



UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NANOTUBOS DE TiO_2
INJERTADOS CON QUITOSANO**

TESIS

Presentada por:

BERNARDO NÚÑEZ MENDOZA

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad
de Ingeniería Química como requisito parcial
para autorizar el desarrollo de la tesis para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS
DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Asesor: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Morelia, Mich.

Febrero 2018

Carta de Aceptación de impresión del trabajo de tesis



Oficio número 285/2018/2018.

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Presente.-

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "SINTÉISIS Y ESTUDIO DE NANOTUBOS DE TiO₂ INJERTADOS CON QUITASANO". Después de haber revisado el manuscrito que presentó del alumno **Bernardo Nuñez Mendoza** matrícula 1490965J, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutoral da el aval para su impresión final.

Presidente o Asesor: Dra. Salomón Ramiro Vásquez García 02001420

Coasesor:

Dr. Nelly Flores Ramírez 07000120

Vocales:

MC. Gabriel Martínez Herrera 83030689

Dr. José Luis Rico Cerda 94000409

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya 01000179

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 22 de febrero de 2018.

Dr. José Ma. Ponce Ortega,
Coordinador de la Maestría en Ciencias en
Ingeniería Química.



DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax. 443 327 3584 Ext. 1211
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

RESUMEN

Síntesis y Estudio de Nanotubos de TiO₂ Injertados con Quitosano

Bernardo Núñez Mendoza, Febrero 2018

Dirección:

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Dra. Nelly Flores Ramírez

Los nanotubos de TiO₂ (NTT) exhiben una alta área superficial y una morfología regular, con lo cual se promueve la adsorción de reactivos en los sitios activos de su superficie. Más allá de lo anterior, estos NTT pueden asociarse de manera exitosa a matrices orgánicas al acoplarse a su superficie cadenas de polímeros orgánicos. En base a lo anterior, este trabajo presenta los resultados sobre la síntesis y caracterización de nanotubos de TiO₂ (NTT) con injertos de quitosano, CS (NTT/CS). En una primera etapa, se empleó la anodización electroquímica para generar un arreglo de NTT tipo membrana, para lo cual se establecieron parámetros ideales para el crecimiento de los NTT. En una segunda etapa, los NTT fueron desprendidos de las placas de titanio en forma de polvos mediante un proceso que incluyó la sonicación. En la tercera etapa, los polvos obtenidos conteniendo los NTT fueron injertados con CS en una residencia en solución ácida. Enseguida, las placas de titanio conteniendo los NTT, sus polvos desprendidos y los injertos fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR) y Difracción de rayos X (DRX) para determinar su morfología, estructura química y características de arreglo respectivamente. A los 45 minutos de anodización se observaron NTT con una morfología muy regular, presentando valores promedios de longitud, diámetro interno, y espesores de pared de 900, 75 y 5 nm respectivamente, por FTIR se observaron las asociaciones químicas entre los NTT y el CS por los enlaces Ti-O- C, y con ello una disminución importante de los enlaces polares.

Palabras clave:

Anodización, Nanotubo, Membrana, *Grupo funcional*, Injerto

ABSTRACT

Synthesis and Study of TiO₂ Nanotubes Grafted with Chitosan

Bernardo Núñez Mendoza, February 2018

Address:

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Dr. Nelly Flores Ramírez

The TiO₂ nanotubes (NTT) exhibit a high surface area and a regular morphology, which promotes the adsorption of reagents in the active sites on their surface. Beyond the above, these NTT can be successfully associated to organic matrices when organic polymer chains are coupled to their surface. Based on the above, this work presents the results on the synthesis and characterization of TiO₂ nanotubes (NTT) with chitosan grafts, CS (NTT/CS). In a first stage, electrochemical Anodization was used to generate a membrane-type NTT arrangement, for which ideal parameters were established for NTT growth. In a second stage, the NTT were detached from the titanium plates in the form of powders by a process that included sonication. In the third stage, the powders obtained containing the NTT were grafted with CS in a residence in acid solution. Next, the titanium plates containing the NTT, their detached powders and the grafts were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) to determine their morphology, structure chemistry and arrangement characteristics respectively. After 45 minutes of Anodization NTT was observed with a very regular morphology, presenting average values of length, internal diameter, and wall thicknesses of 900, 75 and 5 nm respectively, by FTIR the chemical associations between NTT and CS were observed by the Ti-O-C bonds, and with it a significant decrease in the polar links.

Key words:

Anodization, Nanotube, Membrane, Functional group, Graft

DEDICATORIA

A mi hermana, por ser mi amiga y confidente fiel en la que siempre he podido confiar y desahogar mis frustraciones, ha sido un apoyo en los momentos difíciles.

A mi madre por sus palabras, cariño, paciencia y por guiar mi camino en la fe ella ha fortalecido mi espíritu.

A mi padre cuya enseñanza rígida me han ayudado a ser más firme y decidido.

A mi novia Martha cuyo amor, cuidado, paciencia y apoyo como compañera de carrera han sido una bendición para mí.

Pero un trabajo de investigación es también fruto del reconocimiento y del apoyo vital que nos ofrecen las personas que nos estiman, sin el cual no tendríamos la fuerza y energía que nos anima a crecer como personas y como profesionales.

Gracias a mi familia, a mis padres y a mi hermana, porque con ellos compartí una infancia feliz, que guardo en el recuerdo y es un aliento para seguir mi camino.

Gracias a mis amigos, que siempre me han prestado un gran apoyo moral y humano, necesarios en los momentos difíciles de este trabajo y esta profesión.

Sin su apoyo este trabajo nunca se habría escrito y, por eso, este trabajo es también el suyo.

A todos, muchas gracias.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores. Dr. Salomón Ramiro Vásquez García y la Dra. Nelly flores Ramírez, por su paciencia, su tolerancia, su tiempo y sus valiosas aportaciones para llevar a cabo la realización de este trabajo.

A los miembros de la mesa sinodal Dr. José Luis Rico Cerda y Dr. Agustín Jaime Castro Montoya.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en especial a La Facultad de Ingeniería Química por haberme brindado las herramientas y conocimientos necesarios para mi formación académica siempre bajo éticos de su ilustre legado.

A las aportaciones brindadas a la Facultad de Tecnología de la Madera e Instituto de Metalurgia por el apoyo en la caracterización de los materiales.

A la planta docente y administrativa de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por su respaldo tan importante durante mis estudios de maestría.

Al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT), por su generosa aportación.

Al programa PROMEP por la disposición de los recursos materiales requeridos a través del apoyo PTC-104.

ÍNDICE

RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
GLOSARIO DE TÉRMINOS	xv
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo General.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
1.3 Justificación	3
1.4 Hipótesis	4
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Nanotubos de TiO ₂ por anodización electroquímica.....	5
2.1.1 La anodización del titanio.....	6
2.1.2 Fases cristalinas del TiO ₂	9
2.2 Variables que afectan el crecimiento de los nanotubos.....	11
2.2.1 Efecto del pH	11
2.2.2 Voltaje aplicado	11
2.2.3 Temperatura.....	12
2.2.4 Tiempo de anodizado.....	12
2.2.5 Efecto de la concentración de iones fluoruro	12
2.2.6 Agitación del electrolito.	13
2.3 Mecanismos de formación y auto-alineamiento de nanotubos de óxido de Titanio	16

2.4 Síntesis de membranas de nanotubos de TiO ₂	19
2.4.1 Tratamiento previo	20
2.4.2 Sistema experimental de anodización.....	20
2.4.3 Cristalización de membranas mediante recocido térmico a alta temperatura	21
2.5 Injertos de grupos funcionales en membrana de NTT.....	25
2.6 Pruebas de solubilidad en disolventes orgánicos y cristalización simple.....	27
2.7 Quitosano.....	29
2.7.1. Quitosano para remoción de iones metálicos	31
2.7.2 Influencia del ácido acético en la solubilización de quitosano.....	31
2.8 Resumen de las aplicaciones del Quitosano.....	33
CAPITULO III. METODOLOGÍA	34
3.1 Reactivos y solventes	34
3.2 Materiales	35
3.3. Equipos.....	35
3.4 Síntesis de los nanotubos de dióxido de titanio (NTT)	36
3.4.1 Pretratamiento mecánico	36
3.4.2 Limpieza de placas	37
3.4.3 Preparación del electrolito orgánico	37
3.4.4 Proceso de anodización del titanio	38
3.5 Cristalización de las membranas de NTT por templado	39
3.6 Desprendimiento de los nanotubos colocados sobre las placas de titanio	40
3.7 Injerto del CS al NTT (NTT/CS)	41
3.7.1 Obtención de quitosano (CS) en polvo.....	41
3.7.2 Disolución de CS/ácido acético (CS/AC).....	41
3.7.3 Reposo de las Soluciones CS/AC.....	42
3.7.4 Proceso de injerto del CS al NTT (NTT/CS)	42
3.8 Separación del NTT/CS del CS libre	43
3.9 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (MEB)	44
3.10 Caracterización por Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)	45
3.11 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	45

CAPITULO IV RESULTADOS	47
4.1 Análisis de curvas de amperaje vs tiempo de anodización	47
4.2 Análisis de por MEB de las membranas de NTT	48
4.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	50
NTT-45 en placa.....	50
4.4 Desprendimiento de los NTT de las placas de Ti.....	52
4.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS).....	53
4.6 Difracción de rayos X (DRX)	54
4.7 Injerto NTT-CS	56
4.7.1 FTIR de Películas de CS.....	56
4.7.2 FTIR de Películas de CS conteniendo NTT-45	56
4.8 Separación del injerto de CS del NTT-45/CS-x	59
4.9 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	60
4.9.1 Injerto NTT-30/CS	60
4.9.2 Cambios en la morfología de los NTT-45 antes y después del injerto.....	61
4.10 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) de NTT-30/0.5CS (4h).....	63
CONCLUSIONES.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67
ANEXOS	72

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag.
CAPITULO II	
Tabla 2.1 Condiciones estándar empleadas en la síntesis de membranas de NTT auto-alineados	20
Tabla 2.2 Ácidos fueron usados al 1% (vol / vol para líquido o peso / volumen para polvo)	32
Tabla 2.3 Resumen de aplicaciones del quitosano en la industria.	33
CAPITULO III	
Tabla 3.1 Composición de las soluciones quitosano y ácido acético.	41
Tabla 3.2 Disolventes, para solubilidad del quitosano	43
CAPITULO IV	
Tabla 4.1 Índice de Miller de las Fases Anatasa y Rutilo	54
Tabla 4.2 Porcentaje de fase Anatasa y Rutilo en los NTT-30 sintetizados	55
Tabla 4.3 Relación de áreas entre los grupos hidroxilo y carbonilo en las membranas de NTT-30	58

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPITULO II		Pág
Figura 2.1	Placas de Titanio anodizadas para mejorar sus propiedades mecánicas	6
Figura 2.2	Estructuras del Rutilo muestran la longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti	10
Figura 2.3	Estructuras de la Anatasa muestran la longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti	10
Figura 2.4	Transitorios de corriente durante la anodización del Ti en electrolito etilenglicol y NH ₄ F agua en condiciones de agitación (10 minutos) y sin agitación	13
Figura 2.5	Formación de la capa de TiO ₂ durante la anodización y flujo de iones a través de la capa de óxido en a) medios exentos de iones F ⁻ y b) medios que contienen iones F ⁻ .	14
Figura 2.6	(I) Etapa de formación y auto-alineamiento de los NTT, (II) etapa de crecimiento y formación de poros nanométricos y (III) Etapa donde los nanotubos se distribuyen sobre todo el sustrato	17
Figura 2.7	Transitorios de corriente característicos en procesos de anodización de titanio en medios ácidos que contienen iones F ⁻ (línea roja) o libres de iones F ⁻ (línea gris)	18
Figura 2.8	Transición de corriente en un proceso de anodización de Ti en medio electrolito acuoso con pH ácido: (I) formación de la capa de óxido. (II) adelgazamiento y formación de poros. (III) crecimiento y uniformización de la capa de nanotubos de TiO ₂	19
Figura 2.9	Dispositivo experimental para anodización de las muestras: (a) celda electroquímica, (b) fuente de alimentación, (c) control de temperatura, (d) sistema de agitación, (e) ánodo, (f) cátodo, (g) contactos eléctricos del ánodo y cátodo	21
Figura 2.10	Imágenes de MEB de las membranas de NTT empleadas en los estudios de cristalización mediante recocido térmico a alta temperatura y en atmósfera de aire. a) Corte transversal, b) Vista superior de los nanotubos	22
Figura 2.11	Secuencia del proceso de recocido térmico a alta temperatura, de la cristalización de NTT	23
Figura 2.12	(a) Evolución de la abundancia relativa de las fases Anatasa y Rutilo con la temperatura de recocido. (b) Variación del tamaño de grano de las fases anatasa y rutilo	24
Figura 2.13	Imágenes MEB de películas de NTT tratadas a 1000 °C. (a) y (b) muestra correspondiente a los estudios de difracción de rayos X del Ti. (c) Muestra calentada rápidamente a 1000 °C y mantenida durante 1 h	25
Figura 2.14	Los grupos funcionales como puntos de anclaje para la unión con los NTT	26
Figura 2.15	Proceso de disolución de solutos por cristalinidad	28
Figura 2.16	Proceso de transformación de la quitina a quitosano por	29

CAPITULO III

Figura 3.1	Vista de las placas antes del pretratamiento de pulido	37
Figura 3.2	Vista de las placas después del pretratamiento de pulido con un acabado tipo espejo	37
Figura 3.3	Preparación del electrolito orgánico pH neutro	37
Figura 3.4	Esquema de una celda de anodización: (A) agitación, (B) electrolito, (C) cátodo, (D) Ánodo, (E) circuito, (F) liquido de enfriamiento, (G) termómetro, (H) controles de agitación y temperatura	38
Figura 3.5	Celda para la anodización de las placas de titanio	38
Figura 3.6	Placas anodizadas en secado, antes del templado	39
Figura 3.7	Mufla donde se realizó el tratamiento a las placas de titanio	39
Figura 3.8	Secuencia del proceso de templado para la cristalización de NTT	39
Figura 3.9	Sonificador empleado para el desprendimiento de los NTT	40
Figura 3.10	Muestra en polvo después de las 30 hr de molienda	41
Figura 3.11	Adecuada disolución del quitosano en AC (CS/AC) por no presentar precipitados	42
Figura 3.12	Matraz conteniendo los NTT-CS	43
Figura 3.13	Separación de fases del quitosano por disolventes polares.	43
Figura 3.14	Precipitación de NTT-CS y CS libre.	44
Figura 3.15	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM-7600F	45
Figura 3.16	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7600F	45
Figura 3.17	FTIR Perkin Elmer Spectrum 400	46

CAPITULO IV

Figura 4.1	Grafica de Voltaje y corriente vs tiempo en una anodización por (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min	47
Figura 4.2	Imágenes de MEB de las membranas de NTT durante diversos tiempos de anodización electroquímica (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min (d) 40 min	49
Figura 4.3	Imágenes de MEB de la muestra NTT-45, a) vista frontal y b) lateral.	50
Figura 4.4	Análisis espectral FT-IR de TiO ₂ en polvo libre de humedad	51
Figura 4.5	Análisis espectral FT-IR de los NTT-45 sintetizados	51
Figura 4.6	Membranas de NTT-45 (a), en vaso de precipitado (b) y desecador (c).	52
Figura 4.7	Vista de membrana de NTT-45 desprendidos (a) a simple vista (b) a 50,000X en MEB	52
Figura 4.8	Vista superior de membrana de NTT-45 en microscopio electrónico de barrido	53
Figura 4.9	MEB de la NTT-45. Vista latera	53
Figura 4.10	EDS de NTT-45 tratadas a 500° C por 5 horas	54

Figura 4.11	DRX de NTT-45 tratadas térmicamente a 500°C.	53
Figura 4.12	Porcentaje de fase Anatasa y Rutilo en los NTT-30 sintetizados	55
Figura 4.13	FTIR de las películas CS-x, siendo x=0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 wt% CS	56
Figura 4.14	FTIR 3D de los NTT-30 con (a) 0.25CS, (b) 0.5CS, (c) 1CS y (d) 2CS al variar el tiempo de residencia.	57
Figura 4.15	Variación de los grupos OH respecto al tiempo de sonicación.	58
Figura 4.16	Separación de fases de la disolución (a) agua/dicloroetano y (b) agua/diclorometano.	59
Figura 4.17	Precipitación de NTT-45/CS-0.5 para a) 2 y b) 4 horas	59
Figura 4.18	MEB de membranas de NTT-30-0.5CS (2hrs.), (a) 10,000X y (b) 50,000X	60
Figura 4.28	MEB de membranas de NTT-30-0.5CS (4hrs.), (a) 10,000X y (b) 50,000X	61
Figura 4.29	MEB de las membranas de NTT-30, (a) antes del injerto de CS (b) después del injerto de CS (NTT-30-0.5CS (2hrs.)).	61
Figura 4.30	MEB de (a) vista transversal de membrana de NTT-30, (b) espesor de membranas de NTT-30, (c) agrupaciones de NTT-30-0.5CS (4hrs.) y (d) NTT-30-0.5CS (4hrs.) desprendidos individualmente	62
Figura 4.31	Histogramas de diámetros externo e interno de los NTT-30 antes y después del injerto.	63
Figura 4.32	MEB de las membranas de NTT-30-0.5CS (4hrs.), (1) Membrana de NTT-30 injertado sobre la superficie de la película de quitosano libre. (2) membrana de NTT-30-0.5CS (4hrs.), inmersa en biopolímero y (3) área que no muestra membranas	64
Figura 4.33	Difractograma EDS de la Figura 4.23 zona (1) Membrana de NTT-30 injertado sobre la superficie de la película de quitosano libre.	65
Figura 4.34	Difractograma EDS de la Figura 4.23 zona (2) membrana de NTT-30-0.5CS (4hrs.) inmersa en biopolímero	65
Figura 4.35	Difractograma EDS de la Figura 4.23 zona (3) área que no muestra membranas.	66

LISTA DE ABREVIATURAS

NTT	Nanotubos de TiO ₂
FTIR	Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
CS	Quitosano
kHz	Kilo Hertz
XRD	Difracción de rayos X
NTT/CS	Nanotubos de TiO ₂ con injerto al quitosano
CS/AC	Quitosano/ Ácido acético
FESEM	Microscopia Electrónica de Barrido por Emisión de Campo
AC	Ácido acético
pK	La fuerza que tienen las moléculas al disociarse
SPIP	Scanning Probe Image Processor

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Anodización	Proceso electrolítico utilizado para incrementar el espesor de la capa natural de óxido en la superficie de piezas metálicas.
Electrolito	Sustancia que contiene en su composición iones libres, que hacen que se comporte como un conductor eléctrico.
Solución	Mezcla homogénea de dos o más sustancias. La sustancia que suele estar en menor cantidad y que se disuelve en la mezcla se conoce como soluto; la sustancia donde se disuelve el soluto, se denomina solvente.
Disolvente	También llamado solvente es una sustancia en la que se diluye un soluto (un sólido, líquido o gas químicamente diferente), resultando en una solución.
Acido	Compuesto químico que, cuando se disuelve en agua aumenta la <u>densidad de iones</u> de hidrógeno, mayor que el agua pura, esto es, un pH menor que 7.
Neutro	Propiedad en la que concentración de iones hidronio [H ⁺] o [H ₃ O ⁺] es igual a la concentración de iones oxidrilo [OH ⁻], dando como resultado un pH de 7.
Copolimeros	Es una macromolécula compuesta por dos o más monómeros o unidades repetitivas distintas, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos.
Enlace covalente	Unión que se produce entre 2 <u>átomos</u> por la compartición de 2 o más electrones de su capa externa con objeto de formar una molécula estable.
Densidad	Relación entre la masa y el volumen de una sustancia, o entre la masa de una sustancia y la masa de un volumen igual de otra sustancia tomada como patrón.
Membrana	Conjunto de moléculas unidas a modo de pergamino, que presenta una consistencia blanda y espesor flexible.
Radical	Especies químicas que pueden ser de tipo atómico o molecular, encontrándose siempre de una manera bastante inestable, lo que le confiere un gran poder como reactivo.
Grupo funcional	Conjunto de átomos, enlazados que presentan una estructura y propiedades físico-químicas determinadas que caracterizan a los compuestos orgánicos que los contienen.
Injerto	Proceso adicionar un monómero a la cadena principal de un polímero con una mínima perturbación de su estructura, pero que le provee nuevas propiedades.

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

En años recientes, las nanoestructuras han atraído la atención científica y tecnológica, debido al interés que presentan por su gran área superficial, intercambio iónico y capacidad fotocatalítica.

En la actualidad la generación de novedosas nanoestructuras (nanotubos, nanoalambres y estructuras nanoporosas) derivados de TiO_2 han atraído la atención científica y tecnológica [1]. Las membranas de nanotubos de TiO_2 (NTT) poseen notables propiedades, como son su elevada resistencia a la corrosión, a la fatiga, alta biocompatibilidad, propiedades de auto-lubricación y acoplamiento a otros sustratos para mejorar sus propiedades [2]. Por ejemplo, para la fotocatalisis derivados de TiO_2 se injerta con los nanotubos de carbono, lo que ha permitido generar novedosas nanoestructuras como nanoalambres, estructuras nanoporosas y nanotubos. Otra de las modificaciones de los NTT son las funcionalizaciones sobre la superficie de los nanotubos, a la cual se introducen átomos o grupos funcionales como puntos de anclaje para otras moléculas de mayor tamaño, que da lugar a cambios muy localizados y no alteran las propiedades del conjunto del material, sino que permite que posean una o más propiedades que no podrían tener por sí mismos.

Esta modificación amplía las posibilidades del uso de los NTT ya que los grupos funcionales que se incluyen pueden ampliar las propiedades y aplicaciones de los NTT [3]. Particularmente los NTT después de su proceso de templado poseen grupos funcionales en su superficie como hidroxilo, ácidos carboxílicos y en algunos casos grupos amino.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Obtener y caracterizar nanotubos de TiO_2 injertados al quitosano formando estructuras del tipo NTT/CS, a través de los grupos funcionales presentes en las paredes de los nanotubos.

1.2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar y determinar las condiciones de reacción apropiadas para obtener nanotubos de TiO_2 a partir de la erosión anódica en medio orgánico.
2. Analizar los nanotubos de TiO_2 después de un proceso de cristalización, llevado a cabo por tratamiento térmico para determinar la estructura de los cristales por DRX y MEB.
3. Desprender nanotubos de TiO_2 de la placa de titanio mediante un proceso de sonicación, para obtener soportes con gran área superficial para el injerto del quitosano.
4. Analizar los nanotubos de TiO_2 después del proceso de desprendimiento por DRX, EDS, FTIR-RAMAN, UV-Vis y absorción/desorción para conocer sus dimensiones, fases cristalinas, composición elemental, grupos funcionales, absorción de la luz y posibles cargas en la superficie/respuesta ante la movilidad de líquidos.
5. Injertar cadenas de quitosano sobre los nanotubos de TiO_2 (NTT/CS) desprendidos del Ti, mediante el empleo de condiciones ácida de reacción para un proceso de condensación.
6. Caracterizar el (NTT/CS) mediante FT-IR (ATR) y MEB que demuestre la presencia del quitosano y enlaces covalentes entre los sitios orgánicos e inorgánicos.

1.3 Justificación

Los nanotubos de TiO_2 (NTT) contienen una gran área superficial sobre la cual se presentan grupos funcionales salientes como los hidroxilos y carbonilos. Por otro lado, el quitosano es un biopolímero natural catiónico, que posee una gran capacidad de reacción por sus grupos hidroxilos y amino. Estas dos moléculas pueden ser acopladas, por la aproximación que se genera por la polaridad contraria que existe entre sus grupos funcionales, lo cual promueve la formación de uniones covalentes. Esto permite la obtención de estructuras híbridas, que tienen una alta importancia en la absorción y descomposición de agentes tóxicos disueltos en el agua; así como la generación de energía, a través de este mismo proceso de degradación.

1.4 Hipótesis.

Los compuestos como el TiO_2 tendrían una alta área superficial al presentar una estructura de nanotubos (NTT) y con ello un gran número de grupos funcionales polares salientes (OH, COOH) que le posibilitarían el acoplamiento con grupos funcionales afines de los polímeros orgánicos. El quitosano es un biopolímero orgánico que posee grupos OH's y NH_2 capaces de reaccionar con los grupos funcionales que los NTT presentan en su superficie. Bajo un arreglo híbrido NTT/CS, se obtendría una estructura que combina la actividad fotocatalítica a través de los sitios activo del NTT con la biocompatibilidad que posee el quitosano.

CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Nanotubos de TiO₂ por anodización electroquímica

El dióxido de titanio (TiO₂) es un material que presenta propiedades funcionales muy estables, con diversas aplicaciones tecnológicas como la catálisis y fotocatalisis debido a su capacidad de auto-limpieza, descomposición fotoasistida del agua y su biocompatibilidad [4-6]. Así también es usado en sensores para la detección de contaminantes gaseosos, agentes químicos [7], en la construcción de celdas solares fotosensibilizadas (DSSC) [8] y otros dispositivos de generación de energía, dada su propiedad como semiconductor [9].

Los nanotubos de TiO₂ (NTT) han mostrado tener propiedades aún más estables que el TiO₂. Existen en la actualidad diversos métodos para sintetizar los NTT, entre los más destacables se encuentra la congelación-secado, electrodeposición, los métodos hidrotermales o Sol-Gel, la anodización electroquímica simple y doble [10, 11] estos permiten obtener membranas compactas formadas por nanoestructuras de TiO₂ y lograr el máximo aprovechamiento del área superficial de la placa metálica donde se forman. Además, los NTT poseen tamaños determinados y fases cristalinas específicas, lo cual puede modificarse durante la síntesis, aumentando así su rango de aplicaciones. Las propiedades de las membranas del NTT se deben principalmente a su microestructura optimizada, transferencia directa de electrones y estabilidad de las vibraciones mecánicas, lo que permite unirlos directamente a diversos sustratos. Sin embargo, para lograr estas condiciones, es necesario contar con un método que permita combinar una gran eficiencia en el área superficial de la placa con una estructura cristalina bien definida durante su síntesis [12].

Entre los varios métodos de síntesis, la anodización electroquímica ha resultado ser un método excepcional para la formación de membranas de NTT de manera compacta y autolineada, debido a su simplicidad, bajo costo y la facilidad de control en los parámetros de operación, lo que permite modificar las características estructurales en la morfología de los nanotubos, sin embargo, recién sintetizados los NTT presentan una estructura amorfa por lo que deben pasar

por un proceso de tratamiento térmico a temperaturas mayores de 250°C para obtención de una estructura cristalina estable.

2.1.1 La anodización del titanio

La anodización o anodizado electroquímico es una técnica utilizada para la modificación de la superficie de un material, predominantemente metales, cuyo nombre deriva del hecho de que la parte a tratar del material, se conecta como ánodo en el circuito eléctrico el cual es sumergido en un electrolito y se induce un voltaje constante, causando una oxidación controlada.

La anodización consiste en romper la capa de protección de óxido sobre una superficie metálica mediante la degradación del metal. La anodización es usada frecuentemente para proteger materiales como aluminio carbón y titanio, contra la abrasión, la corrosión y para poder ser tintado en una amplia variedad de colores y cada vez más frecuentemente, para la elaboración de nuevos materiales nanométrico lo que incrementa sus propiedades en estado de pureza (Figura 2.1).



Figura 2.1. Placas de Titanio anodizadas para mejorar sus propiedades mecánicas

Desde el año de 1999, se comprobó la posibilidad de sintetizar membranas de NTT a través de procesos de anodización electroquímica del titanio de alta pureza (99.97%), a partir de esta fecha no se han presentado cambios importantes en el orden y variables del proceso, por lo que

aún resulta una técnica novedosa. Sin embargo, se ha tomado especial atención a la composición y pH del electrolito utilizado [23, 24].

Los primeros intentos por sinterización de membranas de NTT fueron realizados mediante anodización electroquímica, empleando electrolitos acuosos con pH menores a 7, como el ácido fluorhídrico (HF) el cual es una fuente de iones F^- . Bajo estas condiciones se lograron sintetizar nanotubos de NTT pero con formas irregulares y longitudes no superiores a 500 nm. Esto fue debido a su rápido crecimiento y poca posibilidad de control en los parámetros de síntesis; en estos casos los NTT se aglomeraban entre si impidiendo el crecimiento ordenado y compacto [25]. Un segundo intento de la síntesis fue en años posteriores, mediante el uso de electrolitos acuosos con pH básico los cuales contienen KF o NaF como fuentes de iones F^- [26], lo que permitió obtener NTT con una longitud mayor de la obtenida con los electrolitos ácidos y básicos (Tabla 2.1). Este comportamiento se debe a que la anodización en estos electrolitos logra reducir la rápida disolución química del TiO_2 en la pared de la placa, permitiendo la manipulación de las variables del proceso, en contraposición, esto conduce a que el proceso sea demasiado lento y tenga un costo elevado. Sin embargo, recientemente se ha propuesto la obtención de NTT de longitudes en el orden de los centenares de micras obtenidos mediante anodización con la utilización de electrolitos orgánicos de pH neutro, lo que garantiza un desarrollo metódico y controlado, por lo que además del agua se da la posibilidad de emplear nuevos disolventes para la elaboración de electrolitos como el etilenglicol, formamida, N-metilformamida y dimetilsulfoxido en combinación con HF, KF, NaF y otros fluoruros como fuentes de iones F^- . Recientemente se ha estudiado la posibilidad de realizar multicapas de NTT con aleaciones de Fe^{2+} [27].

Una de las principales ventajas industriales de la anodización al titanio, es su versatilidad, ya que la delgada capa de óxido (TiO_2) (con espesores de decenas a centenas de nanómetros) permite la obtención de múltiples membranas de NTT de una sola placa. Los NTT también son empleados para realizar interferencias entre la luz reflejada por la superficie del óxido y la reflejada por la superficie del metal, dando lugar a diferentes coloraciones de este en función del espesor de dicha capa [13].

Aunque la anodización electroquímica del titanio es un proceso conocido y aplicado industrialmente en la fabricación de nanomateriales como el carbón y el aluminio, siempre es indispensable que tanto el cátodo como el ánodo no sean del mismo metal (Platino/Titanio) para garantizar el paso de voltaje entre ambos electrodos (durante la relación óxido/metal), por lo que la obtención de NTT a partir de electrodos usando el ánodo y el cátodo del mismo metal constituye una técnica novedosa para la obtención de estructuras nanotubulares mediante el empleo de este método de notable interés a causa de su versatilidad en la manipulación de las variables para la obtención de los NTT y sencillez técnica del método de fabricación [14], además de la mejora en las propiedades semiconductoras y de bio-compatibilidad que se derivan de la estructura nanométrica y el auto-alineamiento de los tubos de óxido de titanio sintetizados.

Las membranas de NTT auto-alineados obtenidas mediante anodización electroquímica han sido utilizadas con excelentes resultados en multitud de aplicaciones de alto interés tecnológico como la fabricación de sensores auto-limpiables para la detección de gases [15], sensores para celdas fotovoltaicas [16] y la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos [17], la obtención de placas solares con mayor eficiencia de conversión energética [18] y en sistemas para la producción de hidrógeno mediante foto-electrolisis del agua [19], entre otras. Se han realizado también estudios que demuestran la idoneidad de estos materiales para su utilización en aplicaciones biotecnológicas como en la funcionalización de la superficie de prótesis óseas para lograr una mayor durabilidad e integración de estas en la estructura ósea del paciente [20, 21], así como en el aumento de la velocidad de coagulación de la sangre cuando se dispersan en ella nanotubos de TiO_2 [22].

Todas estas aplicaciones son posibles debido a que este método permite la manipulación de las variables de control como son: la composición química del electrolito, el pH, el voltaje constante, la temperatura, el tiempo y las revoluciones del sistema de agitación a las que se somete el electrolito, permite variar las características geométricas de los nanotubos, obteniéndose diámetros internos de nanotubo que 12 a 242 nm, diámetros externos de 48 a 256 nm y espesores de la pared del tubo que se encuentran en el rango de 5 a 34 nm [28].

Adicionalmente, la longitud de los NTT puede variar desde centenas de nanómetros hasta centenares de micras [29]. Los factores para estas variaciones son la composición del electrolito y su pH, pues de estos depende el voltaje aplicado, la duración del proceso, temperaturas y revoluciones al sistema de agitación aplicada.

2.1.2 Fases cristalinas del TiO_2

El titanio se encuentra naturalmente en forma de óxido en tres estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura a la que se formaron: Brookita, Anatasa, Rutilo [31] [32]. De las tres estructuras mencionadas, La Brookita es la fase con menos aplicaciones, porque existe en concentraciones extremadamente bajas como para ser atendida en un proceso viable, se usa principalmente en la obtención del Rutilo, lo cual se logra al elevar su temperatura a 750 °C. La forma cristalina del Rutilo, es una fase termodinámicamente estable a muy altas temperaturas en nanocristales de TiO_2 . La fase cristalina Anatasa es más estable que el Rutilo en cuanto a propiedades de fotocatalisis y fabricación de detectores y sensores debido a su alta sensibilidad.

Los NTT recién sintetizados poseen una estructura poco estable y deben templarse a temperaturas mayores a los 25 °C para cristalizar en la fase deseada de acuerdo a las aplicaciones del material. Por ejemplo, la fase Anatasa es adecuada para el TiO_2 en DSSC, la fase Brookita posee actividad catalítica y fotocatalítica, y puede ser empleado en la protección de superficies metálicas y la fase de Rutilo, se prefiere para sensores de gases [30].

Las fases más utilizadas del TiO_2 son la Anatasa y el Rutilo debido a que sus propiedades y estructuras son más estables a altas temperaturas, debido a que se forman de cadenas de octaedros distorsionados de TiO_6 . El octaedro de Anatasa se encuentra más distorsionado y su simetría es octaédrica alongada, mientras el Rutilo presenta mayor simetría [33].

Las distancias entre los enlaces del Ti en la Anatasa son mayores que en el Rutilo, pero las distancias entre los enlaces del Ti y O son menores. A su vez, en el Rutilo cada octaedro está en contacto con otros diez vecinos formando una cadena lineal. Mientras que la Anatasa está en contacto con ocho vecinos formando unas cadenas intercaladas en forma de zigzag. Estas

diferencias en sus estructuras de red les confieren diferentes densidades, estructuras y electrónicas de bandas. En la (Figura 2.1 y 2.2) se observa la cristalización de las fases: Anatasa y Rutilo.

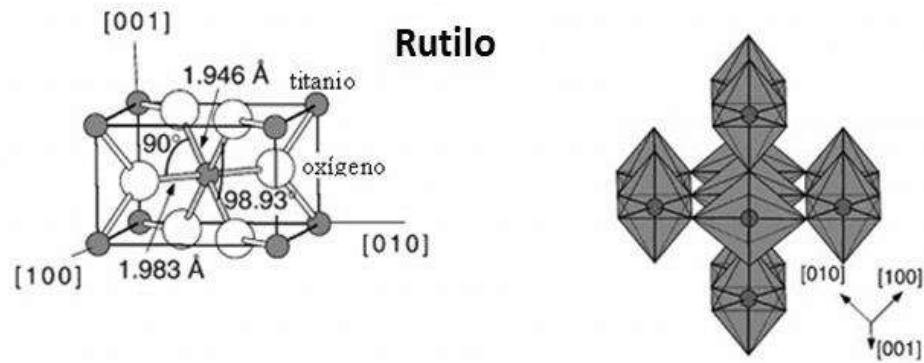


Figura 2.2 Estructuras del Rutilo muestran la longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti.

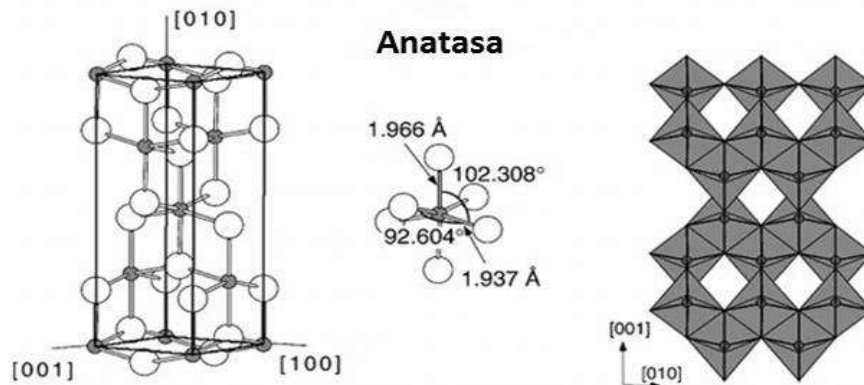


Figura 2.3 Estructura de la Anatasa muestran la longitud del enlace y ángulos de coordinación de los átomos de Ti.

La cristalización de la fase Anatasa comienza a una temperatura entre los 250-280°C, y se deben alcanzar los 550°C para lograr la mayor eficiencia, lo que incrementa su concentración [33]. A mayores temperaturas comenzara la descomposición de la fase Anatasa y se iniciara el remplazo por la fase de Rutilo, la cual se favorece a partir de 600°C. El calentamiento a más de 650°C provoca el colapso de los NTT lo que genera su descomposición y, formación de la fase Rutilo. El calentamiento rápido puede producir la destrucción del área superficial, así como una malformación, alteración en la longitud y diámetros interno y externo de los NTT.

2.2 Variables que afectan el crecimiento de los nanotubos

Para obtener propiedades y dimensiones específicas del NTT como diámetro externo e interno, longitud y cristalinidad, debe conocerse el efecto de cada variable en el proceso de síntesis. El crecimiento longitudinal de los NTT es deseado, ya que incrementa la superficie de contacto y con ello su capacidad de ser injertado con uno o más materiales en la formación de copolímeros [34]. Sin embargo, a mayor crecimiento, existe el doblado de los nanotubos, lo que causa su aglomeración unos sobre otros. Por otro lado, aun cuando los nanotubos no presenten doblamiento, los poros sobre la superficie de la placa, incidirán desfavorablemente en su desempeño y restringirán sus aplicaciones. Así, existe la gran necesidad de controlar las condiciones de anodización para lograr la morfología deseada.

2.2.1 Efecto del pH

El pH del electrolito determina las variaciones durante el proceso de anodización, ya que de este dependerán las condiciones de temperatura, tiempo y voltaje del mismo, y por consiguiente las dimensiones de los NTT como los diámetros internos y externos, así como su agrupamiento y longitud. Cuando el pH del electrolito es bajo (<7), el tiempo de anodización es más corto y el voltaje requerido es menor, debido a que la alta concentración de iones F^- , facilita la formación de los NTT. En los electrolitos con pH alto (>7), se requieren mayor tiempo y voltaje, sin embargo, esto permite un control más adecuado del proceso, incrementando la eficiencia de formación, dimensiones y morfología [27].

2.2.2 Voltaje aplicado

Se ha determinado una relación directa entre el diámetro interno y el externo de los NTT con el voltaje aplicado. En un medio neutro como etilenglicol-agua, se requieren que el voltaje sea bajo de 10 a 20 V produciendo diámetros promedio de 20 nm, mientras que voltajes de 40 V producen tubos de hasta 300 nm longitud, además de que los diámetros internos y externos también son prácticamente lineales a este comportamiento [35].

Por el contrario, en electrolitos ácidos el voltaje requerido será de entre 1 a 25 V, debido a que los iones F'' son los responsables de la formación de los poros sobre la superficie metálica.

Durante la primera etapa de anodización (al inicio), las intensidades de corriente caen muy rápido, al generarse la capa de óxido, esta frena temporalmente la corriente entre los electrodos y se mantienen hasta romper la capa de óxido, produciendo poros sobre la superficie de la placa, mientras continúe el proceso y el voltaje aplicado sea constante, el electrolito logra penetrar la capa de óxido y profundizar en los poros sobre la placa y generar una segunda capa de óxido hasta terminar los iones F'' y llegar al punto de un estado de equilibrio.

2.2.3 Temperatura

La temperatura es un factor poco variable en electrolitos ácidos o básicos durante la anodización ya que debe permanecer constante. Tanto con el uso de electrolitos ácidos como básicos, las temperaturas requeridas son de entre $0^{\circ}C$ y $30^{\circ}C$, pero conforme se eleva la temperatura, ocurre un doblamiento indeseado de los NTT, lo que altera su formación y estructura morfológica. Con los electrolitos ácidos existe la tendencia a la variación de la temperatura del electrolito durante el proceso, a diferencia de los electrolitos básicos donde la temperatura varía menos [36].

2.2.4 Tiempo de anodizado

Del control preciso del tiempo de anodización depende la longitud de los NTT. En el caso de electrolitos de pH básico, un aumento en el tiempo de anodizado no afecta tan significativamente en comparación con los electrolitos ácidos, debido a que el tamaño de las dimensiones del nanotubo se limita por la disolución del óxido sobre la placa, lo que hace que el tiempo sea un factor que depende de la composición del electrolito y pH [37].

2.2.5 Efecto de la concentración de iones fluoruro

La concentración de iones de flúor (F'') en el electrolito, es un parámetro clave en la formación de membranas de los NTT. Un electrolito posee una alta concentración de fluoruro, es decir, un medio ácido (HF 0.3% en peso + H_3PO_4 1 M en agua) aun con voltajes bajos, se obtienen

mayores dimensiones del NTT, debido a que existe un transporte más eficiente de los iones F^- del cátodo al ánodo, pero se requiere más control en la temperatura, ya que anodizaciones con electrolitos ácidos tienden a desprender más calor, mientras que los NTT obtenidos de la anodización en medio básico, como en el de glicerol/agua con baja concentración de iones F^- , requieren voltajes más altos y mayor tiempo de anodización.

2.2.6 Agitación del electrolito.

La anodización se debe realizar, por lo general, con una agitación de la solución electrolítica debido a que se ha encontrado que esto conduce a un crecimiento más homogéneo de los NTT sobre la superficie, pues promueve un traslado de iones de manera mejor distribuida y uniforme por toda la superficie del cátodo al ánodo (ecuación 9). En experimentos previos de voltaje-tiempo, se ha observado que, al iniciar la anodización, el voltaje decae de manera muy radical cuando no se aplica agitación, sin embargo, si al iniciar se aplica un sistema de agitación la caída de voltaje es mucho menor y menos brusca; lo que indica que la densidad del voltaje en el estado transitorio está controlada por procesos de agitación, (Figura 2.3). Se observa que la agitación provoca que los iones F^- se difundan sobre la superficie de modo uniforme y promueve la formación de poros más organizada [38].

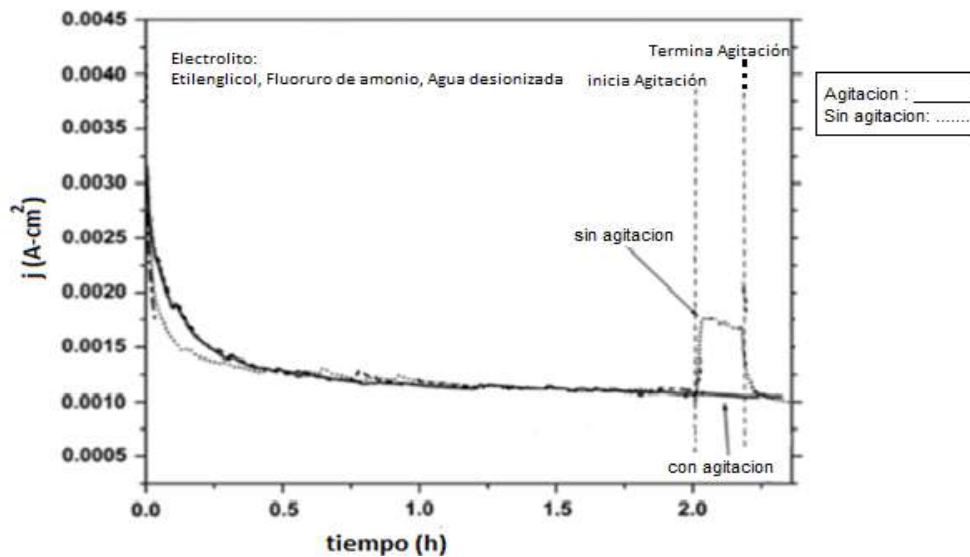


Figura 2.4 Transitorios de corriente durante la anodización del Ti en electrolito etilenglicol y NH_4F agua en condiciones de agitación (10 minutos) y sin agitación.

La (Figura 2.3) demuestra que la difusión de los iones F^- son influenciadas por el factor de agitación y no agitación aun con la presencia de estos en el electrolito, de ahí se aprecia que la agitación afecta en cada una de las etapas de anodización.

2.2 Reacciones en el proceso de anodización del titanio

El contenido de iones fluoruro en el electrolito empleado durante el proceso de anodización es muy importante para dar lugar a la formación de nanoestructuras en la capa de TiO_2 formada y, en las condiciones apropiadas, puede lograrse la variación del tamaño de los tubos de tamaño nanométrico y de su agrupación y auto-alineamiento. El proceso de formación de estructuras tubulares se fundamenta en la disolución asistida por el voltaje constante y da lugar influencia en cada etapa de alargamiento de los tubos [39]. Las múltiples teorías que se han propuesto junto con los experimentos realizados, apuntan a una indiscutible importancia de la adición de iones F^- en el electrolito, que promueve la generación de las nano estructuras tubulares, pues hace que este sea capaz de disolver parcialmente el TiO_2 . (Figura 2.4)

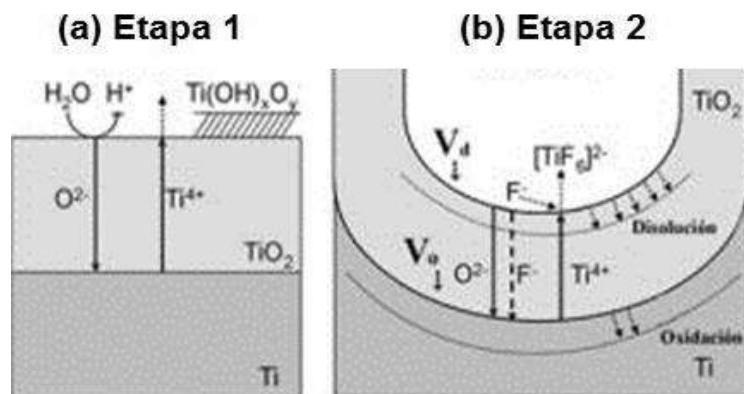


Figura 2.5 Formación de la capa de TiO_2 durante la anodización y flujo de iones a través de la capa de óxido en a) medios exentos de iones F^- y b) medios que contienen iones F^- .

La reacción química global que describe el proceso de anodización del titanio puede resumirse como:



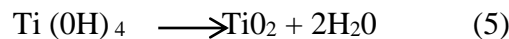
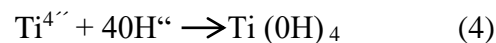
La reacción que describe la transferencia de electrones del cátodo al ánodo a iones Ti^{4+} para la formación de la capa de óxido previa a la de NTT se describe como:



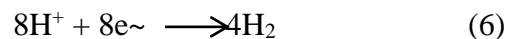
Los iones Ti^{4+} presentes en la fase óxido/metal, así como los iones O_2^{+} presentes en la disolución, son capaces de atravesar la capa de óxido mediante el efecto del voltaje aplicado, de modo que tanto en la interface óxido/metal como en la interface óxido/electrolito tiene lugar la formación de TiO_2 según la reacción:



En la interface óxido/electrolito, los iones Ti^{4+} se combinan con iones OH^- procedentes de la disolución electrolítica formando TiO_2 según las ecuaciones:

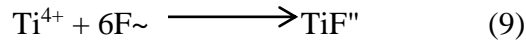
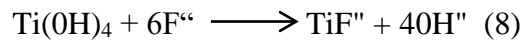
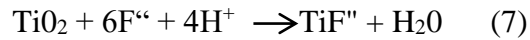


En el cátodo, la reacción de liberación de los iones de hidrógeno está representada por:



Cuando el electrolito no es capaz de disolver la capa de óxido, el espesor de esta aumentará hasta que el voltaje aplicado sea insuficiente para inducir el paso de iones F^- a través de ella, por lo que la reacción se detiene de manera espontánea y la corriente de anodización toma valores insignificantes hasta llegar a un equilibrio dinámico.

Si el electrolito posee una alta concentración de iones fluoruro, estos pueden atacar tanto al TiO_2 como al y al propio titanio metálico, cuando llegan hasta él, a causa de la movilidad iónica inducida por el voltaje aplicado y la agitación. El modo en que los iones F^- actúan disolviendo esta capa involucra la formación de fluoruros de titanio (TiF_4) y puede describirse a través de las siguientes reacciones químicas:



El punto clave en el proceso de formación de NTT [40], es lograr relación entre la longitud de los NTT y disolución de la capa de TiO_2 sea proporcional y lineal, esto en base a la reacción global (2) y lograr postergar el equilibrio dinámico el cual se establece cuando se igualan el proceso de disolución y de crecimiento de óxido en el fondo de los NTT. El electrolito disolución a lo largo del proceso se ve afectada por los iones H^+ intervienen como reactivo en la reacción. En medios con pH neutro la carencia de iones H^+ puede aumentar la disolución del TiO_2 en la parte inferior de los NTT permitiendo el crecimiento. Si el electrolito tiene además una alta viscosidad, como es el caso de los electrolitos orgánicos empleados en el tercer intento en la formación de NTT, se puede indicar que aun en condiciones ideales, se llega al punto donde las dimensiones de los NTT frenan el paso de iones F^- .

2.3 Mecanismos de formación y auto-alineamiento de nanotubos de óxido de Titanio

En las anteriores ecuaciones se muestran las etapas de la anodización, adicional a esto se presenta en la (Figura 2.5) cada una de los fenómenos que ocurren en cada una de las etapas de formación y auto-alineamiento de los NTT durante la anodización en electrolitos que contienen HF de pH neutro. Aquí se muestran las tres etapas del proceso de anodización, en la etapa I al iniciar se muestra la formación una capa oxido compacta de TiO_2 sobre la superficie de la placa, la cual debe ser penetrada para que el electrolito permita un desarrollo lineal a manera de membrana se requiere un voltaje constante, de esta manera a través de los poros se generara la disolución del TiO_2 que deriva en poros mayores y ordenados. Esto sucede tanto en electrolitos ácidos y básicos que contienen iones F^- y origina a una caída brusca en la corriente de anodización a causa de la disminución en la conductividad del electrodo de titanio [41].

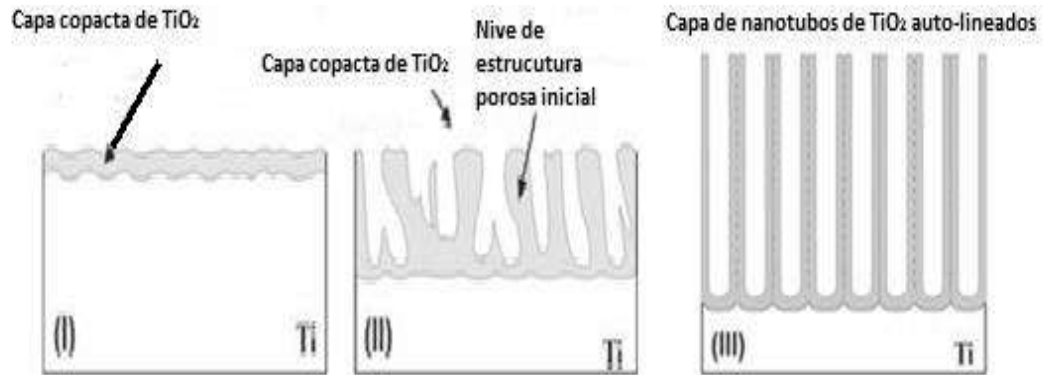


Figura 2.6 (I) Etapa de formación y auto-alineamiento de los NTT, (II) etapa de crecimiento y formación de poros nanométricos y (III) Etapa donde los NTT se distribuyen sobre todo el sustrato.

Durante la etapa II, si el electrolito es capaz de disolver el TiO_2 , dará comienzo la formación de poros de tamaño nanométrico sobre la superficie de manera ordenada, generando el adelgazamiento de la capa y causando un aumento en la intensidad de corriente de anodización [42]. Muchos de los poros originados no tienen espacio para crecer y formar NTT, de modo que algunos poros dejan de crecer o se fusionan con otros para formar un solo. Al incrementarse el tamaño de estos, el electrolito logra infiltrarse más en la interface de la capa oxido/metal y se forma una segunda capa de óxido, la cual debe romperse nuevamente por la duración del proceso. Debido a que este proceso se repite una y otra vez, es que ocurre un aumento en la longitud de los NTT. Finalmente en la etapa III, como resultado de este proceso de auto-acoplamiento, ocurre una distribución uniforme por todo el material ocupando toda la superficie disponible, que crezcan paralelos entre si y de forma perpendicular [43]. Esto causa que el número de NTT formados se refleje en los cambios transitorios de corriente obtenidos durante esta tercera fase y se observe un comportamiento no lineal sino a modo de escalera, antes de llegar a ser lineal, lo que indica que el proceso se ha detenido (figura 2.6 y 2.7).

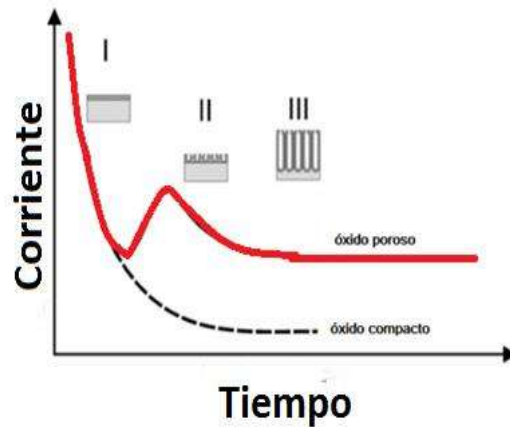


Figura 2.7 Transitorios de corriente característicos en procesos de anodización de titanio en medios ácidos que contienen iones F^- (línea roja) o libres de iones F^- (línea gris)

Cuando el tiempo de la anodización se prolonga y el electrolito cuenta con más iones de flúor el proceso se repite varias veces, lo que da un crecimiento aun mayor de los nanotubos. La intensidad de corriente durante el tiempo de anodización muestra las tres etapas del proceso de anodización. Este mecanismo de auto-limitación en el número de nanotubos que se forman origina una lenta disminución de la corriente durante la etapa III, hasta que se establece un equilibrio dinámico entre la formación y disolución de óxido en la capa barrera, manteniendo esta un espesor constante. De este modo la densidad de corriente de anodización tiende a estabilizarse en torno a un valor constante a lo largo de la etapa (Figura 2.8).

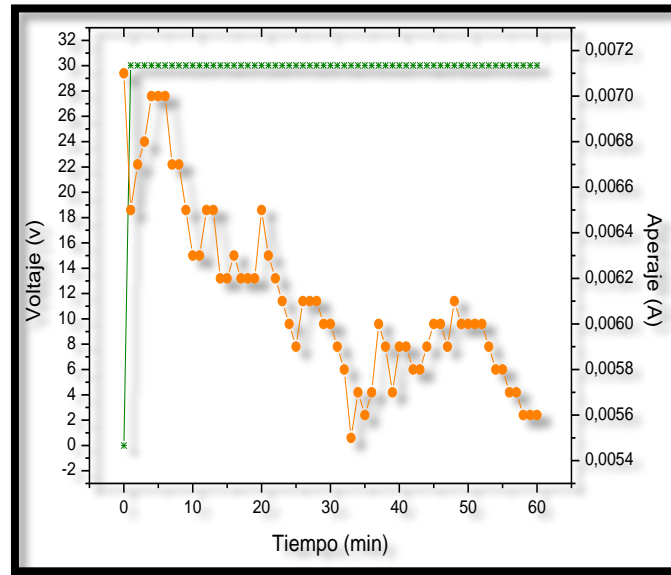


Figura 2.8 Transición de corriente en un proceso de anodización de Ti en medio electrolito acuoso con pH ácido: (I) formación de la capa de óxido. (II) adelgazamiento y formación de poros. (III) crecimiento y uniformización de la capa de nanotubos de TiO_2

2.4 Síntesis de membranas de nanotubos de TiO_2

A pesar de que el proceso de anodización del Ti para la obtención de membranas formadas por NTT no ha sido un proceso tan utilizado y aplicado como en el caso de la anodización del aluminio y del carbono, se ha mostrado un reciente interés en el Ti como fuente de nanomateriales y ha ido aumentando por a la existencia de este método, en el que es posible utilizar una amplia variedad de electrolíticos, manipular las condiciones de operación y bajo costo de realización, las cuales aumentan considerablemente la variedad de nanoestructuras que es posible obtener, lo promueve el interés sobre el conocimiento de la manera en que tiene lugar la formación de NTT [40].

En todos los métodos de anodización, se requiere de un tratamiento previo, que consiste en procesos de pulido y limpieza, además de realizarse una única etapa de anodización con un voltaje constante de entre 6 y 65 V. Algunas de las condiciones empleadas en este tipo de procesos, dependiendo del electrolito utilizado. Las magnitudes obtenidas para cada uno de los casos de la formación de las membranas de NTT se muestran en la (Tabla 2.1.).

Tabla 2.1: Condiciones estándar empleadas en la síntesis de membranas de NTT auto-alineados.

Electrolito	Voltaje (V)	Temperatura (°C)	Diámetro externo (nm)	Longitud del tubo (μm)
HF 0.5% en peso en agua	10-20	Ambiente	13-76	0.2-0.4
HF 0.15 - 0.5% en peso + 1M H ₂ SO ₄ en agua	20	4°C - ambiente	60-100	0.30
HF 0.3% en peso + H ₃ PO ₄ 1 M en agua	1-25	Ambiente	15-120	0.02-1.2
0.3% NH ₄ F + 2% vol. H ₂ O en etilenglicol	20-65	Ambiente	45-135	5-105
3M HCl en agua	10-13	Ambiente	35	0.30
0.1M NH ₄ F + 1.5 M ácido láctico + 5% vol. H ₂ O en etilenglicol	120-150	Ambiente – 60 °C	250	80-140

2.4.1 Tratamiento previo

A pesar de la alta pureza de las placas de Ti (Sigma-Aldrich, 99%) presenta contaminantes e imperfecciones que son imperceptibles a simple vista, lo que puede impedir el desarrollo de una membrana de NTT, de manera que se distribuya uniformemente sobre toda la extensión de la superficie de la muestra, por lo que se requiere una etapa previa de pulido y ataque químico que elimine la textura rugosa y demás contaminantes, tanto las que poseen las láminas de titanio de elevada pureza utilizadas como material de partida, como las que adquirió durante su manipulación y las presentes en el ambiente. El proceso de pulido es un método confiable para la limpieza de muestras a nivel nanométrico seguido de un tratamiento químico para eliminación de residuos del pulido y materia orgánica proveniente del ambiente. Dicho procedimiento se realiza mediante pulido manual con papel abrasivo (#400, #600, #1000, y #1200, Carbimet P800) y agua destilada como liquido lubricante.

2.4.2 Sistema experimental de anodización

La obtención de materiales nanos-estructurados por anodización resulta relativamente accesible, debido a que es un método muy versátil, tanto por la sencillez de la técnica, como en la manipulación de sus variables y además de costo moderado en comparación con otras técnicas. La síntesis es sencilla y los equipos no son muy complejos en operación, si requiere un gran número de aditamentos que permitan tener un control en las variaciones en cada una de las etapas del proceso. El dispositivo fundamental de experimentación debe contar con una

celda electroquímica donde se realizar la anodización, la fuente de alimentación de voltaje aplicado, controladores de temperatura y agitación y los electrodos ánodo y cátodo como se muestra en la (Figura 2.9)



Figura 2.9 Dispositivo experimental para anodización de las muestras: (a) celda electroquímica, (b) fuente de alimentación, (c) control de temperatura, (d) sistema de agitación, (e) ánodo, (f) cátodo, (g) contactos eléctricos del ánodo y cátodo.

En algunos de los procesos de síntesis por anodización electroquímica es fundamental controlar el voltaje aplicado en la celda, el cual debe ser constante y medible para su posterior análisis así como también el tiempo y la temperatura. Para suministrar el voltaje aplicado controlado se utiliza una fuente de poder para suministrar una diferencia de potencial de ± 0.99 V, la cual además lleva el control del tiempo de anodizado. Este equipo es fundamental en la síntesis de NTT, y en el control de la temperatura se emplea un sistema de circulación de aire, la cual mantiene la temperatura constante del agua donde es sumergida la celda de anodización, además de un termómetro para la medición de la temperatura.

2.4.3 Cristalización de membranas mediante recocido térmico a alta temperatura

El TiO_2 se encuentra de manera natural en tres clases de estructuras y fases cristalinas: la Anatasa, el Rutilo y la Brookita, cada una depende de la temperatura para su formación. Los NTT recién obtenidos mediante anodización, se forman por lo general con una estructura

cristalina amorfa [31], de manera que se requiere de tratamientos térmicos controlados para inducir la cristalización del TiO_2 con el fin de mejorar y acentuar sus propiedades (Figura 2.10).

Para determinar las temperaturas ideales a las que se forman las distintas fases cristalinas del Ti, se han caracterizado las estructuras cristalinas de membranas de NTT durante procesos de recocido a alta temperatura y en atmosfera de aire. Una vez realizado el proceso de anodización, las membranas fueron limpiadas con etanol y colocadas dentro de un desecador para mejorar la estabilidad mecánica de las membranas de los nanotubos eliminando los residuos del electrolito para un mejor tratamiento térmico [33].

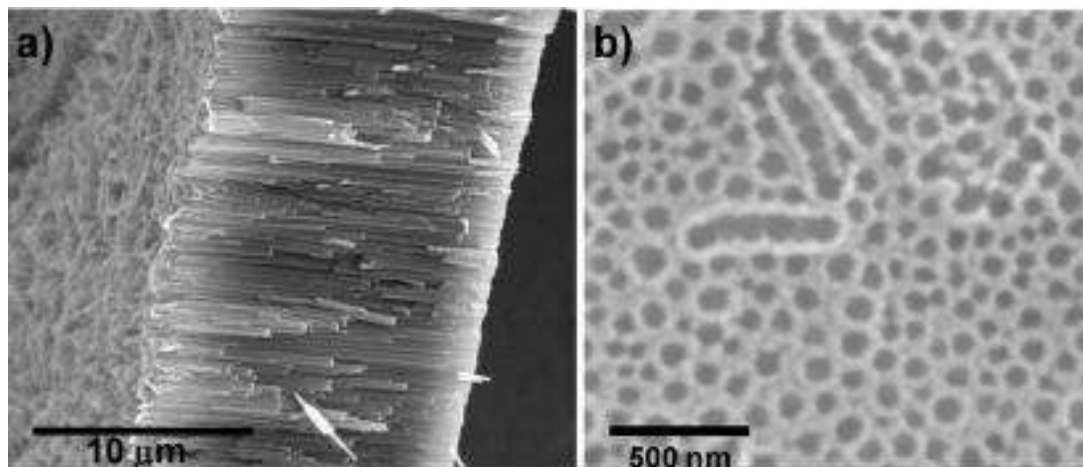


Figura 2.10 Imágenes de MEB de las membranas de NTT empleadas en los estudios de cristalización mediante recocido térmico a alta temperatura y en atmosfera de aire. a) Corte transversal, b) Vista superior de los nanotubos [36].

La rampa de calentamiento que explica el proceso de templado térmico a alta temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 750°C , al que son sometidas las membranas de NTT como se muestra en la (Figura 2.11). El calentamiento de la membrana de los NTT recién obtenida no puede ser de modo rápido, sino moderado y requería de ser constante una vez alcanzada la temperatura ideal para la cristalización de la fase Anatasa, además el descenso de la temperatura una vez terminado el proceso no requiere de un alto control como al inicio.

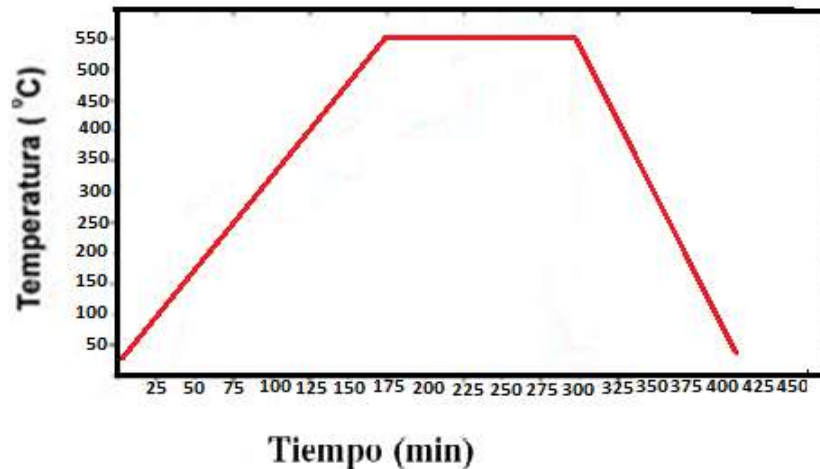


Figura 2.11 Secuencia del proceso de recocido térmico a alta temperatura, de la cristalización de NTT.

Los difractogramas mostrados en la (Figura 2.12 (a)) permiten observar el desarrollo de las muestras de NTT al exponerse a las temperaturas de recocido en el rango que va desde 25°C hasta 550 °C, lo que la forma cada una de las fases cristalinas. La rampa de calentamiento debe ser lenta y controlada, de no más de 5 ° C/min de manera constante para no dañar o alterar la formación de las fases cristalinas.

Al finalizar el tratamiento térmico, el enfriamiento no requiere un control muy estricto como al inicio, por lo que se puede dejar enfriar de manera natural con la temperatura ambiente, todo esto para no alterar la estructura cristalina obtenida. Los resultados son observables en análisis posteriores de MEB, las que muestran como la inicialmente fase amorfa, pasó a ser una fase Anatasa tras ser recocida a 550°C. Esta fase permanece como la única estructura cristalina detectada en la muestra a temperaturas entre los 400-600°C. Sin embargo, estudios comprueban que a partir de 600°C se observa la aparición de la fase cristalina del Rutilo, la cual coexiste con la fase Anatasa hasta una temperatura de 750°C donde se comprueba que esta última comienza a decrecer al incrementar la temperatura.

La intensidad de cada de los distintos picos del grafico en un análisis por DRX determinan la abundancia posible de las fases cristalinas Anatasa y Rutilo en la muestra. Los análisis comprueban que la cantidad de Anatasa siendo originalmente la única a 550°C disminuyó a partir de 600 °C hasta llegar a un 6 % en peso de la muestra a 1000 °C, y por el contrario se observa el aumento de la fase cristalina del Rutilo, que alcanza el 94 % de la muestra a la

misma temperatura [32].

Una vez enfriada las muestras hasta temperatura ambiente, la membrana de NTT se encuentra cristalizada mayormente en la fase Rutilo, que es la estructura cristalina más estable del Ti en condiciones de equilibrio para todas las temperaturas, sin embargo, la menos sensible. [33].

Los gráficos correspondientes a las fases Anatasa y Rutilo no solo muestran sus porcentajes presentes en las muestras, sino también pueden ser utilizados para determinar las dimensiones del NTT obtenidos. En la Figura 2.12 (b), se puede observar que la longitud de los NTT de Anatasa crece desde 30 hasta 67 nm a una temperatura entre 400 y 1000 °C, mientras que los NTT de Rutilo, que aparecen a partir desde 600°C comenzando con una longitud de 35 nm, crecen rápidamente hasta alcanzar los 72 nm a 1000 °C.

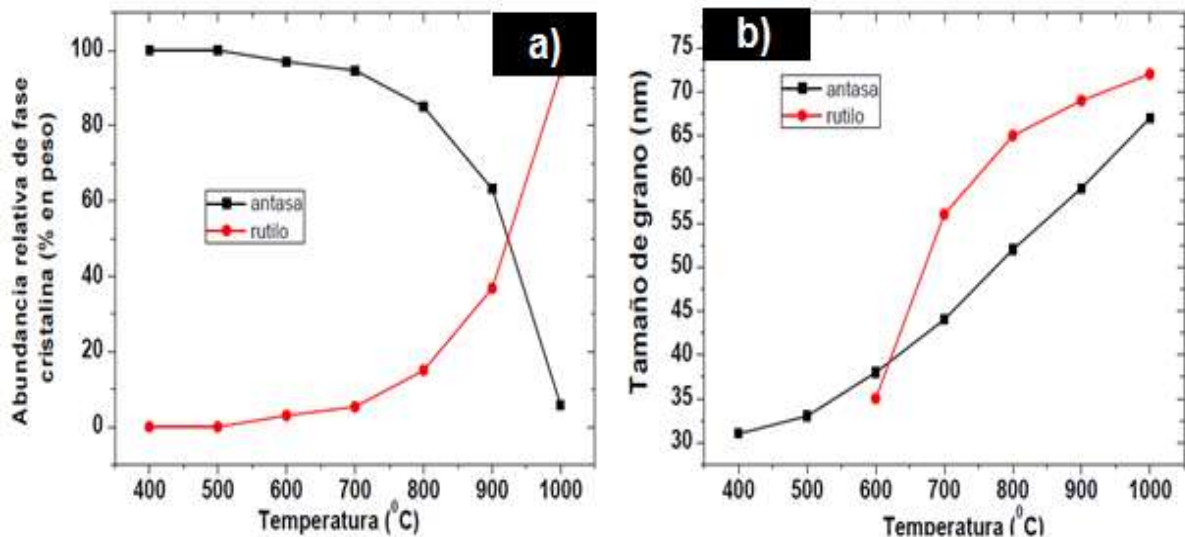


Figura 2.12 (a) Evolución de la abundancia relativa de las fases Anatasa y Rutilo con la temperatura de recocido. (b) Variación del tamaño de grano de las fases anatasa y rutilo[33]

La presencia de las fases cristalinas de Anatasa y Rutilo, en comparación con la fase amorfa de los NTT antes de la realización de los tratamientos térmicos, indican que el templado afecta la morfología de las membranas de NTT. Este hecho, se comprueba al analizar las imágenes de MEB de los NTT posterior al templado a 300, 500 y 700°C, mostradas en la Figura 2.13a y 12.3b. En estas existen estructuras auto-alineadas sobre la superficie de la muestra, que corresponden con el TiO₂ en su forma cristalina Anatasa. Sin embargo, puede apreciarse en

ambas imágenes la existencia de un porcentaje de la estructura cristalina amorfa, la cual indica que no se alcanzó el 100% de conversión.

En la imagen de MEB de la Figura 2.13 (c), correspondiente una muestra de NTT calentada hasta los 550 °C y mantenida de manera constante por 2 horas, no se observa casi de manera insignificante restos de la estructura cristalina inicial amorfa, lo que indica una conversión del 99.98% de conversión a la fase Anatasa, esto asegura la importancia de seguir una secuencia moderada y constante de calentamiento para garantizar una mayor integridad de la estructura de los NTT durante el proceso de recocido térmico lo que garantiza una máxima eficiencia en la obtención y un reforzamiento en sus propiedades.

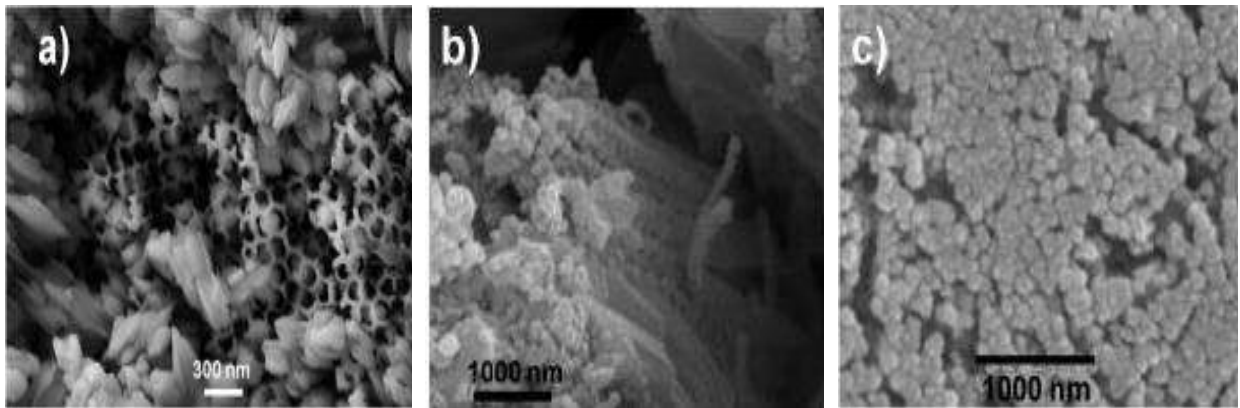


Figura 2.13 Imágenes MEB de películas de NTT tratadas a 1000 °C. (a) y (b) muestra correspondiente a los estudios de difracción de rayos X del Ti. (c) Muestra calentada rápidamente a 1000 °C durante 1 h.

2.5 Injertos de grupos funcionales en membrana de NTT

Uno de los mayores problemas con los métodos de injerto de grupos funcionales en NTT, es que las muestras ya poseen grupos funcionales como OH y CH en su estructura una vez que fueron sintetizados, por lo que es necesario la eliminación de impurezas y grupos funcionales no deseables para la adhesión de nuevos que alteraren sus propiedades a los NTT, ya sea para reforzar las presentes o implementar nuevas y que deseamos [44].

El injerto de grupos funcionales, es la modificación de la estructura química de las partículas o moléculas mediante la introducción de átomos o grupos funcionales en su superficie. La cual

se puede dar en varias zonas: los extremos, la pared cilíndrica o el interior de la nanopartícula (Figura 2.14). El área más apropiada para los injertos, son los extremos y defectos ya que oponen menos resistencia a este proceso, y no comprometen ni la estructura base ni la cadena principal, además se presentan otras complicaciones: dispersión, caracterización y manipulación. En el caso de los NTT una mayor longitud favorece el cambio de los átomos de carbono de su hibridación original sp^2 a una hibridación sp^3 . Así, los NTT de mayor diámetro son más reactivos, mientras que el interior de los mismos presenta una reactividad insignificante, posibilitando el almacenamiento de especies reactivas. Los injertos en los NTT se solucionan mediante un proceso de limpieza de contaminantes y la adhesión de los grupos funcionales deseados mediante un proceso de sonicación.

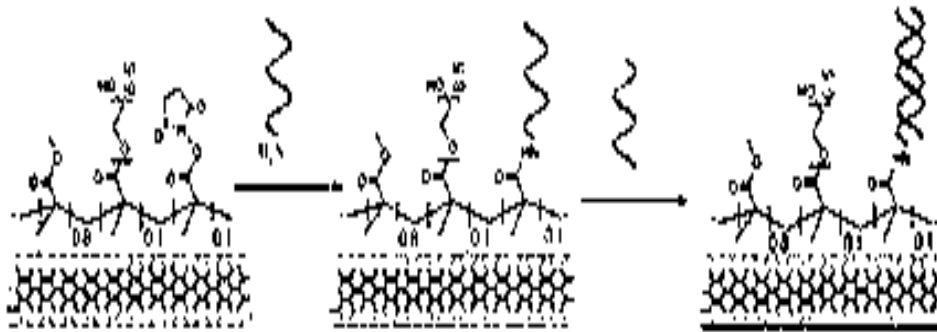


Figura 2.14 Los grupos funcionales como puntos de anclaje para la unión con los NTT.

Los principales métodos de injerto se pueden clasificar por su tipo de enlaces formados, covalente y no covalentes:

El enlace covalente, es la unión de las partículas que ocurre entre la superficie de la nanopartícula y la especie unida a ella. La unión de los extremos da lugar a cambios muy localizados y no alteran las propiedades del material. Este tipo de enlace amplia en gran medida las posibilidades del uso de las nanopartícula ya que los grupos que se incluyen pueden actuar como sensores en el reconocimiento de moléculas, ampliar las propiedades conductoras a la partícula y dotarla de nuevas características. En este enlace, destacan los diversos métodos como la activación térmica, por reacción electroquímica o reacción por sonicación [45].

El empleo de sonicación para injertos de NTT es una técnica novedosa, pero muy prometedora para la adición de grupos funcionales [46]. Los procesos de sonicación tienen como ventajas:

- Los grupos funcionales sirven como puntos de unión para otras moléculas.
- Se logra una mayor afinidad con el medio (por ejemplo, una matriz polimérica).
- Puede facilitar la separación/purificación de los mismos (por tamaños, etc...).

Se observa el comportamiento del quitosano en el ácido acético, a altas y bajas concentraciones de ácido, la viscosidad de la solución de quitosano debe permanecer constante no solo para obtener una protonación completa sino también debido a la concentración iónica en relación con el pK del ácido acético, para no generar la formación de precipitados [47]. Con lo anterior se obtienen películas con espesores promedio de 0.012 mm aproximadamente [48].

2.6 Pruebas de solubilidad en disolventes orgánicos y cristalización simple

La técnica más empleada para la purificación de compuestos sólidos es la cristalización y solubilidad, que consiste en disolver el soluto en la mínima cantidad de un disolvente caliente apropiado, dejar enfriar la solución para que se formen cristales y separarlos por filtración (Figura 2.15). El disolvente ideal para recrystallizar es aquél donde el soluto es poco soluble en frío y muy soluble en caliente. El disolvente ideal, no debe solubilizar ninguna impureza, o deberá solubilizarlas tanto que al enfriar la solución queden disueltas en las aguas madres.

Un sólido es soluble en un disolvente cuando al mezclarlos forman una fase homogénea. La solubilidad de un sólido en un disolvente está relacionada con la estructura química de ambos y por lo tanto con sus polaridades. Para eliminar estas impurezas coloridas, se emplea el carbón activado. Éste se encuentra finamente pulverizado, con lo cual presenta una gran superficie de contacto y puede adsorber compuestos orgánicos de mayor polaridad, como son los compuestos coloridos y los polímeros.

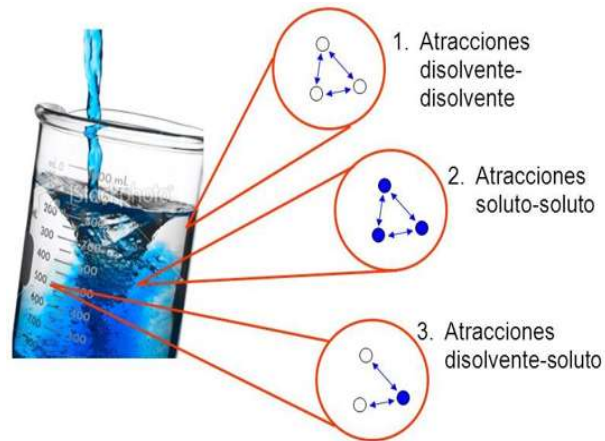


Figura 2.15 Proceso de disolución de solutos por cristalinidad.

Los pasos a seguir en una cristalización son:

- Disolución del compuesto sólido en el disolvente ideal a ebullición.
- Eliminación de las impurezas coloridas (si las hay) por ebullición.
- Eliminación de las impurezas insolubles por filtración de inmediato.
- Inducción de la cristalización (formación de los cristales). Además de dejar enfriar la temperatura ambiente y luego en baño de hielo-agua, también se puede inducir la cristalización tallando las paredes del matraz con una varilla de vidrio, sembrando cristales, etc.
- Separación de los cristales de las aguas madres por filtración al vacío.
- Lavado de los cristales con un poco del disolvente frío.
- Secado de los cristales.

Para calentar a ebullición los disolventes orgánicos, se emplea un baño de calentamiento o una parrilla de calentamiento, debido a su inflamabilidad. Para enfriar, es más eficiente un baño de hielo-agua [49].

2.7 Quitosano

El quitosano es un derivado desacetilado de la quitina, este último polímero es el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza después de la celulosa. La quitina un bio-polímero que se encuentra en las paredes celulares de los hongos, en algas verdes, levaduras y protozoos, así como en los exoesqueletos de algunos crustáceos, como los camarones, langostas, cangrejos y en las cutículas de insectos. A pesar de que la quitina fue descubierta por primera vez en hongos en 1811, no fue sino hasta 1820, que se logró aislarla de las cutinas de los insectos [50]. En 1859, el profesor C. Rouget reportó haber encontrado quitosano después de hervir la quitina en hidróxido de potasio (KOH). Este tratamiento llamado desacetilación, representa el material soluble en ácidos orgánicos (Figura 2.1). Pero su nombre de quitosano se le otorgo en 1894 por el científico Hoppe- Seyler [51].

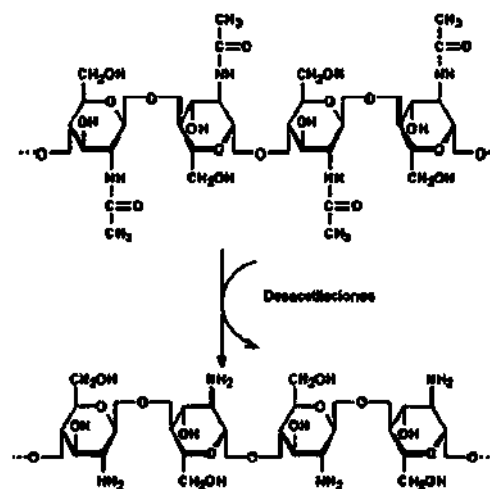


Figura 2.16 Proceso de transformación de la quitina a quitosano por desacetilación.

Cuando la quitina se somete a la acción de un medio alcalino muy concentrado a temperaturas moderadas, se produce la reacción de desacetilación. Esta reacción consiste en la pérdida del resto acetilo del grupo amida del carbono generando quitosano de diferentes grados que varían de 75 % a 95 %, de peso molecular en el intervalo de 50-2000 kDa, diferentes viscosidades y valores de pK. Sin embargo, no se alcanza el 100%, debido a que a medida en que disminuye la cantidad de grupos acetoamidas aumentan los grupos amino [47].

Las propiedades químicas del quitosano lo describen como es un polímero de alto peso molecular, lineal, de heteropolisacárido policatiónico que consiste en dos monosacáridos: N-acetil - glucosamina y D - glucosamina. Ellos están unidos por β -(1 \rightarrow 4) glucosúricos. La cantidad relativa de estos dos monosacáridos en el quitosano varían considerablemente durante su formación. Además, el quitosano tiene tres restos funcionales en su cadena principal; el grupo amino en el C₂, los grupos hidroxilos primarios y secundarios en las posiciones C₃ y C₆, respectivamente, lo que le aporta las diversas características y propiedades que posee. El grupo amino es el más importante entre los otros, especialmente en condiciones ácidas, debido al fenómeno de la protonación, haciéndola capaz de interactuar con moléculas cargadas negativamente (como los óxidos) lo que le permite ser un polímero catiónico usado como surfactante. Además, el quitosano interactúa con los cationes metálicos a través de los grupos amino, los iones hidroxilo y enlaces de coordinación columna principal.

Debido a sus múltiples aplicaciones el quitosano es un biopolímero hidrosoluble que puede formar membranas, hidrogeles, andamios porosos, fibras, micro y nanopartículas en condiciones y medio ácido suaves. También posee el carácter policatiónico que le otorga alta afinidad para asociar macromoléculas terapéuticas y antigénicas, a las cuales protege de la degradación enzimática e hidrolítica. Las propiedades fisicoquímicas, biológicas y farmacológicas del quitosano han sido descritas en detalle en varios artículos de revisión y artículos de Cosmética, papelera, textil, biomedicina, tratamiento de agua y agricultura [47].

El quitosano se ha utilizado ampliamente en la industria de alimentos y está aprobado como aditivo en Japón y como conservador de alimentos. Se comercializa en Europa, EUA y en otros países como un absorbente de grasa en formulaciones para reducir el colesterol y el sobrepeso en pacientes, se ha evaluado en ensayos clínicos como potenciador de la penetración de fármacos por vía nasal, como excipiente farmacéutico y para la unión de prótesis óseas para lograr una mayor durabilidad e integración. El quitosano es degradado por varias enzimas, entre ellas las quitinosa y la lisozima presente en superficies mucosas y en suero humano, así como por enzimas gástricas como la papaína, pepsina, y lipasa. Otras propiedades biológicas han sido ampliamente estudiadas en el quitosano, tanto in vitro como en modelos animales, entre ellas la adhesividad, biocompatibilidad, baja toxicidad, inmuno estimulación capacidad

para facilitar la absorción de macromoléculas biológicas (a través de barreras epiteliales). Por otra parte, a lo largo de la pasada década se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de las modificaciones químicas del quitosano para, de este modo, explorar su máximo potencial de aplicación [47].

Aunque existen varios artículos y tesis previas sobre el uso del quitosano en la purificación de agua, con referencias a su uso en la decoloración de efluentes de tintorería, el tratamiento de desechos de alimentos, eliminación de iones metálicos, acondicionamiento de lodos, actividad microbiana y coagulación-floculación. El uso del quitosano con actividad simultánea como oxidante y como emulsionante no se ha reportado [47].

2.7.1. Quitosano para remoción de iones metálicos

La mayoría de las aguas provenientes de la industria minera, refinerías de petróleo, desechos agrícolas de pesticidas y química inorgánica, generan desechos con un alto contenido de iones metálicos, que pueden ser reutilizados o disminuir sus daños al ambiente; para esto, deben pasar por un proceso de purificación, que inicia en la precipitación, prosigue en la centrifugación y termina en la filtración. Así, se retiene la mayor parte de iones metálicos y otros contaminantes [47].

Los desechos con contenido de mercurio, cadmio, plomo y cobre del orden de 10 a 50 ppm resultan muy tóxicos, difíciles de tratar y de remover. Una oportunidad la brinda la quitina y el quitosano, los cuales debido a sus propiedades de floculación, se han empleado para atrapar los iones metálicos. La eficiencia del quitosano dependerá de su concentración, temperatura, tamaño de la partícula, calidad y cantidad del biopolímero utilizado. Se han usado derivados de la quitina y quitosano solubles en agua de residuos, como la hidroximetilquitina y se ha observado una buena actividad floculante frente a efluentes amónicos [53].

2.7.2 Influencia del ácido acético en la solubilización de quitosano

El quitosano en medios ácidos se convierte en un polielectrolito debido a la protonación de los grupos $-NH_2$. La siguiente ecuación describe el equilibrio en el estado de ionización:



La capacidad de solubilidad del ácido acético es posible debido al valor de pKa del ácido, el valor aparente de -NH₂ pK que da el valor intrínseco pK₀ cuando la carga neta va a cero con:

$$K_a = \frac{[QT-NH_2][H_3O^+]}{[QT-NH_3^+]} \quad (11)$$

En los últimos años se ha investigado la solubilización de quitosano en presencia de ácidos débiles, para determinar su grado de protonación. El ácido acético es el más utilizado para solubilizar quitosano. La concentración ideal del quitosano y ácido acético se ha determinado en las pruebas de solubilidad [54].

La disolución del quitosano es adecuada a temperaturas entre 20 y 50°C, ya que a mayores temperaturas comienza su degradación. Se han determinado que las soluciones de quitosano en ácido acético siguen la ecuación de Arrhenius. El equilibrio se puede demostrar entre 24 y 36 horas después de haber realizado la solución al no presentar precipitaciones ni separación de fases. Adicionalmente, otro parámetro que se debe considerar en la disolución del quitosano es el pH, el cual en ácidos debe ser aproximadamente de 2.8.

Existen ácidos que pueden disolver al quitosano, entre ellos están los ácidos acéticos, L-ascórbico, Fórmico, L-glutámico, Clorhídrico y Láctico como se muestra en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Ácidos fueron usados al 1% (vol / vol para líquido o peso / volumen para polvo)

Acido	pH de solución al 1%	Capacidad de disolver el quitosano
Acético	2.8	Si
L-ascórbico	2.7	Si
Bórico	5.0	No
DL- α -aminobutirico	5.4	No
Fórmico	2.2	Si
L-glutámico	2.6	Si
Hidroclórico	0.6	Si
Láctico	2.4	Si
Maleico	1.5	Si
Málico	2.3	Si
Fosforoso	1.4	Si
Poligalacturonico	3.0	No

La capacidad de los ácidos para disolver el quitosano es dependiente en su pH; los que mostraron una disolución más homogénea fueron los que tenían un pH entre 0.6 a 2.8,

mientras que los ácidos que no disuelven el biopolímero tenían un pH > 2.9. En los ensayos de este trabajo se disolvió el quitosano en el ácido acético. El quitosano puede funcionar eficazmente en diferentes condiciones de almacenamiento, temperatura y tiempo de aplicación, tales como a 20°C, después de 36 horas de almacenamiento.

2.8 Resumen de las aplicaciones del Quitosano.

Debido que las propiedades fisicoquímicas, influyen en las características funcionales y biológicas del quitosano. Este polímero tiene un gran número de aplicaciones en muy diversos campos de la industria (Tabla 2.3). Además, es posible su utilización en diversas presentaciones como polvos, soluciones, geles, películas y membranas [51].

Tabla 2.3 Resumen de aplicaciones del quitosano en la industria.

Industria	Aplicación
Cosmética	Tratamiento del acné
	Mantenimiento de humedad de la piel - Disminuir líneas de expresión
	Reducir la estática del pelo - Cuidado dental - Lentes de contacto
	Resistencia al quebrado de papel
Papelera y textil	Mejora el brillo del papel - Menos absorción de grasa
	Resistencia al deterioro microbiano o enzimático
	Mejora bio-degradabilidad materiales plásticos
	Mayor impermeabilidad del papel
	Mejora propiedades antiestáticas en papel fotográfico
	Mejorar viscosidad de colorantes y tintas en telas
Biomedicina	Actividad inmunología y antitumoral
	Homeostático y anti colorante - Acelera formación de osteoblastos
	Curación (vendas) - Bacteriostático/fungistático
	Anticolesterolemico - Ayuda a regenerar tejido conjuntivo
Tratamiento de agua	Sedante de sistema nervioso central
	Floculación para clarificar agua - Reducción de olores
	Remoción de iones metálicos y residuos orgánicos
	Activador de mecanismos de defensa en plantas
Agricultura	Estimulación de crecimiento en plantas
	Liberación de agroquímicos y nutrientes en suelo
	Cubierto de semillas contra congelamiento-Protege de daño microbiano
	Mejora germinación de semillas - Cromatografía de gases y columna

CAPITULO III. METODOLOGÍA

3.1 Reactivos y solventes

- 1). Quitosano 500 (CH, grado de desacetilación del 83% Sigma-Aldrich).
- 2). Agua desionizada de alta pureza. Resistividad= 18.2 MΩ·cm y COV (compuestos orgánicos volátiles) ≤ 5 µg/L conductividad de 0.055 µS/cm. El agua desionizada se empleó inmediatamente después de su obtención.
- 3). Acetona (CH₃COCH₃, J. T. Baker, 99.99%). Se utilizó tal y como se obtuvo de manera comercial, sin tratamiento previo para el desengrasado de las láminas de titanio. La acetona es un líquido incoloro e inflamable, soluble en agua y en otros solventes orgánicos, punto de fusión de -95°C, punto de ebullición de 56°C, densidad de 0.80 g/cm³ y peso molecular de 58.08 g/mol.
- 4). Ácido Hidrofluorhídrico (HF, Sigma- Aldrich, 48% en peso en agua). Se utilizó HF grado reactivo en solución para ataque químico de las láminas de titanio, tiene punto de fusión de -83 C, y de punto de ebullición de -20°C, densidad de 1.15 g/cm³ a 25°C y peso molecular de 20.01 g/mol. Su solubilidad en agua a 20°C es >70 g/100 ml.
- 8). Etilenglicol (C₂H₆O₂, Sigma-Aldrich anhídrido, 99.8%). El etilenglicol grado reactivo se empleó en la preparación del electrolito orgánico. Es miscible en agua en cualquier proporción, tiene densidad de 1.12 g/cm³, punto de fusión de -13°C, punto de ebullición de 197°C y peso molecular de 62.07 g/mol.
- 9). Electrolito orgánico. El electrolito orgánico se preparó con 0.5% en peso de fluoruro de amonio (NH₄F, 98%), 90% en volumen de etilenglicol (C₂H₆O₂, 99.8%) y 10% en volumen de agua desionizada. Los reactivos se mezclaron en dichas proporciones en un matraz aforado de 1 L y la solución resultante se agitó vigorosamente hasta obtener una mezcla homogénea.
- 10). Fluoruro de amonio (NH₄F, Sigma-Aldrich, 98%). El fluoruro de amonio grado reactivo se empleó en la preparación del electrolito orgánico. Tiene una densidad de 1.01 g/cm³ y peso molecular de 37.04 g/mol. Este compuesto se sublima al someterlo a altas temperaturas. Es una sal corrosiva que ataca al vidrio y a los metales y es altamente soluble en agua.

13). Iso-propanol ((CH₃)₂CHOH, J. T. Baker) en grado analítico se utilizó tal como se recibió para el desengrasado de las láminas de titanio. Este solvente es inflamable, soluble en agua y en otros solventes orgánicos e insoluble en soluciones salinas. Tiene un punto de fusión de -89°C, punto de ebullición de 83°C, densidad de 0.79 g/cm³ y peso molecular de 60.10 g/mol.

14). Etanol (CH₄O, J. T. Baker). Se utilizó tal como se compró como medio de limpieza en la de las placas de titanio. Este solvente, es miscible en agua y tiene un punto de fusión de -117°C, un punto de ebullición de 79°C, densidad de 0.79 g/cm³ y peso molecular de 34 g/mol.

3.2 Materiales

1). Láminas de Titanio (Ti, Sigma-Aldrich, 99.7% de pureza). Láminas de titanio con dimensiones de 2.5cm x 2.5cm y 5cm x 5.5cm y espesor de 0.127mm se usaron como electrodo de trabajo y contra electrodo, respectivamente. Previo a su uso, los electrodos fueron pre-tratados mediante pulido mecánico con un papel abrasivo, sonicación con solventes y ataque químico con ácidos.

2). Papel abrasivo. Se utilizó papel abrasivo #400, #600, #1000 y #1200 para el pulido mecánico de las láminas de titanio.

3.3 Equipos

1). Baño de ultrasonido (BRANSON 2510). Se utilizó un baño de ultrasonido con ondas ultrasónicas de 100 W en el proceso de limpieza de láminas de titanio.

2). El agua desionizada se obtuvo de un Dispensador de agua Milli-Q (Millipore advantage A10 Q-POD). Resistividad de 18.2 MΩ·cm a 25°C y COV ≤ 5 ppb (µg/L).

3). Se utilizó un horno Fisher con vacío a 100 °C para el secado de las láminas de titanio.

4). Fuente de poder (BK PRECISION 9184). Se utilizó esta fuente para suministrar la diferencia de potencial de 20 y 30 V al ánodo y cátodo de titanio contenidos en la celda de anodización. Con este equipo se obtuvieron los NTT

5). Mufla (LINDBERG 847). Se utilizó una mufla LINDBERG 847 a 500 y 550°C con velocidad de calentamiento de 5 y 3°C/min en la etapa de templado de láminas de Ti

anodizado. Este proceso permitió transformar TiO_2 amorfo en fases cristalinas fotoactivas como la Anatasa.

6) Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM, por sus siglas en inglés Field Emission Scanning Electron Microscope) JEOL JSM-7600F con voltaje de aceleración de 1 a 30 Kv y resolución máxima de 5 nm.

7) Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM-7600F (DRX) con acoplamiento a un Espectroscopio de rayos X de energía dispersiva (EDS). En el DRX se determinó la superficie y nanotubos con el EDS se analizó la composición química por cada elemento presente.

8) Espectrofotómetro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)-84005 marca SHIMADZU.

3.4 Síntesis de los nanotubos de dióxido de titanio (NTT)

3.4.1 Pretratamiento mecánico

Las láminas de titanio, (cátodo y ánodo) fueron sometidas a un proceso de pulido mecánico con papel abrasivo (#400, #600, #1000, y #1200). Para cada papel abrasivo se tuvo una duración promedio de 10 minutos empleando agua destilada como lubricante (Figura 3.1). Las etapas de este proceso fueron cuatro:

Etapas:
Etapas 1: Se realiza un pulido para reducir el tamaño de las marcas o surcos de mayor tamaño mediante el uso del papel #400, Carimbe P800.
Etapas 2: Se realiza un pulido para eliminar las marcas en la superficie de la placa de titanio empleando el papel #600, Carimbe P800, hasta obtenerse una superficie tipo espejo reflejante.
Etapas 3: En un nuevo pulido se logra eliminar las marcas de la etapa previa de pulido empleando el papel #1000, Carbimet P800.
Etapas 4: En un último pulido, se logra reducir las marcas de la etapa previa de pulido de la superficie de titanio con papel 1200, Carbimet P800, hasta obtener una superficie tipo espejo.

3.4.2 Limpieza de placas

Posterior al pre-tratamiento mecánico las placas de titanio, fueron expuestas a un triple proceso de limpieza para la eliminación de contaminantes y óxidos en baños de ultrasonido mediante una inmersión de quince minutos por cada uno de los siguientes solventes por separado: iso-propanol, etanol, acetona y agua destilada Figura 3.2.

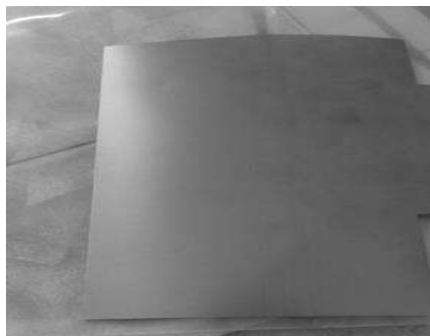


Figura 3.1 Vista de las placas antes del pretratamiento de pulido.

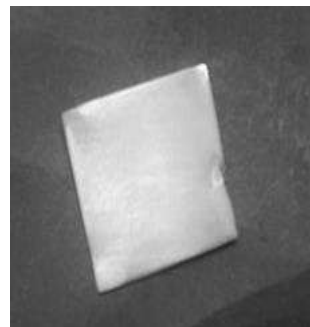


Figura 3.2 Vista de las placas después del pretratamiento de pulido con un acabado tipo espejo

3.4.3 Preparación del electrolito orgánico

El electrolito orgánico se preparó al adicionar en un vaso de precipitado 450 mL de etilenglicol (90% en volumen), 50 mL de agua desionizada (10% en volumen) y 1.75 gr de fluoruro de amonio (NH_4F) (ver Figura 3.3).



Figura 3.3 Preparación del electrolito orgánico.

3.4.4 Proceso de anodización del titanio

Dos placas de titanio actuando como cátodo y ánodo fueron sumergidas en una celda que contenía el electrolito orgánico. En la Figura 3.4 se observa el arreglo de la celda electroquímica.

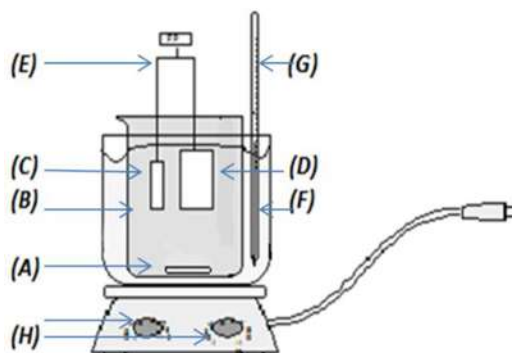


Figura 3.4 Esquema de una celda de anodización: (A) agitación, (B) electrolito, (C) cátodo, (D) Ánodo, (E) circuito, (F) líquido de enfriamiento, (G) termómetro, (H) controles de agitación y temperatura.

En la celda electroquímica, las placas se colocaron en forma paralela a una distancia de 5 cm, mientras la temperatura al interior de la solución orgánica se mantenía a una temperatura constante de 25 ± 0.99 °C empleando una agitación a 60 rpm. Para estabilizar y homogenizar la temperatura de la celda; se colocó en un baño de calentamiento con una manguera al interior con el fin de burbujear aire (Figura 3.5). En el reactor las anodizaciones fueron a 15, 30, 45 y 60 min con un voltaje de anodización constante a 25 V. Estos NTT fueron identificados como NTT-15, NTT-30, NTT-45 y NTT-60.

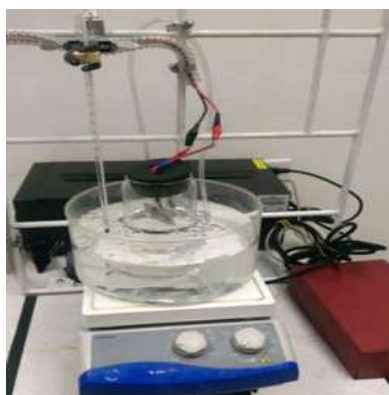


Figura 3.5 Celda para la anodización de las placas de titanio.

3.5 Cristalización de las membranas de NTT por templado

La placa de titanio anodizada se lavó con agua destilada y se colocó sobre una cápsula de porcelana evitando los contactos superficiales con otras placas, tal como se muestra en la Figura 3.6. Después de 24 hr, la placa se introdujeron en una mufla para un calentamiento de 25 a 500 °C bajo atmosfera de aire a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Al alcanzar los 500°C, la temperatura se mantuvo constante durante 5 horas, enseguida se inició el enfriamiento con decrementos de 5°C/min hasta retornar a los 25°C (Figura 3.7).



Figura 3.6 Placas anodizadas en seco, antes del templado



Figura 3.7 Mufla donde se realizó el tratamiento a las placas de titanio

La rampa de calentamiento que se siguió para el proceso de templado de las membranas de nanotubos de titanio (de 25°C hasta 500°C) se ilustra en la Figura 3.8.

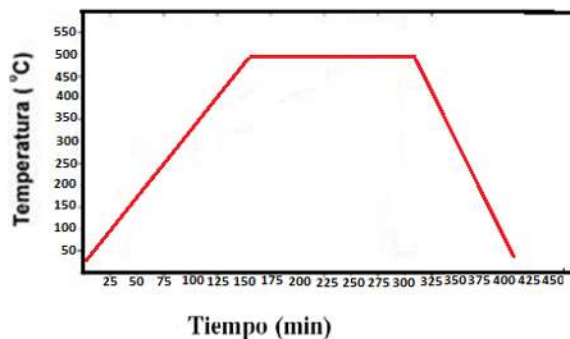


Figura 3.8 Secuencia del proceso de templado para la cristalización de NTT.

El proceso de anodización-templado se realizó dos veces, con el propósito de generar de manera discontinua (en diferentes momentos) el crecimiento de NTT sobre la superficie de titanio. De esta manera se podría tener dos tipos de nanotubos creciendo sobre las placas de titanio.

3.6 Desprendimiento de los nanotubos colocados sobre las placas de titanio

Después someter las placas de titanio a dos ciclos de anodizado-templado, estas se encontraban listas para el proceso de desprendimiento, que podrían ser: a) en forma de nanotubos agrupados como un arreglo de tipo "membrana" o b) en forma de nanotubos individuales o aislados.

El desprendimiento de los nanotubos en forma de membrana o aislados se realizó por sonicación a diferentes 2, 4, 6 y 8 min en un equipo de sonicación Sonic a 9 kHz (Figura 3.9) usando como medio de conductor agua desionizada.



Figura 3.9 Sonicador empleando para el desprendimiento de los NTT.

Después del proceso de desprendimiento, los productos obtenidos fueron lavados: el primero fue con etanol y el segundo con agua destilada. Posteriormente los productos se separaron de líquido de lavado por decantación, para enseguida ser colocados dentro de un desecador donde permanecieron a temperatura ambiente por varios días antes de sus análisis o su tratamiento posterior con quitosano.

3.7 Injerto del CS al NTT (NTT/CS)

3.7.1 Obtención de quitosano (CS) en polvo

Las hojuelas de quitosano fueron molidas manualmente durante varias horas, hasta obtener un polvo fino (Figura 3.10).



Figura 3.10 Quitosano en polvo después de varias horas de molienda.

El quitosano molido (en polvo) se secó a 27°C en un desecador por 48 horas, tiempo en el cual se logró alcanzar un peso constante.

3.7.2 Disolución de CS/ácido acético (CS/AC)

Para la disolución del quitosano en polvo en ácido acético, inicialmente se preparó una solución de 10 mL de ácido acético al 1.0% en peso y posteriormente sobre esta solución se agregaron concentraciones de quitosano en peso de 0.25; 0.5; 1.0 y 2.0 (ver Tabla 3.1) observándose un pH de la solución resultante próximo a 2. Finalmente, la solución de quitosano se llevó a agitación por 36 hr a 60°C. La solución resultante se filtró para eliminar trazas de quitosano no disuelto.

Tabla 3.1. Soluciones quitosano en ácido acético (CS/AC).

solución	Ácido acético % (w/v)	Quitosano% (w/v)	Etiqueta
1	0.25	1.00	0.25 CS
2	0.50	1.00	0.50 CS
3	1.00	1.00	1.00CS
4	2	5.00	2.00CS

3.7.3 Reposo de las Soluciones CS/AC

Las soluciones filtradas de CS/AC se dejaron reposar a 50°C durante 24 hr, para comprobar la homogeneidad de la solución. (Figura 4.20), dando como resultado que a todas las concentraciones de CS no se observó precipitación del quitosano total (Figura 3.11). Solo de manera ligera se observa una precipitación al 2wt% de quitosano.



Figura 3.11 Disolución del quitosano en ácido acético (CS/AC) por no presentar precipitados.

Las soluciones de quitosano se vertieron en placas de Petri de poliestireno para la formación de las películas. En seguida las soluciones formaron películas al ser secadas en un horno a 80°C por 48 h. Estas películas se desprendieron fácilmente, y su secado se continuó en un desecador (con desecante de gel de sílice al vacío) hasta su uso.

Todas las películas obtenidas fueron transparentes y libres de burbujas de aire. El espesor de la película fue 0.012 mm aproximadamente medido con un micrómetro digital.

3.7.4 Proceso de injerto del CS al NTT (NTT/CS)

A las cuatro soluciones de quitosano contenidas en un matraz etiquetadas como 0.25CS, 0.50CS, 0.25CS y 2.0CS se añadieron los NTT anodizados en relaciones de 10:1 (en peso, w/w) (CS-NTT-x/CS-x) respectivamente. En seguida cada matraz se introdujo en un baño de sonicación fijado a 30 ± 0.99 °C. Para evitar el incremento en la temperatura por efecto frecuencia sonora, el proceso de sonicación se llevó a cabo en una solución fría con hielo (Figura 3.12).

Para verificar las inserciones de Cs-NTT se realizó un muestreo dentro del matraz mediante toma de alícuotas de 2 mL que fueron obtenidas a 0.0, 1.0, 2.0, 3.0 y 4 horas de sonicación. Las alícuotas fueron colocadas en cajas Petri etiquetadas, las cuales se secaron en un horno a 80°C a vacío, hasta obtener las películas para el análisis respectivo.

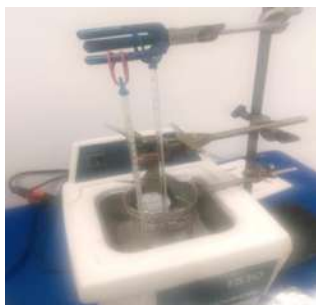


Figura 3.12 Matraz conteniendo los NTT-CS.

3.8 Separación del NTT/CS del CS libre

a) *Determinación del solvente apropiado para el lavado de muestras NTT/CS*

Para determinar el disolvente más apropiado para la separación del quitosano libre de los injertados a los NTT, se seleccionaron aquellos solventes polares con una densidad mayor al del agua. De esta manera por la polaridad podría disolver al quitosano pero no así a los NTT y esto NTT precipitarían en el solvente. En la tabla 3.2 se indican los solventes propuestos.

Tabla 3.2 Disolventes para la solubilidad el quitosano

Disolvente	Densidad
Diclorometano	1.3
Dicloroetano	1.23
Etilenglicol	1.1

El primer ensayo establece la disolución integrada por 1 mL de disolvente, 0.6 gramos de quitosano en 10 ml de agua destilada. Esta disolución se dejó reposar por 5 min para observar la separación de fase (Figura 3.13).



Figura. 3.13 Separación de fases de la solución de quitosano en disolventes polares.

b) Lavado de muestras NTT/CS

El lavado es necesario para realizar la separación entre la fase líquida que contiene al NTT-g-CS y de la fase que contiene al CS no injertado.

Las muestras obtenidas en el apartado 3.7.4 que contenían a los NTT (en forma del polvo) y al quitosano, se introdujeron en tubos de ensayo con disoluciones preparadas por 1 mL de disolvente con 10 mL de agua destilada. Esta solución se dejó reposar por 5 min para observar la separación de fases (Figura 3.14). Posteriormente, las disoluciones se agitaron vigorosamente y se dejaron en reposo durante 24 horas. Al final, con una aguja de vidrio se extrajo el precipitado del fondo del tubo de vidrio. En esta muestra extraída se puede considerar la obtención de estructuras de NTT/CS o muestras de NTT sin CS libre. Las soluciones extraídas se colocaron en una porta muestras y se dejaron en un desecador.



Figura. 3.14 Precipitación de NTT-CS y CS libre.

3.9 Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7600F (Figura 3.15) con voltaje de aceleración de 1 a 30 Kv y resolución máxima de 5 nm. Tomando micrografías a 50,000 X.



Figura. 3.15 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL JSM-7600F

3.10 Caracterización por Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Las principales bandas de EDS de las muestras de NTT se identifican mediante el espectro EDS obtenido en el equipo acoplado al MEB durante la obtención de las imágenes (Figura 3.16).

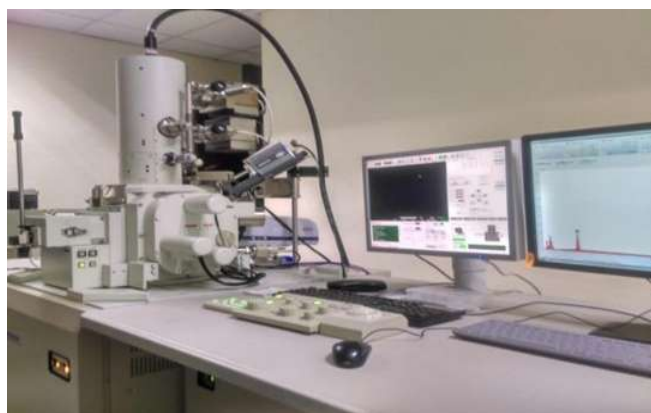


Figura. 3.16 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-7600F.

3.11 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Previo al análisis infrarrojo los NTT se llevaron a secado a 100°C durante 5 hrs., analizando en un Espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier Marca: Perkin Elmer Spectrum 400 (Figura 3.17) con un rango de onda de 650 a 4000 cm^{-1} por medio de reflectancia total atenuada (ATR) con medición de Absorbancia.



Figura. 3.17 FTIR Perkin Elmer Spectrum 400

CAPITULO IV RESULTADOS

4.1 Análisis de curvas de amperaje vs tiempo de anodización

Mediante el análisis del comportamiento del amperaje vs tiempo de anodización se obtiene información de las etapas de síntesis, de la formación de la capa de óxido, su rompimiento y el crecimiento de los NTT sobre la placa. Así en las siguientes Figuras se indica el comportamiento amperaje vs tiempo al obtener los nanotubos a tiempos de 15, 30, 45 y 60 min (NTT-15, NTT-30, NTT-45 y NTT-60)

La Figura 4.1a expone la anodización a 15 min (NTT-15). En la gráfica se puede apreciar la estabilidad del voltaje después de transcurrido 60 seg, después de este tiempo se observa un decremento en la intensidad de corriente de 0.11A hasta 0.008A aproximadamente. Este descenso suave del amperaje indica la formación de una capa de óxido sobre la superficie de la placa titanio; generando una interface oxido/metal (TiO_2/Ti), donde el TiO_2 reduce el paso de electrones.

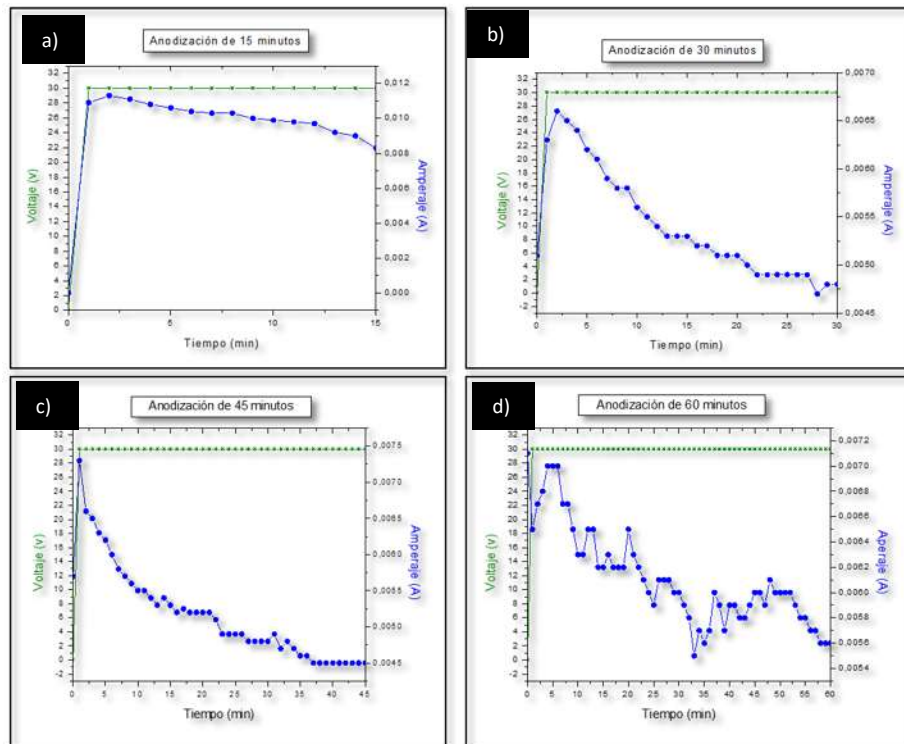


Figura 4.1 Grafica de voltaje y amperaje vs tiempo en una anodización por a) 15, b) 30, c) 45, y d) 60 min.

En la Figura 4.1b se presenta la anodización hasta 30 min (NTT-30) mostrando un comportamiento de reducción de amperaje semejante al observado a un tiempo de 45 min (NTT-45) (Figura 4c). Los tiempos 45 y 30 min difieren de la anodización a 15 min, ya que esta última presenta una pendiente menor.

En general a 45, 30 y 15 min, el amperaje desciende rápidamente a partir de los 3 min. Para el caso de los 30 min este inicia en 0.0066A y termina el 0.0047 A, para los 45 minutos existe un descenso del amperaje muy significativo, de 0.0074 a 0.0045 A. Los incrementos de tiempo con curvas más acentuadas indican un mayor movimiento o transferencia de electrones con lo cual se genera un incremento en la longitud del nanotubo. Así para un tiempo de 45 min, es posible alcanzar una mayor longitud del nanotubo comparado con el tiempo de 30 min.

Para un tiempo de 60 min (NTT-60), la Figura 4.1d muestra un descenso atípico del amperaje, ya que este desciende y asciende intermitentemente a lo largo del ensayo. Este flujo de electrones creciente y decreciente, o del tipo aceptación y rechazo se da en el Ti y TiO₂ respectivamente. Esto señala que el proceso de formación de nanotubos fue altamente heterogéneo. Lo que posiblemente genere nanotubos de diferentes dimensiones.

4.2 Análisis de por MEB de las membranas de NTT

Los NTT sintetizados a los tiempos de 15, 30, 45 y 60 min (NTT-15, NTT-30, NTT-45 y NTT-60) de anodización fueron observados de manera perpendicular a la placa de titanio por medio del MEB (Figura 4.2). En este primer análisis de MEB se exhibe la morfología de NTT-x sobre titanio, después de una primera anodización.

La Figura 4.2a muestra el óxido (TiO₂) sobre la superficie del titanio después de 15 min. Este óxido genera una superficie altamente irregular formado por agregados con bordes muy definidos.

La Figura 4.2b muestra la superficie de una placa de titanio referente a los NTT-45. Sobre la superficie de la placa, comienza a observarse la formación de nanotubos (NTT) con diámetros internos y espesores de pared de 65-80 nm y 4-6 nm respectivamente.

La muestra relativa a NTT-45 (Figura 4.2c), revela que los nanotubos son altamente uniformes respecto su longitud (analizado mediante contraste de imagen), redondez del poro, diámetros internos y espesores de pared. Centrados los dos últimos aspectos, los NTT-45 presentaron diámetros internos y espesores de pared de 80 ± 10 nm y 6 ± 1 nm respectivamente.

A los NTT-60 (Figura 4.2d) muestran un incremento en la separación entre los nanotubos, incluso varios de ellos presentan alteraciones respecto a la verticalidad, que sí presentan los NTT-45. Esta falta de verticalidad a mayores tiempos pudiera ser interpretado como una afectación del paso de electrones (inhibición de la conductividad) lo cual genera los fenómenos de incrementos – decrementos constantes en el diagrama amperaje vs tiempo.

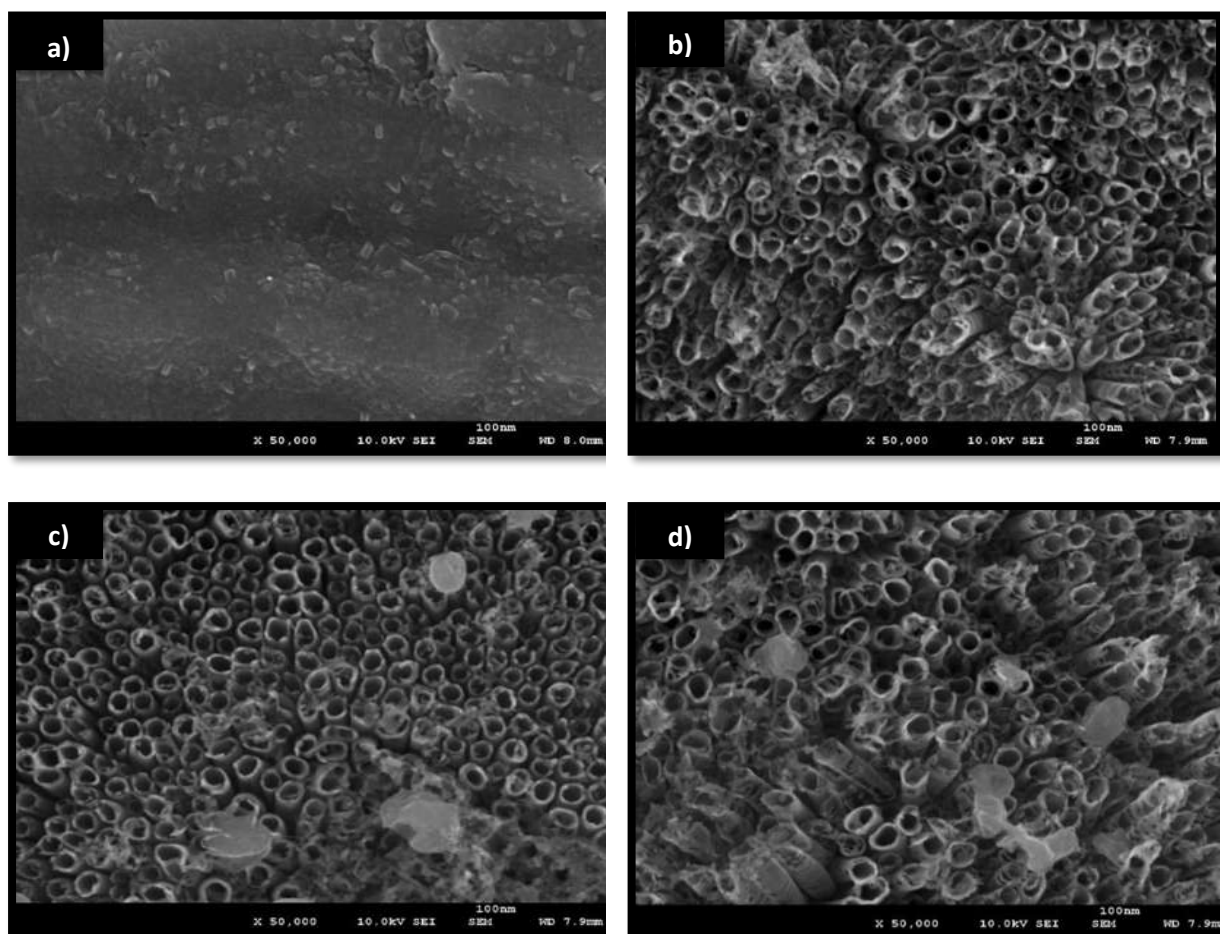


Figura 4.2 Imágenes de MEB de las membranas de NTT durante diversos tiempos de anodización electroquímica (a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min (d) 40 min.

Debido a que los NTT-45 mostraron las geometrías más regulares, la Figura 4.3 exhibe las imágenes particulares de estos nanotubos.

Evaluando los resultados del análisis MEB se pudo determinar que el tiempo más adecuado para obtener un nanotubos con características uniformes fue de 45 minutos, es decir los NTT-45 cumplen con una morfología individual definida y separación regular entre ellos, presentando valores promedios de diámetro interno de 65 a 80 nm, espesores del nanotubo de 4-6 nm (Figura 4.3), y longitudes de 2.84 μm es de 45 min (NTT-30). Estos resultados son congruentes con aquello reportados en investigaciones previas [54-56].

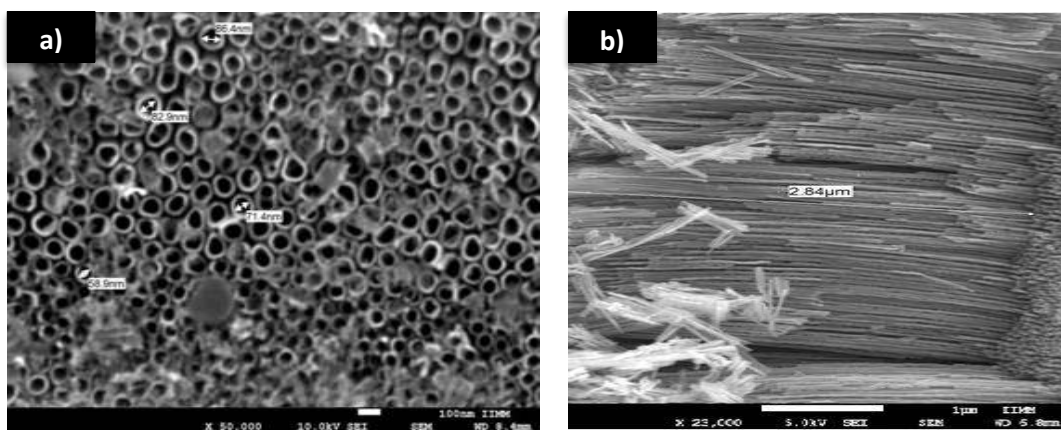


Figura. 4.3. Imágenes de MEB de la muestra NTT-45, a) vista frontal y b) lateral.

4.3 Caracterización por Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

NTT-45 en placa

El análisis FTIR proporcionó un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales en el intervalo espectral de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.4). Se realizó en una muestra de TiO_2 en polvo (TiO_2 -polvo o muestra cero) libre de humedad y se compara con los análisis obtenidos de los NTT-45 (Figura 4.5). Para el TiO_2 en polvo a 640 cm^{-1} se observan las absorciones debido a las tensiones de los enlaces de Ti-O.

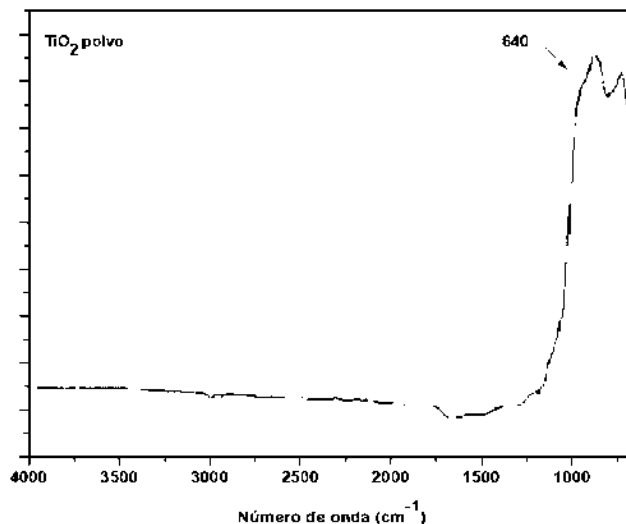


Figura 4.4 Espectro FTIR de TiO₂ en polvo libre de humedad

Para los NTT-45 (Figura 4.5), la banda ancha cerca de 3200 cm⁻¹ se asignó a la presencia de grupos hidroxilo de TiO₂ y a una fuerte interacción por enlaces hidrógeno entre los grupos hidroxilo de la superficie del TiO₂. El pico a 1640 cm⁻¹ fue el resultado de una vibración de flexión de un grupo hidroxilo con el Ti (algunos autores indican que se trata de agua molecular libre). Además; el pico de absorción en 1414 cm⁻¹ se atribuyó a la vibración del enlace O-H de las especies de partículas adsorbidas en la superficie (Ti-OH). También existe la absorción a 721 y 640 cm⁻¹ que indica la presencia de TiO₂, por la tensión de los enlaces de Ti-O. La vibración de la banda 2970 cm⁻¹ determina la presencia del enlace -CH.

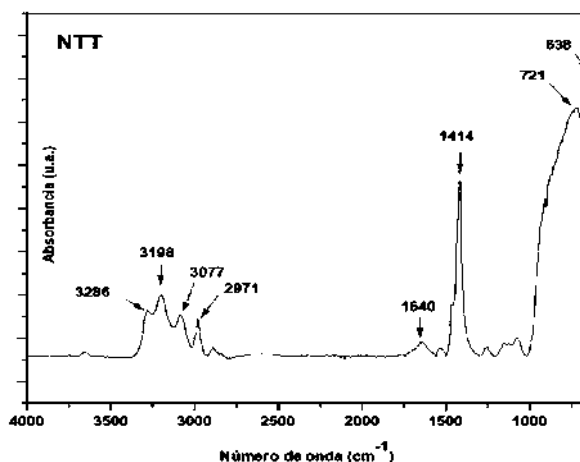


Figura 4.5 Espectro FTIR de los NTT-45.

4.4 Desprendimiento de los NTT de las placas de Ti.

Después de un segundo proceso de anodización se obtuvieron placas con dos arreglos subsecuentes de nanotubos. La posterior sonicación de esta placa generó el desprendimiento de las membranas NTT-45 de la placa de titanio, observándose en la Figura 4.6a como películas delgadas o membranas. Para eliminar los residuos del electrolito orgánico, las membranas de NTT-45 se lavaron con etanol y se colocaron en un vaso de precipitado, (Figura 4.6b y 4.6c), para finalmente ser llevados a un desecador.

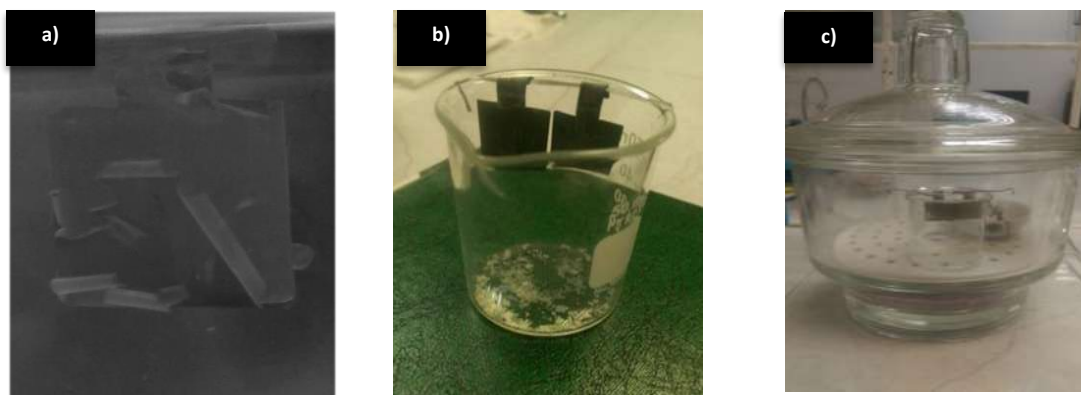


Figura 4.6 Membranas de NTT-45 (a), en vaso de precipitado (b) y desecador (c).

Membranas de NTT-45 desprendidos

En la Figura 4.7a se visualizan las membranas de NTT-45 desprendidas de la placa de titanio. Estas membranas al ser analizadas por MEB (Figura 4.7b), muestran un espesor aproximado de 120 nm cuando.

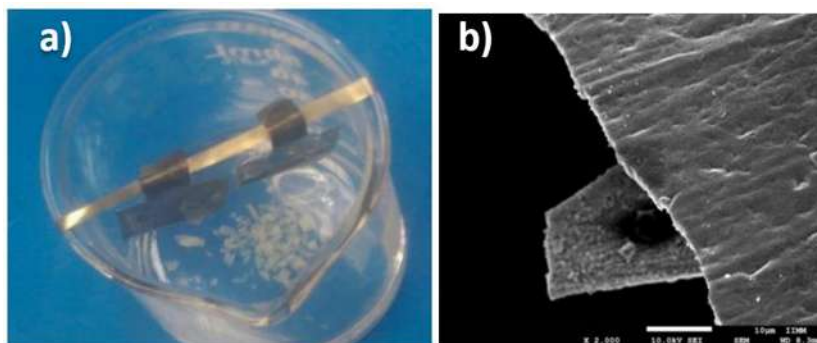


Figura 4.7 Vista de membrana de NTT-45 desprendidos (a) a simple vista (b) a 50,000X en MEB.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestran membranas de NTT-45 en un ordenamiento uniforme aun después del proceso de desprendimiento. Lo anterior indica que existe un uso total de la superficie del titanio para la formación de NTT. Adicionalmente, se aprecia que la integridad de los nanotubos no fue afectada en el proceso de desprendimiento de la placa de titanio. Esto es una referencia de la resistencia mecánica de los nanotubos cuando son expuestos a esfuerzos de desprendimiento. Particularmente, la integridad de los NTT-45 favorece el mantenimiento de una alta área superficial y con ello la posibilidad de contar con esta superficie “valiosa” para el injerto posterior con quitosano.

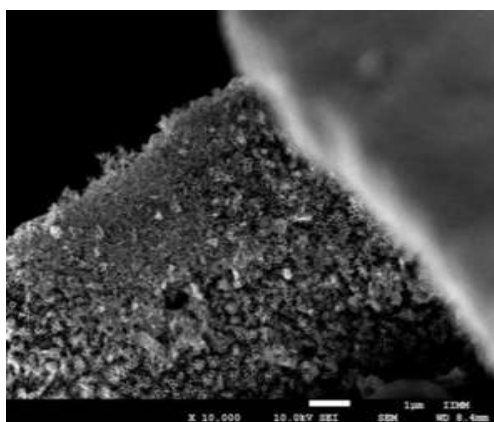


Figura 4.8 MEB de la NTT-45. Vista superior.

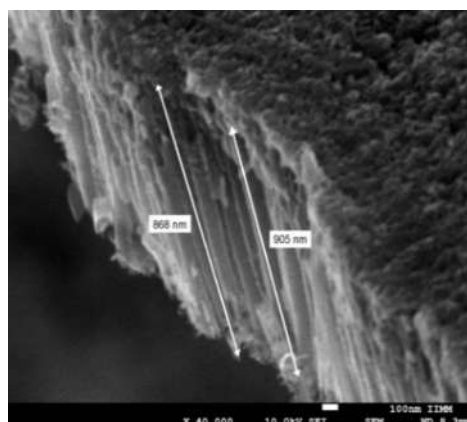


Figura 4.9 MEB de la NTT-45. Vista lateral.

4.5 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS)

Utilizando EDS se determinaron los elementos químicos presentes en diversos NTT's. Los resultados obtenidos en la Figura 4.10 (para NTT-45) confirmaron la presencia del Ti y O, además, dado que el análisis solo muestra los picos característicos del TiO₂, es correcto afirmar que las membranas desprendidas están libre de contaminación o impurezas.

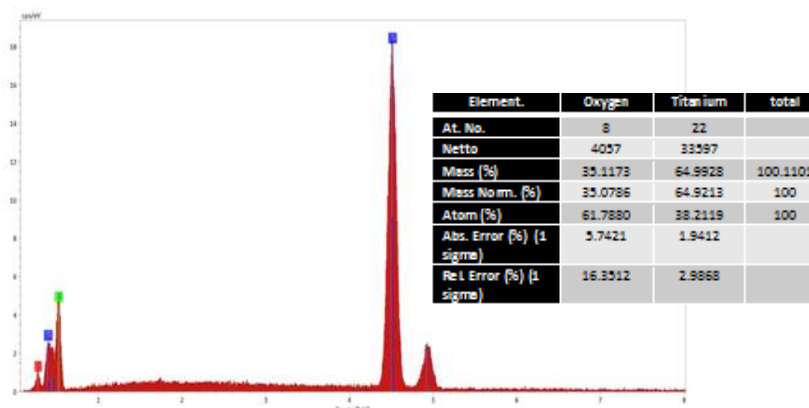


Figura 4.10 EDS de NTT-45 tratadas a 500° C por 5 horas .

4.6 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X (DRX) permitió conocer las fases cristalinas de las membranas NTT-45. El difractograma indicado en la Figura 4.11 muestra la fase Anatasa y Rutilo como únicas fases de la muestra. Esto se generó dado que el NTT-45 fue templado a una temperatura de 500°C, la cual es óptima para generar preferentemente la fase Anatasa.

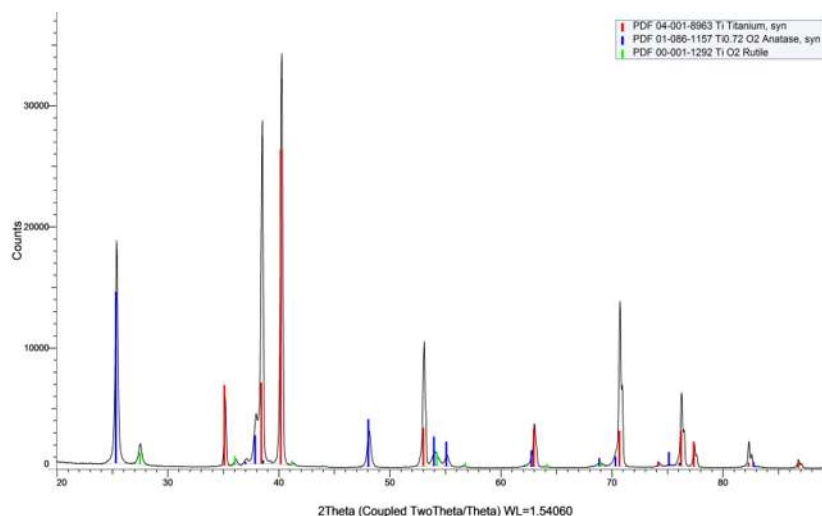


Figura 4.11 DRX de NTT-45 tratadas térmicamente a 500°C.

En la Tabla 4.1, se observan los valores característicos de las fases Anatasa y Rutilo en 2θ , ϕ para la NTT-45.

Tabla 4.1 Índice de Miller de las Fases Anatasa y Rutilo

Ángulos	Índice de Miller (plano cristalográfico)	Fase
25,23°	(101)	Anatasa
27,53°	(110)	Rutilo
35,98°	(111)	Rutilo
36,98°	(103)	Anatasa
37,90°	(004)	Anatasa
41,03°	(210)	Rutilo
44,87°	(211)	Rutilo
47,57°	(200)	Anatasa
53,53°	(105)	Anatasa
75,18°	(215)	Anatasa
82,73°	(224)	Anatasa

Para conocer los porcentajes de cada una de las fases de TiO_2 fue necesario realizar los cálculos en OriginLab, con los datos de las áreas de las fases de Anatasa, Rutilo y Titanio, se integraron las áreas bajo la curva del pico de las fases de Anatasa (101), Rutilo (110) para calcular el porcentaje respectivo usando las siguientes ecuaciones:

$$W_a = K_a A_a / (K_a A_a + K_b A_b + K_r) \quad (12)$$

$$W_r = A_r / (K_a A_a + K_b A_b + K_r) \quad (13)$$

Dónde: W_a , y W_r = fracción en peso de las fases de anatasa y rutilo.

A_a y A_r son las intensidades integradas.

$K_a = 0.86$ y $K_b = 2.721$ Son constantes

Los resultados de los cálculos de porcentaje se muestran en la Tabla 4.2, en ella es posible apreciar que en los NTT-45 las cantidades de la fase Rutilo, así como la fase amorfa resultan tan pequeñas que se consideran insignificantes. Este hecho, explica que la fase Anatasa tenga una presencia del 99.997%. Lo que demuestra que las condiciones de anodización y templado (500 °C) permiten una alta cristalización de los NTT (Tabla 4.2).

Tabla 4.2 Porcentaje de fase Anatasa y Rutilo en los NTT-45 sintetizados.

Índice	Pico (2θ)	Área	%
[101]	25.322	6657.1945	99.997
[110]	27.507	946.9478	0.0032

La presencia de picos de difracción agudos en la muestra indica la alta pureza, y una naturaleza cristalina de las nanoestructuras de TiO_2 preparadas (Figura 4.12).

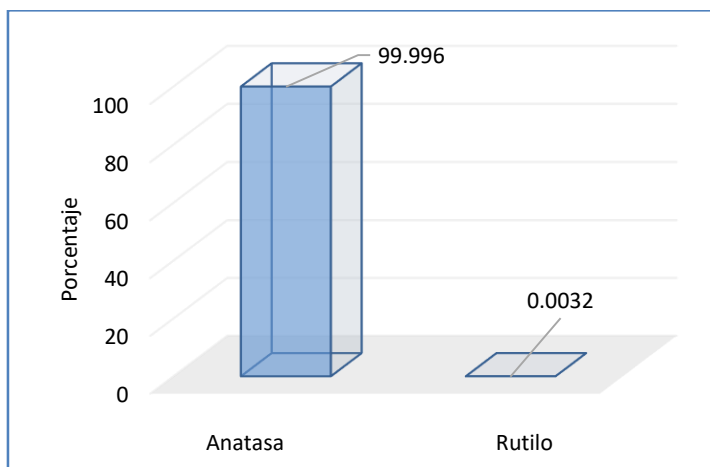


Figura 4.12 Porcentaje de fase Anatasa y Rutilo en los NTT-30 sintetizados.

4.7 Injerto NTT-CS

4.7.1 FTIR de Películas de CS

En la Figura 4.13 se muestran los FTIR de las películas de CS, provenientes de soluciones de CS a 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 wt% (CS-0.25, CS-0.50, CS-1.0 y CS-2.0) en ácido acético. En general se observan las señales características de los grupos funcionales del quitosano.

La banda que está situada en 3456 cm^{-1} es producto de la superposición de las señales de las tensiones de los grupos O-H y N-H. Adicionalmente se observan las bandas de estiramiento de los grupo C-H a 2842 cm^{-1} , C=O y N-H, característicos de grupos amino (I) entre $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ y la asignada a 1432 cm^{-1} se debe a un grupo amino (II), característicos de alcoholes, aminas y amidas presentes en la estructura del biopolímero [12].

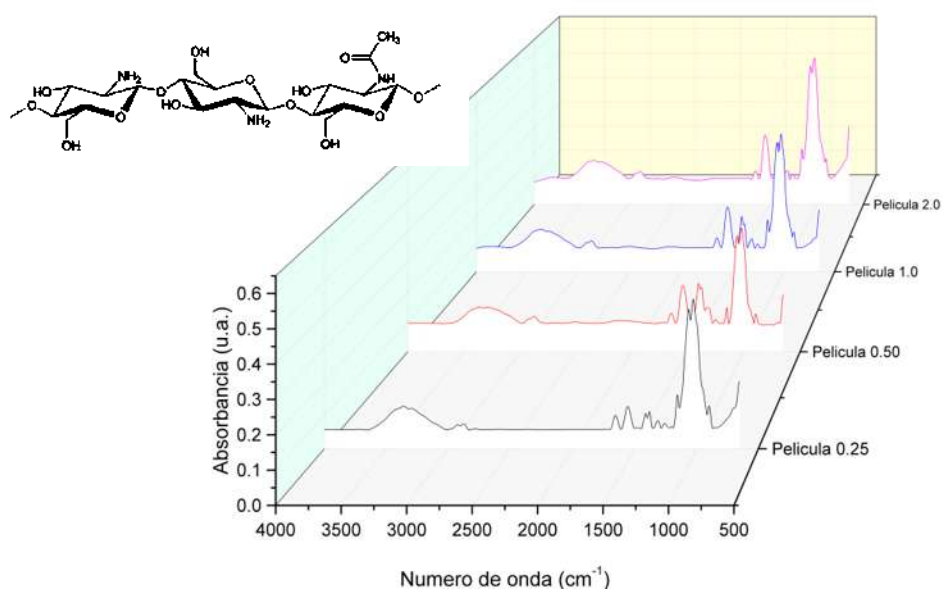


Figura. 4.13 FTIR de las películas CS-x, siendo x=0.25, 0.50, 1.0 y 2.0 wt% CS .

4.7.2 FTIR de Películas de CS conteniendo NTT-45

En la Figura 4.14 se muestran los espectros de las películas preparadas en relación 1:10 de NTT-45/CS-x, donde x toma un valor de 0.25, 0.50, 1.0 y 2.0. Este valor va acompañado del tiempo de residencia de NTT-45 con CS-x en una solución de ácido acético (tiempo de reacción) en cual fue de 0, 1, 2, 3 y 4 horas.

Se estable que los grupos -OH 's pertenecen constantes en el quitosano (ver Figura 4.5 Espectro FTIR de los NTT-45). Por otro lado, los NTT llegan a presentar señales muy débiles a 3430 y 1640 cm^{-1} por los OH libres y por las moléculas de agua respectivamente. Sin embargo, a diferencia del Cs, el TiO_2 presenta hidrataciones, con lo cual la intensidad de sus grupos -OH se ve modificada.

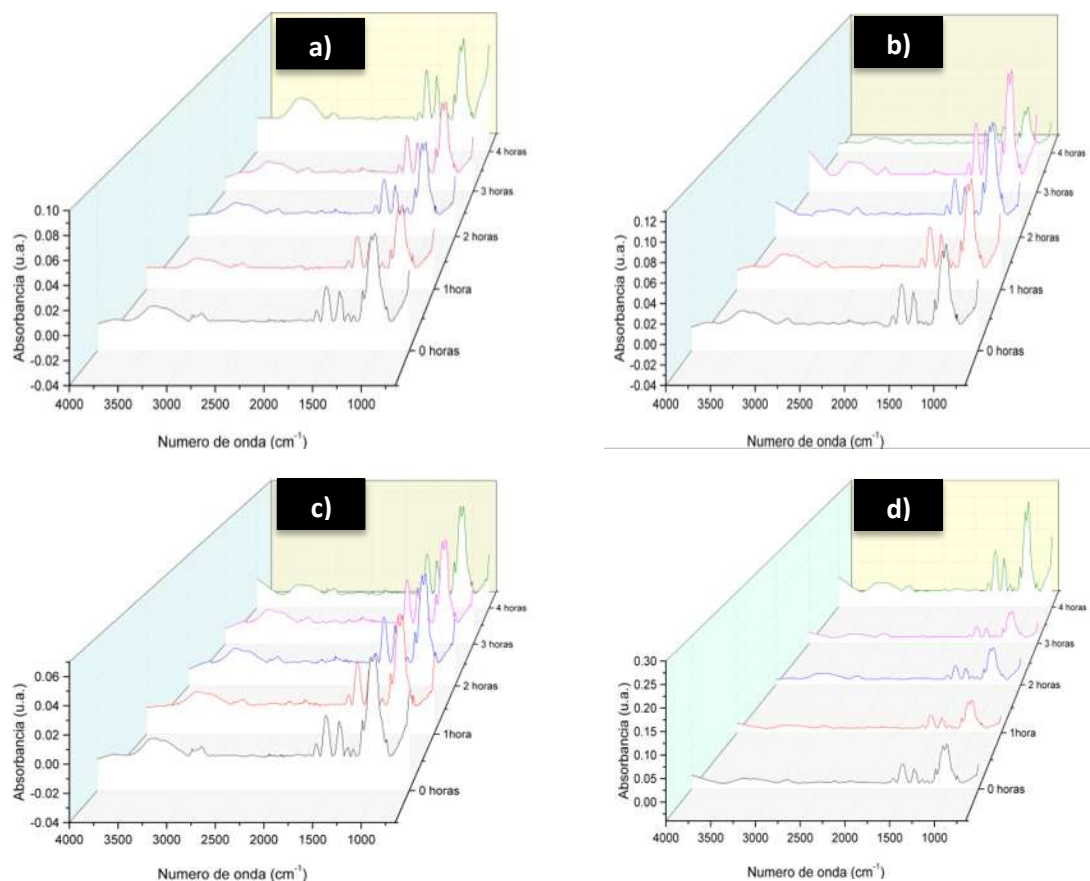


Figura. 4.14 FTIR 3D del análisis de residencia NTT-45/CS-x, siendo $x=0.25, 0.50, 1.0$ y 2.0 wt% CS.

En las Figuras 4.14 (a) y (b) para NTT-45/CS-0.25 y NTT-45/CS-0.50 entre $t=0$ h y $t=1$ h, se observa el aumento en la intensidad de los grupos OH ($3,600\text{-}3,100\text{ cm}^{-1}$) debido a la hidratación y posible oxidación (generación de C=O y OH) de los NTT-45. En contraste de $t=2$ a $t=4$ para CS-0.25 existe un incremento, mientras para CS-0.50 existe un decremento de los grupos OH's. Esto indica que existe una hidratación de lo NTT-45 que no es detenida por la baja concentración relativa que presenta NTT-45/CS-0.25. La muestra NTT-45/CS-0.50 y

NTT-45/CS-1.00 muestran un comportamiento similar. Sin embargo, al incrementarse la concentración de CS en la muestra NTT-45/CS-2.0, impide que el NTT-45 presente una hidratación molecular y los valores de OH son extremadamente bajos en las primeras horas de $t=0$ a $t=3$ horas. Existen hidratación a tiempos mayores, pero esto puede deberse posiblemente a la separación de fases NTT/CS [57].

En todos los casos observados se pueden apreciar tiempos de decremento de los OH's, esto puede ser atribuido a una posible reacción de condensación entre los grupos $\text{CH}_2\text{-OH}$ y HO-Ti , lo que se manifiesta por la generación de enlaces del tipo $\text{CH}_2\text{-O-Ti}$. Esto se advierte por el incremento de la señal a $1,100\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al enlace C-O-Ti.

En la Figura 4.15 se puede apreciar que el aumento de los grupos -OH está directamente relacionada a la concentración de CS en las soluciones filmogénica.

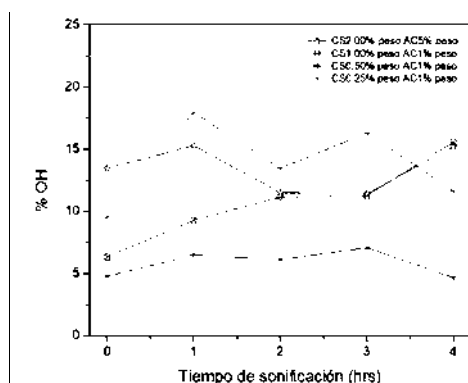


Figura 4.15 Variación de los grupos OH respecto al tiempo de sonicación.

En la Tabla 4.3 se evalúan cuantitativamente las áreas bajo la curva de los grupos -OH , CH y el porcentaje de pérdida en relación a los grupos hidroxilo (%P) en cada solución.

Tabla 4.3 Relación de áreas entre los grupos OH y CH en las membranas de NTT-45.

Soluciones		0 horas			1 hora			2 horas			3 horas			4 horas		
%CS	%Ac.	OH	CH	%P	OH	CH	%P	OH	CH	%P	OH	CH	%P	OH	CH	%P
0.25	1	5	7	10.25	10	19	24.78	7	13	17.09	8	16	20.51	11	24	29.91
0.50	1	3	6	5.52	20	13	20.24	4	5	5.52	6	9	9.20	4	4	4.09
1.0	1	6	7	7.87	7	8	9.09	10	11	12.72	10	12	13.33	13	16	17.57
2.0	5	13	11.5	0.12	14.5	14	1.145	0	2.5	0.658	11	9	0.584	15	7.5	2.67

%P = pérdida de grupos hidroxilo, valor bajo la curva de OH y CH. %CS y %Ac concentración de CS y Ac.

De acuerdo a la tabla 4.3 se puede determinar que los grupos $-OH$'s de los NTT-45/CS-x se incrementaron a menores concentraciones de CS (cuando x es baja). La pérdida de grupos hidroxilo (%P) es un indicativo de un mayor número de radicales libres para llevar a cabo el injerto.

4.8 Separación del injerto de CS del NTT-45/CS-x

Se observó que el disolvente más apropiado fue el dicloroetano, ya que la separación de fases agua/dicloroetano es más eficiente que la disolución y agua/ diclorometano (Figura 4.16a y b).

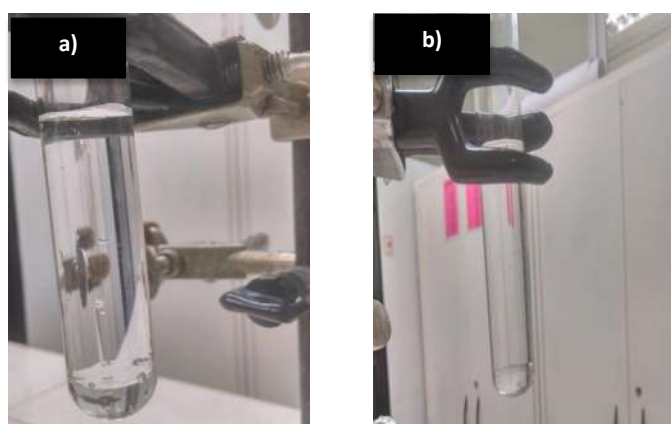


Figura 4.16 Separación de fases de la disolución (a) agua/dicloroetano y (b) agua/ diclorometano.

Se llevó a disolución en agua/dicloroetano las membranas de NTT-45/CS-0.50 para 2 y 4 horas dado que presentaron la mayor pérdida de OH y CH. Lo anterior comprobó la disolución de CS residual, la cual no se fijó químicamente a la membrana de los NTT-45 Figuras 4.17 (a) y (b).

Las

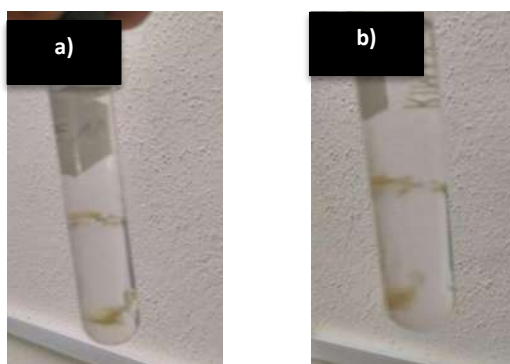


Figura. 4.17 Precipitación de NTT-45/CS-0.5 para a) 2 y b) 4 horas.

membranas de NTT-45/CS-0.5 para 2 y 4 horas se sustrajeron del fondo del tubo y se dejaron reposar por 24 h para posteriormente analizarlas por MEB.

4.9 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

4.9.1 Injerto NTT-30/CS

Las muestras NTT-45/CS-0.5 que presentaron mayor pérdida de grupos hidroxilos, fueron aquellas que permanecieron en el reactor por 2 y 4 horas (sonicación, en ácido acético a 30 °C en presencia de NTT y CS).

En la Figura 4.18 se muestran las membranas desprendidas de una muestra de NTT-45/CS-0.5 (2). En la Figura 4.27b se observa los NTT-45, los cuales muestran una superficie rugosa que conservan una forma hexagonal típica, lo cual es un indicativo del adecuado arreglo geométrico de las estructuras sintetizadas.

Aparentemente el quitosano se injerta químicamente a los nanotubos en la superficie, las cadenas de bio-polímero se unen de manera uniforme a lo largo de los NTT-45 formando agregados, justificando su apariencia rugosa. No se presentaron NTT-45 aislados, debido a que

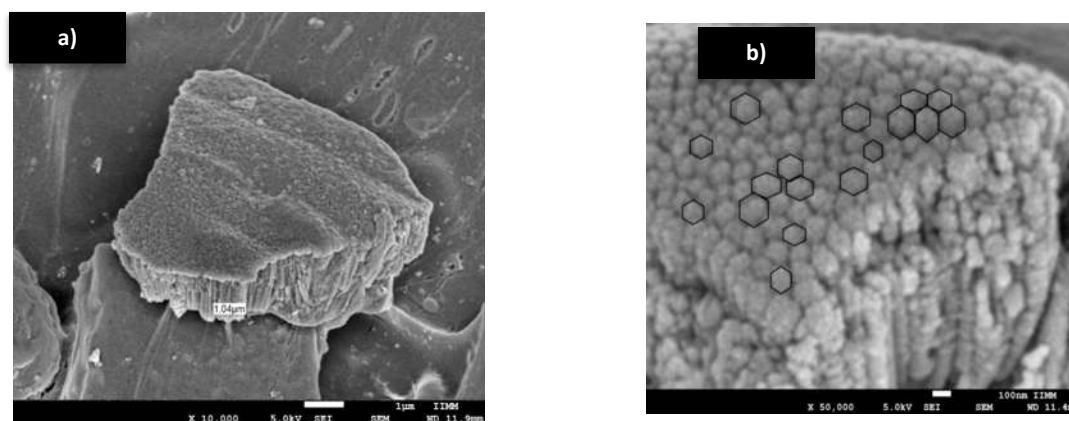


Figura 4.18 MEB de membranas de NTT-45/CS-0.5 (2h), (a) 10,000X y (b) 50,000X

este proceso no altera el empaquetamiento cristalino de la membrana.

En la Figura 4.19a se muestra la membrana de NTT-45/CS-0.5 (4h) que presenta asociaciones de NTT. Así también, la superficie de esta muestra exhibe una superficie rugosa atribuida a la presencia por injerto del quitosano.

En la Figura 4.19b se observa NTT desprendidos de la membrana. Estos nanotubos mostraban una superficie rugosa, posiblemente por la asociación de CS al NTT-45. La presencia de los NTT indica que el proceso de sonicación fue exitoso para la obtención de nanotubos aislados.

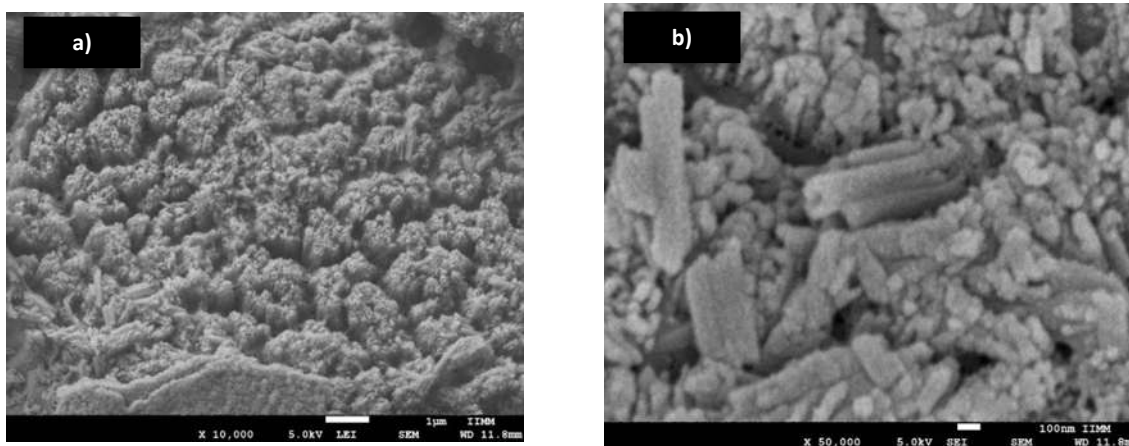


Figura 4.19 MEB de membranas de NTT-45/CS-0.5 (4h), (a) 10,000X y (b) 50,000X

4.9.2 Cambios en la morfología de los NTT-45 antes y después del injerto

La (Figura 4.20) muestra la morfología de los NTT-45 (a) antes y (b) después de realizar los injertos de quitosano NTT-45/CS-0.5 (2h).

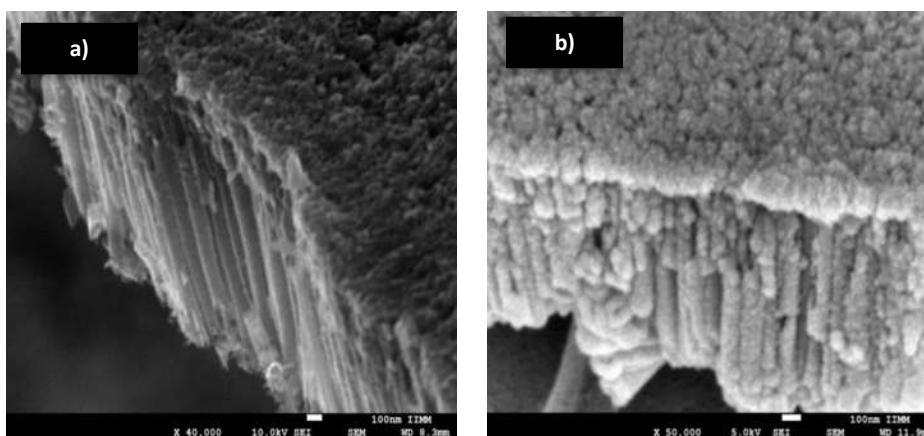


Figura 4.20 MEB de 50,000X de (a) NTT-45 (antes del injerto) (b) NTT-45/CS-0.5 (2h.) (después del injerto con CS)

Con el injerto de CS sobre los NTT-45 (NTT-45/CS-0.5), la morfología superficial de los NTT se altera (Figura 4.20a). Varía de una superficie lisa a una superficie rugosa (Figura 4.20b) que exhibe la presencia del quitosano. En la Figura 4.21 se pueden apreciar los cambios tanto en morfología como en las dimensiones de los NTT-45 antes y después de ser injertados.

Figura 4.21a (NTT-45) se muestran los diámetros internos originales, que son de 60-70 nm y sus diámetros externos de 70.5 a 79.5, lo que resulta en espesores de pared de 6-10 nm aproximadamente con longitudes del nanotubo de 900 nm. La Figura 4.21b presenta la vista lateral de la membrana de NTT-45, la cual muestra una longitud del nanotubo de 868 a los 905 nm. En la Figura 4.21c y d se muestran las dimensiones de los NTT-45 después del injerto con CS, el NTT-45/CS-0.5 (4h), donde se observan los diámetros internos de 59 a 73 nm, externos de 146 a 171, y espesores de 87-98 nm aproximadamente con longitudes de 868 a 900 nm. Esta última fue la única dimensión que permaneció constante.

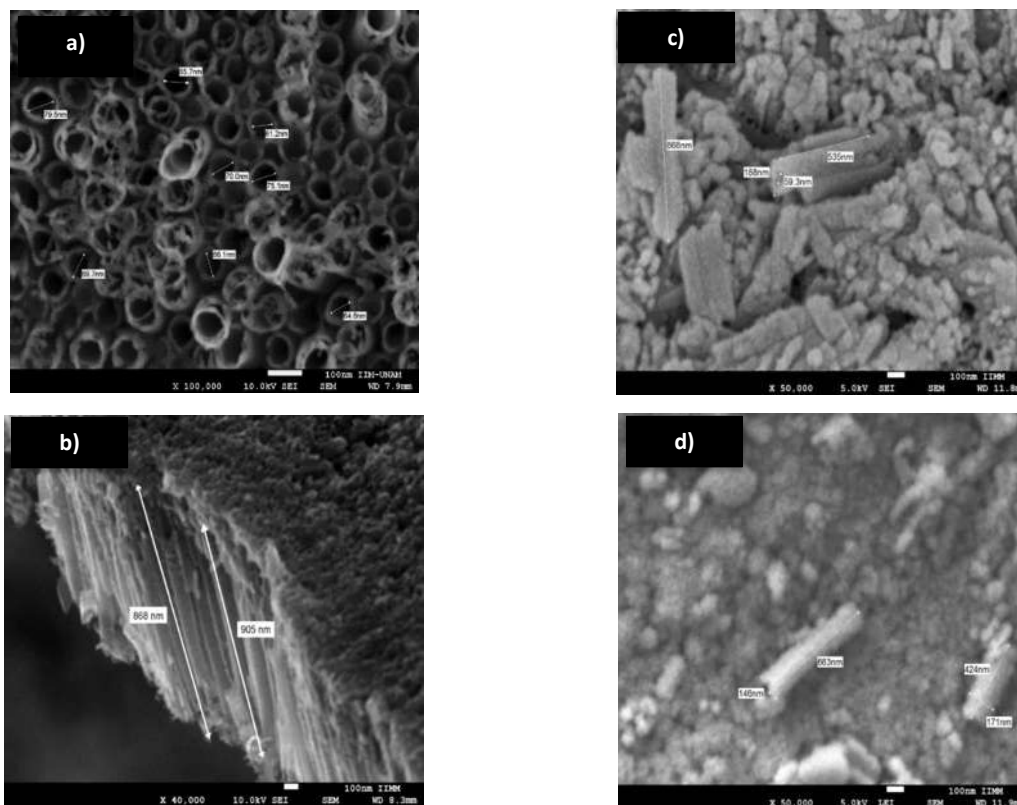


Figura 4.21 MEB de vista frontal y transversal de: a) NTT-45, b) NTT-45, (c) NTT-45/CS-0.5 (4h), NTT individuales y (d) NTT-45/CS-0.5 (4h), NTT individuales.

El histograma de la Figura 4.22 presentan los valores de los cambios en los diámetros externos e internos antes y después del injerto con quitosano, probablemente debido a que este biopolímero quedo unido a la superficie del NTT-45 y no en su interior, **lo que permite al NTT-45/CS-0.5 (4h), conservar muchas de sus propiedades originales como la fotocatalisis manteniendo la respuesta tenso activa y bio-compatible del quitosano como surfactante.*

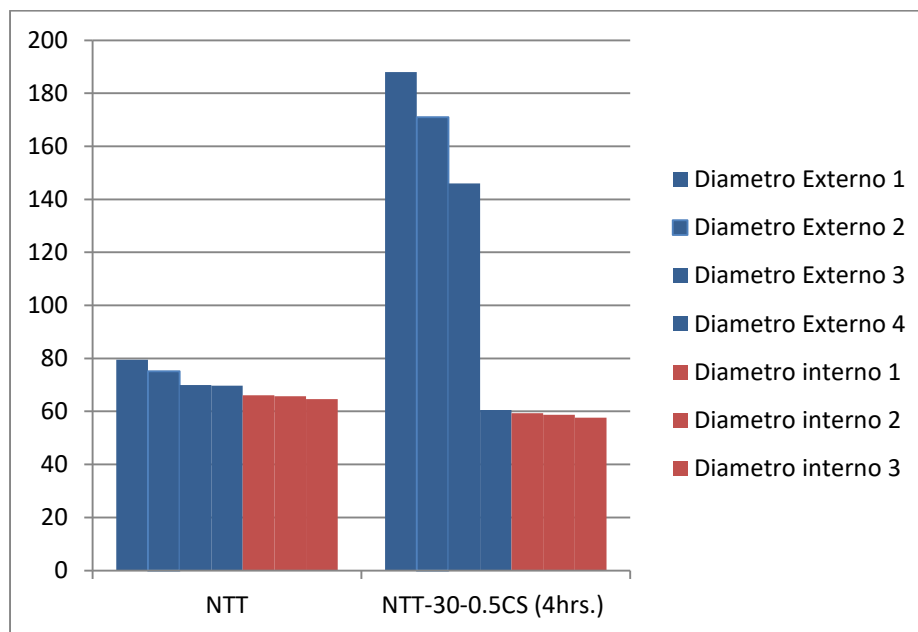


Figura 4.22 Histogramas de diámetros externo e interno de los NTT-45 y NTT-45/CS-0.5 (4h).

4.10 Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) de NTT-30/0.5CS (4h)

Los principales elementos presentes en la muestra de NTT-30/0.5CS (4h), se identifican mediante EDS acoplado al MEB, durante el análisis de las imágenes discutidas en la sección anterior. Se analizaron 3 áreas de la muestra (Figura 4.23): (1) que representa una membrana de NTT-45 injertados situada en la superficie de la película quitosano, (2) membrana de NTT-45/0.5CS (4h) sumergida en el biopolímero y (3) de un área que no muestra membranas. Los análisis EDS de las zonas (1),(2) y (3) son presentados en las (Figura 4.24, Figura 4.25 y Figura 4.26) respectivamente.

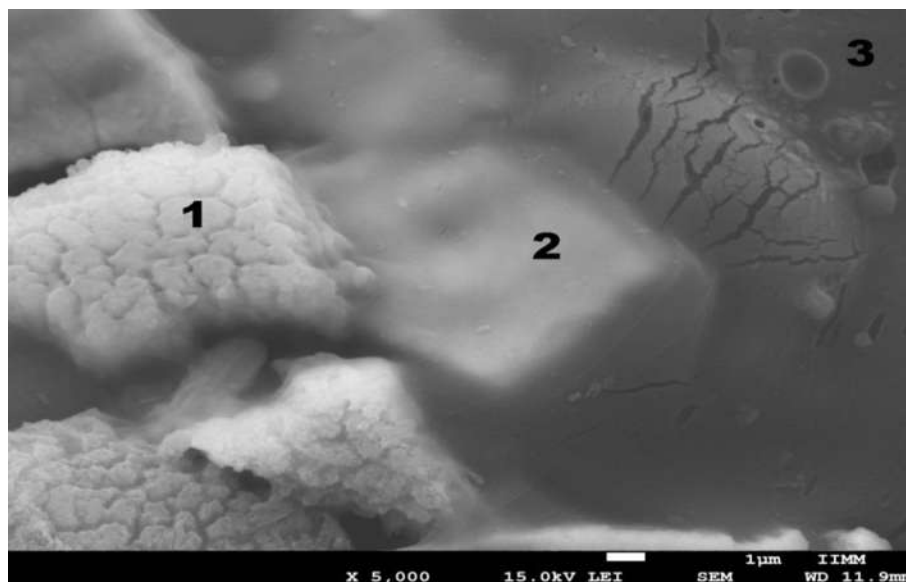


Figura 4.23 MEB de las membranas de NTT-45/CS-05 (4h) en diversas posiciones: (1) Membrana de sobre la superficie de quitosano. (2) membrana abajo del CS y (3) membrana “oculta” an interior del CS .

De manera general todos los resultados del análisis EDS muestran los elementos que componen al NTT-45 (Ti y O). Esto indica que bajo el interior de la matriz de CS se encuentra los NTT.

En la Figura 4.24 se muestra que el titanio es el elemento dominante en la composición química de la capa de Nanotubos auto-ordenados en comparación con el oxígeno, debido a que el porcentaje atómico del Titanio es 44.5%, Oxígeno es 26.5 % y del Carbono 7.8% Además, la contribución del Cobre es de 21.0 % (éste último procedente del recubrimiento metálico para el análisis del MEB). En EDS en la zona 2 (Figura 4.25) marcada en la Figura 4.23, los porcentajes atómicos son muy similares entre sí, debido a que la membrana y la película de quitosano se encuentran en los mismos porcentajes elementales puntuales del Titanio 26.3%, del Oxígeno es 16.1 % y del C 21.8% Además del Cu en un 35.6 % (éste último procedente del recubrimiento metálico para el análisis del MEB).

En la (Figura 4.26) se muestra el análisis EDS de zona 3 que representa el área en donde no se aprecia membrana de NTT-45 injertados, en donde predominan C, O y N pues la membrana de nanotubos se encuentra sumergida dentro de varias capas de quitosano, la composición química presenta un porcentaje atómico de Titanio es 13.9% del Oxígeno es 21.7 % y del

Carbón 40.3%, además de Nitrógeno 4.6% y Cu es de 19.3% (éste último procedente del recubrimiento metálico para el análisis del MEB).

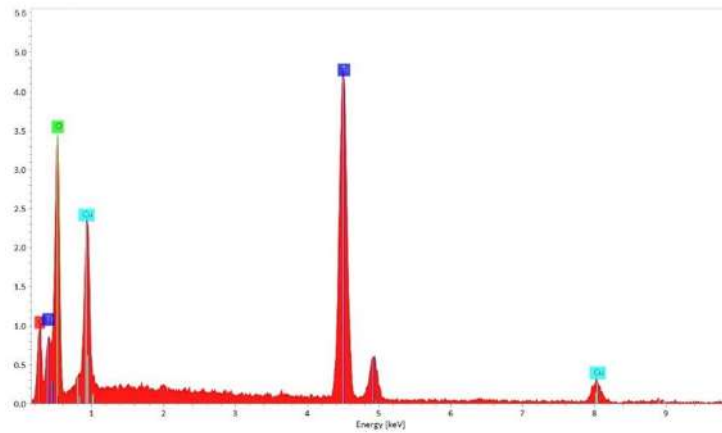


Figura 4.24 Difractograma EDS de la Figura 4.32 zona (1) Membrana de NTT-30 injertado sobre la superficie de la película de quitosano libre.

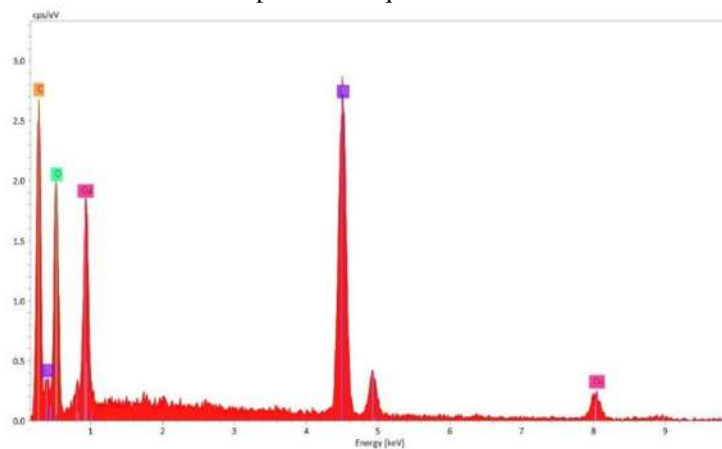


Figura 4.25 Difractograma EDS de la Figura 4.32 zona (2) membrana de NTT-45/0.5CS (4h) inmersa en biopolímero.

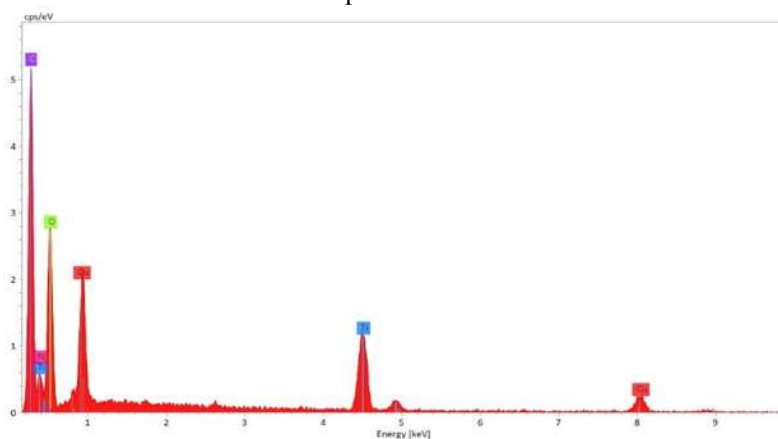


Figura 4.26 Difractograma EDS de la Figura 4.32 zona (3) área que no muestra membranas.

CONCLUSIONES

En base a los objetivos planteados a continuación se enlistan las conclusiones que de este trabajo de investigación.

Siguiendo los planteamientos establecidos en las referencias, diversos nanotubos de TiO_2 (NTT) fueron obtenidos a través de una anodización electroquímica en solución orgánica. Se determinó una que con un voltaje de 30V, tiempo de 45, temperatura de 30°C y templado de 500°C se obtenían NTT de mejor regularidad geométrica, los cuales se identificaron como NTT-45.

Después de un templado de los NTT a 500°C se analizaron por DRX y MEB, determinándose que los NTT-45, poseían una fase anatasa del 99.997% con diámetros externos e internos de 80 y 6 nm respectivamente, con una longitud promedio de 2.84 μm .

Los NTT fueron desprendidos a través de un proceso de doble anodización de los soportes de Ti, sin alterar su estructura ni ordenamiento, como tamaño de poro ni rompimiento de los nanotubos. Los desprendimientos permitieron la obtención de membranas.

Los NTT desprendidos, presentaban el oxígeno y titanio elemental, mientras los análisis por FTIR mostraban la presencia de grupos $-\text{OH}$, $-\text{CH}$, y $\text{C}=\text{O}$, adecuado para un funcionalización a través de procesos de condensación. Adicionalmente la alta cristalinidad muestra la posibilidad de usar estos materiales como agentes de refuerzo.

El proceso de injerto de las cadenas de quitosano sobre los NTT se realizó sobre la superficie de los nanotubos, lo cual modifico su superficie de lisa a rugosa, así como los diámetros externos. Así, después de un proceso de múltiples lavados para la separación del quitosano del NTT, se determinó por la fijación de estas cadenas a la superficie del NTT, lo cual posiblemente sea con motivo de la presencia de enlaces covalentes C-O-Ti entre el CS y el NTT. La formación de enlaces covalentes se analizó por medio del FTIR, y se observó la pérdida de los grupos hidroxilos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Butler, B. L., Vergano, P. J., Testin, R. F., Bunn, J. M., & Wills, J. L. (1996). Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and Storage. *Journal of Food Science*, 61(5), 953-956. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb10909.x>.
- [2] Fan, Y., Saito, T., & Isogai, A. (2010). Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated ϵ -chitin by fibril surface cationization. *Carbohydrate Polymers*, 79(4), 1046–1051.
- [3] Rotta, J., Ozório, R. A., Kehrwald, A. M., Barra, G. M. O., Amboni, R. D. M. C., & Barreto, P. L. M. (2009). Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol. *Materials Science and Engineering*, 29(2), 619-623. doi:10.1016/j.msec.2008.10.032. P. L. M. (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.10.032>.
- [4] X. Meng, T.Y. Lee, H. Chen, D.W. Shin, K.W. Kwon, S.J. Kwon, J.B. Yoo, Fabrication of free standing anodic titanium oxide membranes with clean surface using recycling process, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010,10, pp.4259-4265.
- [5] Sangwook Lee, Ik Jae Park, Dong Hoe Kim, Won Mo Seong, Dong Wook Kim, Gil Sang Han, Jin Young Kim, Hyun Suk Jung, Kung Sun Hong. Crystallographically preferred oriented TiO₂ nanotube arrays for efficient photovoltaic energy conversion. *Energy Environ. Sci.*, 22:3549, 2012.
- [6] Varghese OK, Gong D, Paulose M, Ong KG, Dickey EC, Grimes CA. Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure. *Adv. Mater.*, 15:624, 2003.
- [7] Xiaoxing Zhang, Jinbin Zhang, Yichao Jia, Peng Xiao, Ju Tang. TiO₂ nanotube array sensor for detecting the SF₆ decomposition product SO₂. *Sensors*, 12:3302, 2012.
- [8] Jijun Qiu, Fuwei Zhuge, Xiaomin Li, Xiangdong Gao, Xiaoyan Gan, Lin Li, Binbin Weng, Zhisheng Shi, Yoon-Hwae Hwang. Coaxial multi-shelled TiO₂ nanotube arrays for dye sensitized solar cells. *J. Mater. Chem.*, 22:3549, 2012.
- [9] O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, C. A. Grimes, High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels, *Nano Lett.* 2009, 9(2), pp.731-737.
- [10] Fang D, Huang K, Liu S, Luo Qing X, Zhang Q. High-density NiTiO₃/TiO₂ nanotubes synthesized through sol-gel method using well-ordered TiO₂ membranes as template. *J. Alloys Compd.*, 498:37, and 2010.

- [11] Zheng Miao, Dongsheng Xu, Jianhua Ouyang, Guolin Guo, Xinsheng Zhao, Youqi Tang. Electrochemically Induced Sol–Gel Preparation of Single-Crystalline TiO₂ Nanowires. *Nano Lett.*, 2:720, 2002.
- [12] Q.W. Chen, D.S. Xu, Large-Scale, noncurling, and free-standing crystallized TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113, pp. 6310-6314
- [13] D.A. Wang, L.F. Liu, Continuous fabrication of free-standing TiO₂ nanotube array membranes with controllable morphology for depositing interdigitated heterojunctions, *Chem. Mater.* 2010, 22, pp. 6656-6664.
- [14] C.J. Lin, W.Y. Yu, Y.T. Lu, S.H. Chien, Fabrication of open-ended high aspect-ratio anodic TiO₂ nanotube films for photocatalytic and photoelectrocatalytic applications, *Chem. Commun.* 2008, pp. 6031-6033.
- [15] J. Lin, J.F. Chen, X.F. Chen, Facile fabrication of free-standing TiO₂ nanotube membranes with both ends open via self-detaching anodization, *Electrochem. Commun.* 2010, 12, pp 1062-1065.
- [16] S.P. Albu, A. Ghicov, J.M. Macak, R. Hahn, P. Schmuki, Selforganized, free-standing TiO₂ nanotube membrane for flow-through photocatalytic applications, *Nano Lett.* 2007, 7(5), pp 1286-1289.
- [17] Xiaoxing Zhang, Jinbin Zhang, Yichao Jia, Peng Xiao, Ju Tang. TiO₂ nanotube array sensor for detecting the SF₆ decomposition product SO₂. *Sensors*, 12:3302, 2012.
- [18] Raja KS, Mahajan VK, Misra M. Determination of photoconversion efficiency of nanotubular titanium oxide photo-electrochemical cell for solar hydrogen generation. *J. Power Sources*, 159:1265, and 2006.
- [19] O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, C. A. Grimes, High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels, *Nano Lett.* 2009, 9(2), pp.731-737.
- [20] Brammer KS, Frandsen CJ, Jin S. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. *Trends Biotechnol.* 6:315, and 2012.
- [21] Kumaresh S Soppimath, Tejraj M Aminabhavi , Anandrao R Kulkarni, Walter E Rudzinski, Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices. *Journal of Controlled Release*, 70(2), 1-20, 2001.
- [22] Claus Moseke, Felix Hage, Elke Vorndran, Uwe Gbureck, TiO₂ nanotube arrays deposited on Ti substrate by anodic oxidation and their potential as a long-term drug delivery system for antimicrobial agents. *Applied Surface Science*, 258 (14) 5399-5404, 2012.

- [23] D.A. Wang, B.Yu, C.W. Wang, F. Zhou, W.M. Liu, A novel protocol toward perfect alignment of anodized TiO₂ nanotubes, *Adv. Mater.* 2009, 21, pp 1964-1967.
- [24] Al-Abdullah, Z.T. The study of the growth mechanism of TiO₂ nanotubes and their applications 2012. A University of Sussex UK.
- [25] K. Kant, D. Losic, A simple approach for synthesis of TiO₂ nanotubes with through-hole morphology, *Phys. Status Solidi RRL*. 2009, 3(5) pp 139-141.
- [26] S.K. Mohapatra, S. Banerjee and M. Misra, Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanorod-nanotube arrays by filling TiO₂ nanotubes with Fe, *Nanotechnology*, 2008, 19, 315601 (7pp).
- [27] Wang J, Lin Z. Anodic Formation of Ordered TiO₂ Nanotube Arrays: Effects of Electrolyte Temperature and Anodization Potential. *J. Phys. Chem. C*, 113:4030, 2009
- [28]. Tsai CC, Teng H. Regulation of the physical characteristics of titania nanotube aggregates synthesized from hydrothermal treatment. *Chem. Mater.*, 16:4358, 2004.
- [29] J. Wang, Z.Q. Lin, Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization, *Chem. Mater.* 2008, 20, pp 1257-1261.
- [30] B.X. Lei, J.Y. Liao, R. Zhang, J. Wang, C.Y. Su, D.B. Kuang, Ordered Crystalline TiO₂ Nanotube Arrays on Transparent FTO Glass for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*. 2010, 114, pp.15228-15233.
- [31] M. Landmann, E. Rauls and W. G. Schmidt, "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂", *J. Phys. Condens. Matter*, Vol. 24, 495-503, 2012.
- [32] R. Shirley, M. Kraft, "Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO₂ from ab initio calculations", *Physical Review*, Vol. 81, 1-9, 2010.
- [33] R. Kun, S. Tarjan, A. Oszko, M. Busse, "Preparation and characterization of mesoporous N-doped and Sulfuric acid treated anatase TiO₂ catalysts and their photocatalytic activity under UV and Vis illumination", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 182, 3076-3084, 2011.
- [34] Yue Chen, Han-hua Lu, Xiao-ming Wang, Shu-shen Lu, Large-scale sparse TiO₂ nanotube arrays by anodization. *J. Mater. Chem.*, 22:5921, 2012
- [35] S.Q. Li, G.M. Zhang, One-step realization of open-ended TiO₂ nanotube arrays by transition of the anodizing voltage, *J. Ceram. Soc.*
- [36] Rao CNR, Müller A, Cheetham AK. *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2006.

- [37] Chien-Chon Chen, Hsien-Wen Chung, Chin-Hsing Chen, Hsueh-Pei Lu, Chi-Ming Lan, Si-Fan Chen, Liyang Luo, Chen-Shiung Hung, Eric Wei-Guang Diao. Fabrication and characterization anodic titanium oxide nanotube arrays of controlled length for highly efficient Dye-Sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 112:19151, 2008.
- [38] Bavykin DV, Friedrich JM, Walsh FC. Protonates titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties and applications. *Adv. Mater.*, 18:2824, 2006.
- [39] Khataee A, Mansoori A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. World Sci Pub Co, Hackensack, NJ, 2011.
- [40] Bavykin DV, Friedrich JM, Walsh FC. Protonates titanates and TiO₂ nanostructured materials: Synthesis, properties and applications. *Adv. Mater.*, 18:2824, 2006.
- [41] Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, Dickey EC. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *J. Mater. Res.*, 16:3334, 2001.
- [42] Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.*, 107:2959, 2007.
- [43] Jietao Ding, Zhanwen Xiao, Hongsong Fan. Experimental observation of two-layer TiO₂ nanotube arrays prepared by stepping voltage anodization. *Phys. Status Solidi*, 6:166, 2012.
- [44] K. Zhu, T.B. Vinzant, N.R. Neale, A.J. Frank, Removing structural disorder from oriented TiO₂ nanotube arrays: Reducing the dimensionality of transport and recombination in dye-sensitized solar cells, *Nano Lett.* 2007, 7, pp 3739-3746.
- [45] V. K. Khanna, Adhesion-delamination phenomena at the surfaces and interfaces in microelectronics and MEMS structures and packaged devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011, 44, 034004 (19pp).
- [46] Q.W. Chen, D.S. Xu, Z.Y. Wu, Z.F. Liu, Free-standing TiO₂ nanotube arrays made by anodic oxidation and ultrasonic splitting, *Nanotechnology*. 2008, 19,365708 (5pp).
- [47] Ferreira, C. O., Nunes, C. A., Delgadillo, I., & Lopes-da-Silva, J. A. (2009). Characterization of chitosan–whey protein films at acid pH. *Food Research International*, 42(7), 807-813. [http:// dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2009.03.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2009.03.005).
- [48] Nadarajah, K., Prinyawiwatkul, W., No, H. K., and Sathivel, S. 2006. Sorption behavior of crawfish chitosan films as affected by chitosan extraction processes and film casting solvents. *J. Food Sci.* 71:E33- E39.
- [49] Wang, J., Van Apeldoorn, A., & Groot, K. (2004). Electrolytic deposition of calcium phosphate/chitosan coating on titanium alloy: growth kinetics and influence of current density, acetic acid, and chitosan. *Journal of Biomedical Materials Research. Part A*, 76(3), 503-511.

- [50]. Cocolletzi, H. H., Almanza, E. Á., Augustin, O. F., Nava, E. L. V., & Casselis, E. R. (2009). Obtención y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. *Superficies y Vacío*, 22(3), 57-60.
- [51] Kirk, R., & Othmer, D. F. (1970). *Enciclopedia de Tecnología Química* (1st ed.). México: Hispano Americana.
- [53] Alvarado, J., Arancibia, M., & Almeida, A. (2005). Desarrollo y Caracterización de Películas de Quitosano. *Revista de Ciencia y Tecnología*, 4(2), 39-47.
- [54] Paloma Isabel Zaragoza, (2018). Degradación de contaminantes emergentes mediante un proceso fotocatalítico empleando nanotubos de TiO₂. Tesis. UNAM.
- [55] M. Bestetti, S. Franz, M. Cuzzolin, P. Arosio, P.L. Cavallotti, 30V(2007) Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H₂SO₄/HF solution. *Thin Solid Films*. Volume 515, Issue 13, Pages 5253-525.
- [56] Hailei Li, Lixin Cao, Wei Liu, Ge Su, Bohua Dong, (2012) Synthesis and investigation of TiO₂ nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceramics International* 38 -5791–5797.
- [57] Chang-Ning Huang, Jong-Shing Bow, Yuyuan Zheng, Shuei-Yuan Chen, NewJin Ho,1,2 and Pouyan Shen . Nonstoichiometric Titanium Oxides via Pulsed Laser Ablation in Water. *Nanoscale Res Lett*. 2010; 5(6): 972–985.

ANEXOS

Pattern: PDF 01-086-1157 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		TiO.72 O2		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Titanium Oxide		3.51444	25.322	1000	1	0	1
Name (mineral)		Anatase, syn		2.42777	36.998	15	1	0	3
Name (common)				2.37425	37.863	167	0	0	4
				2.33062	38.600	20	1	1	2
				1.89150	48.063	279	2	0	0
				1.69745	53.975	171	1	0	5
Lattice: Tetragonal S.G.: I41/amd (141)		Mol. weight = 66.49 Volume [CD] = 135.91 Dx = 3.25 Dm = I/lcor = 3.600		1.66559	55.094	144	2	1	1
a = 3.78300		Z = 4		1.49210	62.162	9	2	1	3
c = 9.49700				1.47941	62.756	95	2	0	4
a/b = 1.00000				1.36222	68.870	50	1	1	6
c/b = 2.51044				1.33749	70.329	55	2	2	0
				1.27707	74.195	2	1	0	7
				1.26333	75.141	83	2	1	5
				1.25003	76.082	20	3	0	1
				1.18712	80.914	1	0	0	8
				1.17148	82.226	2	3	0	3
				1.16531	82.756	30	2	2	4
ANX: N308 Analysis: O2 TiO.72 Formula from original source: TiO.72 O2 ICSD Collection Code: 82084 Calculated Pattern Original Remarks: AE: Ti: 6o O6; O: 3l Ti3. Minority phase (8%) in mixture with rutile from gel dried at 343 K for 24h and annealed at 873 K for 12h in air Minor Warning: No R factors reported/abstracted Wyckoff Sequence: e a (I41/AMDZ) Unit Cell Data Source: Powder Diffraction				1.16004	83.216	7	3	1	2
				1.05842	93.402	2	2	1	7
				1.05056	94.315	17	3	0	5
				1.04287	95.230	16	3	2	1
				1.01642	98.551	9	1	0	9
				1.00550	100.007	4	2	0	8
				0.99594	101.328	2	3	2	3
				0.95437	107.632	22	3	1	6
				0.94575	109.073	12	4	0	0
				0.92365	113.019	1	3	0	7
				0.91841	114.013	22	3	2	5
				0.91326	115.015	12	4	1	1
				0.89497	118.790	25	2	1	9
Structure Publication: J. Solid State Chem. Detail: volume 122, page 309 (1996) Authors: Sanchez, E., Lopez, T., Gomez, R., Bokhimij, X., Morales, A., Novaro, O. Primary Reference Publication: Calculated from ICSD using POWD-12++				0.89497	118.790	25	1	1	10
				0.88785	120.363	2	2	2	8
				0.88124	121.878	2	4	1	3
				0.87861	122.499	12	4	0	4
				0.87634	123.042	2	3	3	2
				0.84591	131.183	18	4	2	0
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified d-spacing:		0.84172	132.453	4	1	0	11
Wavelength: 1.54060				0.83279	135.324	1	4	2	2
SS/FOM: 309.7 (0.0028,3)				0.82998	136.280	1	3	2	7
				0.82617	137.615	17	4	1	5
				0.80926	144.299	6	3	0	9

Pattern: PDF 04-001-8963 Radiation: 1.54060 Quality: Indexed

Formula		Ti		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Titanium		2.55477	35.097	256	1	0	0
Name (mineral)		Titanium, syn		2.34050	38.430	258	0	0	2
Name (common)		α-Ti		2.24252	40.180	1000	1	0	1
				1.72577	53.020	122	1	0	2
				1.47500	62.965	122	1	1	0
				1.33162	70.686	113	1	0	3
Lattice: Hexagonal		Mol. weight = 47.9		1.27739	74.174	16	2	0	0
S.G.: P63/mmc (194)		Volume [CD] = 35.28		1.24787	76.237	112	1	1	2
		Dx = 4.51		1.23233	77.375	79	2	0	1
		Dm =		1.17025	82.331	14	0	0	4
		l/lcor = 6.440		1.12126	86.785	17	2	0	2
a = 2.95000	Z = 2			1.06394	92.772	14	1	0	4
c = 4.6810				0.98841	102.399	31	2	0	3
0 a/b = 1.00000				0.96561	105.828	11	2	1	0
c/b = 1.58678				0.94570	109.081	54	2	1	1
				0.91676	114.331	34	1	1	4
				0.89263	119.300	16	2	1	2
LPF Collection Code: 308501				0.87904	122.398	24	1	0	5
Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension.				0.86289	126.429	7	2	0	4
No R factor reported/abstracted				0.85159	129.523	15	3	0	0
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction				0.82110	139.480	43	2	1	3
				0.80026	148.542	27	3	0	2
Structure									
Publication: C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C									
Detail: volume 277, page 1291 (1973)									
Authors: Garcia E.A., Com Nougue J., Lucas X., Beranger G., Lacombe P.									
Primary Reference									
Publication: Calculated from LPF using POWD-12++									
Radiation: CuKα1		Filter: Not specified d-spacing:							
Wavelength: 1.54060									
SS/FOM: 999.9 (0.0004,23)									

Pattern: PDF 00-001-1292 Radiation: 1.54060 Quality: Blank

Formula		Ti O ₂		d	2θ	I fix	h	k	l
Name		Titanium Oxide		3.24000	27.507	80	1	1	0
Name (mineral)		Rutile		2.49000	36.041	60	1	0	1
Name (common)				2.29000	39.312	4	2	0	0
				2.19000	41.187	30	1	1	1
				2.05000	44.142	12	2	1	0
				1.69000	54.233	101	2	1	1
Lattice: Tetragonal		Mol. weight = 79.9		1.62000	56.783	30	2	2	0
S.G.: P42/mnm (136)		Volume [CD] = 61.88		1.49000	62.260	20	0	0	2
		Dx =		1.45000	64.179	20	3	1	0
		Dm = 4.23		1.36000	68.999	30	3	0	1
		l/lcor = -1.000		1.25000	76.084	4	2	0	2
a = 4.58000	Z = 2			1.17000	82.352	8	3	2	1
c = 2.9500				1.15000	84.107	4	4	0	0
0 a/b = 1.00000				1.09000	89.933	8	2	2	2
c/b = 0.64410				1.04000	95.577	8	4	1	1
				0.96000	106.719	4	1	0	3
				0.90000	117.716	2	5	1	0
Color: Reddish brown				0.89000	119.881	8	4	1	2
Deleted Or Rejected By: Deleted by NBS card				0.88000	122.170	4	5	0	1
General Comments: T.P. to brookite at 1300 C				0.84000	132.989	2	2	2	3
Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.2 DEG				0.83000	136.272	4	3	0	3
				0.82000	139.898	4	5	2	1
Primary Reference									
Publication: Anal. Chem.									
Detail: volume 10, page 475 (1938)									
Authors: Hanawalt, J., et al.									
Radiation: MoKα1		Filter: F d-spacing:							
Wavelength: 1.54060									
SS/FOM: 5 (0.106,42)									