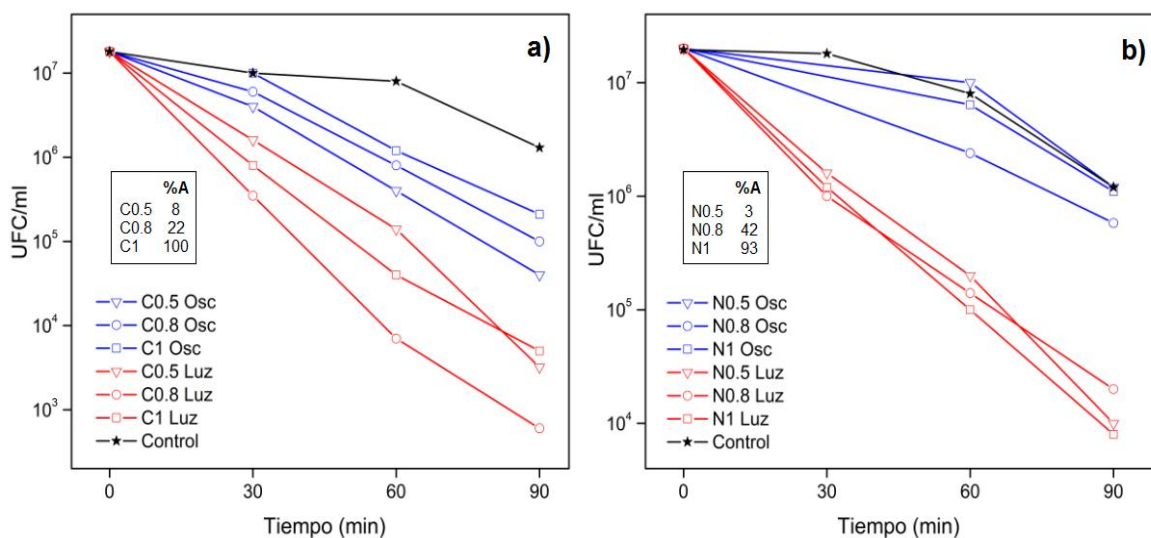


Figura 7.1. Actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por sol-gel usando a) HCl y b) HNO₃ como catalizador, en la eliminación de bacterias *E. Coli* en oscuridad (Osc.) y bajo luz UV (Luz).

Se puede observar en la Figura 7.1 que las Nps TiO₂-SG tienen muy poca actividad antibacteriana en ausencia de luz. Respecto a los ensayos bajo luz UV-Vis, que es lo relevante, se puede ver que la muestra compuesta por mezcla de anatasa y rutilo C0.8 (~22% fase anatasa) presenta la mejor actividad fotocatalítica para la eliminación de bacterias *E. Coli* en comparación con aquellas compuestas mayoritariamente por anatasa o rutilo. En general también se observa que las nanopartículas sintetizadas con HCl tienen mejor actividad antibacteriana que las hechas con HNO₃.

Por otro lado, se observa que la muestra control, que únicamente contenía solución con bacterias (1g/mL) en agitación, manifiesta una disminución apreciable del número de bacterias luego de 90 minutos, esto sucedió en todos los ensayos, incluyendo las nanoestructuras 1D como con las dopadas N-TiO₂. Este efecto podría deberse al fenómeno de la fotólisis (en el que moléculas orgánicas se disocian por efecto de la radiación) combinado con el estrés mecánico (agitación) y aumento de la temperatura (por la radiación de la lámpara) que experimentan las bacterias, pudiendo ocasionar la muerte de algunas de ellas.

7.2. Actividad fotocatalítica de las nanoestructuras 1D-TiO₂

Los ensayos de fotocatalisis con bacterias *E. Coli* de las nanoestructuras 1D de TiO₂ se realizaron siguiendo los mismos procedimientos que para las nanopartículas descritos anteriormente. Los resultados del conteo de unidades formadoras de colonias (UFC/mL) en función del tiempo se muestran en la Figura 7.2.

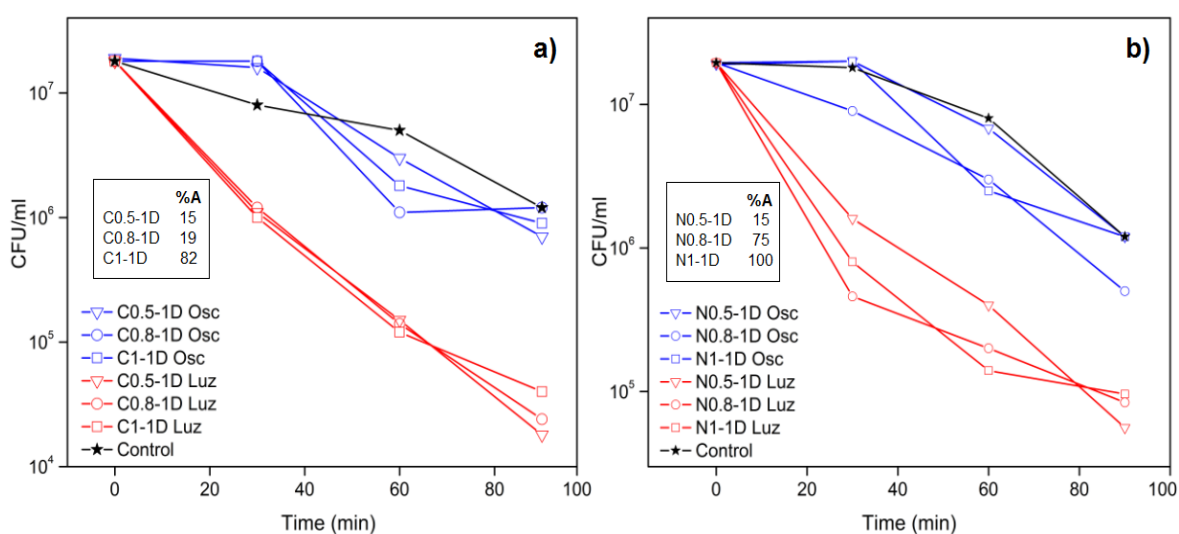


Figura 7.2. Comparación de la actividad fotocatalítica en oscuridad (Osc.) y bajo luz UV (Luz) de las nanoestructuras 1D-TiO₂ sintetizadas con semillas a) HCl y b) HNO₃, en la eliminación de bacterias *E. Coli*.

Se puede deducir que las nanoestructuras 1D-TiO₂ son mucho más eficientes eliminando bacterias bajo iluminación UV que en oscuridad, además también se observa que las 1D-TiO₂ que fueron hechas a partir de Nps TiO₂-SG con HCl como catalizador son más eficientes que las hechas a partir de HNO₃. Además también se observa que las nanoestructuras C0.5-1D compuestas mayoritariamente por rutilo (~75) presentan mejor actividad fotocatalítica que las demás muestras, esto sugiere que las estructuras tipo nanohojuelas compuestas mayoritariamente por rutilo tienen mayor actividad que las conformadas por estructuras tipo nanotubos-nanofibras. También se observa que las muestras sintetizadas a partir de semillas con catalizador HCl tienen mayor eficiencia

fotocatalítica que las que usaron HNO_3 , lo cual también se observó con las nanopartículas, aunque aquí prácticamente todas eliminan bacterias con similar eficiencia. Por otro lado, las nanoestructuras 1D obtenidas a partir de Nps TiO_2 -SG de fase anatasa (N1-1D y C1-1D) mostraron menor actividad fotocatalítica que las otras.

7.3. Actividad fotocatalítica: Nps- TiO_2 vs. 1D- TiO_2

Los ensayos de actividad fotocatalítica de ambos grupos de partículas se hicieron bajo las mismas condiciones, cantidades, tiempos e irradiación. La Figura 7.3 compara las curvas de eliminación fotocatalítica de bacterias *E. Coli* usando como fotocatalizadores las nanopartículas de TiO_2 obtenidas por el método sol-gel (Nps TiO_2 -SG) con sus correspondientes nanoestructuras 1D- TiO_2 . Aquí también se muestran los porcentajes de anatasa de cada muestra.

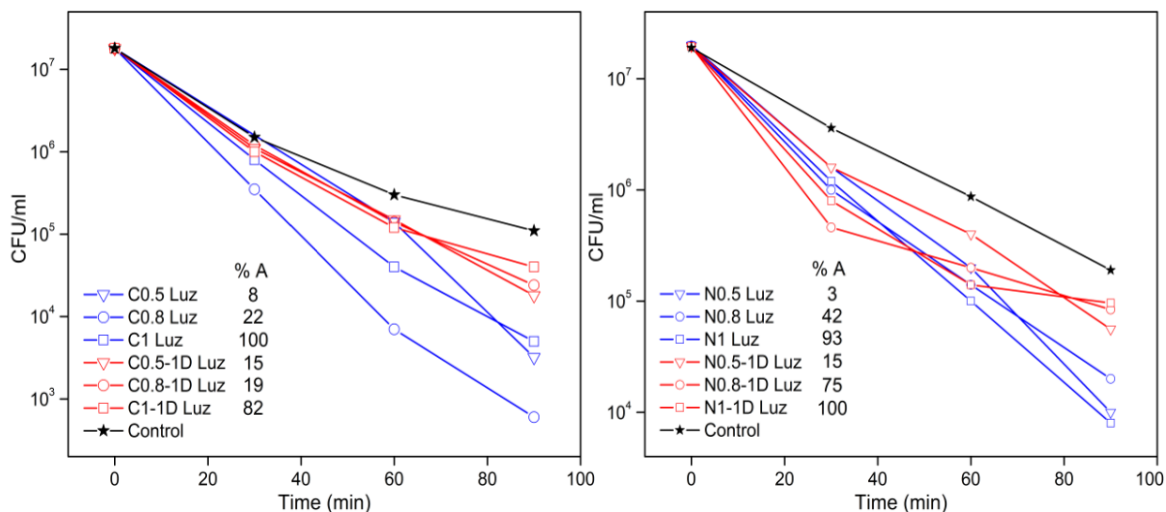


Figura 7.3. Actividad fotocatalítica: Nanopartículas vs. Nanoestructuras 1D de TiO_2 para muestras hechas con a) HCl y b) HNO_3 . Fotocatálisis con bacterias *E. Coli* bajo luz UV (Luz). Azul: Nps TiO_2 SG, rojo: 1D- TiO_2

Se puede observar que la actividad fotocatalítica de las Nps TiO_2 SG es superior a la de las 1D- TiO_2 para todas las muestras, independientemente de si fueron hechas usando como catalizador HCl o HNO_3 , también se puede observar

que, como se dijo en las secciones anteriores, las muestras 1D hechas a partir de semillas con mayor contenido de anatasa (C1-D y N1-D) tienen menor actividad que las que contienen mezclas de anatasa y rutilo. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Julieta Cabrera [22], quien usando las mismas técnicas de síntesis de nanopartículas y nanoestructuras 1D-TiO₂, encontró resultados muy similares en sus ensayos de degradación fotocatalítica de rodamina B. Esto podría interpretarse como que los mecanismos de acción de las nanoestructuras de TiO₂ son similares para ambos procesos.

A pesar de que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas de TiO₂ es superior a la de sus correspondientes nanoestructuras 1D, lo cual parece ir en contra de lo esperado ya que las 1D-TiO₂ poseen mayor área superficial, la ventaja de estas últimas en su aplicación en descontaminación de agua radica en la facilidad de remoción de las mismas. En este aspecto, para retirar las 1D-TiO₂ luego de la purificación de agua solo es necesario dejar precipitar la mezcla, mientras que para las nanopartículas sintetizadas por sol-gel es necesario centrifugar las muestras por varios minutos para conseguir separarlas del agua. Esta puede ser una cualidad sumamente importante a la hora de elegir el tipo de estructuras del fotocatalizador TiO₂ que se debe usar en un sistema de desinfección de agua contaminada.

7.4. Actividad fotocatalítica: 1D-TiO₂ vs. N-TiO₂

Para realizar los ensayos de fotocátalisis con bacterias *E. Coli* con las nanoestructuras dopadas con nitrógeno N-TiO₂ se siguieron los mismos procedimientos que para los casos anteriores de nanopartículas y nanoestructuras 1D. Los resultados del conteo de unidades formadoras de colonias (UFC/mL) en función del tiempo se muestran en la Figura 7.4.

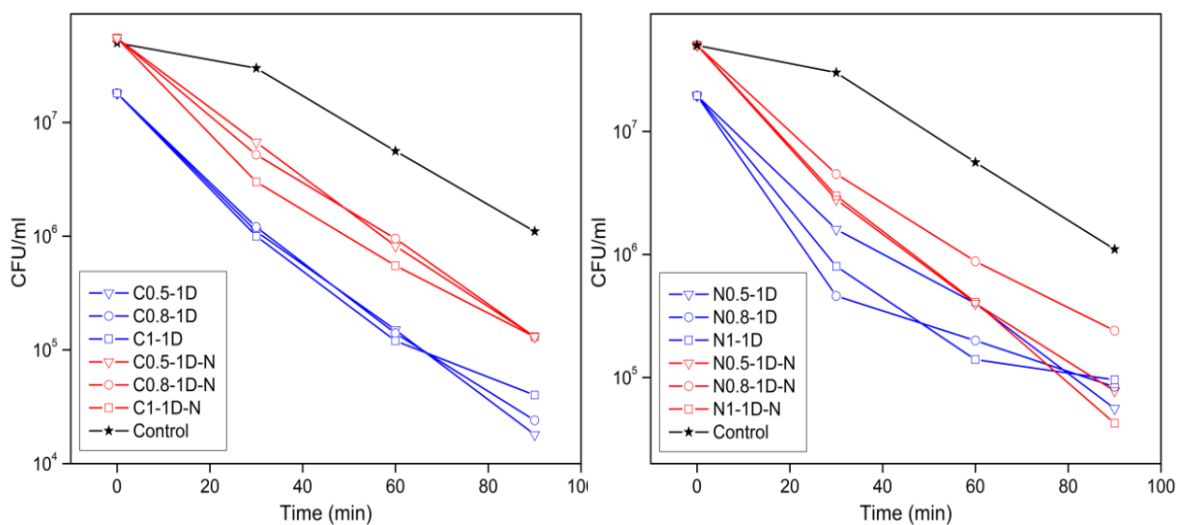


Figura 7.4. Comparación de la actividad fotocatalítica bajo luz UV de las nanoestructuras 1D-TiO₂ vs. Nanoestructuras dopadas N-TiO₂; a) HCl y b) HNO₃ en la eliminación de bacterias *E. Coli*.

Se observa que las 1D-TiO₂ que fueron hechas a partir de nanopartículas con catalizador HCl son más eficientes que las hechas a partir de HNO₃, pero además también se observa que las nanoestructuras 1D-TiO₂ presentan mejor actividad fotocatalítica que las nanoestructuras dopadas con nitrógeno N-TiO₂.

CAPÍTULO 8

CONCLUSIONES

8.1. De la síntesis de nanopartículas de TiO₂ por sol-gel

El análisis de los resultados de la síntesis de Nps-TiO₂ por el método sol-gel ratifica, como en otros estudios se ha planteado y demostrado, que el tipo de ácido utilizado como catalizador de las reacciones de hidrólisis y el pH de la solución precursora son determinantes en la formación de las fases cristalinas del TiO₂, este hecho se evidencia en los espectros DRX de las muestras, donde se observa que para valores muy bajos de pH (mayor acidez) se ve favorecida la formación de la fase rutilo mientras que en soluciones menos ácidas promueven la formación de la fase anatasa. Por otro lado, las imágenes MEB-EC muestran nanoestructuras mesoporosas con tamaños y formas variadas que además muestran una elevada eficiencia en la eliminación de bacterias *E. Coli* por fotocatalisis con luz UV. En resumen, se concluye que es posible sintetizar nanopartículas de TiO₂ con diferentes proporciones de las fases anatasa y rutilo por el método sol gel por medio del control de parámetros como tipo de catalizador y pH de la solución precursora.

8.2. De la síntesis de nanoestructuras 1D por tratamiento hidrotermal

Los resultados de las diferentes caracterizaciones a las que fueron sometidas las nanoestructuras 1D TiO₂ evidencian que la forma de éstas tiene una clara dependencia del tipo de semillas empleadas en la síntesis hidrotermal, ya que el porcentaje de fase en la semilla determinaría la forma de las nanoestructuras obtenidas luego del tratamiento hidrotermal, intercambio iónico y calcinación, obteniéndose estructuras tipo nanoláminas u hojuelas al utilizar Nps-TiO₂ compuestas principalmente por rutilo (con tamaño de cristalito de ~42 nm),

mientras que al utilizar mezclas de anatasa-rutilo con más de ~ 40% de anatasa (tamaño de cristalito ~12 nm), se obtienen mayoritariamente estructuras tipo nanotubos o nanofibras. Las micrográficas MEB-EC mostraron que parte del rutilo no reacciona en el tratamiento hidrotérmal alcalino cuando se usan Nps-TiO₂ con rutilo como fase mayoritaria. Este hecho sugiere que las condiciones hidrotérmicas aquí empleadas no serían suficientes para promover la disolución-precipitación de las partículas de rutilo, probablemente debido a su gran tamaño (~180 nm). Por otro lado los ensayos de fotocátalisis con bacterias mostraron que las nanoestructuras 1D formadas a partir de semillas que tuvieron como catalizador HCl tienen mejor respuesta en la eliminación de bacterias *E. Coli* que las que emplearon HNO₃. También, se dedujo que las nanopartículas tienen mejor actividad fotocatalítica que las nanoestructuras 1D de TiO₂, sin embargo la ventaja de éstas últimas radica en que precipitan muy rápido en solución acuosa, lo que significa que en un eventual uso de TiO₂ nanoestructurado en la desinfección de aguas sería más eficiente el empleo de nanoestructuras 1D-TiO₂ que el de Nps-TiO₂.

8.3. Del dopaje de nanoestructuras 1D por nitruración

El análisis por EDX de las muestras tratadas por nitruración revelaron que efectivamente se produjeron los dopajes con nitrógeno, ya que en todas ellas se observó el pico característico correspondiente al nitrógeno. Las condiciones en las que se llevó a cabo el dopaje de las nanoestructuras 1D, como la elevada temperatura de operación (750 °C) promovieron el cambio de fase de anatasa a rutilo, donde los átomos N en el dopaje jugaron un papel importante como centros de nucleación y crecimiento de las nuevas estructuras, dando lugar a la aparición de la fase rutilo. Este hecho fue verificado también con las microimágenes MEB-EC pero sobre todo con los patrones DRX, donde desaparecen total o parcialmente los picos característicos de la fase anatasa para dar lugar a la aparición o crecimiento de los picos del rutilo. Las microimágenes mostraron además estructuras más uniformes y cristalinas, con lo que se puede deducir que

la temperatura y los dopajes con N juegan un papel importante en dicho fenómeno.

Por otro lado, los ensayos de fotocatalisis no mostraron que las nanoestructuras dopadas N-TiO₂ sean mejores que sus correspondientes nanoestructuras 1D-TiO₂ sin dopar, sin embargo esto podría deberse a que dichos ensayos se realizaron con luz UV, y teniendo en cuenta que los diferentes reportes sobre dopajes CON nitrógeno N-TiO₂ manifiestan una mejor absorción en el espectro visible de la radiación electromagnética, es posible que si los ensayos se realizaran bajo luz visible los resultados sean mejores que los aquí obtenidos.

RECOMENDACIONES

- Los análisis por DRX de las diferentes muestras de TiO_2 sintetizadas (nanopartículas, nanoestructuras 1D y nanoestructuras dopadas N- TiO_2) muestran la presencia de picos que no corresponden a la anatasa, al rutilo ni a la brookita, por lo que podrían pertenecer a fases amorfas o al polimorfo $\text{TiO}_2(\text{B})$, por lo que se recomienda realizar ensayos de caracterizaciones más exhaustivos que permitan la identificación de dichos picos.
- Es posible que el gran tamaño de las nanopartículas de rutilo, en muestras con proporciones mayoritariamente compuestas de esta fase, ocasionaran que no reaccionaran como era esperado durante el tratamiento hidrotérmal con NaOH, en las condiciones en que fueron realizadas, por lo que se recomienda variar dichas condiciones con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas que permitan que la totalidad del rutilo reaccione y se formen las nanoestructuras 1D esperadas.
- Aunque los resultados de fotocátalisis con bacterias *E. Coli* con nanoestructuras 1D dopadas con nitrógeno no fueron muy alentadores, es posible que estos resultados mejoren de manera significativa si los ensayos son realizados bajo luz visible, ya que, como se dijo, se ha demostrado que las nanoestructuras dopadas N- TiO_2 presentan importante actividad en el visible. Por ello se recomienda realizar ensayos de fotocátalisis con bacterias bajo luz visible para confirmar dicha hipótesis.

REFERENCIAS

- [1] UN, United Nations World Water Development Report: Water for People, Water for Life, **2003**, recuperado de www.unesco.org/water/wwap/wwdr/wwdr1/table_contents/index.shtml
- [2] Fujishima A. & Honda K. **1972**. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238, 37–38. doi:10.1038/238037a0
- [3] Ollis D., Pelizzetti E. & Serpone N. **1991**. Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 25(9), 1523–1529. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00021a001>
- [4] Cowan A., Tang J. & Leng W. **2010**. Water splitting by nanocrystalline TiO₂ in a complete photoelectrochemical cell exhibits efficiencies limited by charge recombination. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 4208–4214. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp909993w>
- [5] Yan J., & Zhou F. **2011**. TiO₂ nanotubes: Structure optimization for solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9406. doi:10.1039/c1jm10274e
- [6] Ding M., Sorescu D. C. & Star A. **2013**. Photoinduced Charge Transfer and Acetone Sensitivity of Single-Walled Carbon Nanotube–Titanium Dioxide Hybrids Nanotube-Titanium Dioxide Hybrids. *Journal American Chemical Society*. 135 (24), pp 9015-9022. doi: 10.1021/ja402887v
- [7] Brammer K. S. Frandsen C. J. & Jin, S. **2012**. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. *Trends in Biotechnology*, 30, 315–322. doi: 10.1016/j.tibtech.-2012.02.005
- [8] Kasuga T. **2006**. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. *Thin Solid Films*, 496(1), 141–145. doi:10.1016/j.tsf.2005.08.341
- [9] Ren Y., Liu Z., Pourpoint F., Armstrong A. R., Grey C. P. & Bruce P. G. **2012**. Nanoparticulate TiO₂(B): an anode for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 51(9), 2164–7. doi:10.1002/anie.201108300
- [10] López A. S. **2001**. Membranas Fotocatalíticas de nanotubos y nanoalambres de TiO₂ sensibilizado. Tesis doctoral. Centro de investigación en energía. *Universidad Nacional Autónoma de México*. Morelos, México

- [11] Perales M. I. **2011**. Preparación y caracterización de polvos nanoestructurados de TiO₂-Ir y TiO₂-Rh por sol-gel y su evaluación fotocatalítica. *Instituto Politécnico Nacional*. Querétaro, México.
- [12] Glaze William H. **1987**. Drinking-water treatment with ozone. *Environmental Science Technology*. 21(3), pp. 224-230. doi: 10.1021/es00157a001
- [13] Blesa M.A. **2001**. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. *Red temática Cyted VIII-G*, Buenos Aires.
- [14] Doménech X., Jardim W. F. y Litter M. I. **1998**. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el Desarrollo CYTED*. Buenos Aires, pp. 22.
- [15] Pizarro Patricia de Oro. **2005**. Desarrollo de materiales basados en TiO₂ mesoestructurado con aplicaciones fotocatalíticas. Tesis Doctoral. Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología. *Universidad Rey Juan Carlos*. Móstoles, España.
- [16] Herrmann Jean-Marie. **1999**. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Pollutants. *Catalysis Today*, 53 115-129. doi: 10.1016/S0920-5861(99)00107-8
- [17] Mohammed Quzzine. **2014**. Materiales basados en nanopartículas de TiO₂ para la oxidación fotocatalítica del propeno en fase gas a baja concentración. Tesis doctoral. *Universidad de Alicante*. Alicante, España.
- [18] Quiroz G. H. **2014**. Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO₂ para su aplicación en sensores ópticos. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias. *Universidad Nacional de Colombia*, Bogotá, Colombia.
- [19] Kumar S. G., & Rao K. S. R. K. **2014**. Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*, 6(20), 11574–632. doi:10.1039/c4-nr01657b
- [20] Hanaor D. A. H. & Sorrell C. C. **2010**. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0

- [21] Plodinec M., Frišćić I., Iveković D., Tomašić N., Su D. S., Zhang J., & Gajović A. **2010**. The mechanochemical stability of hydrogen titanate nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 499(1), 113–120. doi:10.1016/j.jallcom.2010.03.134
- [22] Cabrera S. J. **2015**. Síntesis y caracterización de nanoestructuras 1D de TiO₂ obtenidas por el método hidrotérmal para la descontaminación fotocatalítica del agua. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias. *Universidad Nacional de Ingeniería*. Lima, Perú.
- [23] Chiodo L., García-Lastra J., Iacomino A. Ossicini, S., Zhao J., Petek H. & Rubio A. **2010**. Self-energy and excitonic effects in the electronic and optical properties of TiO₂ crystalline phases. *Physical Review B*. 82, 1–12. doi:10.1103/PhysRevB.82.045207
- [24] Vu N. H., Le H. V, Cao T. M., Pham V. V., Le H. M., & Nguyen-Manh D. **2012**. Anatase-rutile phase transformation of titanium dioxide bulk material: a DFT+U approach. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(40), 405501. doi:10.1088/0953-8984/24/40/405501
- [25] Landmann M., Rauls E., & Schmidt W. G. **2012**. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics. Condensed Matter: An Institute of Physics Journal*, 24, 195503. doi:10.1088/0953-8984/24/19/195503
- [26] Sun C., Liu L.-M., Selloni A., Lu G. Q. (Max) & Smith S. C. **2010**. Titania-water interactions: a review of theoretical studies. *Journal of Materials Chemistry*, 20(46), 10319. doi:10.1039/c0jm01491e
- [27] Liu G., Yang H. G., Pan J., Yang Y. Q., Lu G. Q. M. & Cheng H.-M. **2014**. Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chemical Reviews*, 114(19), 9559–612. doi:10.1021/cr400621z
- [28] Kong Ling-Ming, Zhu Bao-Lin, Pang Xian-Yong, Wang Gui-Chang. **2016**. First-Principles study on TiO₂-B with oxygen vacancies as a negative material of rechargeable Lithium-Ion batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 32, edición 3: 656-664.
- [29] Gomez L. L. **2013**. Síntesis de polvos nanoestructurados de TiO₂ por sol-gel (cinética de la transformación de las fases). Tesis de maestría. *Instituto Politécnico Nacional – CICATA-IPN*. Distrito Federal, México.

- [30] Hanaor D. A. & Sorrell C. C. **2010**. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. doi:10.1007/s10853-010-5113-0
- [31] Gonzalez R. L. **2009**. Síntesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Tesis doctoral. *Instituto Politécnico Nacional*. Distrito Federal, México.
- [32] Gribb A. & Banfield J. **1997**. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist*, 82, 717–728. Retrieved from http://minsocam.org/MSA/AmMin/TOC/Articles_Free/1997/Gribb_p717-728_97.pdf
- [33] Xiang G., Wang Y.-G., Li J., Zhuang J. & Wang, X. **2013**. Surface-specific interaction by structure-match confined pure high-energy facet of unstable TiO₂(B) polymorph. *Scientific Reports*, 3(010), 1411. doi:10.1038/srep01411
- [34] Vittadini A., Sedona F., Agnoli S., Artiglia L., Casarin M., Rizzi G. A., ..., Granozzi G. **2010**. Stability of TiO₂ polymorphs: Exploring the extreme frontier of the nanoscale. *Chemical Physics*, 11(7), 1550–1557. doi:10.1002/cphc.200900872
- [35] Wang C. & Ying J. **1999**. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 11(19), 3113–3120. doi:10.1021/cm990180f
- [36] Penn R. L. & Banfield J. F. **1999**. Formation of rutile nuclei at anatase {112} twin interfaces and the phase transformation mechanism in nanocrystalline titania. *American Mineralogist*, 84, 871–876.
- [37] Candal R. J., Bilmes S. A. & Blesa, M. A. **2001**. “Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica”. En eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea”. pp. 79–101.
- [38] Jankulovska Milena. **2015**. Study of the electrochemical properties of nanostructured TiO₂ electrodes. PhD Dissertation. *University of Alicante*. Alicante, EE.UU.
- [39] Landmann M., Rauls E. & Schmidt W. G. **2012**. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂. *Journal of Physics*.

Condensed Matter: An Institute of Physics Journal, 24, 195503.
doi:10.1088/0953-8984/24/19/195503

- [40] Chen X. & Mao S. S. **2007**. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chemical Reviews*, 107(June), 2891–2959. doi: 10.1021/cr0500535
- [41] Fernández-Werner L., Faccio R., Pardo H. & Mombrú Á. W. **2011**. Electronic structure study of TiO₂ polymorphs, evaluation of formic acid adsorption on dry (001) and (100) TiO₂(B) facets by DFT calculations, 2(001), 20. Retrieved from <http://arxiv.org/abs/1108.2721>
- [42] Di Paola A., Bellardita M. & Palmisano L. **2013**. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. *Catalysts*. Vol. 3. doi: 10.3390/catal3010036
- [43] Ryu J. & Choi W. **2008**. Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application. *Environmental Science and Technology*, 42(1), 294–300. doi:10.1021/es071470x
- [44] Vemury S., Pratsinis S. & Kibbey L. **1997**. Electrically controlled flame synthesis of nanophase TiO₂, SiO₂ and SnO₂ powders. *Journal of Materials Research*. 1031–1042.
- [45] Cheng H., Ma J., Zhao Z. & Qi L. **1995**. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles. *Chemistry of Materials*, 7(4), 663–671. doi: 10.1021/cm00052a010
- [46] Bakardjieva S., Stengl V., Szatmary L., Subrt J., Lukac J., Murafa N., Petrova N. **2006**. Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: correlation between microstructure and photoactivity. *Journal of Materials Chemistry*, 16(18), 1709. doi: 10.1039/b514632a
- [47] Singh a K. & Nakate U. T. **2013**. Photocatalytic Properties of Microwave-Synthesized TiO₂ and ZnO Nanoparticles Using Malachite Green Dye. *Journal of Nanoparticles*. Article ID 310809, 7 pages DOI: 10.1155/2013/310809
- [48] Hernández I., Maubert a M., Rendón L., Santiago P. & Hernández H. H. **2012**. Ultrasonic Synthesis: Structural, Optical and Electrical Correlation of

TiO₂ Nanoparticles. *International journal of electrochemical science*. 7(9):8832-8847.

- [49] Ibrahim S. A. & Sreekantan S. **2010**. Effect of pH on TiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method. *Advanced Materials Research*, 173, 184–189. doi: 10.4028/AMR.173.184
- [50] Quintana M., Rodriguez J., Solís J., Candal R. & Estrada W. **2009**. Titanium dioxide nanoparticles obtained by sol gel method: effect of the catalyst acids. *Instituto Peruano de Energía Nuclear*. Informe Científico Tecnológico. Lima, Perú.
- [51] Du G.H., Chen Q., Che R.C., Yuan Z.Y., Peng L.M., **2001**. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 79 (22): 3702–3704.
- [52] Henderson M. A., 2011. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis, *Surface, Science Reports*. 66, 185–297.
- [53] Quintana M. **2004**. Influencia del catalizador en la obtención de las fases cristalinas del dióxido de titanio mediante el método sol-gel. Tesis de maestría. Fac. de Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú.
- [54] Brinker C. J., Scherer G. W. **1990**, “Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel processing”. *Academic Press*, Inc.
- [55] Maiyalagan T., Viswanathan B. & Varadaraju U. V. **2006**. Fabrication and characterization of uniform TiO₂ nanotube arrays by sol-gel template method. *Bulletin of Materials Science*, 29(7), 705–708. Retrieved from <http://ns1.ias.ac.in/matensci/bmsdec2006/705.pdf>
- [56] Qiu, J., Yu, W., Gao, X., & Li, X. (2007). Nanotube Arrays Having Nanopores in Their Walls By Double-Template-Assisted Sol–Gel. *Nanotechnology*. 18, 295604. doi: 10.1088/0957-4484/18/29/295604

- [57] Neupane M. P., Park I. S., Bae T. S., Yi H. K., Watari F. & Lee M. H. **2011**. Synthesis and Morphology of TiO₂ Nanotubes by Anodic Oxidation Using Surfactant Based Fluorinated Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 158(8), C242. doi:10.1149/1.3598164
- [58] Nakahira A., Kubo T. & Numako C. **2010**. TiO₂ - derived titanate nanotubes by hydrothermal process with acid treatments and their microstructural evaluation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2(9), 2611–6. doi:10.1021/am1004442
- [59] Yao B. D., Chan Y. F., Zhang X. Y., Zhang W. F., Yang Z. Y. & Wang N. **2003**. Formation mechanism of TiO₂ nanotubes. *Applied Physics Letters*, 82, 281–283. doi:10.1063/1.1537518
- [60] Pichat P. **2014**. Are TiO₂ nanotubes worth using in photocatalytic purification of air and water? *Molecules (Basel, Switzerland)*, 19(9), 15075–87. doi: 10.3390/mole-cules190915075
- [61] Capula S. **2007**. Synthesis, characterization and photocatalytic activity evaluations of Pt-Ir nanoparticles supported onto titania nanotubes. Master in Science Thesis. *Instituto Politécnico Nacional.*, México D.F. México.
- [62] Chin W. L., Joon C. J., Weon B. K., and Sharifah B. A. **2014**. An Overview: Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation. *International Journal of Photoenergy*.
- [63] Cowan A., Tang J., Leng W., Durrant J. and Klug D., **2010**. Mechanism of Water Splitting by TiO₂. *Journal Physics Chemical C*. 114 (9), 4208–4214.
- [64] Kolen'ko Y. V, Kovnir, K. a, Gavrilov, A. I., Garshev, A. V, Frantti, J., Lebedev, O. I. Yoshimura, M., *et al.* **2006**. Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods of various titanates and titanium dioxide. *The Journal of Physical Chemistry B*. 110(9), 4030–8. doi:10.1021/jp055687u

- [65] Suzuki Y., Pavasupree S., Yoshikawa S. & Kawahata R. **2011**. Natural rutile-derived titanate nanofibers prepared by direct hydrothermal processing. *Journal of Materials Research*. 20(04), 1063–1070. doi: 10.1557/JMR.2005.0135
- [66] Hu A., Liang R., Zhang X., Kurdi S., Luong D., Huang H., Servos, M. R., *et al.* **2013**. Enhanced photocatalytic degradation of dyes by TiO₂ nanobelts with hierarchical structures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 256, 7–15. doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.01.015
- [67] Wu J. J. & Yu C. C. **2004**. Aligned TiO₂ nanorods and nanowalls. *The Journal of Physical Chemistry B*. 108(11), 108–110. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0361935>
- [68] Wang D., Zhou F., Liu Y. & Liu W. **2008**. Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder. *Materials Letters*. 62(12-13), 1819–1822. doi:10.1016/j.matlet.2007.10.011
- [69] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T. & Niihara K. **1998**. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, 14(12), 3160–3163. doi:10.1021/la9713816
- [70] Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T. & Niihara K. **1999**. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Advanced Materials*. 11(15), 1307–1311. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199910)
- [71] Wang Y. Q., Hu G. Q., Duan X. F., Sun H. L. & Xue Q. K. **2002**. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 365, 427–431. doi: 10.1016/S0009-2614(02)_01502-6

- [72] Bavykin D. V., Parmon V. N., Lapkin A. & Walsh F. C. **2004**. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*. 14(22), 3370–3377. doi: 10.1039/b406378c
- [73] Kukovecz Á., Hodos M., Horváth E., Radnóczy G., Kónya Z. & Kiricsi I. **2005**. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*. 109, 17781–17783. doi: 10.1021/jp054320m
- [74] Ma R., Bando Y. & Sasaki T. **2003**. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chemical Physics Letters*. 380, 577–582. doi:10.1016/j.cplett.2003.09.069
- [75] Morgado E., De Abreu M. a S., Pravia O. R. C., Marinkovic B. A., Jardim P. M., Rizzo F. C. & Araújo A. S. **2006**. A study on the structure and thermal stability of titanate nanotubes as a function of sodium content. *Solid State Sciences*. 8, 888–900. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039
- [76] Zhang S., Peng L.-M., Chen Q., Du G. H., Dawson G. & Zhou W. Z. **2003**. Formation mechanism of H₂Ti₃O₇ nanotubes. *Physical Review Letters*. 91(25), 256103. doi: 10.1103/PhysRevLett.91.256103
- [77] Ortega G. Yanaris. **2012**. Modificación de las propiedades de los óxidos de titanio y de cerio mediante dopado con carbono y nitrógeno. Influencia sobre la interacción metal-soporte. Tesis doctoral. Departamento de Química-Física. *Universidad de Sevilla*. Sevilla, España.
- [78] Finazzi E., Di Valentin C., Selloni A. & Pacchioni G. J. **2007**. First Principles Study of Nitrogen Doping at the Anatase TiO₂(101) Surface. *Chemical Physics*. 129, 9275.
- [79] Graciani, J.; Alvarez, L. J.; Rodríguez, J. A.; Sanz, J. F. J. **2008**. N Doping of Rutile TiO₂ (110) Surface. A Theoretical DFT Study. *Physics Chemical C*. 112, 2624.

- [80] Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E., Selloni A., Valentin C. D. & Pacchioni G. J. **2006**. Origin of Photoactivity of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide under Visible Light. *American Chemical Society*. 128(49), pp 15666-15671. doi: 10.1021/ja064164c
- [81] Valentin C. D. Finazzi, G. Pacchioni, Selloni A., Livraghi S., Paganini M. C., Giamello E. **2007**, "N-doped TiO₂: theory and experiment". *Chemical Physics*, vol. 339, no. 1–3, pp. 44–56.
- [82] Diwald O., Thompson T. L., Goralski E. G., Walck S. D., Yates J. T. J. **2004**. From reactive intermediates to environmental remediation. *Physics Chemical B*, 108, 52.
- [83] Valentin C. D., Pacchioni G., Selloni A., Livraghi S., and Giamello E. **2005**. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO₂ powders by EPR spectroscopy and DFT calculations. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 23, pp. 11414–11419.
- [84] M. Sathish, B. Viswanathan, R. P. Viswanath, and C. S. Gopinath. 2005. "Synthesis, characterization, electronic structure, and photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanocatalyst," *Chemistry of Materials*, vol. 17, no. 25, pp. 6349–6353.
- [85] X-ray diffraction imaging (X-ray topography). Recuperado en Febrero, 2016, de la web: <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID19/Techniques/Diffraction/Overview>.
- [86] Spurr R., & Myers H. **1957**. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-ray diffractometer. *Analytical Chemistry*, 29(5), 760–762. doi: 10.1021/ac-60125a006
- [87] Manual equipo SEM TESCAN VEGA 3 SB.

- [88] Carrión F. J. **1992**. Caracterización del tamaño de los sistemas dispersos. Boletín INTEXTER, 49–59. *Universidad Politécnica de Cataluña*. Recuperado de <http://upcommons.upc.edu/revistes/handle/2099/6339>
- [89] Wu M., Lin G., Chen D., Wang G., He D., Feng S. & Xu R. **2002**. Sol-hydrothermal synthesis and hydrothermally structural evolution of nanocrystal titanium dioxide. *Chemistry of Materials*. 14(5), 1974–1980. doi: 10.1021/cm0102739
- [90] Zhang H. & Banfield J. **2000**. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*. 104(15), 3481–3487. doi:10.1021/jp000499j
- [91] Zhou J., Song B., Zhao G. & Han G. **2012**. Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO₂ hierarchical structures by solvothermal method. *Nanoscale Research Letters*. 7(1), 217. doi: 10.1186/1556-276X-7-217
- [92] Liu G., Yang H. G., Pan J., Yang Y. Q., Lu G. Q. M. & Cheng H.-M. **2014**. Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chemical Reviews*. 114(19), 9559–612. doi: 10.1021/cr400621z
- [93] Li J.-G., Ishigaki T. & Sun X. **2007**. Anatase, brookite, and rutile nanocrystals via redox reactions under mild hydrothermal conditions: phase-selective synthesis and physicochemical properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 111(13), 4969–4976. doi: 10.1021/jp0673258
- [94] Ismagilov Z. R., Shikina N. V, Mazurkova N. a, Tsikoza L. T., Tuzikov F. V, Ushakov V. a, Ryabchikova, E. I., *et al.* **2012**. Synthesis of nanoscale TiO₂ and study of the effect of their crystal structure on single cell response. *The Scientific World Journal*. 498345, doi: 10.1100/2012/498345

- [95] Aruna S. T., Tirosh S. & Zaban A. **2000**. Nanosize rutile titania particle synthesis via a hydrothermal method without mineralizers. *Journal of Materials Chemistry*. 10(10), 2388–2391. doi: 10.1039/b001718n
- [96] Henry M., Jolivet J. & Livage J. **1992**. Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation. *Structure and Bonding*, 77(SPRINGER VERLAG), 153–206. doi: 10.1007/BFb0036968
- [97] Tian B., Chen F., Zhang J. & Anpo M. **2006**. Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 303, 142–148. doi: 10.1016/j.jcis.2006.07.023
- [98] Morgado E. J., De Abreu M.A.S., Moure G., Marinkovic B., Jardim P. & Araujo A. **2007**. Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-Anatases with distinct crystal shape. *Chemistry of Materials*, 19(6), 665–676.
- [99] Papa A. L., Millot N., Saviot L., Chassagnon R. & Heintz O. **2009**. Effect of reaction parameters on composition and morphology of titanate nanomaterials. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 12682–12689. doi: 10.1021/jp903195h
- [100] Xiaobo Chen, Lei Liu & Fuqiang Huang. **2015**. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 44, 1861-1885. Doi: 10.1039/C4CS00330F
- [101] Ruzimuradov O., Nurmanov S., Mirabbos Hojamberdiev, Mohan R., Gurlo A., Broetz J., Nakanishi K., Riedel R. **2014**. Fabrication of nitrogen-doped TiO₂ monolith with well-defined macroporous and bicrystalline framework and its photocatalytic performance under visible light. *Journal of the European Ceramic Society*. 34 809–816

- [102] Beranek R., Tsuchiya H., Sugishima T., Macak J.M., Taveira L., Fujimoto S., Kisch H., & Schmuki P. 2005. Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO₂ nanotubes. *Journal of Applied Physics. Lett.* 87, 243114.
- [103] Vitiello R.P., Macak J.M., Ghicov A., Tsuchiya H., Dick L.F.P. & Schmuki P. **2006.**: N-doping of anodic TiO₂ nanotubes using heat treatment in ammonia. *Journal of The Electrochemical Society.* 8, 544.