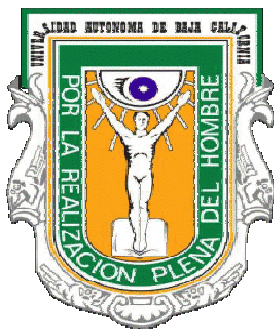


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

Área Nanotecnología



**CRECIMIENTO DE TiO_2 NANOESTRUTURADO SOBRE MWCNT's:
APLICACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

T E S I S

QUE PRESENTA PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

KARLA D'NIZ MOSQUEDA DE LA O

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ALEJANDRO MARTÍNEZ RUIZ

ENSENADA, B.C.

DICIEMBRE 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Facultad de Ingeniería

Unidad Ensenada

**CRECIMIENTO DE TiO_2 NANOESTRUTURADO SOBRE MWCNT's:
APLICACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

TESIS QUE PRESENTA

KARLA D'NIZ MOSQUEDA DE LA O

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Aprobada por:

Dr. Alejandro Martínez Ruiz
Director de tesis

Dr. Oscar Edel Contreras López
Sinodal

Dr. Roberto Romo Martínez
Sinodal

Ensenada, Baja California, México. Diciembre 2011

RESUMEN de la Tesis de Karla D'niz Mosqueda De la O, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS. Ensenada, Baja California, México. Agosto del 2011.

**CRECIMIENTO DE TiO₂ NANOESTRUTURADO SOBRE MWCNT's:
APLICACIÓN ELECTROQUÍMICA.**

Resumen aprobado por:

Dr. Alejandro Martínez Ruiz
Director de tesis

Desde principios del siglo XIX se produjo un aumento considerable en la contaminación ambiental debido al crecimiento demográfico y el desarrollo industrial. Este último, el industrial, es el principal responsable de la contaminación de recursos acuíferos; donde el fenol y derivados de este compuesto aromático son los más importantes. Dentro de los métodos de tratamiento de aguas, los procesos fotocatalíticos son altamente competitivos respecto a los procesos convencionales debido a su alta capacidad para llevar a cabo una profunda mineralización de los contaminantes orgánicos hasta dióxido de carbono y sales iónicas. Entre los distintos catalizadores utilizados en los procesos fotocatalíticos, destacan los materiales semiconductores de banda ancha como pueden ser: TiO₂, ZnO, CdS, entre otros. Sin embargo, el material que ha mostrado una mayor actividad fotocatalítica en la mayoría de las reacciones estudiadas es el dióxido de titanio (TiO₂). Por otra parte, los nanotubos de carbono han demostrado ser buenos soportes de distintos materiales electrónicamente activos, por lo que en forma de compuesto con óxidos metálicos exhiben propiedades electrónicas aprovechables tecnológicamente.

Con la finalidad de mejorar las capacidades fotocatalíticas del TiO₂, en este trabajo de tesis presentamos resultados de la síntesis de un nanocomposito formado a base de nanotubos de carbono multipared como soporte, cubiertos de TiO₂ nanoestructurado. Los nanotubos de carbono multipared se funcionalizaron mediante una oxidación en ácido nítrico, estos fueron entonces cubiertos con TiO₂ utilizando dos métodos: el primero, sol-gel modificado, y el segundo propuesto, impregnación directa, a partir de terbutóxido de titanio e isopropanol. Los compuestos se caracterizaron por las técnicas: Microscopio electrónico de barrido, Microscopio electrónico de transmisión, Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, Difracción de rayos X. A partir de los compuestos obtenidos, la actividad fotocatalítica fue evaluada por la degradación de una solución acuosa de fenol, mediante un análisis electroquímico por las técnicas: voltametría cíclica y voltametría de barrido lineal, en una celda típica de tres electrodo; y se encontró que por el método de impregnación directa se obtuvo un mejor crecimiento de TiO₂ en forma de anatasa sobre nanotubos de carbono multipared, en el que su comportamiento electroquímico indica que este material nanoestructurado es un buen prospecto como fotocatalizador en la oxidación del fenol.

Palabras clave: Nanotubos de carbono multipared (MWCNT's), Anatasa (TiO₂), Actividad Fotocatalítica.

ABSTRACT of the thesis, presented by Karla D'niz Mosqueda De la O, in order to obtain the MASTER IN SCIENCES. Ensenada, Baja California, México. August 2011.

**GROWTH OF NANOSTRUCTURED TiO₂ COATED MWCNT's:
ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS**

Approved by:

Dr. Alejandro Martínez Ruiz
Thesis Advisor

Since the beginning of the nineteenth century there was a significant increase in environmental pollution due to population growth and industrial development. The latter, the operator is primarily responsible for the contamination of water resources, where the phenol and aromatic derivatives of this compound are the most important. Within the water treatment methods, photocatalytic processes are highly competitive with conventional processes, due to its high capacity to carry out a deep mineralization of organic pollutants to carbon dioxide and ionic salts. Among the various catalysts used in photocatalytic processes, highlighting the wide band semiconductor materials such as: TiO₂, ZnO, CdS, among others. However, the material showed a higher photocatalytic activity in most of the reactions studied is titanium dioxide (TiO₂).

Moreover, carbon nanotubes have proven to be good media of different active materials electronically, so as a composite metal oxides exhibit technologically exploitable electronic properties.

In order to improve photocatalytic TiO₂ capacity, in this thesis we present results of the synthesis of a nanocomposite formed of multiwall carbon nanotubes as a support, covered with nanostructured TiO₂. Multiwall carbon nanotubes were functionalized by oxidation in nitric acid, these were then coated with TiO₂ using two methods: first, a modified sol-gel, and the second proposed, direct impregnation, from terbutóxido titanium and isopropanol. The compounds were characterized by the techniques: scanning electron microscope, transmission electron microscope, Spectroscopy X-ray photoelectron, X-ray diffraction. From the compounds obtained, the photocatalytic activity was evaluated by the degradation of aqueous phenol through an analysis by electrochemical techniques: cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry in a typical three-electrode cell; and we found that for the direct impregnation method a better growth of TiO₂ was obtained in the form of anatase on multiwall carbon nanotubes, in which their electrochemical behavior indicates that this nanostructured material is a good prospect as a photocatalyst in phenol oxidation.

Keywords: Multiwalled Carbon nanotubes (MWCNT's), Anatase (TiO₂), Photocatalytic activity.

CONTENIDO

	Página
Resumen español.....	i
Resumen inglés.....	i
Contenido.....	ii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de Figuras.....	vi
Lista de Tablas.....	x
 Capítulo I. Introducción	 1
I.1. Objetivo general	2
I.1.1 Objetivos específicos	2
I.2 Hipótesis	2
 Capítulo II. Aspectos fundamentales teóricos y prácticos	 3
II.1 Electroquímica y Medio Ambiente	3
II.2 Fotocatálisis heterogénea	4
II.3 Nanomateriales: TiO ₂ y MWCNT's	7
II.3.1 Nanomateriales	7
II.3.2 Nanotubos de carbono	8
II.3.3 Compuestos con base en nanotubos de carbono	12
II.3.4 Algunas aplicaciones de compuestos de nanotubos de Carbono	12
II.3.4.1 Sensores	12
II.3.4.1.1 Sensores químicos y biológicos	13
II.3.4.2 Adsorción y absorción	13
II.3.4.3 Catálisis	13
II.3.4.4 Electrosíntesis	14
II.3.4.5 Energía	14
II.3.4.6 Dispositivos para fluidos	15
II.3.5 Óxido de titanio (TiO ₂)	16
II.4 Crecimiento y nucleación	19
II.4.1 Mecanismo de adsorción	20
II.5 Métodos de Síntesis de TiO ₂ y MWCNT's	21
II.5.1 Síntesis y Funcionalización de Nanotubos de Carbono Multipared	21
II.5.1.1 Ablación láser	21
II.5.1.2 Arco eléctrico	22
II.5.1.3 Deposición química de vapores (Spray pirolisis)	22
II.5.2 Síntesis de TiO ₂ por el método sol – gel	24
II.6 Técnicas de Caracterización de nanomateriales	25
II.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Composición química (EDS)	25
II.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
II.6.3 Difracción de rayos X (XRD)	27

II.6.4 Espectroscopía de fotoelectrones X (XPS)	29
II.6.5 Análisis Electroquímico	31
II.6.5.1 Proceso Redox	32
II.6.5.2 Doble capa eléctrica electroquímica	33
II.6.5.3 Mediciones Electroanalíticas	35
II.6.5.4 Voltametría	36
Capítulo III. Desarrollo Experimental, Resultados y Discusiones	39
III.1 Funcionalización y caracterización de los MWCNT's	39
III.2 Síntesis de Nanopartículas (Np's) de TiO ₂ (Anatasa) soportadas en MWCNT's.	41
III.2.1 Método sol-gel modificado	41
III.2.1.1 Resultados y análisis del método sol-gel modificado	44
III.2.1.1a. Análisis morfológico (SEM - EDS) y Estimación del tamaño de partícula (TEM)	44
III.2.1.1b. Propiedades estructurales por XRD y Composición química elemental por XPS	49
III.2.2 Impregnación directa	51
III.2.2.1 Resultados y análisis de los productos obtenidos por el método impregnación directa	54
III.2.2.1a. Análisis morfológico (SEM - EDS) y Estimación del tamaño de partícula (TEM)	54
III.2.2.1b. Propiedades estructurales por XRD y Composición química elemental por XPS	58
III.3 Evaluación de actividad fotocatalítica del material	61
III.3.1 Evaluación voltamétrica de la oxidación de fenol (CV-LSV)	62
III.3.1a. Voltametría Cíclica	65
III.3.1b. Voltametría lineal	69
Capítulo IV. Conclusiones	76
Bibliografía	77

Dedicatoria

A mi Familia:

Mis padres Felicitas de la O y Javier Mosqueda

Mi hermano Aldo y su esposa Ana

por todo su amor y apoyo incondicional.

No hay nada más perfecto que el amor (1 Corintios:13)

Agradecimientos

A Dios por haberme mostrado su grande amor a través de su hijo Jesucristo y permitirme concluir esta etapa de mi vida.

A mis padres por su vida, su amor, su confianza, paciencia, tolerancia, comprensión y el gran apoyo que me han brindado siempre en todo momento.

A mi hermano Aldo y Ana por su apoyo y amor que siempre me han brindado, y su ayuda en la parte gráfica.

Al Dr. Victor Soto por su amistad y apoyo; por impulsarme a seguir adelante en la realización de mis estudios y que me ayudo a conocer el mundo desde otra vista.

Al Dr. Alejandro Martínez, director de mi tesis, por aceptarme y hacer posible la realización de este trabajo, por transmitirme sus conocimientos, dedicarme tiempo y atención. Por su amistad y gran apoyo desde el principio que nos recibió en esta hermosa ciudad.

A mis profesores Dr. Roberto Romo, Dr. Leonel Cota, Dr. Wencel De la Cruz, Dr. Gerardo Soto, Dra. Lydia Álvarez por su contribución al desarrollo de mi formación profesional y académica.

A mis sinodales Dr. Roberto Romo y Dr. Oscar Contreras por su apoyo y comprensión, y ser partícipes de este trabajo.

Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN-UNAM) por abrirme sus puertas y el gran apoyo para la caracterización de este trabajo.

Al Dr. Oscar Contreras, los técnicos Francisco Ruiz, Eloisa Aparicio por su apoyo con el TEM y DRX; y al Sr. Gumesindo Vilchis por su apoyo en el revelado de las micrografías obtenidas. Al Ing. Israel Gradilla por su apoyo con el SEM. A Hugo Tiznado, Jesús Díaz Hernandez y Posdoc. Ever Arenas por su apoyo con el XPS Riber.

A la Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada por ser parte de esta casa de estudios y al Departamento de Intercambio-Estudiantil.

Al Laboratorio Meredith Gould (UABC) del Dr. Stephano por su espacio para realizar parte experimental.

Al CONACYT por el apoyo económico al proyecto (262897) que me brindo para la realización de este estudio de maestría.

A mis compañeros y amigos que me han apoyado siempre, en particular a Margarita, Felipe, Isabel, David, Eunice, Karina, Mayra, Monica que han sido mi familia a lo largo de este tiempo y estoy muy agradecida por compartir grandes momentos. Así como también a Ulises, Anahi, Wallace, Marlen, Elianai, Sandra, Adriana. Al Sr. Andres Carneiro y esposa, y a los amigos de la Holandesa.

Lista de Figuras

Figura		Página
1	Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en la superficie de un semiconductor bajo iluminación, dando lugar a la generación de un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del dador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación.	6
2	(a) Lámina de grafeno. (b) SWCNT's (c) MWCNT's.	8
3	Tipos de nanotubos según la quiralidad.	9
4	Lámina de grafeno en la cual se muestran los parámetros que indican las diferentes formas en las cuales se puede enrollar para formar la estructura tubular. Los vectores usados definen cada punto en la red: en donde a_1 y a_2 representan los vectores unitarios los cuales son necesarios para determinar la dirección de enrollamiento expresada por el vector C_h .	10
5	Distribución de un análisis general del estudio de las aplicaciones de los NTC.	15
6	Formas cristalinas del TiO_2 . a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita.	17
7	Celda unitaria de a) Anatasa y b) Rutilo.	18
8	Ablación láser.	22
9	Arco eléctrico.	22
10	Deposición química de vapor.	23
11	Izquierda. Imagen del microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-5300; Derecha. Esquema del SEM.	26
12	Izquierda. Imagen del TEM; Derecha. Modo de operación, a) Modo imagen y b) Modo difracción.	27
13	Se ilustra como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos con espaciado interplanar d . La diferencia de camino recorrido entre los haces difractados debe ser múltiplo de la longitud de onda (interferencia constructiva), formando un ángulo θ .	28

14	Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert.	29
15	Equipo XPS RIBER LDM-32.	30
16	Representación esquemática de una celda electroquímica.	31
17	Modelo de Helmholtz.	34
18	Modelo: i) Gouy-Chapman y ii) Stern.	35
19	Voltamograma típico de barrido lineal para un sistema reversible.	37
20	Voltamograma cíclico para un sistema reversible.	38
21	Potenciostato/Galvanostato marca EG & G Princeton Applied Research, modelo VersaStat TM .	38
22	Nanotubos de carbono multipared funcionalizados. a) Imagen de SEM, b) Espectro EDS, c) imagen TEM y d) Difractograma de rayos X.	40
23	Diagrama de flujo de la síntesis sol-gel modificado.	42
24	Esquema del experimento de la síntesis sol-gel modificado.	43
25	Imágenes. a) Micrografía SEM y b) Espectro EDS. Muestra "M.1a" correspondiente al tiempo de reflujo de 3 hrs. durante la síntesis y 1 hr. de horneado a 450°C.	44
26	Imágenes. a) Micrografía SEM y b) Micrografía TEM. Muestra "M.1b" correspondiente al tiempo de reflujo de 2 hrs. durante la síntesis y 1 hr. de horneado a 450°C.	45
27	Imágenes. a) Micrografía SEM, b), c) y d) Micrografías TEM. Muestra "M.1c" correspondiente al tiempo de reflujo de 8 hrs. durante la síntesis y 30 min. de horneado a 300°C.	46
28	Imágenes: a) Imagen SEM, b), c) y d) Imágenes de TEM. Muestra "M.1d" correspondiente al tiempo de reflujo de 12 hrs. durante la síntesis y 30 min. de horneado a 300°C.	47
29	Imágenes: a) SEM, b), c), d) y e) TEM. Muestra "M.1e" correspondiente al tiempo de reflujo de 26 hrs. durante la síntesis y 30 min. de horneado a 300°C/flujo de O ₂ .	48

30	Patrón de difracción de rayos X para la muestra “M.1e”.	49
31	Espectro general de XPS para la muestra “M.1e”.	50
32	Espectros de alta resolución de XPS de la muestra “M.1e”. Con los espectros de alta resolución obtuvimos como concentración atómica porcentual para a) Carbono 1s 67.5%, b) Titanio 2p $_{1/2}$ 8.3%, c) Oxígeno 1s 22.2% y d) Nitrógeno 1s 1.9%.	50
33	Diagrama de flujo de la síntesis impregnación directa.	52
34	Esquema del experimento de la síntesis impregnación directa.	53
35	Imágenes. a) SEM y b) Espectro EDS. Muestra “M.2a” correspondiente al tiempo de reflujo de 6 hrs. durante la síntesis y 4 hr. de horneado a 250°C.	54
36	Imagen SEM de la muestra “M.2b. Muestra nanotubos recubiertos con TiO ₂ y abundantes cristales del mismo material con dimensiones mayores a 300nm.	55
37	Imágenes: a) SEM y b) TEM. Micrografías de la muestra “M.2c”. Se observan nanotubos recubiertos con TiO ₂ y escasos cristales del mismo material con dimensiones mayores a 300nm.	56
38	Muestra “M.2d” correspondiente al tiempo de reflujo de 3 hrs. durante la síntesis y 2hr. de horneado a 400°C/flujo de O ₂ . a) Imagen SEM, b), c), d), e), f), g), h) e i) imágenes TEM.	57
39	Patrón de difracción de rayos X para la muestra “M.2d”.	58
40	Espectro general de XPS para la muestra “M.2d”.	59
41	Espectros de alta resolución de XPS de la muestra “M.2d”. a) Carbono 1s, b) Titanio 2p $_{1/2}$ y c) Oxígeno 1s.	60
42	Fotografía de celda electroquímica de 3 electrodos.	61
43	Voltamograma cíclico del electrolito soporte.	62
44	Voltamograma cíclico de la solución “blanco”.	63
45	Posibles mecanismos de reacción en la degradación fotoquímica del fenol y sus derivados	64
46	Posible proceso físico de la transferencia fotoelectrónica de MWCNT/TiO ₂ suspendidos en solución acuosa	64

47	Voltamogramas cíclicos las suspensiones: solución blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ en condiciones ambientales.	65
48	Voltamogramas cíclicos de las diferentes suspensiones: blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ con aplicación de luz blanca de 100 watts.	66
49	Voltamogramas cíclicos de las suspensiones: blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ en condiciones de luz UV.	67
50	Voltamogramas cíclicos de las soluciones solución blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ en oscuridad.	68
51	Voltamograma lineal del electrolito soporte y la solución blanco.	69
52	Voltamogramas lineales de todas las soluciones en condiciones ambientales.	70
53	Voltamogramas lineales de todas las soluciones en condiciones de luz.	71
54	Voltamogramas lineales de todas las soluciones en condiciones de luz UV.	72
55	Voltamogramas lineales de todas las soluciones en ausencia de luz.	73
56	Voltamogramas de soluciones con MWCNTs sometidos a diferentes condiciones de luminosidad y temperatura.	73
57	Voltamogramas de soluciones con $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ sometidos a diferentes condiciones de luminosidad y temperatura.	74

Lista de Tablas

Tabla		Página
1	Propiedades de los nanotubos de carbono.	11
2	Algunas propiedades físicas del TiO ₂ .	17
3	Resumen de experimentos por el método sol-gel modificado.	42
4	Resumen de experimentos por el método impregnación directa.	51
5	Picos principales del difractograma de rayos X de la muestra “M.2d”.	58
6	Concentraciones molares de fenol oxidado por las muestras evaluadas en las diferentes condiciones.	75

I. Introducción

La economía mundial está creciendo a un ritmo que supera con creces la capacidad del planeta para mantenerla, situación que se ve agravada por la aparente indiferencia e inconsciencia del ser humano acerca del impacto ambiental y el irracional manejo de los recursos naturales^{1,2}. Actualmente hay un alto grado de contaminación debido a procesos industriales, dentro de estos problemas se encuentra la contaminación del agua³. Este importante fenómeno ambiental, aparece desde los primeros intentos de industrialización, para transformarse en un problema generalizado, desde comienzos del siglo XIX⁴⁻⁶.

Los procesos de producción industrial iniciados en esta época requirieron la utilización de grandes volúmenes de agua para la transformación de materias primas, siendo los efluentes de dichos procesos productivos, vertidos en los cauces naturales de agua (ríos, lagos, etc.) con desechos contaminantes. Desde entonces, esta situación se ha repetido en todos los países que han alcanzado un alto grado de desarrollo en la industrialización, y aún cuando la tecnología ha logrado reducir de alguna forma el volumen y tipo de contaminantes vertidos a los cauces naturales de agua, ello no ha ocurrido ni en la forma ni en la cantidad necesarias para que el problema de contaminación de las aguas esté resuelto^{7,8}. La contaminación por desechos orgánicos (ej. fenoles) presentan un grave problema debido a su alta toxicidad, por lo que su descomposición a moléculas más simples es un requisito esencial para la remediación del medio ambiente^{9,10}.

Las técnicas tradicionales de tratamiento de aguas residuales son: adsorción con carbón activado, oxidación química, digestión biológica, y la degradación fotocatalítica es una de las tecnologías más estudiada ampliamente^{11,12}; en particular con la asistencia de dióxido de titanio (TiO_2) bajo luz ultravioleta, en virtud de sus propiedades semiconductoras¹³⁻¹⁵. Desde 1970, los científicos empezaron a darse cuenta de la susceptibilidad del TiO_2 para absorber la energía de los fotones de la radiación UV del espectro solar, que reaccionaba con moléculas del agua para producir radicales que participaban en la oxidación de los compuestos¹⁶. Se han hecho más investigaciones enfocándose en los tipos y modificación de catalizadores, los principios fotocatalíticos y los factores que influyen en estos¹⁷. Recientemente, las partículas de TiO_2 se depositan en diferentes soportes para formar sistemas mixtos que se utilizan en los procesos fotocatalíticos¹⁸⁻²⁰.

Por otra parte, los nanotubos de carbono (NTC) se han considerado un buen soporte para materiales con propiedades fotocatalíticas, debido a su alta estabilidad mecánica y química^{21,22}. Es un material atractivo como soporte en comparación con la actividad del carbón, gracias a la combinación de su electrónica, adsorción y sus propiedades térmicas²³. Así también son considerados para electrodos de almacenamiento de energía electroquímica y dispositivos de conversión de energía²⁴. Por lo que los nanotubos de carbono cubiertos con óxidos metálicos se espera que exhiban propiedades diferentes a los nanotubos limpios y sean componentes clave de las próximas generaciones de nanodispositivos^{25,26}.

La nanotecnología y las ciencias de la ingeniería del medio ambiente se reunieron para mejorar sistemas de purificación de agua y aire convencionales. La novedad del enfoque en la integración del fotocatalizador reactivo, partículas de TiO_2 , con nanotubos de carbono pueden proporcionar buenas propiedades para la oxidación de fenoles.

I.1. Objetivo general

Construir un arreglo nanoestructurado de nanotubos de carbono multipared y nanopartículas de dióxido de titanio en forma de anatasa ($\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$) y evaluar su comportamiento electroquímico.

I.1.1 Objetivos particulares.

- Síntesis y caracterización de nanocompositos, con un sistema $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ nanoestructurado.
- Encontrar las condiciones experimentales para obtener el TiO_2 nanoestructurado soportado en los nanotubos de carbono multipared.
- Diseñar un sistema fotocatalítico con este nanocomposito, bajo irradiación de luz visible.
- Correlacionar sus propiedades con la evaluación ambiental electroquímica.

I.2 Hipótesis.

Los nanotubos de carbono multipared (MWCNT's) funcionan como soporte de nanopartículas semiconductoras de TiO_2 provocando una sinergia que mejora su capacidad electroquímica.

II. Aspectos fundamentales teóricos y prácticos

II.1 Electroquímica y Medio Ambiente

La mayoría de las sustancias contaminantes del ambiente son susceptibles de sufrir reacciones de reducción o de oxidación. Basta con una simple transferencia de electrones para cambiar su estado (oxidado o reducido), a uno menos tóxico. En muchos casos, esta transferencia de electrones puede realizarse sobre una superficie electrificada o electrodo, lo cual abre una perspectiva enorme para el uso de las reacciones electródicas para el tratamiento o destrucción de sustancias contaminantes^{27,28}.

Estas sustancias pueden ser detectadas mediante la aplicación de una perturbación eléctrica y la medición de la respuesta. Una serie de técnicas electroanalíticas ofrecen la posibilidad de realizar análisis cualitativos y cuantitativos de contaminantes ambientales; entre ellas se encuentran la polarografía, voltametría, coulombimetría, entre otros. Estas técnicas ofrecen límites de detección similares a una fracción de costo que otras técnicas más sofisticadas, así como una gran facilidad en el manejo de los analitos, rapidez y confiabilidad²⁹⁻³¹.

Al conocer la sustancia contaminante que se debe eliminar o transformar disminuyendo su toxicidad, es necesario estudiar las posibilidades de realizar un tratamiento por vía electroquímica. Para tal fin se debe considerar la procedencia del desecho y su destino, así como las condiciones químicas, fases involucradas durante el proceso y materiales de los electrodos. En cuanto a los procesos de oxidación, el material del electrodo juega un papel muy importante, dado que conllevan diversas reacciones paralelas y por tanto varias especies intermediarias durante el proceso. Por lo que en esta etapa, se desea la selectividad de la reacción principal y la distribución homogénea de potencial. Los materiales que funcionan como cátodo más utilizados son el carbón vítreo y los aceros inoxidables, por su bajo costo y sus características físicas³²⁻³⁴.

En muchas ocasiones es posible transferir electrones directamente desde un electrodo hacia una especie electroactiva, o viceversa. A esto se llama un *proceso directo*. En otras ocasiones esto no es posible debido a especies que no son electroactivas o bien tienen dificultades cinéticas para la transferencia directa de electrones al/del electrodo; en estos casos se puede utilizar especies generadas en los electrodos que funcionan como mediadores (acarreadores) de electrones desde/hacia las especies de interés en el medio de reacción. Los procesos que utilizan esta metodología se llaman *procesos indirectos*^{29,35,36}.

Los compuestos de tipo fenólico tienen cierto grado de toxicidad y generalmente imparten a las corrientes acuosas aspecto y olor desagradable^{37,38}. Su oxidación electroquímica normalmente sigue la secuencia: compuesto fenólico, hidroquinona, quinona, ácido maléico, ácido oxálico, CO₂. Desafortunadamente los compuestos aromáticos con grupo hidroxilo pueden polimerizarse sobre el electrodo y dificultar la transferencia de electrones posteriores³⁹.

Entre las principales problemáticas en la oxidación directa de compuestos orgánicos están, por un lado, la gran cantidad de electrones que se involucran y la gran variedad de intermediarios que se forman, y, por otro lado, las reacciones de polimerización que suelen cambiar las propiedades de la superficie del electrodo. De esta manera una mejor alternativa apunta hacia los procesos indirectos, que consiste en producir in situ un agente oxidante o reductor en el ánodo o cátodo y, posteriormente, en solución, éste se encargará

de oxidar o reducir a las sustancias contaminantes. De los trabajos relacionados al tema destacan los que se han realizado para promover la oxidación en solución de fenol^{36,40,41}.

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de fotones de luz, visible o ultravioleta (UV), por un sólido, que normalmente es un semiconductor con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor, E_{gap} (diferencia de energías entre el mínimo de la banda de conducción E_c y el máximo de la banda de valencia E_v en un semiconductor). La reactividad del TiO_2 en presencia de luz fue considerada, a principios de la década de los 70, como una herramienta potencial para la consecución de reacciones orgánicas de síntesis de carácter selectivo^{42,43}. La sinergia del TiO_2 con los MWCNT's hace posible potenciar aún más el uso de estos materiales en nanocatálisis^{44,45}.

II.2 Fotocatálisis heterogénea

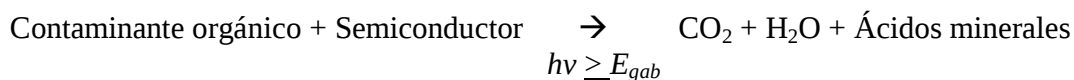
Los primeros trabajos acerca de la aplicación de la fotocatalisis a la depuración de efluentes tóxicos aparecen en el inicio de la década de los 80's. Desde entonces, los esfuerzos dedicados al estudio de la cinética de las reacciones químicas, a la síntesis y caracterización de fotocatalizadores y a la optimización de la ingeniería de los procesos han ido en aumento. Por otra parte, también cabe mencionar el papel que desempeñan ciertos óxidos metálicos semiconductores en el desarrollo de procesos químicos en el medio ambiente a través de reacciones fotocatalíticas^{17,46,47}.

Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie de un sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador (el sólido) sufra cambios químicos. En esta interfase hay una densidad local de carga diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como fuerza impulsora en el proceso de transferencia de carga. La interfase semiconductor-solución acuosa tiene como rasgo distintivo que la redistribución de carga se extiende significativamente tanto del lado de la solución como del lado del semiconductor. La excitación del semiconductor puede tener lugar de dos formas⁴²:

- Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
- Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador (fotosensibilizadores) las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Como ya se conocía que la reactividad del TiO_2 en presencia de luz se consideraba solo para reacciones orgánicas de carácter selectivo, se intentó generar grupos funcionales orgánicos con estados de oxidación intermedios (alcoholes, cetonas, aldehídos), a partir de alcanos y alquenos. Esta línea de investigación fue abandonada porque, con las condiciones experimentales de esos tiempos, era imposible conseguir oxidaciones parciales de manera que el principal producto de reacción resultaba ser siempre el CO_2 .

A principios de la década de los ochenta se aplicó por primera vez la capacidad oxidativa del TiO_2 irradiado para obtener la mineralización de diferentes compuestos orgánicos de carácter contaminante^{43,48,49}. A partir de ese momento son numerosos los grupos de investigación que emprenden el estudio de sistemas reactivos que podrían esquematizarse con la siguiente ecuación química:



La utilización de semiconductores para la descontaminación de aguas mediante fotocátalisis heterogénea lleva una serie de requisitos a los que los materiales semiconductores se han de ajustar: i) fotoactividad, ii) capacidad de absorber luz visible o, en su defecto, fotones del ultravioleta cercano, iii) química y biológicamente inertes, iv) fotoestabilidad (no sufrir degradaciones activadas por el proceso de adsorción de luz) y v) bajo precio de producción. El TiO_2 es el semiconductor que mejor cumple con el conjunto de estas condiciones. No obstante, es una situación frecuente que diferentes muestras de TiO_2 presenten diferentes actividades fotocatalíticas para un mismo contaminante orgánico bajo las mismas condiciones experimentales. Peculiaridades tales como la morfología, fase cristalina, área específica superficial, tamaño de partícula, densidad superficial de grupos OH, etc., pueden justificar dichas diferencias en actividad⁵⁰.

El proceso de destoxificación mediante fotocátalisis heterogénea, consiste en la utilización de la parte más energética del espectro (longitud de onda inferior a 400 nm) para provocar una reacción de oxidación muy energética. Esto tiene lugar cuando dicha radiación ultravioleta activa un semiconductor tal como el TiO_2 . Por lo tanto, un sistema fotocatalítico consiste en partículas de semiconductor suspendidas en un disolvente, normalmente agua, que cuando son iluminadas por la radiación solar o luz artificial se fotoactivan provocando una serie de reacciones primarias de reducción y oxidación^{51,52}.

Un semiconductor contiene una banda de valencia completa de electrones y una banda de conducción con estados energéticos que se encuentran vacíos. El ancho energético entre ambas bandas es lo que se denomina banda prohibida y con la radiación ultravioleta, que posee la suficiente energía, provoca pares electrón / hueco. El hueco es formado por el salto de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, facilitando reacciones de oxidación-reducción.

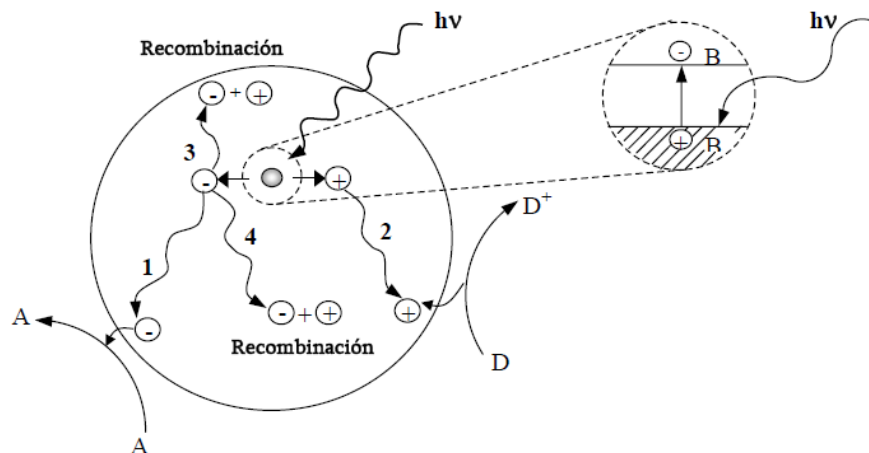


Figura. 1 Representación esquemática de los procesos que tienen lugar en la superficie de un semiconductor bajo iluminación, dando lugar a la generación de un par electrón-hueco. (1) Migración del electrón a la superficie y reducción del aceptor de electrones, A; (2) Migración del hueco y oxidación del donador de electrones, D; (3) y (4) Procesos de recombinación⁵³.

Según el esquema de la figura 1, cuando, sobre el fotocatalizador incide luz suficientemente energética, como para igualar o superar la energía del ancho de banda del semiconductor, tiene lugar la excitación de un electrón de la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC). De esta manera, se consiguen crear pares electrón-hueco que serán capaces de migrar a la superficie del catalizador y de este modo reaccionar con las especies adsorbidas. Los huecos que se forman en la banda de valencia del sólido reaccionan con especies donadoras de electrones; por ejemplo, en presencia de hidroxilos a nivel superficial (formalmente OH^-), se generan los radicales hidroxilo responsables de la degradación de la materia orgánica. En el caso de los electrones que llegan a la banda de conducción, la principal especie aceptora de electrones suele ser el oxígeno, ya que los procesos fotocatalíticos suelen llevarse a cabo en ambientes aerobios. En competencia con los procesos de transferencia de carga están los procesos de recombinación, en los que los pares generados electrón-hueco se recombinan antes de reaccionar con las especies de la superficie, disipándose de esa manera la energía. Es importante señalar que la recombinación del par e^-/h^+ es perjudicial para la eficiencia del proceso fotocatalítico, dado que reduce el número de electrones y huecos que pueden ser transferidos a las especies adsorbidas en la superficie del semiconductor que produce la generación de especies activas en el proceso fotocatalítico.

La actividad sensibilizadora del TiO_2 se realiza en suspensión, por lo tanto se dice que es en fase heterogénea. El TiO_2 no sufre transformaciones químicas comportándose como un catalizador y por tal razón la fotodegradación sensibilizada con TiO_2 se denomina fotocátalisis en fase heterogénea.

En una molécula orgánica, el proceso puede conducir a la oxidación parcial o a la mineralización total y la formación de CO₂ y ácidos minerales. Sin embargo, la eficiencia global de usar los fotones por TiO₂ es limitada por la recombinación electrón-hueco, la dispersión de fotones y las propiedades físicas intrínsecas del TiO₂ limitan la absorción de fotones con UV o de mayor energía⁵⁴. El acoplamiento de TiO₂ con nanotubos de carbono [CNT (Carbon nanotubes, por sus siglas en inglés)] ha sido demostrado que proporcionan un efecto sinérgico que puede mejorar la eficiencia global de un proceso fotocatalítico. Los nanocompuestos TiO₂/CNT han atraído la atención para aplicaciones en el tratamiento de agua contaminada y aire mediante fotocátalisis heterogénea, en la evolución de hidrógeno, foto-reducción de CO₂, células solares sensibilizadas y sensores^{45,55-58}.

II.3 Nanomateriales: TiO₂ y MWCNT's

II.3.1 Nanomateriales

La ciencia de materiales se ha establecido a sí misma como una disciplina científica, tecnológica y educativa; Su importancia es reconocida ampliamente en cualquier lugar del mundo. Su rápido desarrollo ha sido debido al empuje de las necesidades sociales y de los nuevos avances de las ciencias básicas.

La ciencia de los materiales abarca el estudio de las diferentes técnicas de obtención de materiales y su caracterización, buscando siempre la optimización. Recientemente se ha abierto un nuevo campo científico: la nanociencia. Integrando los avances en el estudio de los materiales con la aparición de la nueva ciencia, se hace posible la obtención de materiales con diferentes y en ocasiones mejores propiedades que los “convencionales”.

La nanociencia tiene como objetivos el estudio y control de la materia a escala nanométrica utilizando las herramientas de la Física, la Química la Biología y la Computación entre otras ciencias⁵⁹. La materia es todo aquello que nos rodea, ocupa un lugar en el espacio y está compuesta de átomos. En un centímetro cúbico de materia se tiene un número inmensamente grande de átomos (aproximadamente 10²³), sin embargo, en los nanomateriales, es decir, en la materia cuyo tamaño está entre 1 y 10 nanómetros (1 nanómetro es igual a la millonésima parte de 1 milímetro), el número de átomos presente es mucho menor, entre 10 y 1 millón. A estos materiales de tamaño nanométrico les llamamos nanoestructuras o nanopartículas y forman un puente de enlace entre los átomos y moléculas, y la materia macroscópica. Las nanoestructuras pueden ser inorgánicas u orgánicas y han existido en la naturaleza desde siempre, como los microorganismos, las nanopartículas en el humo, la doble hélice del ADN, etc. Sin embargo, las nanoestructuras no sólo se distinguen por su tamaño y número de átomos que la componen, si no por sus propiedades físicas y químicas que son muy distintas a las que presentarían los mismos materiales a escalas mayores, de micrómetros o milímetros.

Dentro de la amplia gama de nanoestructuras posibles, las nanopartículas son una pieza fundamental en el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología. La fabricación de nanopartículas requiere del conocimiento profundo de los fenómenos que se presentan a escala nanométrica, las cuales han demostrado tener propiedades que son únicas en su tipo y que difieren de sus correspondientes en sólidos o moléculas.

Para determinar estas propiedades es indispensable el conocimiento y el control de parámetros como la forma, tamaño y estructura atómica del sistema, los cuales son cruciales en la determinación de las propiedades (ópticas, eléctricas, mecánicas, térmicas, etc.) y el comportamiento de estos sistemas. Estos aspectos no solo son importantes en la investigación básica, sino que son de gran importancia para explorar y explotar sus aplicaciones tecnológicas potenciales, cubriendo todas las etapas desde la síntesis y caracterización hasta la fabricación de nuevos dispositivos.

La miniaturización de ciertos dispositivos y el desarrollo de otros nuevos abre una gran posibilidad de novedosas aplicaciones en áreas como la energía, medio ambiente, salud y nuevos materiales nanoestructurados, de manera que algunos se han aventurado y han comparado el desarrollo de esta reciente tecnología con una nueva revolución industrial. Es por esto que los gobiernos de los países económicamente más avanzados están dedicando una gran cantidad de recursos y han puesto en marcha programas e iniciativas nacionales de investigación y desarrollo en nanociencia y nanotecnología⁶⁰.

II.3.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por Sumio Iijima, un ingeniero japonés de la empresa NEC⁶¹. Están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrollara sobre sí misma una lámina de grafito. Pueden estar cerrados en los extremos por media esfera de fullereno o estar abiertos. Pueden ser de pared simple, una sola lámina enrollada (Single Wall Carbon Nanotubes , SWCNT's por sus siglas en inglés) o de pared múltiple, varias láminas concéntricas enrolladas (Multiwall Carbon Nanotubes, MWCNT's por sus siglas en inglés) siendo estos los primeros en descubrirse. En ambos casos su principal característica, que dará lugar a un buen número de propiedades excepcionales, es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada: su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso algunos centímetros. En la figura 2 se muestra una imagen del grafeno y el tipo de nanotubos de carbono. Los SWCNT's pueden crecer hasta varios centímetros (10^9 veces su diámetro) y los MWCNT's tienen longitudes de hasta un centímetro y pueden llegar a tener entre 2 y 50 capas, con un espacio de intercapas de 0.34nm⁶².

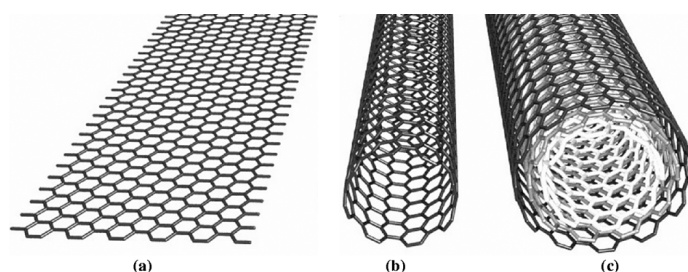


Figura. 2 (a) Lámina de grafeno. (b) SWCNT's (c) MWCNT's.

La estructura de los nanotubos de carbono se determina a partir de cómo se enrolla una hoja de grafeno. Este enrollamiento puede producirse de varias formas en función de la orientación del llamado *vector quiral* (C_h), el cual conecta dos puntos equivalentes cristalográficamente en una hoja de grafeno, en donde hay un átomo de carbono en cada vértice y a su vez cada átomo está conectado a tres átomos vecinos. Este vector está definido como $C_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$, donde $\hat{a}_1$, $\hat{a}_2$ son los vectores unitarios de la red hexagonal y n , m son números enteros ($n > m$), algunas veces escritos como (n, m) para representar la quiralidad de un nanotubo.

La estructura atómica de los nanotubos de carbono pueden describirse en términos del vector quiral: donde n y m son los números de etapas en zigzag a lo largo de la banda de cierre hexagonal de carbonos y son los vectores unitarios. Nanotubos donde $n=m$ son denominados brazo de silla [armchair, (ángulo quiral de 30°C)] y nanotubos con $m=0$ son conocidos como tubos en zigzag (ángulo quiral de 0°C). Para cualquier otro valor de n y m los tubos se conocen como tubos quirales. En la figura 3 se muestran los tipos de nanotubos según la quiralidad⁶³.

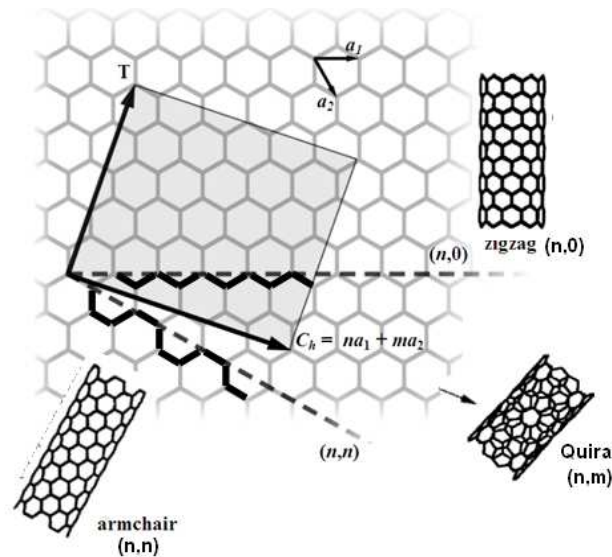


Figura. 3 Tipos de nanotubos según la quiralidad⁶⁴.

Además, los nanotubos de carbono presentan la interesante propiedad de que pueden ser *metálicos* o *semiconductores*, según el diámetro y la quiralidad del tubo (la *quiralidad* se refiere a como se enrollan los nanotubos respecto a la dirección del eje T en el plano del grafeno). Es decir, los nanotubos de carbono pueden clasificarse también como metálicos o semiconductores, en donde los todos los nanotubos armchair son metálicos y los nanotubos zig-zag pueden ser semiconductores. Sin embargo, la mayor parte de los nanotubos zig-zag no tienen esta alta simetría, siendo metálicos cuando $n-m$ es múltiplo de 3 o cero y semiconductores en caso contrario, como se muestra en la figura 4.

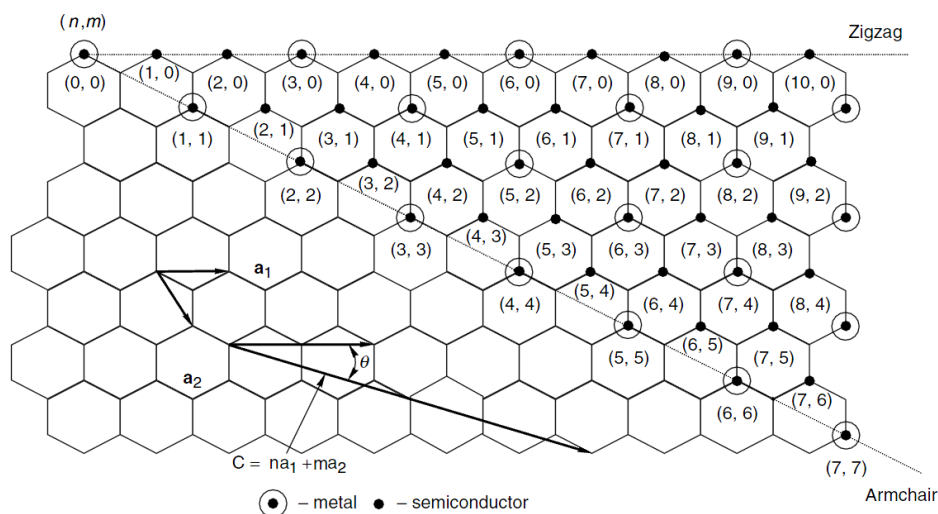


Figura. 4 Lámina de grafeno en la cual se muestran los parámetros que indican las diferentes formas en las cuales se puede enrollar para formar la estructura tubular. Los vectores usados definen cada punto en la red: en donde a_1 y a_2 representan los vectores unitarios los cuales son necesarios para determinar la dirección de enrollamiento expresada por el vector C_h ⁶⁵.

La conducción eléctrica de los MWCNT's puede tomar lugar dentro de cada capa individual. Sin embargo, si un nanotubo MWCNT entra en contacto con el exterior, la corriente eléctrica se conduce solo por la capa exterior. Cuando la conducción se produce a través de esta capa exterior, la banda prohibida (band gap) se aproxima a 0 eV debido al diámetro relativamente grande y el nanotubo actúa como un conductor metálico⁶⁶.

Los nanotubos de carbono tienen interesantes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas que les capacitan para ser utilizados en multitud de aplicaciones con propiedades⁶⁷⁻⁷⁰ (tabla 1), como:

Mecánicas. Tienen alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y elasticidad, aunque hay que aplicar grandes fuerzas para deformarlos. Son, además muy ligeros.

Eléctricas. Los nanotubos metálicos son capaces de conducir la corriente eléctrica cientos de veces más eficazmente que los cables de cobre tradicionales. Otros nanotubos de carbono son semiconductores por lo que se piensa en ellos como posibles sustitutos del silicio en la electrónica del futuro. Además, los nanotubos son emisores de campo, tienen propiedades optoelectrónicas, etc.

Ópticas. Producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible (y a la inversa), presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja.

Químicas. Los nanotubos de carbono son polímeros de carbono puro, y como tales poseen la riqueza de la química del carbono. Permiten el acoplamiento de estructuras químicas tanto en sus paredes como en los extremos, lo que provoca un cambio en sus propiedades.

En el caso de acoplar estructuras químicas en ambos extremos de un nanotubo metálico éste facilitaría el transporte de electrones entre ellas, lo cual abre un abanico de posibilidades para nuevas aplicaciones tecnológicas. El hecho de poder modificar de esta forma los nanotubos de carbono permite, entre otras cosas, conseguir que sean solubles en determinados tipos de solventes lo que facilita su dispersión en una matriz para formar compuestos. Los compuestos desarrollados a partir de nanotubos de carbono modificados químicamente exhibirán propiedades relacionadas con las nuevas características de los nanotubos.

Hidrófobas. Los nanotubos de carbono son hidrófobos, es decir, repelen el agua. Esta característica puede dar lugar al desarrollo de compuestos con la misma característica.

Ignífugas. Se ha comprobado experimentalmente que los polímeros reforzados con nanotubos de carbono tienen propiedades ignífugas.

Térmicas. Los nanotubos de carbono, además de ser muy estables a altas temperaturas, presentan una altísima conductividad térmica (superior a la del diamante) en la dirección del eje. Sin embargo, si se les aplica calor en dirección perpendicular al eje, lo reflejan. Estas propiedades se transfieren a los compuestos que contienen nanotubos de carbono. Así, se pueden desarrollar materiales con alta conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra, según la alineación de los nanotubos de carbono. La primera propiedad podrá ser usada para fabricar disipadores de calor en ciertas aplicaciones como la electrónica donde los chips pueden alcanzar temperaturas superiores a 100°C. La segunda servirá para elaborar estupendas barreras térmicas.

Tabla 1. Propiedades de los nanotubos de carbono⁶³⁻⁶⁷.

	Propiedad	SWCNT's	MWCNT's
Mecánica	Fuerza de tensión	0.6-1 TPa	1.28-1.8 TPa
	Módulo de Young (comportamiento elástico)	1300	690-1870
	Densidad	~0.8 g/cm ³	~1.8 g/cm ³
Térmica	Conductividad Térmica	200 W/m K a 27°C	3000 W/m K a 27°C
	Estabilidad térmica	2800°C en el vacío	700 °C en el vacío
Química	Área superficial	~2,700 m ² /g	200-400 m ² /g
Eléctrica	Conductancia	1x10 ⁶ S/cm	>100 S/cm
	Densidad de Corriente	4x10 ⁹ A/m ²	10 ⁹ A/cm ²
	Resistividad	10 ⁻⁸ Ω-cm a 300°K	(2-3)x10 ⁻⁴ Ω-cm
	Movilidad de carga	10 ⁵ cm ² /Vs	10 ⁵ cm ² /Vs
Física	Diámetro medio	1.2-1.4 nm	2-10 nm (d.i.) 15-30 nm (d.e.)

II.3.3 Compuestos con base en nanotubos de carbono.

Los compuestos que incorporan nanotubos de carbono en su composición tienen interesantes propiedades debido a que los nanotubos de carbono les transfieren en cierta medida sus extraordinarias características.

Los nanotubos de carbono pueden ser la base para la formación de nuevos materiales mezclándose con otros materiales para formar composites (también se pueden llamar “nanocompuestos” por formar parte de su composición al menos un material con alguna dimensión nanométrica).

En el caso de la formación de composites al mezclar nanotubos de carbono con otras sustancias, en la literatura se habla de ⁷²:

- Materiales con cero dimensiones: sus tres dimensiones son nanoscópicas. Son las nanopartículas, o “quantum dots”, estas nanopartículas pueden tener aplicaciones individuales o bien ser la base para la formación de nuevos nanocompuestos.
- Materiales de una dimensión: dos de sus dimensiones son nanoscópicas. Son compuestos unidimensionales las fibras que posteriormente pueden hilarse y dar lugar a cuerdas e hilos, pudiendo utilizarse estos últimos para confeccionar tejidos; también pueden mezclarse con otros materiales para formar nuevos nanocompuestos.
- Materiales de dos dimensiones: sólo una dimensión es nanoscópica. Estarían en este grupo las películas y los recubrimientos, incluidas las pinturas, todos ellos de espesor nanométrico y con propiedades diversa.
- Materiales con sus tres dimensiones macroscópicas: El “número de dimensiones” que tiene un material es un factor muy importante que influye de forma decisiva en sus propiedades.

II.3.4 Algunas aplicaciones de compuestos de nanotubos de Carbono⁷³.

II.3.4.1 Sensores.

Un sensor es un dispositivo que detecta cierta característica del medio externo, la transforma en otra que pueda ser fácilmente transmisible, medible y procesable, y transmite ésta última al dispositivo de control correspondiente. Realiza, por tanto, dos labores fundamentales: detección y transducción.

Los nanotubos de carbono se presentan como una opción interesante para la fabricación de sensores de pequeño tamaño, portátiles, rápidos y de bajo consumo. En muchos casos, aunque no siempre, se aprovecha la circunstancia de que las propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono dependen fuertemente de su estructura atómica y electrónica y cualquier modificación de origen físico o químico que se produzca en ésta provocará un cambio en dichas propiedades. Midiendo el cambio tendremos un reflejo de la característica que lo provocó.

II.3.4.1.1 Sensores químicos y biológicos.

En muchas ocasiones los sensores químicos desarrollados a partir de nanotubos de carbono basan su funcionamiento en la propiedad que tienen estos de cambiar sus propiedades eléctricas, en concreto su resistencia y la capacidad de reaccionar químicamente con las sustancias que se pretende detectar. Pueden existir diferentes mecanismos de reacción. Una posibilidad es utilizar nanotubos con defectos, de forma que las moléculas a detectar ocupen los huecos. Incluso se producen cambios en el nanotubo si éste se recubre con otra sustancia que, de alguna manera, atrape a las moléculas a detectar, de forma que éstas se quedan en la superficie del nanotubo pero sin interaccionar directamente con él.

Los nanotubos de carbono también pueden detectar la presencia de sustancias que tengan cierta carga eléctrica, basándose en que la resistencia de los nanotubos depende del número de cargas libres en su interior y éste número se puede alterar mediante fuerzas electrostáticas que proceden del exterior. En ocasiones la función de los nanotubos de carbono en los sensores no es ser el detector sino mejorar las prestaciones de ciertos materiales que se usan para realizar dicha función. Así, por ejemplo, en la reacción química que tiene lugar entre el analito y el electrodo del detector en sensores electroquímicos pueden hacer de catalizadores o facilitar el intercambio de electrones en una reacción de oxidación-reducción.

Los sensores químicos a base de nanotubos de carbono son de rápida respuesta y, a temperatura ambiente, mucho más sensibles que otros tipos de sensores usados actualmente. Debido a su pequeño tamaño y rapidez tendrán un papel muy importante en redes de seguridad y en control medioambiental.

II.3.4.2 Adsorción y absorción.

Un adsorbente es una sustancia que tiene gran capacidad de adsorción, es decir, de atraer y retener en su superficie moléculas o iones de otros cuerpos. Los nanotubos de carbono tienen capacidad para adsorber ciertas sustancias. Esto, unido a su gran área superficial, los hace aptos para su uso en la filtración de líquidos y gases. En concreto sus aplicaciones en el filtrado de agua y aire hacen de ellos un material prometedor para solucionar múltiples problemas medioambientales. La absorción, sin embargo, consiste en atraer y retener moléculas e iones de otros cuerpos de forma que éstos penetran en el interior del absorbente. Los nanotubos de carbono que se rellenan con otras sustancias pueden ser absorbentes, normalmente debido a reacciones químicas que se realizan entre la sustancia contenida en el nanotubo y la que se pretende absorber.

II.3.4.3 Catálisis.

Un catalizador es una sustancia que acelera o retarda una reacción química pero sin sufrir ella misma ninguna alteración. En muchos casos los catalizadores deben ir acompañados por materiales soporte por diversos motivos: para inmovilizar al catalizador, para aumentar la superficie de contacto del catalizador con las sustancias reactivas, para estabilizar el catalizador y prevenir aglomeraciones, y para no tener que separar el catalizador de los productos cuando concluye la reacción. Dado que los soportes de

catalizadores suelen ser materiales porosos para que la catálisis se realice en su interior, los nanotubos de carbono pueden ejercer este papel. Añaden, además, otras ventajas originadas por sus propiedades únicas, destacando su resistencia y estabilidad incluso a elevadas temperaturas, y la facilidad con que se pueden funcionalizar. Además, los nanotubos de carbono pueden por sí solos ser catalizadores, los nanotubos pueden oxidarse y reducirse con facilidad, lo cual apunta hacia su posible utilización como catalizadores en reacciones redox.

II.3.4.4 Electrosíntesis.

El nombre “electrosíntesis” hace referencia a una reacción química que tiene lugar en una disolución provocada por la acción de una corriente eléctrica. Para ello se sumergen en la disolución unos electrodos a los que se aplica una diferencia de potencial. En la disolución hay sustancias orgánicas que se oxidarán o reducirán con los electrones suministrados por los electrodos que contienen nanotubos de carbono para la electro-reducción o electro-oxidación.

II.3.4.5 Energía.

Céldas solares. Las células solares son placas que se aprovechan del efecto fotoeléctrico para convertir la radiación óptica que incide sobre ellos en corriente eléctrica continua. Básicamente lo que ocurre es que al incidir un fotón sobre el material activo hay electrones de la banda de conducción que absorben la energía de manera que son capaces de superar la banda de energía prohibida del material generando electrones libres en la banda de conducción y, por tanto, una corriente eléctrica. El problema que tienen las celdas solares en la actualidad es que su eficiencia no es muy elevada, además de ser muy dependientes del material, en concreto del silicio y, por tanto, muy dependientes del precio de éste.

La participación de los CNT puede ser doble. En una primera solución los CNT pueden ser el material (o un componente del material compuesto) semiconductor que genera corriente al ser excitados por rayos de luz de la longitud de onda apropiada para superar la estructura de bandas que presentan, tal y como sucede con un material semiconductor tradicional. Una segunda aplicación es la de mejorar y facilitar el transporte de las cargas fotogeneradas hasta la superficie del electrodo aprovechando su alta conductividad.

II.3.4.6 Dispositivos para fluidos.

Debido a su alta hidrofobicidad documentada que presentan los nanotubos de carbono parece razonable pensar que no pueden ser buenos medios conductores de agua y de fluidos en general. Sin embargo se ha descubierto que al sumergir nanotubos en agua, el agua penetra en el interior de los nanotubos abriendo, por tanto, una nueva vía de aplicación de nanotubos: dispositivos nanofluídicos. Hay muchas aplicaciones que se pueden beneficiar del conocimiento del comportamiento del transporte de agua a través de CNT. En general la idea es utilizar a los CNT como si de canales se tratase. Algunas de estas aplicaciones son: celdas electroquímicas, biosensores, ‘laboratorios en un chip’ y en general las áreas que más se beneficiarán de estas aplicaciones serán la medicina, la biología y la seguridad.

En forma resumida se presenta en la figura 5 un profundo estudio de literatura del grupo CIMTAN que realizaron sobre aplicaciones de los NTC.

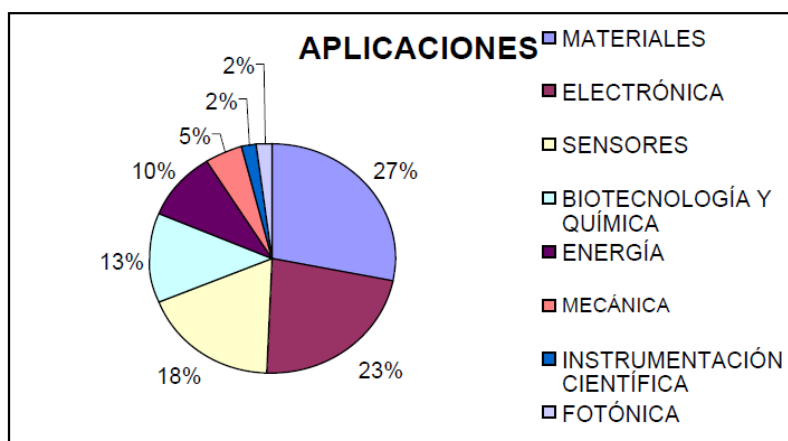


Figura. 5 Distribución de un análisis general del estudio de las aplicaciones de los NTC.

El mercado de los nanotubos de carbono depende totalmente del mercado de las aplicaciones en las que se emplean. El mercado mundial está dominado por los MWCNT's porque son más baratos de producir que los SWCNT's. Los MWCNT's se utilizan en aplicaciones donde el precio es más importante que la estructura del nanotubo, como el refuerzo de compuestos, mientras que los SWCNT son los preferidos en aplicaciones como la electrónica donde se necesitan nanotubos con gran perfección en su estructura aunque sean más caros.

II.3.5 Óxido de titanio (TiO₂)

El titanio es un metal abundante en la naturaleza; éste metal ocupa el noveno lugar entre los elementos más abundantes de la corteza terrestre (0.8% en peso total) y el cuarto entre los metales más empleados habitualmente. Este metal de transición de número atómico 22, pertenece al grupo 4 de la tabla periódica. Dentro de este grupo se consideran propiedades como: elevada dureza, puntos de ebullición y fusión elevados y buenos conductores de la electricidad y el calor. El titanio tiene una masa atómica de 47.867 u. La configuración electrónica de los elementos, determina la forma en la cual los electrones están estructurados en los átomos de un elemento, su configuración electrónica es [Ar]3d²4s². La capa d incompleta hace del titanio un elemento muy reactivo, que puede adoptar las valencias +2, +3 y +4 y, además, formar soluciones sólidas con muchos elementos sustitucionales. No se encuentra en estado puro sino en forma de óxidos, en la escoria de ciertos minerales de hierro y en las cenizas de animales y plantas. Su utilización se ha generalizado con el desarrollo de la tecnología aeroespacial, donde es capaz de soportar las condiciones extremas de frío y calor que se dan en el espacio y en la industria química, por ser resistente al ataque de muchos ácidos; así mismo, este metal tiene propiedades biocompatibles.

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 - 2. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies^{17,74}.

La fase TiO₂, debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales) (Figura.6). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. La Tabla 2 muestra los parámetros de red así como algunas de las propiedades físicas de la brookita, la anatasa y el rutilo. Estas fases presentan elevada resistividad eléctrica, considerable dureza, estimada en el rango 5 - 6.5 en la escala de Mohs, son transparentes en el espectro visible (ancho de banda prohibida alrededor de 3 eV), birrefringentes y con los mayores valores de índice de refracción de los óxidos conocidos^{75,76}.

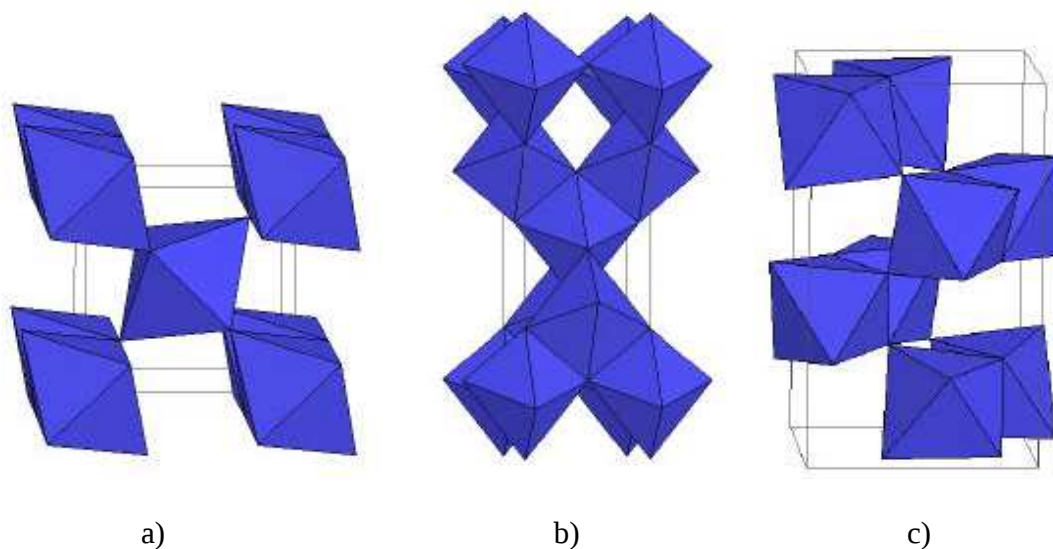


Figura. 6 Formas cristalinas del TiO_2 . a) Rutilo, b) Anatasa y c) Brookita.

Tabla 2. Algunas propiedades físicas del TiO_2 ⁷⁹

	Parámetros de red (Angstrom)			Densidad (g/cm^3)	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	Resistividad Eléctrica (Ωm)	Índice de refracción
	A	B	C				
Brookita	9.18	5.45	5.15	4.14	1825	10^{13}	2.58
Anatasa	3.79	3.79	9.51	3.89	1825	10^{13}	2.55
Rutilo	4.59	4.59	2.96	4.25	1825	10^{13}	2.62

El dióxido de titanio es el sólido semiconductor más ampliamente utilizado como fotocatalizador por su alta actividad, estabilidad y bajo coste.

Los semiconductores se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. En los primeros la estructura electrónica del material, por sí misma, da lugar a la semiconductividad, mientras que en los segundos ésta se consigue por la sustitución de átomos del sólido, por otros con distinta configuración electrónica, de manera que se introducen niveles electrónicos donadores (semiconductores de tipo n) o aceptores (semiconductores de tipo p) cuya posición energética queda dentro del band gap (banda prohibida). El TiO_2 es intrínsecamente un semiconductor de tipo n, debido a la presencia de una pequeña cantidad de vacantes de oxígeno que son compensadas por la presencia de centros Ti^{3+} . Puede considerarse que la banda de valencia está formada por solapamiento de los orbitales 2p del oxígeno mientras que la banda de conducción está constituida por los niveles t_{2g} de los cationes Ti^{4+} . Por otro lado, la posición energética de los niveles electrónicos del dióxido de titanio resulta adecuada para llevar a cabo reacciones de oxidación y reducción en presencia de H_2O y O_2 .

La forma anatasa y rutilo del dióxido de titanio se emplean como catalizadores para procesos de fotocátalisis¹⁷. Además hay que tener en cuenta, que en los sistemas reales, las partículas están formadas por pequeños cristales que pueden presentar una amplia cantidad de defectos que determinan de manera importante la actividad química, presentando vacantes de oxígeno a nivel superficial. Los aglomerados de estos pequeños cristales generalmente forman las llamadas partículas catalíticas, cuyo tamaño afecta a propiedades tales como difusión la de luz y las propiedades de transporte de reactivos, así como a las propiedades texturales generales.

La fase anatasa se considera la más activa como catalizador, aunque es termodinámicamente menos estable que el rutilo, esta fase se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas (<600°C), lo que explica su mayor superficie activa y su mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y la catálisis. La Figura 7 muestra las estructuras de anatasa y rutilo, donde se aprecia con detalle la celda unidad de cristalización que presentan estas fases: Anatasa tipo de celda tetragonal, con grupo espacial $I4_1/amd$ y Rutilo también tipo tetragonal, con grupo espacial $P4_2/mnm$ ¹¹⁵.

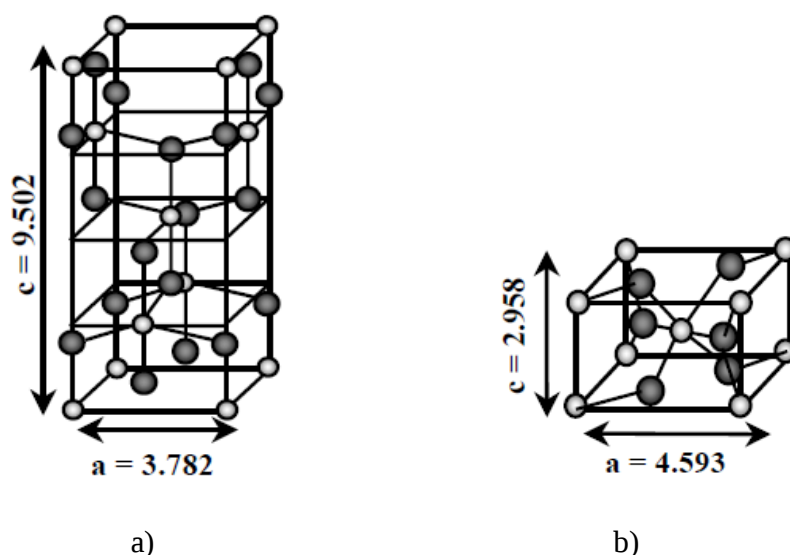


Figura. 7 Celdas unitaria de a) anatasa y b) Rutilo.

Por otro lado, las nanopartículas cristalinas o nanocristales de TiO_2 y/o las capas delgadas presentan grandes áreas superficiales y actividad catalítica, el estudio de estos materiales avanzados es ahora un tema de investigación muy activo^{78,79}. El TiO_2 exhibe algunas propiedades dieléctricas y únicas que pueden utilizarse en varias aplicaciones tecnológicas tales como la fotocátalisis, membranas cerámicas, sensores húmedos, conversión de energía. Frecuentemente se usa en forma de polvo o pequeñas partículas compactas sueltas a escala nanométrica.

Una de las ventajas que presentan los materiales nanocristalinos es que, por razones puramente geométricas, una mayor porción de los átomos que componen el sólido se encuentran en posiciones superficiales. Teniendo en cuenta que los sitios catalíticamente activos se encuentran en la superficie, esta característica convierte a los materiales nanoestructurados en atractivos desde el punto de vista de la catálisis⁷⁷.

La eficiencia de la reacción fotocatalítica depende de diversos factores¹⁷. Uno de los más críticos es la alta probabilidad de recombinación electrón – hueco debido a que no hay una separación física entre los sitios de las reacciones anódicas (oxidación por huecos) y catódica (reducción por electrones). Por otro lado, la baja eficiencia que se obtiene con luz visible es una de las limitaciones más severas de la fotocatalisis heterogénea. Para los fines y objetivos de la fotocatalisis, las bandas de interés son las que limitan el gap o salto de energía entre la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia y, según su grado de ocupación, contienen los niveles ocupados más altos (en inglés, *highest occupied molecular orbital*, HOMO) y los niveles desocupados más bajos (en inglés, *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). El band gap de la anatasa es de 3.2 eV que permite el uso de una gran variedad de lámparas comerciales como fuentes de excitación. La forma rutilo posee un band gap más pequeño, 3.0 eV^{75,76}, aunque su actividad fotocatalítica es relativamente menor⁸⁰.

II.4 Procesos de crecimiento y nucleación.

La formación de una fase sólida en solución involucra varias etapas que se describe a continuación.

Cuando las especies precursoras impactan en el sustrato o soporte, son físicamente adsorbidas en su superficie, las especies adsorbidas no están en equilibrio térmico con el sustrato inicialmente y se mueven sobre su superficie, en este proceso interactúan entre ellas formando centros de nucleación (núcleos). Los núcleos son termodinámicamente inestables y pueden ser desorbidos en un tiempo dado, si los parámetros de deposición son tales que los núcleos colisionan unos con otros antes de ser desorbidos, entonces comienzan a crecer en tamaño, después de alcanzar un cierto tamaño crítico se vuelven termodinámicamente estables, a este proceso se le llama nucleación. La densidad de nucleación y el tamaño promedio de los núcleos depende de los parámetros de crecimiento como la energía de impacto de las especies, la temperatura, la difusión térmica, la topografía y la naturaleza química del sustrato entre otras. El crecimiento de los núcleos lleva a la formación de lo que se denomina islas, el siguiente paso es la coalescencia en el cual las islas comienzan a juntarse unas con otras y tienden a reducir el área de la superficie, esta tendencia a formar islas grandes se denomina aglomeración y se favorece con el aumento en la movilidad de las superficies adsorbidas, lo cual se logra por ejemplo con el aumento de la temperatura. Islas grandes crecen juntas dejando canales y huecos en el sustrato y con el tiempo se pasa de una estructura tipo islas discontinuas a una estructura tipo red porosa. El proceso de crecimiento puede entonces resumirse como un proceso de nucleación, difusión superficial de núcleos, formación de islas y su coalescencia para dar una estructura tipo red⁸².

El proceso de nucleación en solución, se divide en dos categorías: Nucleación Homogénea, que corresponde al caso donde una fase sólida se forma en una solución homogénea, y Nucleación Heterogénea, debida a la presencia de una interfase sobre la cual se produce un crecimiento selectivo. La nucleación homogénea ocurre debido a fluctuaciones locales en la solución ya sea en la concentración, la temperatura u otras variables. La primera etapa de nucleación es la colisión entre iones o moléculas individuales para formar grupos de partículas que son termodinámicamente inestables en cuanto a la redisolución, debido a las altas áreas superficiales y por consiguiente a la alta energía superficial, sin embargo, pueden ser estabilizadas cinéticamente a bajas temperaturas.

La nucleación heterogénea se presenta cuando los grupos de partículas subcríticas, o incluso iones individuales, pueden adsorberse sobre el sustrato. La energía requerida para formar una interfase entre un grupo de partículas y un sustrato sólido será menor que la requerida para la nucleación homogénea donde tal interfase no se presenta. Por consiguiente, la nucleación heterogénea es más favorable en términos energéticos que la nucleación homogénea y puede ocurrir cerca de las condiciones de equilibrio de saturación, comparada con el alto grado de sobresaturación que se requiere para la nucleación homogénea. Estos núcleos subcríticos pueden crecer ya sea por difusión superficial o por agrupación superficial de partículas más pequeñas presentes en la solución. Cabe mencionar que los núcleos subcríticos en solución se convierten en supercríticos cuando se adsorben sobre el sustrato, como consecuencia del reducido contacto entre los núcleos y la solución, así como de la estabilización de los núcleos adsorbidos⁸¹⁻⁸³.

II.4.1 Mecanismo de adsorción

La adsorción es un fenómeno físico que se define como la acumulación de una sustancia o material en la interfase entre la superficie de un sólido y la solución que lo rodea. Ésta adsorción depende fuertemente de las condiciones de la solución, como el pH, la fuerza iónica o de la presencia de iones que puedan competir por los puntos de coordinación y del área superficial específica.

Los óxidos metálicos pueden presentar dos tipo de carga, una carga permanente o constante, y/o bien una carga variable. La primera proviene de los defectos o de las substituciones isomórfas en la red cristalina del material, mientras que la segunda es debida a la ionización de grupos funcionales contenidos ó adsorbidos en su superficie. Concretamente, al entrar en contacto con una solución acuosa, la superficie de un óxido metálico se comporta como un ácido de Lewis ya que el número de coordinación del metal en la superficie del sólido es menor que la del metal en la matriz del mismo. Esto facilita la adsorción de moléculas de agua, que posteriormente se disociarán creando una superficie hidroxilada a través de la formación de un enlace químico entre los grupos hidroxilo y el catión del óxido. Para la mayoría de óxidos, esta quimisorción disociativa parece ser el proceso energéticamente favorecido^{83,84}.

II.5 Métodos de Síntesis de TiO₂ y MWCNT's

Los métodos empleados para producir materiales nanoestructurados pueden ser físicos, químicos o biológicos. La selección de alguno de ellos, en muchos casos está determinada por la estructura y función del producto. En este caso, nos referiremos a aquellos utilizados en la fabricación de los materiales en que se basa el desarrollo de este trabajo.

Las metodologías físico-químicas son una alternativa, ya que proponen gran versatilidad sobre las características del producto a partir del control de soluciones químicas precursoras y de variables como temperatura y atmosfera controlada. Los métodos vía húmeda no precisan el uso de equipos de vacío y no demandan grandes cantidades de energía, ofreciendo la oportunidad de preparar nanocompuestos con propiedades deseadas con menores recursos.

Los materiales compuestos de TiO₂/MWCNT's han sido fabricados por diferentes métodos, incluyendo, mezcla mecánica de TiO₂ y MWCNT's, síntesis de sol-gel de TiO₂ en presencia de MWCNT's, métodos de electrohilado, deposición electroforética, y la deposición de vapor químico. La uniformidad del recubrimiento del óxido y las propiedades físicas de los materiales compuestos varían de acuerdo con el método de preparación. Aunque el método de deposición de vapor químico y electrohilado, requieren equipo especializado y no es sencillo. El método sol – gel sigue siendo el más utilizado^{78,85,86}.

II.5.1 Síntesis y Funcionalización de Nanotubos de Carbono Multipared

Una gran cantidad de investigadores se han dedicado a estudiar esta nueva forma alotrópica del carbono. Existen diferentes métodos para la obtención de los nanotubos de carbono. El arreglo atómico de los nanotubos se puede cambiar con el método de obtención o procesamiento. Los tres métodos más usados para sintetizarlos son: arco eléctrico, ablación láser y deposición química de vapores⁸⁷.

II.5.1.1 Ablación láser

Este método se basa en hacer incidir un haz sobre un blanco de grafito, el cual se encuentra en un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno a una temperatura de 1200°C. En uno de los extremos del tubo de cuarzo se pone el laser y en el otro un enfriador en donde se colecta el material. Para la producción de nanotubos de pared múltiple, únicamente es necesario utilizar un blanco de grafito. Sin embargo, la producción de nanotubos de pared simple se logra al agregar un catalizador en el blanco de grafito. En la figura 8 se muestra el esquema de este método⁸⁸.

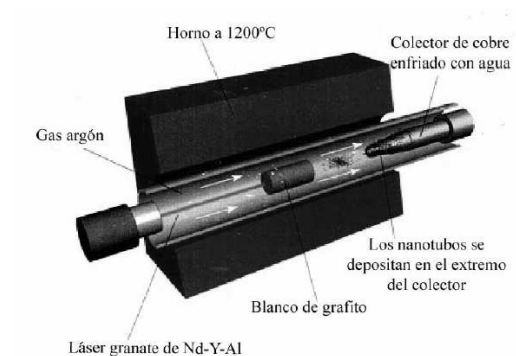


Figura. 8 Ablación láser

II.5.1.2 Arco eléctrico

Este método se basa en generar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito separados por aproximadamente 1mm, bajo una atmósfera inerte por lo regular de argón o de helio a una presión de 500 torr. En este proceso, el ánodo se consume y el material es depositado en el cátodo en la producción de nanotubos de pared múltiple. Una vez culminado el proceso se saca el cátodo y de ahí se extrae el material. En el caso de síntesis de nanotubos de pared simple se modifica ligeramente el experimento. En el ánodo se pone un catalizador, comúnmente se utiliza hierro, el cual es evaporado en el proceso de síntesis, permitiendo la deposición de partículas catalizadoras en la cámara. Estas partículas funcionan como semillas para crecer nanotubos de carbono de pared simple. En la figura 9 se muestra un esquema de este método⁸⁹.

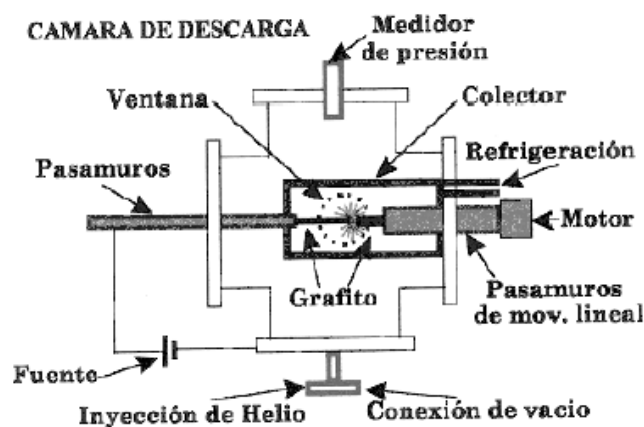


Figura. 9 Arco eléctrico

II.5.1.3 Deposición química de vapores (Spray pirolisis).

El método de spray pirolisis permite la obtención de nanopartículas desde una gran variedad de soluciones precursoras lo que podrá dar lugar a la obtención de múltiples sistemas compuestos de estequiometría compleja, en forma de nanopartículas sólidas, con diferentes composiciones y por lo tanto con diferentes propiedades funcionales. La técnica está basada en la descomposición de pequeñas gotas submicrométricas de un aerosol (en este caso contiene, hidrocarburo/catalizador), generadas por dispositivos ultrasonidos (nebulizador) para la obtención de nanopartículas en un sólo paso. Las gotas de aerosol son convertidas en partículas nanoestructuradas a altas temperaturas ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). El aerosol es transportado por un gas portador al interior de un horno tubular horizontal. Las etapas de precipitación en fase sólida, descomposición y sinterización suceden en una fase en dispersión, y se mantiene una salida al ambiente del gas residual. Una vez transcurrida la etapa de pirolisis, se deja enfriar el horno para recuperar los MWCNT's. Se muestra en la figura 10 un esquema del método^{90,91}.

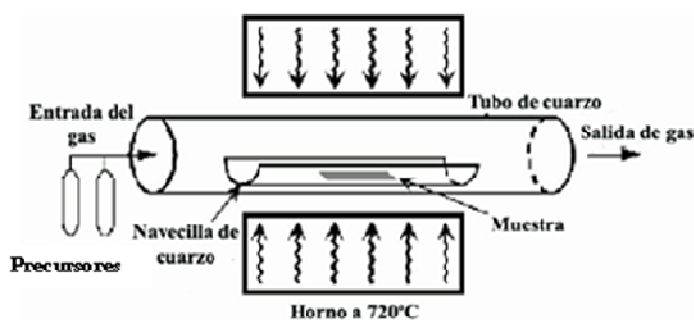


Figura. 10 Deposición química de vapor.

Para este trabajo se utilizaron MWCNT's, sintetizados por colegas del laboratorio de nanotecnología de esta universidad (A. Martínez-Ruiz, 2008) empleando el método de spray pirolisis⁹². Lotes de algunos de ellos fueron funcionalizados en soluciones ácidas.

Los nanotubos de carbono sintetizados pueden tener impurezas tales como, carbono amorfo, partículas de grafito, fullerenos pequeños, partículas del catalizador. Este tipo de subproducto se puede eliminar utilizando tratamientos oxidantes, el cual ayuda a purificar y también es parte del tratamiento de funcionalización.

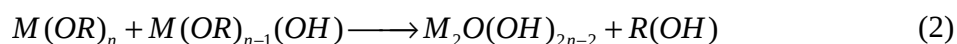
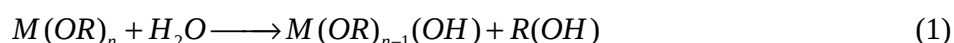
Debido a que los nanotubos de carbono son altamente insolubles en medios acuosos y en la mayoría de los solventes comunes, esto hace que sean muy difíciles de dispersar uniformemente. Sin embargo, mediante el acoplamiento de grupos químicos en la superficie, en los extremos y en la cavidad interna, pueden volverse solubles en solventes orgánicos y en soluciones acuosas. A este proceso se le llama funcionalización.

La funcionalización en los MWCNT's es un proceso de modificación superficial para mejorar la interacción con otros materiales, esta modificación puede ser covalente o no covalente. La modificación no covalente se basa en interacciones de Van der Waals entre las paredes del nanotubo y moléculas pequeñas. Por otro lado, la modificación covalente es un método de oxidación química que permite incorporar grupos carboxílicos, hidroxilos y carbonilos en su superficie (ej. empleando soluciones ácidas como HNO₃ o H₂SO₄ o mezclas de ellas), creando defectos en la estructura del nanotubo de carbono, los cuales sirven como grupos reactivos o puntos de anclaje para posteriores funcionalizaciones⁹²⁻⁹⁴.

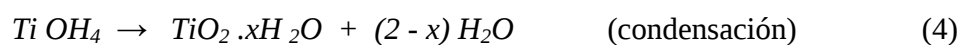
II.5.2 Síntesis de TiO₂ por el método sol – gel

El TiO₂ ha despertado gran interés por su actividad fotocatalítica que lo hace apto para diversas aplicaciones. Existen varios métodos para obtener dióxido de titanio, entre ellos: síntesis química en fase vapor, hidrotérmica, sol – gel y precipitación controlada, entre otras. El método normalmente empleado para sintetizar el TiO₂ es el proceso sol – gel debido a sus diversas ventajas⁹⁵.

Este método también conocido como deposición de solución química, es una técnica de química húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Se denomina sol-gel debido a que hay una transición de un sistema líquido, generalmente coloidal a una fase sólida de gel. Un sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido. Un gel es un sólido semirrígido en el que el disolvente está embebido en un material que es coloidal. El método sol-gel involucra el uso de precursores moleculares, principalmente alcóxidos metálicos, los cuales permiten la obtención de redes macromoleculares que contienen oxígeno, a través de reacciones de hidrólisis (1) y condensación (2) que se pueden expresar esquemáticamente de una forma general así⁹⁶:



Los grupos alcoxi utilizados más frecuentemente en la síntesis de TiO₂ contienen desde 2 (etóxido) hasta 4 (butóxido) átomos de carbono y su reactividad durante la hidrólisis en la presencia de exceso de agua es rápida y exotérmica, y se completa en pocos segundos. Para evitar fuertes reacciones de hidrólisis, los alcóxidos son usualmente diluidos en alcohol, previo al mezclado con agua y se pueden adicionar aditivos al sistema; también se usan catalizadores, generalmente diversos ácidos simples, por ejemplo, el ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido acético para reducir las velocidades de reacción⁹⁷. En este método de sol – gel las reacciones de hidrólisis y condensación, de los alcóxidos de titanio cumplen la regla general indicada en las ecuaciones (3) y (4), tal que:



Una particularidad del titanio es que tres de sus precursores: el etóxido, $Ti(OC_2H_5)_4$, el isopropóxido, $Ti(OC_3H_7)_4$, y el butóxido, $Ti(OC_4H_9)_4$, forman complejos tipo peróxido que en solución generan un color naranja profundo. El $Ti(O_2)(OH)_{acu}(OC_2H_5)$ es un ejemplo de estos complejos pero el mecanismo que conduce a su formación aún no está muy clara.

La química del proceso real nunca es tan simple, por lo que es muy frecuente el uso de aditivos con el objetivo de mejorar el proceso y obtener mejores materiales. En este método se adiciona material soporte (MWCNT's) durante el proceso de sol-gel. Para sintetizar sólidos por este método se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se somete a un tratamiento hasta que forme un gel, que se calienta para: (i) eliminar el disolvente, (ii) descomponer aniones precursores y (iii) permitir el reordenamiento de la estructura del sólido para favorecer la cristalización⁹⁷⁻⁹⁸.

II.6 Técnicas de Caracterización de nanomateriales

Existe una gran variedad de técnicas para caracterizar nanomateriales. La selección depende de la información que se desee obtener y el tipo de muestra a analizar. En este trabajo usamos algunas de ellas y a continuación las describiremos brevemente.

II.6.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Composición química (EDS)

La Microscopia Electrónica de Barrido [scanning electron microscopy (SEM por sus siglas en inglés)] es una técnica que nos proporciona imágenes de los detalles superficiales de la muestra en estudio, dando una impresión más real de la tridimensionalidad. Es muy útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de una muestra. En la figura 11 se muestra una imagen del equipo.

Las imágenes que se obtienen del SEM son producidas por los electrones secundarios de baja energía (<50eV) emitidos por la superficie de la muestra. Existe una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en el monitor después del barrido repetido de la muestra; la imagen resalta en este caso los puntos de la muestra caracterizados por una alta emisión secundaria (puntos brillantes), lo que establece un buen contraste. Por tanto, el resultado es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la muestra; las variaciones de intensidad evocan al observador sensaciones de relieve que corresponden a la topografía de la muestra.

Cuando se produce la ionización de átomos presentes, esto es, la pérdida de electrones internos, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria y llena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta en forma de rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituido por una serie de picos de intensidad variable a los que se denomina rayos X característicos^{113,114}.

Un detector acoplado al SEM detecta los rayos X característicos que se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico. La detección de los rayos X permite identificar los elementos presentes y establece su concentración, esto se conoce como la técnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)⁹⁹⁻¹⁰².

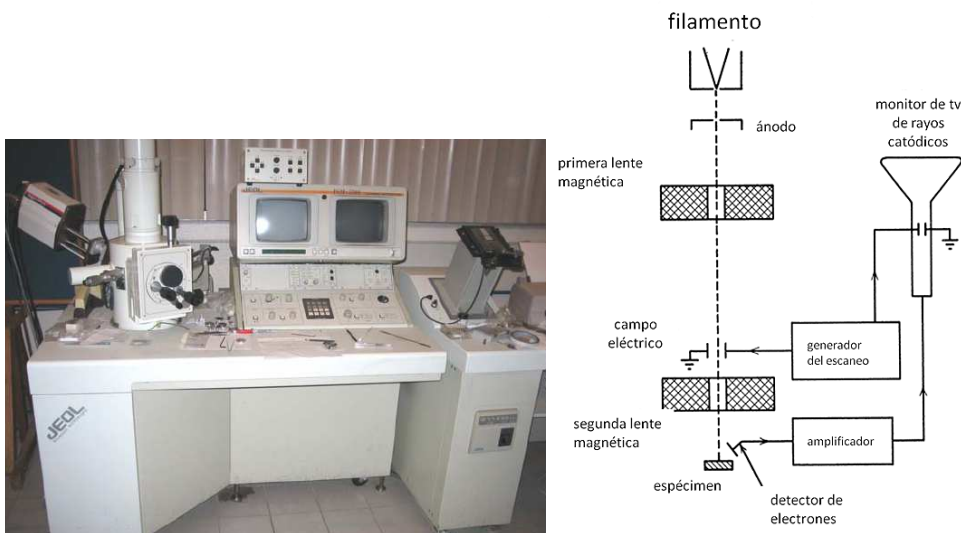


Figura. 11 Izquierda. Imagen del microscopio electrónico de barrido JOEL JSM-5300; Derecha. Esquema del SEM.

II.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El Microscopio Electrónico de Transmisión [transmisión electron microscopy (TEM por sus siglas en inglés)] se utiliza para obtener imágenes con resolución atómica, información cristalográfica y composición química. Es una herramienta fundamental para estudiar características a nanoescala de un material y por tanto, es un importante complemento del SEM en el estudio de superficies. A diferencia de otros microscopios, éste no explora superficies, por el contrario, el haz de electrones incidente atraviesa la muestra (electrones transmitidos) y el voltaje de aceleración de electrones es mayor (resolución atómica) la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fluorescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna.

El TEM consta de una fuente de electrones, un juego de lentes magnéticas para direccionar y ensanchar el haz de electrones permitiendo ‘iluminar’ una región de interés en la muestra. Lentes condensadoras enfocan el haz de electrones sobre la muestra y otro juego de lentes magnéticas ensanchan el haz y lo llevan a la pantalla fluorescente.

El equipo puede operarse en dos modos, modo de difracción y modo de imagen (Figura 12). La lente objetivo da lugar a la formación de dos planos de convergencia, el plano focal donde coinciden en un conjunto de puntos todos los haces que emergen paralelos entre si y el plano imagen, donde convergen todos los haces provenientes de un mismo punto. La lente objetivo toma los electrones emergentes de la muestra y los dispersa para visualizar el patrón de *difracción de electrones* en el plano focal, o bien los recombina para visualizar una *imagen de alta resolución* en el plano imagen. Finalmente las lentes intermedia y de proyección son las encargadas de tomar la imagen o el patrón de difracción, ampliarlo y proyectarlo en la pantalla fluorescente. Variando la intensidad de la corriente que circula por la lente intermedia se selecciona que su objeto sea el plano focal o el plano imagen^{99,102,103}.

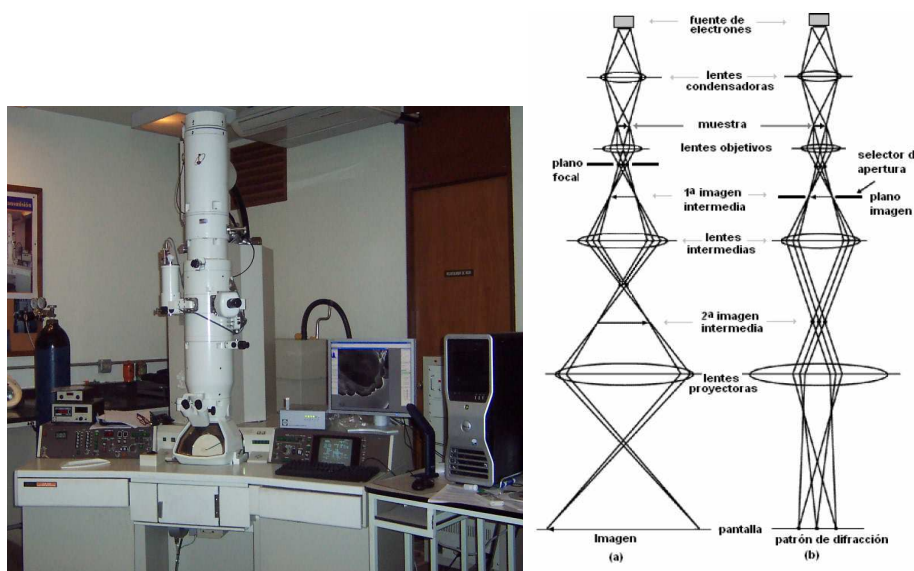


Figura. 12 Izquierda. Imagen del TEM; Derecha. Modo de operación, a) Modo imagen y b) Modo difracción.

II.6.3 Difracción de rayos X (XRD)

Con la técnica de difracción de rayos X [X-ray diffraction (XRD, por sus siglas en inglés)], podemos identificar los parámetros cristalográficos de un material. En principio podemos saber desde un punto de vista cualitativo si el material es cristalino o amorfo; si es cristalino, entonces podemos obtener información sobre los planos de difracción, tamaño de cristales, determinación de fases, etc¹¹⁵.

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre un material sólido. El haz incide en un rango angular definido y por

difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según el acomodo de los átomos en el cristal. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que en ciertas direcciones es posible identificar conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. La información de la estructura cristalina de un material se obtiene gracias a que la longitud de onda de los rayos X utilizado es comparable a las distancias interatómicas e interplanares ($\sim 1 \text{ \AA}$), cada familia de planos cristalinos funciona como una rejilla en la difracción de los rayos X.

La ley de Bragg escrita mediante la ecuación (5) describe básicamente la difracción ocurrida en los cristales. Esta ley relaciona el ángulo θ que forman el haz incidente y la familia de planos con la distancia interplanar d_{hkl} y la longitud de onda incidente λ asociada a los rayos X.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (5)$$

Esta ecuación expresa la condición que deben cumplir los haces difractados por las familias de planos (h k l) para dar lugar a un pico de difracción, es decir, cuando hay interferencia constructiva entre los haces dispersados lo cual sucede si la diferencia de camino entre ellos es n veces la longitud de onda empleada, en donde n es un número entero.

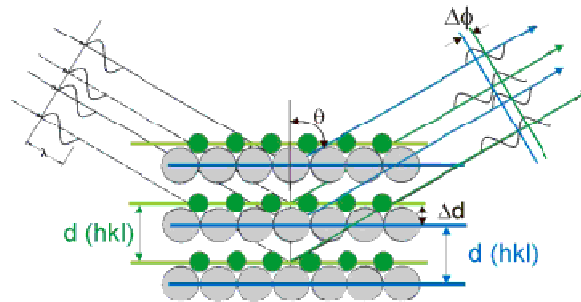


Figura. 13 Ilustración de la difracción de un haz incidente por dos planos sucesivos con espaciado interplanar d . La diferencia de camino recorrido entre los haces difractados debe ser múltiplo de la longitud de onda (interferencia constructiva), formando un ángulo θ .

La ecuación (5) nos indica que es posible obtener los ángulos de difracción para los planos de un cristal y, esta información es presentada en forma de difractograma de rayos X. De los espectros de difracción de rayos X de un material policristalino (tipo polvo) también podemos determinar el tamaño promedio de grano (d_c) a partir de la ecuación propuesta por Scherrer:

$$d_c = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (6)$$

donde, d_c es el diámetro del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación, k es la constante de Scherrer y su valor es similar a la unidad, β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra y θ el ángulo de difracción¹⁰⁴⁻¹⁰⁶.



Figura. 14 Difractómetro de Rayos X, Philips modelo X'Pert.

II.6.4 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La Espectroscopia de electrones fotoemitidos [X-ray photoelectron spectroscopy (XPS por sus siglas en inglés),] es una técnica utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición química de la superficie de un material. La información obtenida es proporcionada por la capa de unos 2 nm de profundidad respecto a la superficie. Permite también determinar el ambiente químico del elemento analizado.

El principio básico de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, en el que un fotón de rayos X incide sobre la muestra, interactuando de forma directa con un electrón de un nivel de energía interna de uno de los átomos que componen el material transfiriendo su energía. Si se transfiere la energía suficiente para superar la energía de enlace, el electrón será expulsado de la superficie; entonces se dice que ocurre la fotoemisión. Los electrones emitidos poseen una energía cinética característica y ésta es detectada por el analizador de electrones; conociendo la energía del haz de rayos X se puede conocer la energía de enlace del electrón, correspondiente al nivel de energía atómico del que se originó. Este proceso se describe mediante un balance de energía, a través de la relación de Einstein:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (7)$$

Donde E_b es la energía de enlace, $h\nu$ es la energía de los fotones de la fuente de rayos X, E_k es la energía cinética del electrón emitido y detectado por el analizador de electrones y ϕ es la función trabajo del material, el cual debe ser tomado en cuenta ya que E_b se mide respecto al nivel de Fermi; este parámetro es corregido por el instrumento^{107,108}.



Figura. 15 Equipo XPS RIBER LDM-32

II.6.5 Análisis Electroquímico

La electroquímica estudia las reacciones químicas que se dan en la interfase de un conductor eléctrico (electrodo) y un conductor iónico (electrolito) pudiendo ser una disolución o en algunos casos, un sólido.

Todas las mediciones eléctricas básicas, como la corriente, la resistencia y el voltaje, se han empleado solas o en combinación para propósitos analíticos. Dentro de los métodos electroquímicos abarcan una amplia variedad de técnicas como: potenciometría, polarografía, voltametría, cronoamperometría, conductimetría, etc. basadas en los diferentes fenómenos que se llevan a cabo dentro de una celda electroquímica, y nos dan información importante acerca de las especies activas en solución. A continuación se describen algunos puntos importantes de una celda electroquímica. Un esquema de la celda electroquímica se ilustra en la figura 16.

Existen dos tipos de celdas: la galvánica y electrolítica. La primera es aquella en que una reacción redox espontánea genera una corriente eléctrica. Si se suministra energía eléctrica a una celda, con una fuente de poder, entonces recibe el nombre de celda electrolítica^{29,30}.

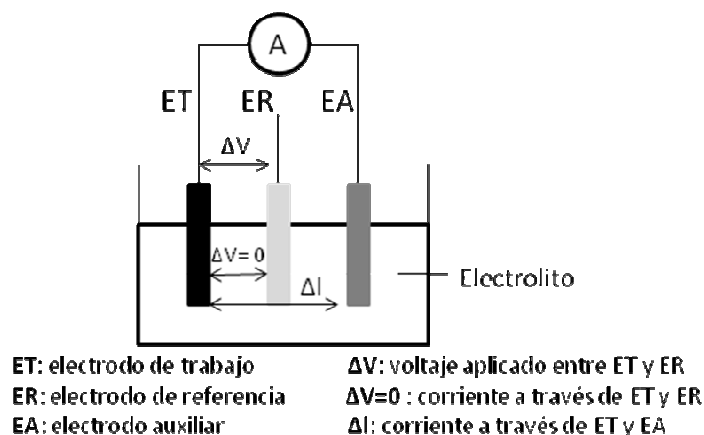


Figura. 16 Representación esquemática de una celda electroquímica.

II.6.5.1 Proceso Redox

En las reacciones químicas donde se produce una transferencia de electrones entre moléculas, átomos o iones se conocen como *reacciones redox*. Para que exista una reacción redox, en el sistema debe haber un elemento que ceda electrones y otro que los acepte:

- El agente *reductor* es aquel elemento químico que suministra electrones de su estructura química a otro material, aumentando su estado de oxidación, es decir; el agente se oxida.
- El agente *oxidante* es el elemento químico que tiende a captar esos electrones, quedando con un estado de oxidación inferior al que tenía, es decir; el agente se reduce.

Cuando un elemento químico reductor cede electrones al medio se convierte en un elemento oxidado, y la relación que guarda con su precursor queda establecida mediante lo que se llama un par redox. Análogamente, se dice que cuando un elemento químico capta electrones del medio se convierte en un elemento reducido, e igualmente forma un par redox con su precursor reducido. Los conceptos de oxidante y reductor no son conceptos absolutos, ya que cada átomo, molécula o ion se comportará como oxidante frente a aquellos otros que sean menos oxidantes que él, pero cuando se encuentre con otro más oxidante, se comportará como reductor.

La importancia de una reacción redox, está en el hecho de que se puede hacer que la transferencia de electrones del reductor al oxidante, tenga lugar en un par de electrodos conectados mediante un conjunto externo de circuitos.

En un electrodo (el ánodo) el reductor transfiere uno o más electrones al electrodo metálico mientras que, para mantener un equilibrio eléctrico total, un número igual de electrones deberá abandonar dicho electrodo y pasar a través del alambrado externo. Simultáneamente, el cátodo cede un número igual de electrones al oxidante.

El ánodo es el electrodo donde ocurre la oxidación, y el electrodo donde ocurre la reducción es el cátodo. El circuito eléctrico se completa entonces mediante los iones que se mueven a través de la solución (electrolito) entre los dos electrodos, y el alcance del proceso redox puede ser comprobado o controlado por medio de operaciones electrónicas realizadas sobre la parte externa del circuito.

II.6.5.2 Doble capa eléctrica electroquímica

La separación de carga en la unión de dos materiales se llama polarización interfacial, y está caracterizada por la aparición de una diferencia de potencial eléctrico en la interfase, que depende de la naturaleza y composición de las fases en contacto. La distribución de carga que se establece se conoce como *doble capa eléctrica*. La doble capa es un término que describe el arreglo que tienen los iones y las moléculas del solvente en solución al aproximarse a la superficie de un electrodo cargado eléctricamente, de tal forma que se presentan dos capas con polaridad distinta separadas por una distancia de orden molecular.

El primer modelo de la doble capa eléctrica se atribuye normalmente a Helmholtz en 1879, basado en un modelo físico en el que una capa de iones es adsorbida a la superficie. Helmholtz propone la existencia de una capa de solvente sobre la superficie del electrodo e iones adsorbidos (Plano interno de Helmholtz, IHP), seguida de una capa de iones con su coraza de solvatación intacta (Plano externo de Helmholtz, OHP), de tal forma que las cargas iónicas en la solución son compensadas por cargas opuestas en la superficie del electrodo. Más tarde Gouy y Chapman (1910 - 1913) aportaron una serie de modificaciones al considerar que los iones se acomodan a lo largo de un espesor de solución finito conocido como la capa difusa, ligada a la agitación térmica y con la función de balancear la carga del electrodo. En este modelo el potencial superficial disminuye exponencialmente debido a la adsorción de los contraiones presentes en la disolución.

El modelo presente es, en lo fundamental, el modelo propuesto por Stern en 1924 con algunas modificaciones, en el cual se combina la capa adsorbida de Helmholtz con la doble capa difusa de Gouy-Chapman. En él se utilizan importantes aproximaciones: los iones son considerados como cargas puntuales, sólo las interacciones coulombianas son significativas, la permitividad eléctrica es constante en el interior de la doble capa, el solvente es uniforme a escala atómica. A continuación en las siguientes figuras (17 y 18) se muestran los modelos propuestos de la doble capa eléctrica y la caída de potencial hacia el seno de la solución¹⁰⁹.

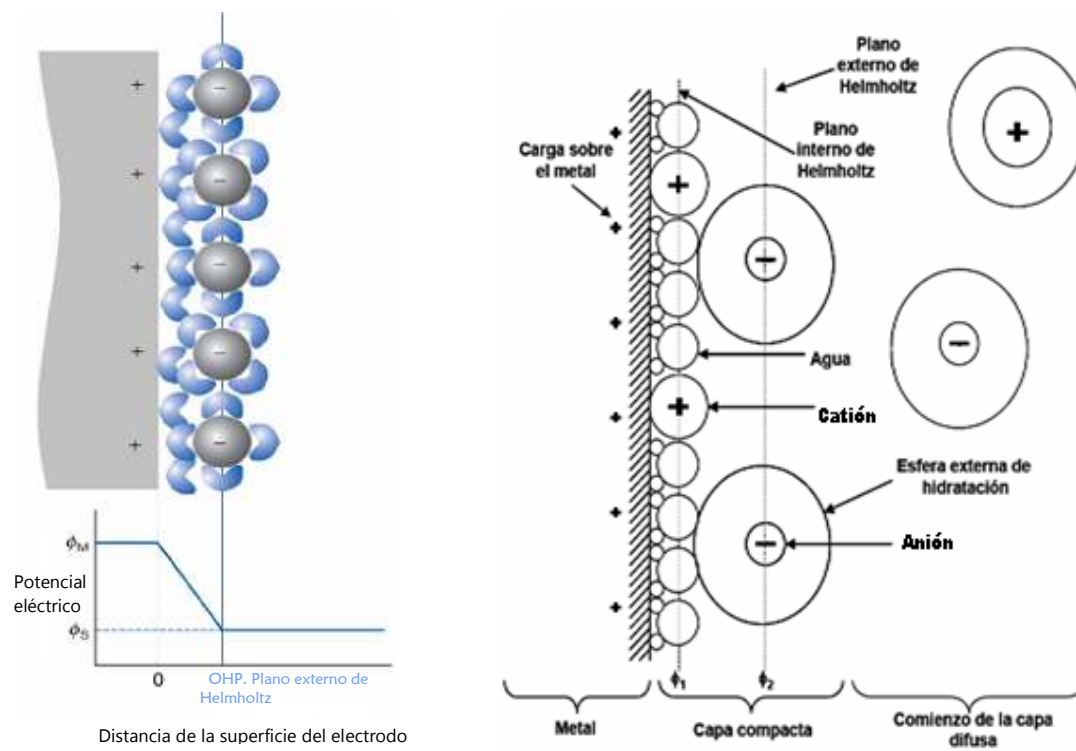


Figura. 17 Modelo de Helmholtz.

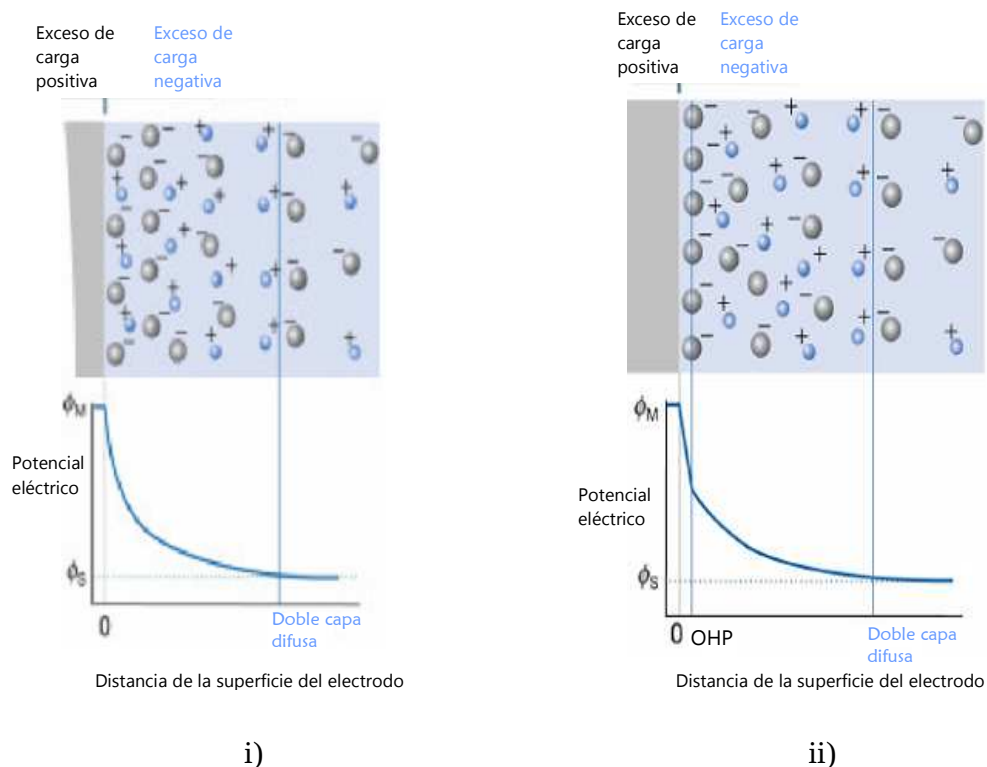


Figura. 18 Modelo: i) Gouy-Chapman y ii) Stern

II.6.5.3 Mediciones Electroanalíticas

Existen tres tipos de experimentos electroquímicos y tres clases de dispositivos de control o medición para ponerlos en práctica. Estas tres clases de experimentos son: potenciométricos, galvanoestáticos y potencioestáticos. Para emplear estos métodos se aconseja utilizar una celda que contenga tres electrodos (un ánodo, un cátodo y un electrodo de referencia). El electrodo de trabajo, donde ocurre el proceso electroquímico que se trata de observar, puede ser el ánodo o el cátodo. El electrodo restante se conoce normalmente como el electrodo auxiliar. A continuación una breve descripción del tipo de mediciones.

Mediciones Potenciométricas: Se trata de un tipo de medición en la que el dispositivo (potenciómetro o seguidor de voltaje) de control se destina principalmente a asegurar que no extraiga de la celda ninguna cantidad significativa de corriente.

Mediciones Galvanostáticas: En esta medición la corriente se mantiene constante o se controla mientras se mide el voltaje. Si la corriente pasa a través de una celda electroquímica está especificada, la extensión de todo el proceso redox siempre estará determinada.

Mediciones Potenciostáticas: En este tipo de medición el potenciostato controla automáticamente el voltaje real y lo mantiene al valor deseado mediante el ajuste de la corriente. La información se obtiene convenientemente en la forma de una gráfica de la corriente como una función del voltaje o del tiempo; a partir de la curva, es posible calcular la concentración analítica.

II.6.5.4 Voltametría

En la electroquímica analítica los métodos se dividen dependiendo el tipo de transporte de masa, en donde el mecanismo de transporte en la solución se puede dar por difusión (gradiente de concentración), migración (gradiente de potencial eléctrico) y convección (gradiente de velocidad). Dentro de los métodos basados en difusión, donde hay control de potencial (E) y corriente (i), se encuentra la Voltametría. Esta técnica estudia entonces las relaciones entre la corriente y el voltaje de un electrodo de trabajo.

Es una técnica electroanalítica en la que se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo (electrodo de trabajo) sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad eléctrica que pasa por este electrodo. La intensidad medida es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente. Nos permite caracterizar las propiedades redox de los compuestos, la cinética de los electrodos y el estudio de los mecanismos de reacción.

Según el barrido que se realice se clasifica en diferentes técnicas: Voltametría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés), de onda cuadrada, de impulsos y cíclica, entre otras. Una de las variaciones más utilizada, es la Voltametría Cíclica (CV, por sus siglas en inglés), lo que realiza esta técnica es monitorear la respuesta del sistema al producirse un cambio temporal en el potencial de la interfase. Esto consiste en variar el potencial de forma lineal y después invertir el sentido del barrido drásticamente hasta volver a su estado inicial. Entonces podremos ver un proceso de reducción seguido por la reoxidación y de esta forma obtener información valiosa tanto de lo que ocurre en el electrodo como lo que ocurre en la solución⁵⁴.

El comportamiento electroquímico en el sistema se obtiene a través de un barrido de potencial con respecto al tiempo y registrando las curvas de corriente contra potencial. Por lo que, la aparición de un pico de corriente a un potencial dado indica si el material está involucrado en la reacción; entonces podemos saber si la especie es electroactiva.

En la figura 19 se muestra una gráfica voltamperométrica de un proceso reversible. Se obtiene una curva con un máximo característico donde el potencial medio $E_{1/2}$ cae aproximadamente a la mitad entre el potencial máximo relativo $E_{pk/2}$ y el potencial máximo absoluto E_{pk} . La parte descendente de la curva sigue una dependencia de $1/\sqrt{t}$ (t es tiempo), de tal manera que en el caso de barridos rápidos, la corriente cuenta con un tiempo más corto para su disminución. La altura máxima cambia en proporción a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (v), así como en proporción a la concentración de la especie electroactiva¹¹⁰.

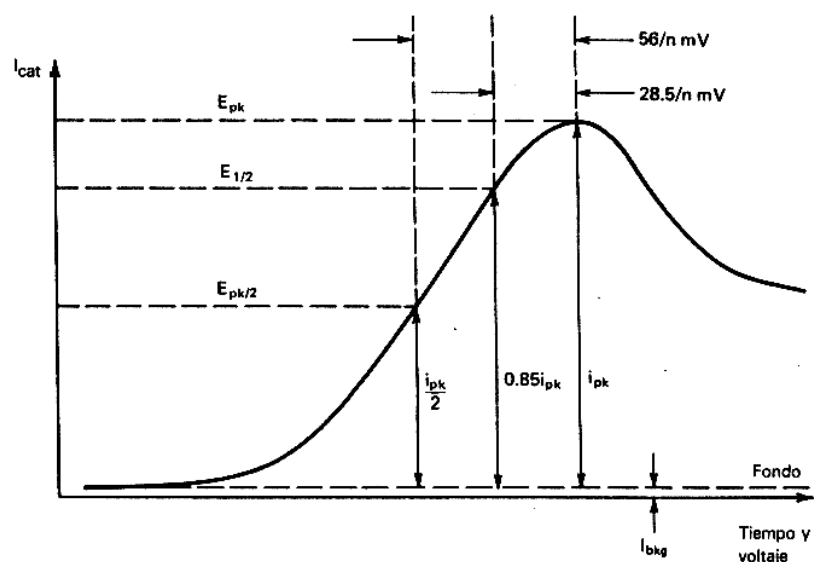


Figura. 19 Voltamograma típico de barrido lineal para un sistema reversible.

Como se menciono anteriormente en el caso de la voltametría cíclica (VC), se continúa el barrido en la dirección inversa hasta E_i y el resultado es como el que se muestra en la figura 20. Los dos máximos que se muestran, describen la reducción y la oxidación. La forma del voltamograma puede indicar si un proceso es electroquímicamente reversible, quasi-reversible o irreversible.

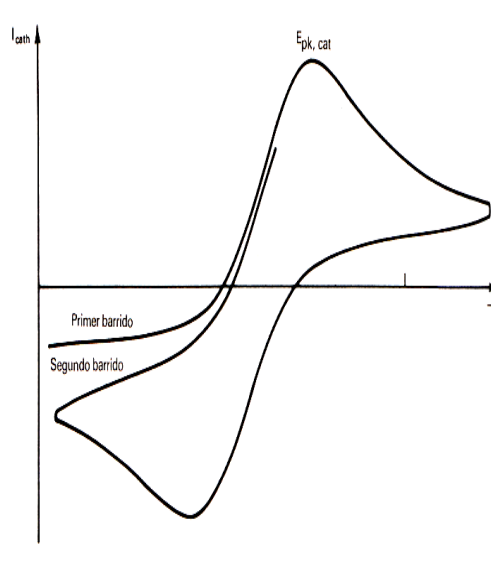


Figura. 20 Voltamograma cíclico para un sistema reversible.

La caracterización del material con este método electroquímico se llevo a cabo en un Potenciostato/Galvanostato marca EG & G Princeton Applied Research, modelo VersaStatTM utilizando una celda de tres electrodos; en modo de medición potenciostático (figura 21).

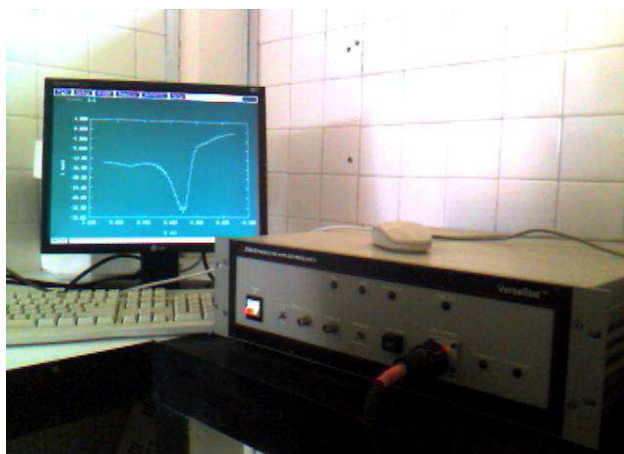


Figura. 21 Potenciostato/Galvanostato marca EG & G Princeton Applied Research, modelo VersaStatTM

III. Desarrollo Experimental, Resultados y Discusiones.

La fase experimental de este trabajo comprendió la realización de varios experimentos. Iniciamos con la funcionalización de los MWCNT's previamente sintetizados por integrantes de laboratorio de nanotecnología de la facultad de Ciencias UABC. Enseguida ensayamos dos métodos de síntesis química (coloidales): uno convencional modificado y otro que desarrollamos durante nuestros experimentos (propuesto), para crecer TiO_2 (anatasa) sobre nanotubos de carbono multipared (MWCNT's). A través del análisis de los resultados obtenidos en la evolución de las nanoestructuras del óxido sobre el soporte de carbono comparamos los dos métodos. Finalmente evaluamos la capacidad fotoelectrocatalítica del material nanoestructurado mediante el proceso de oxidación del fenol (prueba estándar) como posible aplicación en tecnológica de remediación ambiental. A continuación se describe el desarrollo experimental presentando los resultados de la caracterización de los compuestos obtenidos.

III.1 Funcionalización y caracterización de los MWCNT's

Los nanotubos de carbono multipared utilizados estaban previamente sintetizados por el método de spray pirolisis. Para la síntesis se utilizó una solución de ferroceno/benceno como precursores y un flujo de argón como gas de arrastre. La reacción se lleva a cabo a la temperatura de 900°C durante 10 minutos en el interior del un tubo de cuarzo. Las moléculas orgánicas se descomponen y los átomos de carbono se ordenan en forma de nanotubos de carbono multipared utilizando una nanopartícula de fierro como nucleador catalítico. Ya que se estabilizó el sistema a temperatura ambiente, se sacaron los nanotubos de carbono raspando las paredes del tubo de cuarzo.

La funcionalización de los MWCNT's se llevó a cabo de la siguiente manera: 500 mg de MWCNT's "limpios" se dispersaron mediante agitación por ultrasonido (sonicado) en 100 ml de HNO_3 (70%, Aldrich). Posteriormente la suspensión se sometió a reflujo con agitación constante durante 6 horas a 90°C . Después del tratamiento oxidante, se filtró la suspensión realizando lavados con agua desionizada hasta que el pH del liquido filtrado fue de 7. Finalmente los nanotubos se secaron mediante un calentamiento durante 30 minutos a 80°C . Los nanotubos de carbono se analizaron por SEM-EDS, TEM y XRD.

El estudio efectuado por SEM y EDS para los nanotubos utilizados en las síntesis de los nanocompositos nos indica que están prácticamente limpios con muy pocas cantidades de oxígeno debido a la funcionalización.

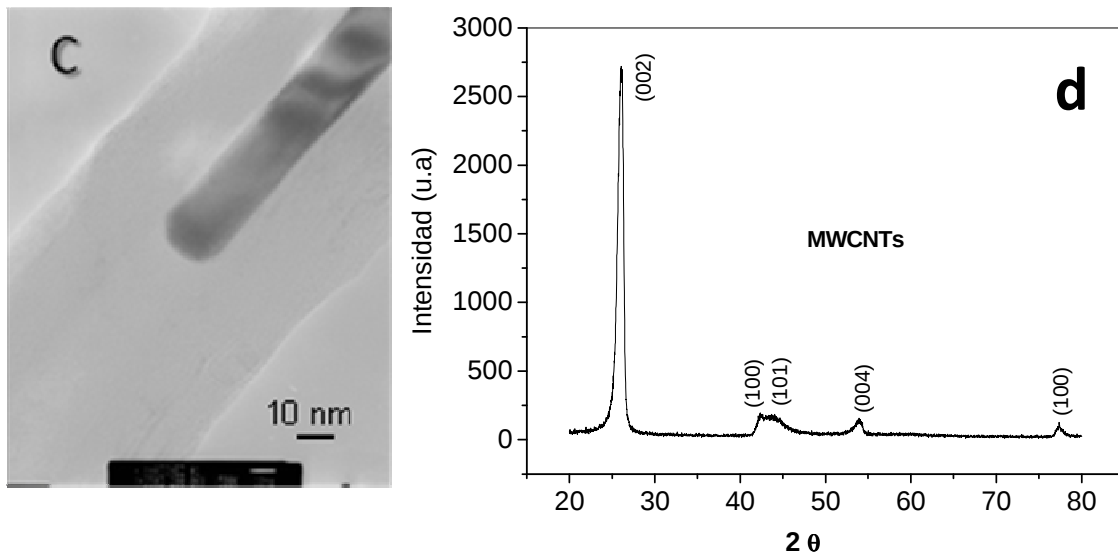
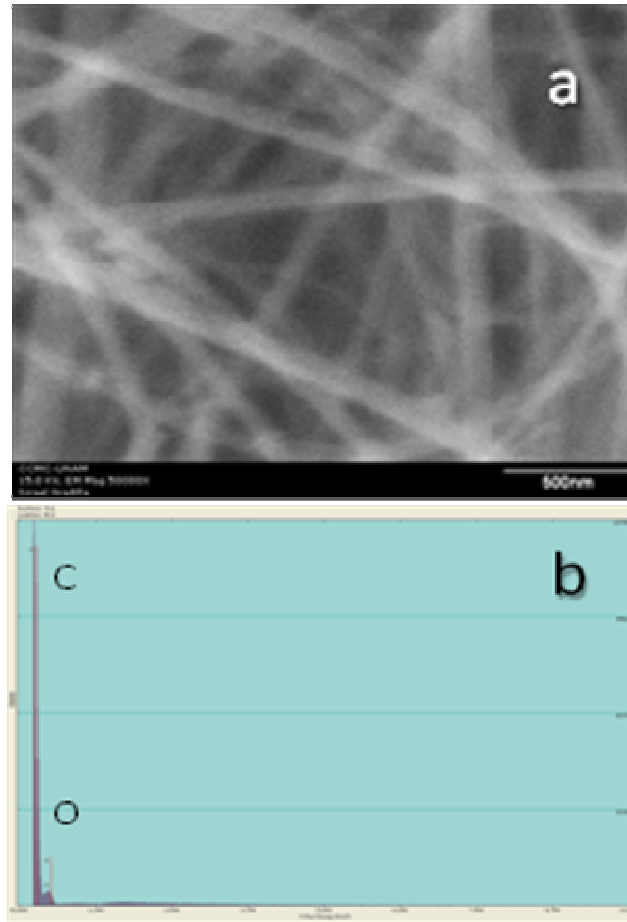


Figura. 22 Nanotubos de carbono multipared funcionalizados. a) Imagen de SEM, b) Espectro EDS, c) imagen TEM y d) Difractograma de rayos X característico de MWCNT's.

En la Figura 22 (a y b) se puede observar que los nanotubos de carbono son del orden de 100nm de diámetro y su espectro elemental correspondiente confirma la presencia de carbono y oxígeno. En la imagen de TEM (figura 22c) se observan claramente las capas del nanotubo limpio y en el centro observamos parte del catalizador (Fe) que se uso para crecerlos y en el difractograma de rayos X (figura 22d) se observan los picos característicos de los MWCNT's que corresponden a la fase cristalina del grafito comparando con la base de datos ICDD (DRXWin v.2.2) ficha 411487.

III.2 Síntesis de TiO₂ (Anatasa) nanoestructurado soportado en MWCNT's.

Como se menciono al inicio del capítulo, la metodología para la síntesis de TiO₂ nanoestructurado, el cual se llevo a cabo por dos vías: método sol-gel modificado e impregnación directa, que se describirán secuencialmente. Los compuestos empleados para la síntesis fueron principalmente: n-butoxido de titanio (IV), Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ 98+% (Alfa Aesar), alcohol isopropílico, C₃H₈O 99.5% (Jalmeq), agua desionizada (18 Mohm), ácido nítrico, HNO₃ 70+% (Aldrich) y nanotubos de carbono multipared (MWCNT's) funcionalizados. Dentro de los instrumentos primordiales de laboratorio que se manejaron para el experimento fue: un sonicador (Misonix, MicrosonTM XL-2000 ultrasonic cell disruptor), Kit de vidriería para reflujo, canulas de porcelana, caja petri de cristal, termoplato (VWR, dyle-dual) y horno tubular (Thermo Scientific). Todos los compuestos obtenidos como consecuencia de la síntesis fueron sólidos en forma de polvo y algunas láminas, todos ellos

III.2.1 Método sol-gel modificado

Se prepara una suspensión con 20 mg de MWCNT's en 60 ml de isopropanol durante 30 minutos en el sonicador a 50% de potencia. Posteriormente esta solución de MWCNT's se pone a reflujo con agitación constante durante 1 hora, manteniendo la temperatura entre 70°C – 80°C.

Por otro lado, se prepara una suspensión con n-butoxido de titanio como precursor disuelto en isopropanol, adicionando H₂O desionizada y HNO₃ concentrado, la mezcla tiene la relación molar de 1:10:1:0.2 para Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄:R-OH:H₂O:HNO₃ formando el sol, basado en la metodología reportada por Ji-Beom Yoo y colaboradores (2007). Esta mezcla se somete a sonicado por 30 minutos para producir micelas precursoras de las nanopartículas de TiO₂. A continuación el sol se agrega gota a gota a la suspensión de los MWCNT's que está en reflujo; con ello se homogenizaron las dos soluciones. Finalmente, la solución se somete a evaporación del solvente lentamente a 80°C en una caja petri y se deja secar seguido por un tratamiento térmico sin y con flujo de oxígeno (102 psi) en una canula de porcelana, lo anterior con la finalidad eliminar los componentes orgánicos que aún puedan permanecen en las muestras. Los compuestos obtenidos se colocaron en viales herméticamente cerrados, que posteriormente se analizaron por las técnicas SEM, TEM, XRD y XPS. Se presenta un diagrama de flujo y el esquema del procedimiento de síntesis (Figura 23 y 24). Se realizó una serie de experimentos con este método cambiando parámetros (Tabla 3).

Este procedimiento lo llamamos sol-gel modificado debido a que se inicia generando el sol, sin embargo no se produce el gel ya que no se envejece para formar el gel y el sol se incorpora inmediatamente a la suspensión de MWCNT's / Isopropanol.

Tabla 3. Resumen de experimentos por el método sol-gel modificado.

Muestra	Tiempo de reflujo (hr)	Tiempo de horneado (hr)	Temperatura (°C)
M.1a	3	1	450
M.1b	2	1	450
M.1c	8	0.5	300
M.1d	12	0.5	300
M.1e	26	0.5	300/flujo de O ₂

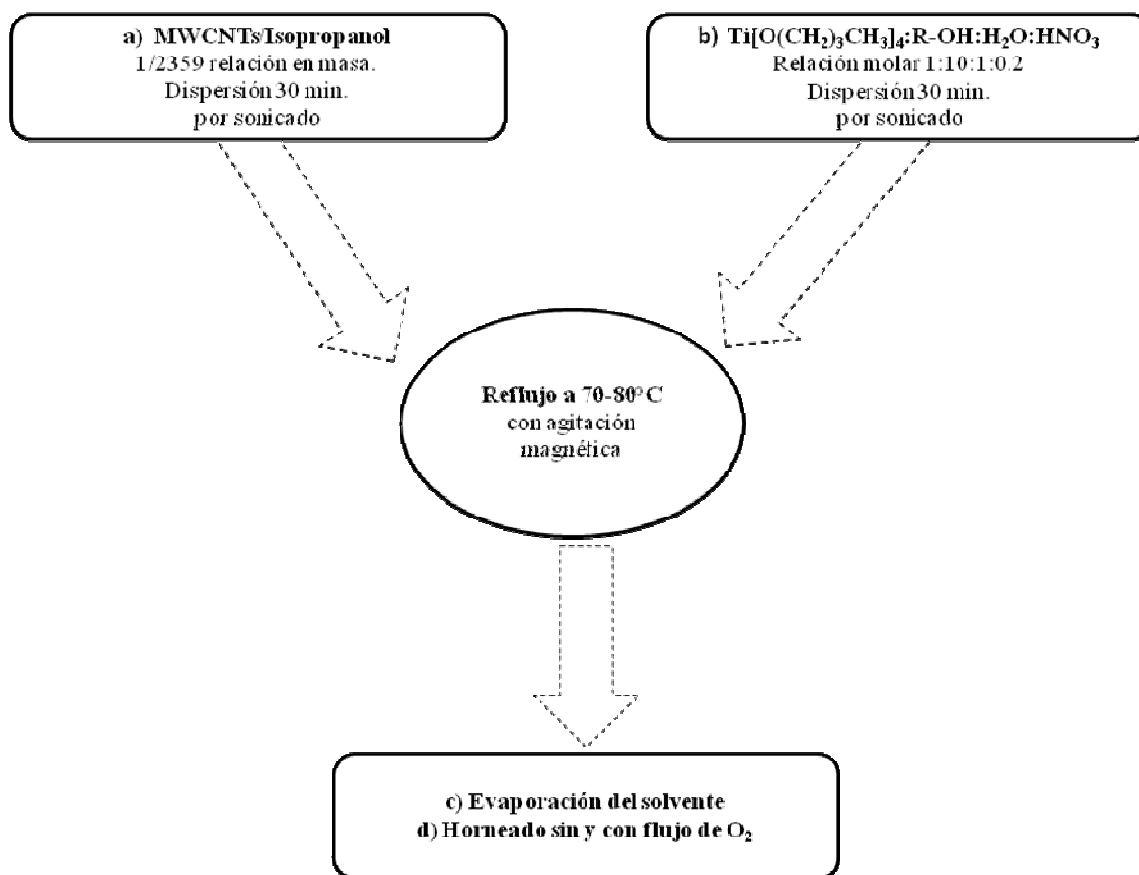


Figura. 23 Diagrama de flujo del método de síntesis sol-gel modificado.

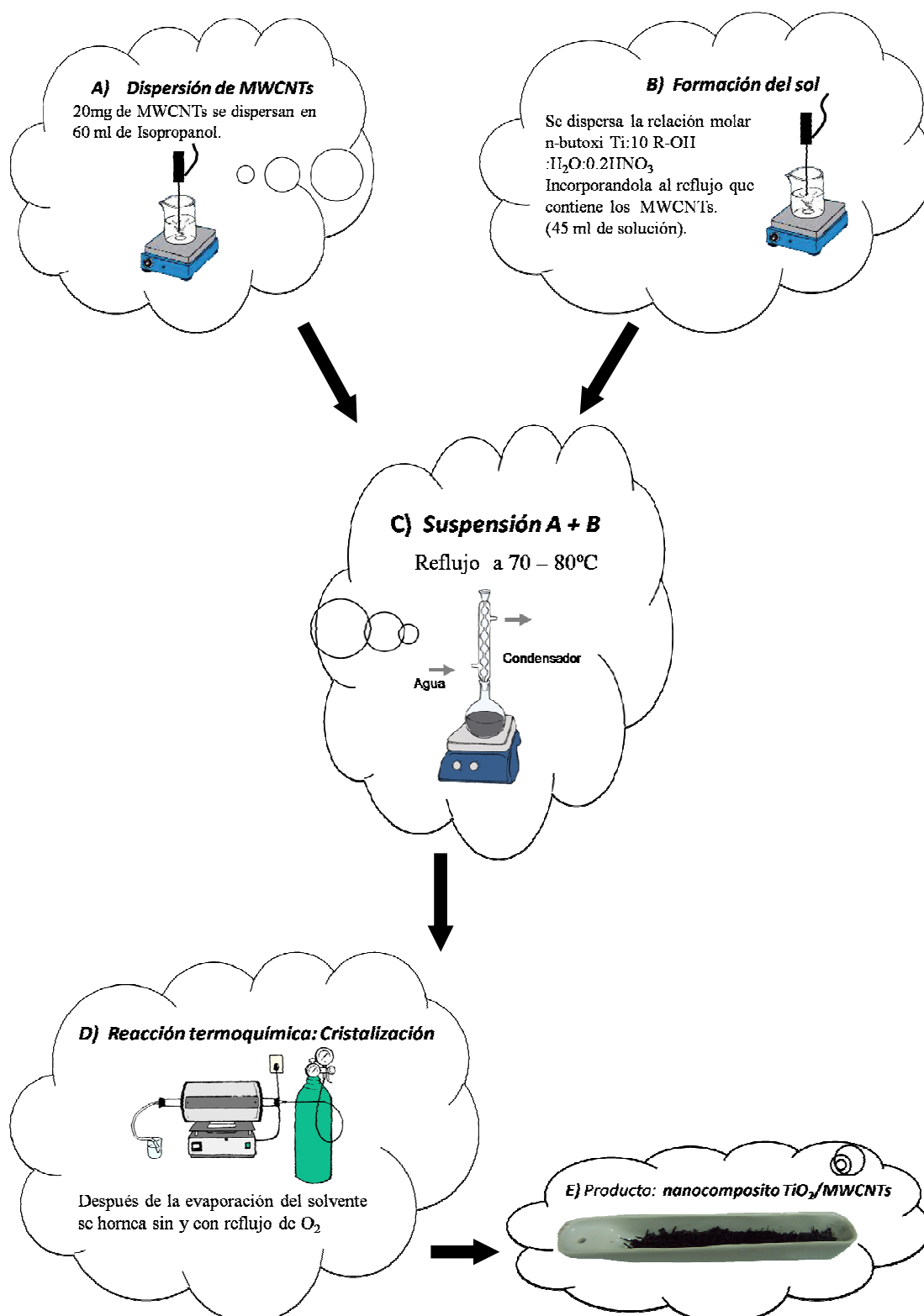


Figura. 24 Esquema del experimento para la síntesis sol-gel modificado.

III.2.1.1 Resultados y análisis del método sol-gel modificado

III.2.2.1a. Análisis morfológico del compuesto por SEM - EDS y TEM.

En las imágenes de la figura 25 que corresponden a la muestra “M.1a” (ver tabla 3), se presenta la micrografía de SEM (figura 25a) donde se observa la formación de escasas nanopartículas dispersas sobre los nanotubos de carbono. La figura 25b, muestra el espectro EDS que señala la composición elemental de la muestra. Como se puede observar aparecen los picos característicos de C (MWCNT's), Ti y O correspondientes al metal y probablemente a su óxido. El elemento Fe que aparece en el espectro es debido al catalizador que proviene del ferroceno durante la formación de los nanotubos y queda en el núcleo de estos.

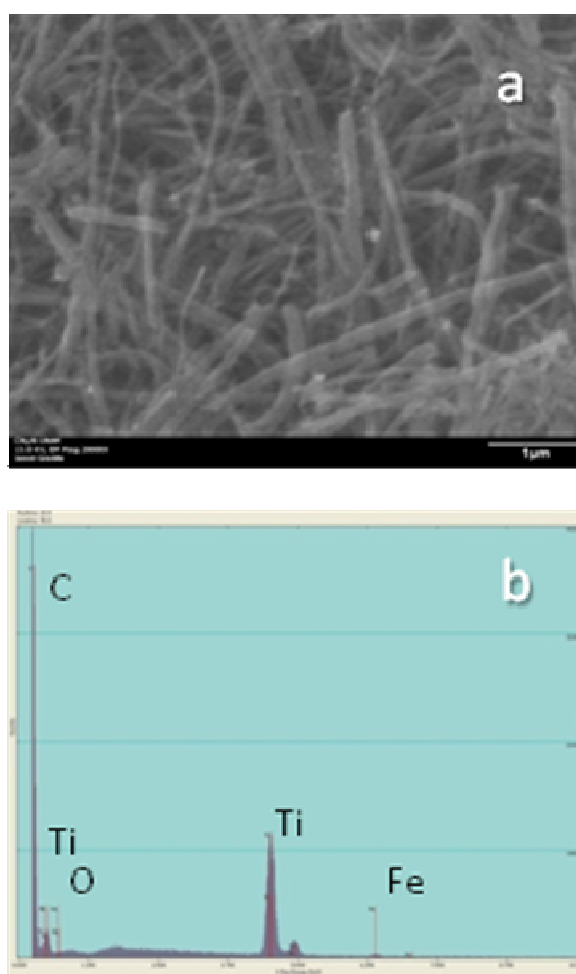


Figura. 25 Imágenes. a) Micrografía SEM y b) Espectro EDS. Muestra “M.1a” correspondiente al tiempo de reflujo de 3 hrs. durante la síntesis y 1 hr. de horneado a 450°C.

Las imágenes que aparecen en la figura 26 corresponden a la muestra “M.1b”. Para obtener este producto se redujo el tiempo de reflujo durante la síntesis. Observamos en la imagen de SEM (figura 26a) puntos brillantes (característica de la alta emisión secundaria) que relacionamos a nanopartículas. La muestra se sometió a un análisis más detallado por TEM (figura 26b) para examinar la presencia de nanopartículas sobre los nanotubos de carbono multipared, en el que se observa una delgada (cubierta) capa sobre la superficie y escasa cantidad de partículas (con tamaño de $\sim 4\text{nm}$).

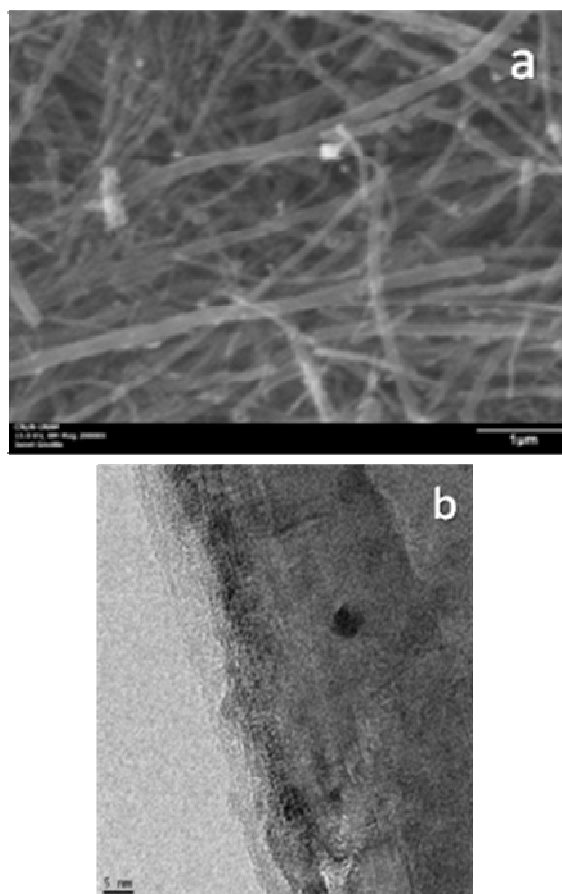


Figura. 26 Imágenes. a) Micrografía SEM y b) Micrografía TEM. Muestra “M.1b” correspondiente al tiempo de reflujo de 2 hrs. durante la síntesis y 1 hr. de horneado a 450°C .

La muestra “M.1c” es producto de aumentar el tiempo de reflujo ya que se observó que la dispersión de los nanotubos aumenta con el tiempo y se produce una mejor mezcla. Así mismo, la temperatura de horneado se redujo ya que se ha reportado en artículos como el de Shi et al. (Solid State Commun,1999)¹¹¹ que la temperatura de combustión de los MWCNTs se sitúa entre los 400°C - 700°C , y a partir de los 300°C se elimina el carbón amorfo y no hay pérdidas de masa de nanotubos. En la figura 27a observamos que los nanotubos tienen una forma de recubrimiento más uniforme ($\sim 150\text{nm}$) y algunas partículas

grandes en las puntas de los nanotubos. Las imágenes de TEM se muestran en las figuras 27(b, c y d); a una escala de 200nm que se aprecian partículas en la superficie de los nanotubos, enseguida una ampliación (figuras 27c y 27d) de 20 nm y 5nm donde se observa mayor crecimiento de partículas dispersas (entre 10 y 17nm) en la superficie.

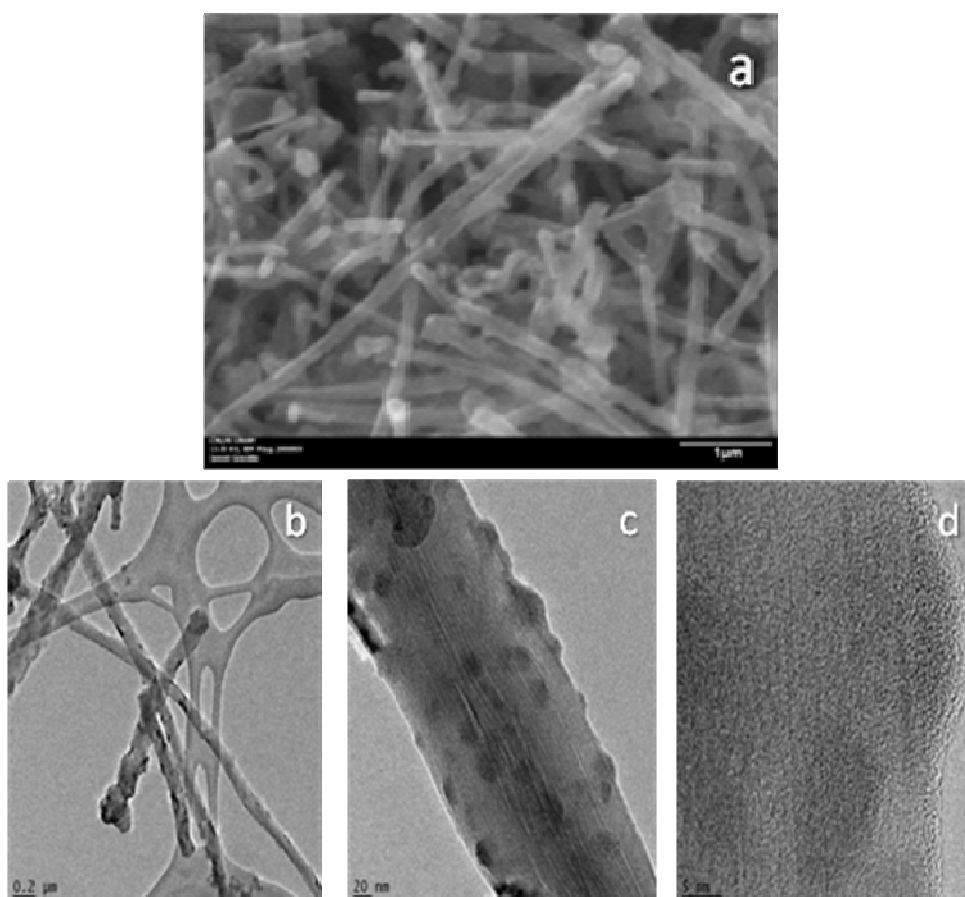


Figura. 27 Imágenes. a) Micrografía SEM, b), c) y d) Micrografías TEM. Muestra “M.1c” correspondiente al tiempo de reflujo de 8 hrs. durante la síntesis y 30 min. de horneado a 300°C.

Al observar que la dispersión de los nanotubos fue mejor durante el reflujo conforme paso el tiempo, y la formación de nanopartículas se intensifica, se decidió aumentar el tiempo de reflujo a 12 hrs (muestra “M.1d”) con la finalidad de promover la formación de un mayor número de nanopartículas con tamaño más pequeño y uniforme. En la figura 28a se muestra la micrografía de SEM, en ella se observan los nanotubos con tamaños de aproximadamente 200nm y abultamientos en los extremos. En las imágenes de TEM; micrografías 28b, 28c y 28d, se observa que el recubrimiento de la superficie de los nanotubos por las partículas es mayor y la dispersión y el tamaño promedio de las partículas es de 5nm (figura 28c).

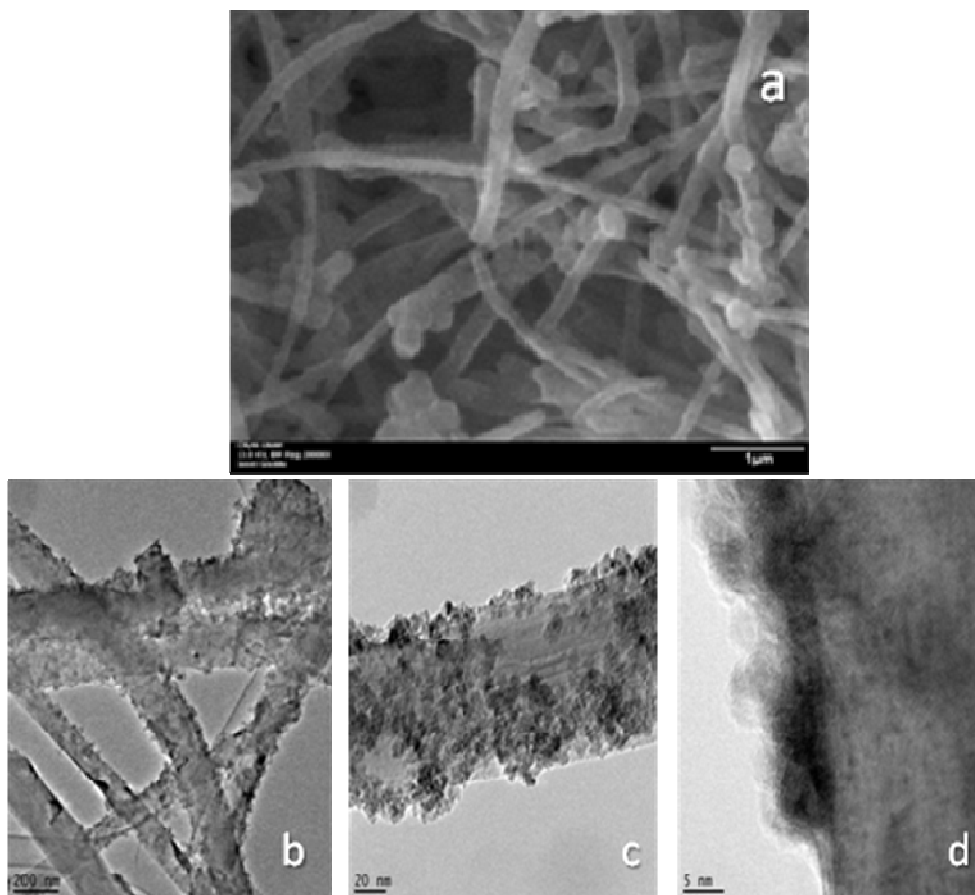


Figura. 28 Imágenes: a) Imagen SEM, b), c) y d) Imágenes de TEM. Muestra “M.1d” correspondiente al tiempo de reflujo de 12 hrs. durante la síntesis y 30 min. de horneado a 300°C.

A continuación, siguiendo con el mismo criterio, se decidió aumentar el tiempo de reflujo a 26 horas y en esta ocasión, debido a que los espectros de EDS nos señalaban deficiencia de oxígeno, se incorporó un flujo de oxígeno durante la termo-reacción para garantizar la suficiencia del gas y favorecer el crecimiento del óxido de titanio. En la figura 29 mostramos imágenes de microscopía correspondientes al producto que etiquetamos como “M.1e”. En la figura 29a la imagen de SEM muestra que el diámetro de los nanotubos es de aproximadamente 230nm y aparentemente hay un mejor recubrimiento respecto de las muestras anteriores. En la caracterización por TEM se apreció la interacción física con el soporte y la nueva fase. En las imágenes de las figuras 29b y 29c se observa una capa con espesor más homogéneo en la superficie de los MWCNT's, en las figuras 29d y 29e muestran microfotografías amplificadas de 20nm y 5nm respectivamente, donde aun se observan espacios sin recubrir como en la muestra anterior, pero por otro lado se muestran una mayor cantidad de agregados (cúmulos) con tamaño de partícula alrededor de ~5 nm en la cubierta superficial.

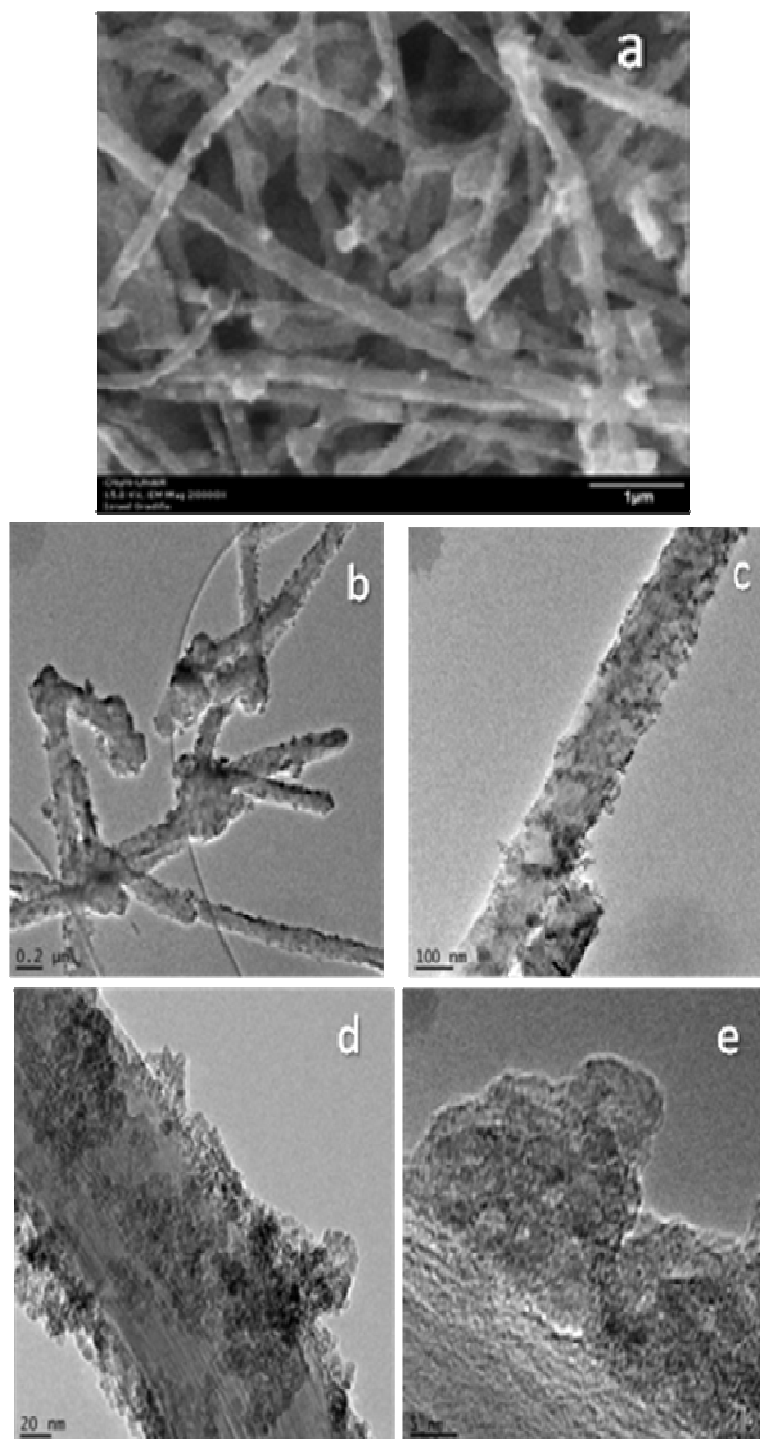


Figura. 29 Imágenes: a) SEM , b), c), d) y e) TEM. Muestra “M.1e” correspondiente al tiempo de reflujo de 26 hrs. durante la síntesis y 30 min. de horneado a 300°C/flujo de O_2 .

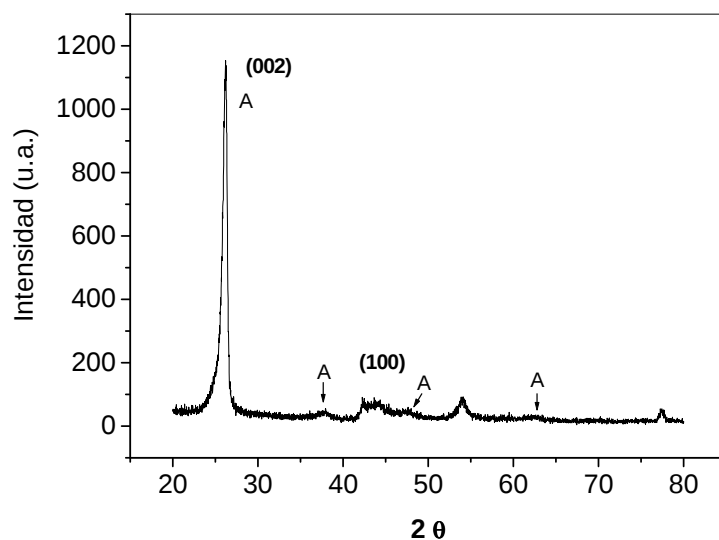
III.2.1.1b. Propiedades estructurales por XRD y composición química elemental por XPS

De acuerdo a nuestro propósito y a los experimentos realizados en la síntesis por método sol-gel, consideramos que el mejor nanocomposito es la muestra “M.1e”. Por lo que presentamos aquí los resultados correspondientes a esta muestra.

En la figura 30 se presenta el difractograma correspondiente a la muestra “M.1e”. En éste se observan dos picos principales (002) y (100) que corresponden a las reflexiones de los MWCNT's. Observamos también pequeñas intensidades que podemos atribuir a una fase cristalina muy aislada en forma de TiO_2 (A).

Por otra parte, obtuvimos el análisis XPS para esta misma muestra, figura 31. Observamos en el espectro de amplio barrido, los picos correspondientes a las transiciones de los elementos que componen a la muestra: C, Ti y O. En el espectro general también se puede apreciar que hay un pico perteneciente al nitrógeno que aparece como un contaminante, este lo atribuimos al ácido nítrico que se utilizó en la mezcla sol-gel, que contribuye a una formación de nitratos.

En este mismo análisis, procedimos a obtener los espectros de alta resolución. En la figura 32, mostramos las diferentes gráficas, cabe señalar que la deconvolución del espectro experimental se realizó usando gaussianas y los parámetros se fijaron según el manual del equipo. Estos espectros de alta resolución (figuras 32a, 32b, 32c y 32d) fueron utilizados para calcular las relaciones porcentuales atómicas de los elementos.



Figuras. 30 Patrón de difracción de rayos X para la muestra “M.1e”.

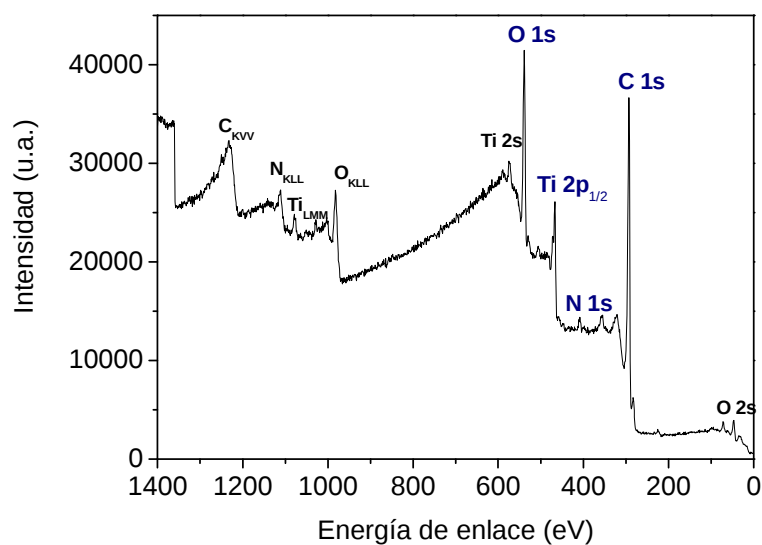


Figura. 31 Espectro general de XPS para la muestra “M.1e”.

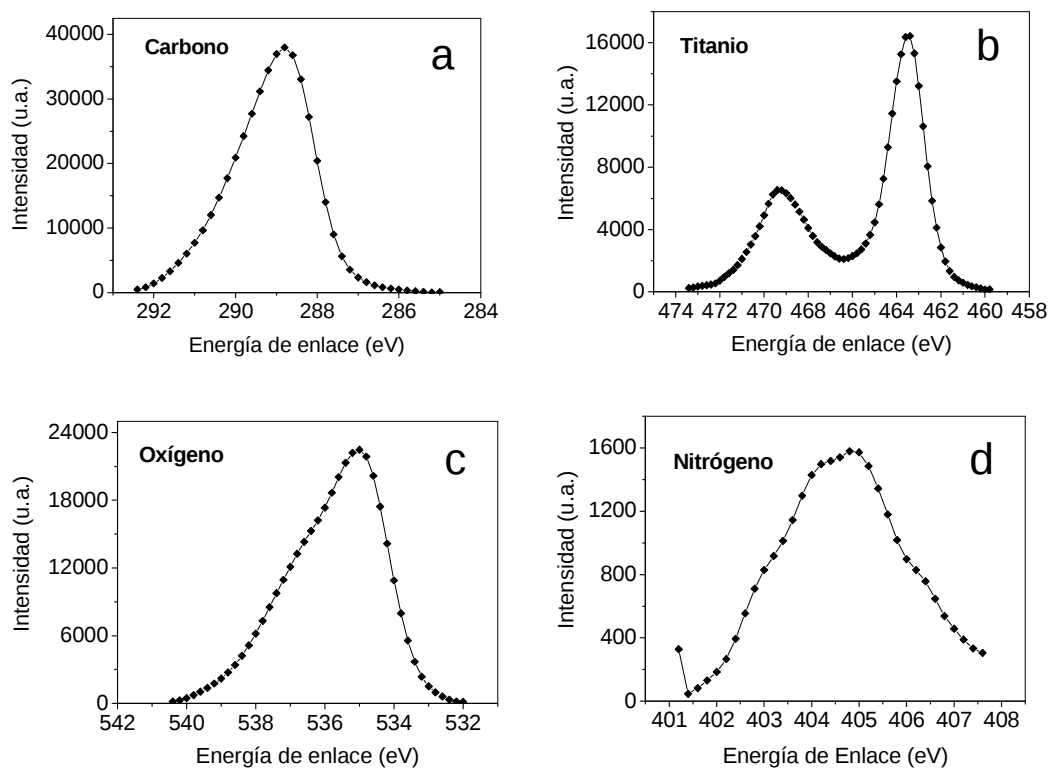


Figura. 32 Espectros de alta resolución de XPS de la muestra “M.1e”. Con los espectros de alta resolución obtuvimos una relación atómica porcentual para a) Carbono 1s 67.5%, b) Titanio 2p $_{1/2}$ 8.3%, c) Oxígeno 1s 22.2% y d) Nitrógeno 1s 1.9%.

Tomando en cuenta la relación porcentual atómica, podemos dividir lo que corresponde al oxígeno respecto del titanio, concluyendo que estamos cerca de la relación TiO_2 .

III.2.2 Método de impregnación directa

El método de impregnación directa es un procedimiento alternativo que se propone en este trabajo para obtener nanopartículas de TiO_2 crecidas sobre un soporte de carbono (MWCNT's). El método consiste en cubrir la superficie del soporte (dicho soporte disperso en alcohol) con una microemulsión estequiométricamente adecuada. Esta microemulsión contiene el precursor con el metal de interés (en este caso un alcóxido de titanio). Realizada la impregnación se procede a evaporación del solvente o secado y calcinación para obtener finalmente el compuesto sólido.

Procedimiento: Se prepara una suspensión de n-butoxido de titanio 2.77×10^{-4} M en isopropanol mediante sonicado durante 15 minutos. Por otra parte, se pesan 10 mg de MWCNT's (la relación atómica para titanio/carbono es de 1:10) y se colocan en un vaso de precipitado, enseguida, la solución de titanio (30 ml) se incorpora a la suspensión de nanotubos de carbono y la suspensión resultante se somete a sonicado nuevamente durante 30 minutos. Pasado este tiempo, la dispersión de los MWCNT's en la solución de titanio, se pone a reflujo con agitación constante manteniendo la temperatura entre $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ para lograr una mejor impregnación. Posteriormente se seca mediante evaporación del solvente en una caja pétri y finalmente se somete a un tratamiento térmico sin y con flujo de oxígeno (102 psi) en una cánula de porcelana. Este paso, la termo-reacción, lleva acabo el crecimiento de las nanopartículas de anatasa eliminando los componentes orgánicos. Los compuestos obtenidos se colocaron en viales herméticamente cerrados que posteriormente se analizaron por las técnicas SEM, TEM, XRD y XPS. Las figuras 33 y 34 presentan un diagrama de flujo y el esquema del procedimiento de síntesis.

En la tabla 4 se concentra la información de los diferentes experimentos realizados con este método.

Tabla 4. Resumen de experimentos por el método impregnación directa.

Muestra	Tiempo de reflujo (hr)	Tiempo de horneado (hr)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
M.2a	6	4 hr.	250
M.2b	6 /Disp. 30'	4 hr.	250
M.2c	3	30 min.	250
M.2d	3	2 hr.	400/flujo de O_2

A través del método anterior sol-gel considerando las condiciones y resultados obtenidos del crecimiento superficial en los MWCNT's del óxido de titanio, se realizó una modificación de método por impregnación directa para mejorar el recubrimiento del soporte de carbono.

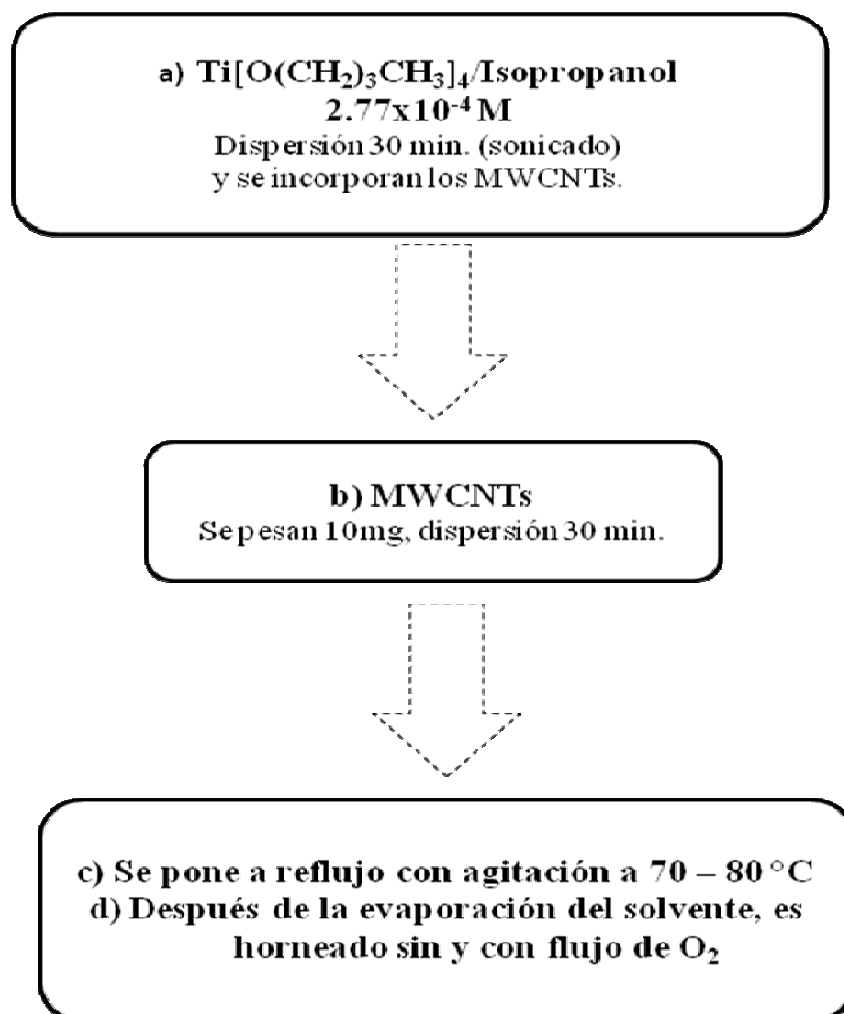


Figura. 33 Diagrama de flujo del método de síntesis impregnación directa.

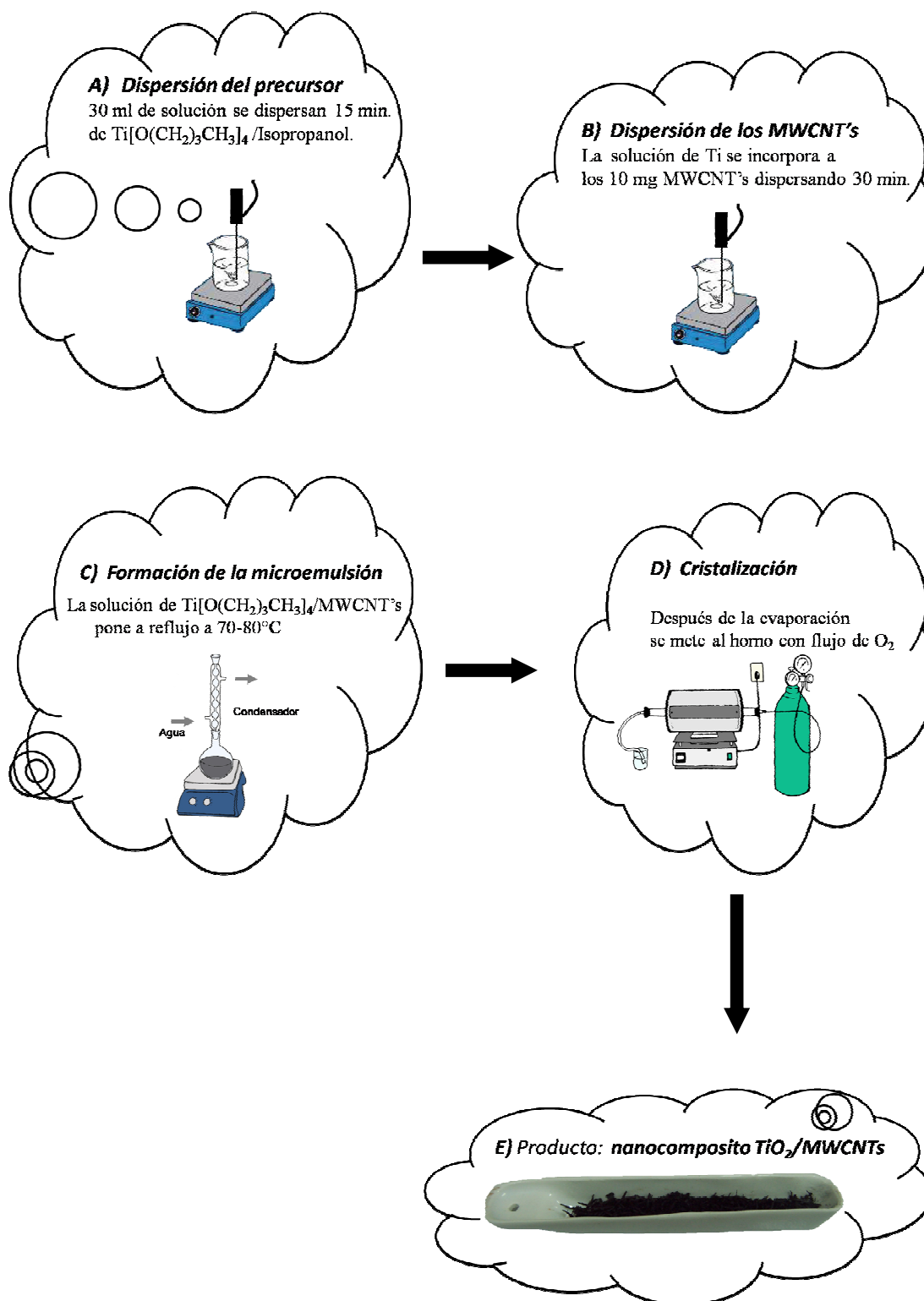


Figura. 34 Esquema del experimento para la síntesis por el método de impregnación directa.

III.2.2.1 Resultados y análisis de los productos obtenidos por el método de impregnación directa

III.2.2.1a. Análisis morfológico del compuesto por SEM - EDS y TEM

En las imágenes de la figura 35 que corresponden a la muestra “M.2a” (ver tabla 4), se presenta la micrografía SEM (figura 35a) de los nanotubos de carbono con una cubierta gruesa aumentando su diámetro aproximadamente a 200nm y en algunos casos mucho más, además se observa heterogeneidad y desarrollos aparentemente cristalinos en los extremos de los nanotubos de carbono. La figura 35b, muestra el espectro EDS que señala la composición elemental de la muestra. Como se puede observar aparecen los picos característicos de C (MWCNT's), Ti y O correspondientes al metal y probablemente a su óxido.

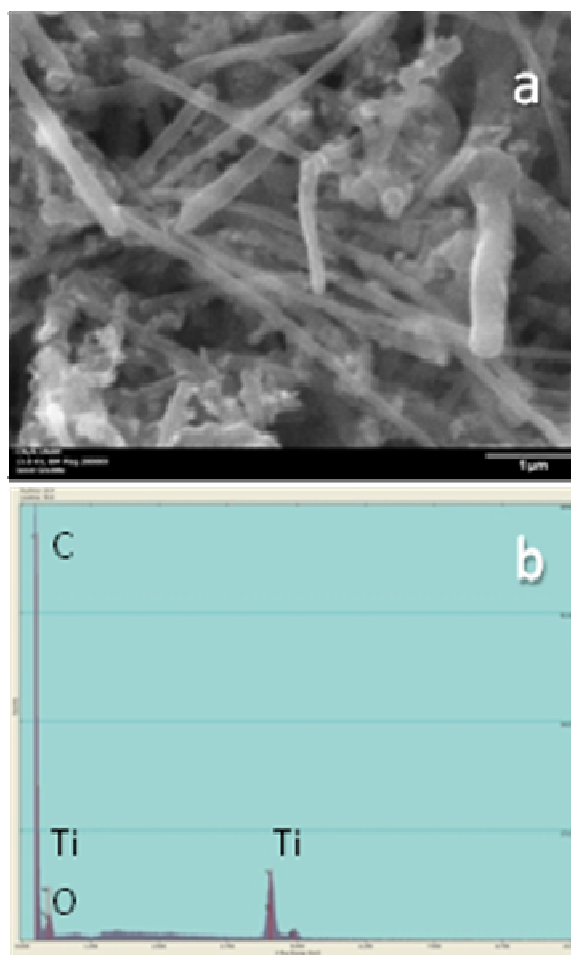


Figura. 35 Imágenes. a) SEM y b) Espectro EDS. Muestra “M.2a” correspondiente al tiempo de reflujo de 6 hrs. durante la síntesis y 4 hr. de horneado a 250°C.

Las imagen que aparecen en la figura 36 corresponden a la muestra “M.2b”. Para obtener este producto se mantuvieron las mismas relaciones estequiométricas pero se introdujo una dispersión-sónica de 30 minutos después del reflujo, esto con el propósito de mejorar la uniformidad en el recubrimiento. Observamos un progreso en las características del material que recubre los nanotubos de carbono, sin embargo, se obtuvieron también, partículas de (Titanio) muy grandes (~ 400 nm).

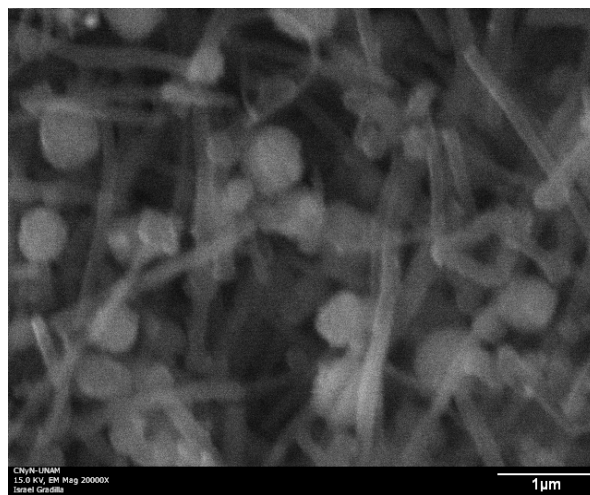


Figura. 36 Imagen SEM de la muestra “M.2b. Muestra nanotubos recubiertos con Ti y TiO_2 como abundantes cristales del mismo material con dimensiones mayores a 300nm.

De acuerdo a los resultados anteriores, se consideró que el tiempo de reflujo es una etapa en la que se lleva a cabo las interacciones moleculares: precursor-nanotubos y, por lo tanto, es una etapa inicial de nucleación para la formación de partículas (3D) y una capa fina (2D). Además, con el tiempo aumenta el crecimiento de las partículas, como lo observamos en las imágenes de la figura 36. Por ello, en el siguiente experimento se redujeron los tiempos de reflujo y horneado. Los resultados de microscopía para la muestra “M.2c” se observan en la figura 37. Como lo muestra la figura 37a, los MWCNT's aparecen de forma y tamaño homogéneos con un diámetro de aproximadamente 140nm y pocas nanopartículas dispersas. Se tomaron imágenes en TEM (figura 37 b) en donde se observan, de manera escasa y muy dispersa, cristales de más de 300nm.

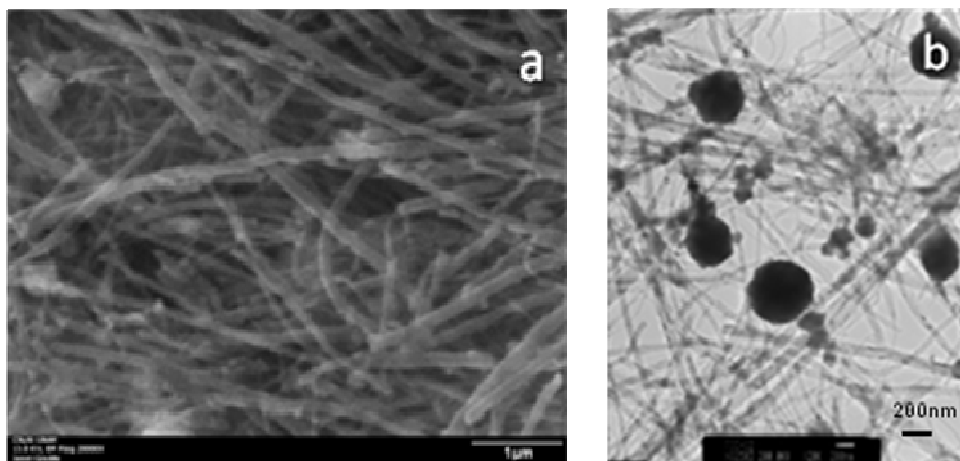


Figura. 37 Imágenes: a) SEM y b) TEM. Micrografías de la muestra “M.2c”. Se observan nanotubos recubiertos con escasos cristales en SEM y en TEM grandes cumulos con dimensiones mayores a 300nm.

Con la finalidad de mejorar el recubrimiento de TiO_2 nanoestructurado lateral en los MWCNT's, se decidió incrementar con cinética molecular mediante el aumento de la temperatura de horneado a 400°C y favorecer con ello la cristalización, así mismo se introdujo un flujo constante de oxígeno para ayudar a la formación del óxido en la termo-reacción. La figura 38 muestra el grupo de imágenes correspondientes a la muestra “M.2d”. En la figura 38a se muestra una micrografía de SEM en la que se observa un mejor recubrimiento nanoestructurado de TiO_2 sobre los MWCNT's y pocas partículas dispersas. En las figuras 38(b, c, d, e, f, g y h) se muestran imágenes de TEM. En ellas se observa una capa de TiO_2 que recubre el nanotubo de carbono. En las figuras 38(e, g y h) se muestran micrografías de alta resolución en las que se puede apreciar muy claro la capa con espesor de 300 nm formada por crecimientos nano3D. Además las distancias interplanares de aproximadamente 0.75nm del TiO_2 .

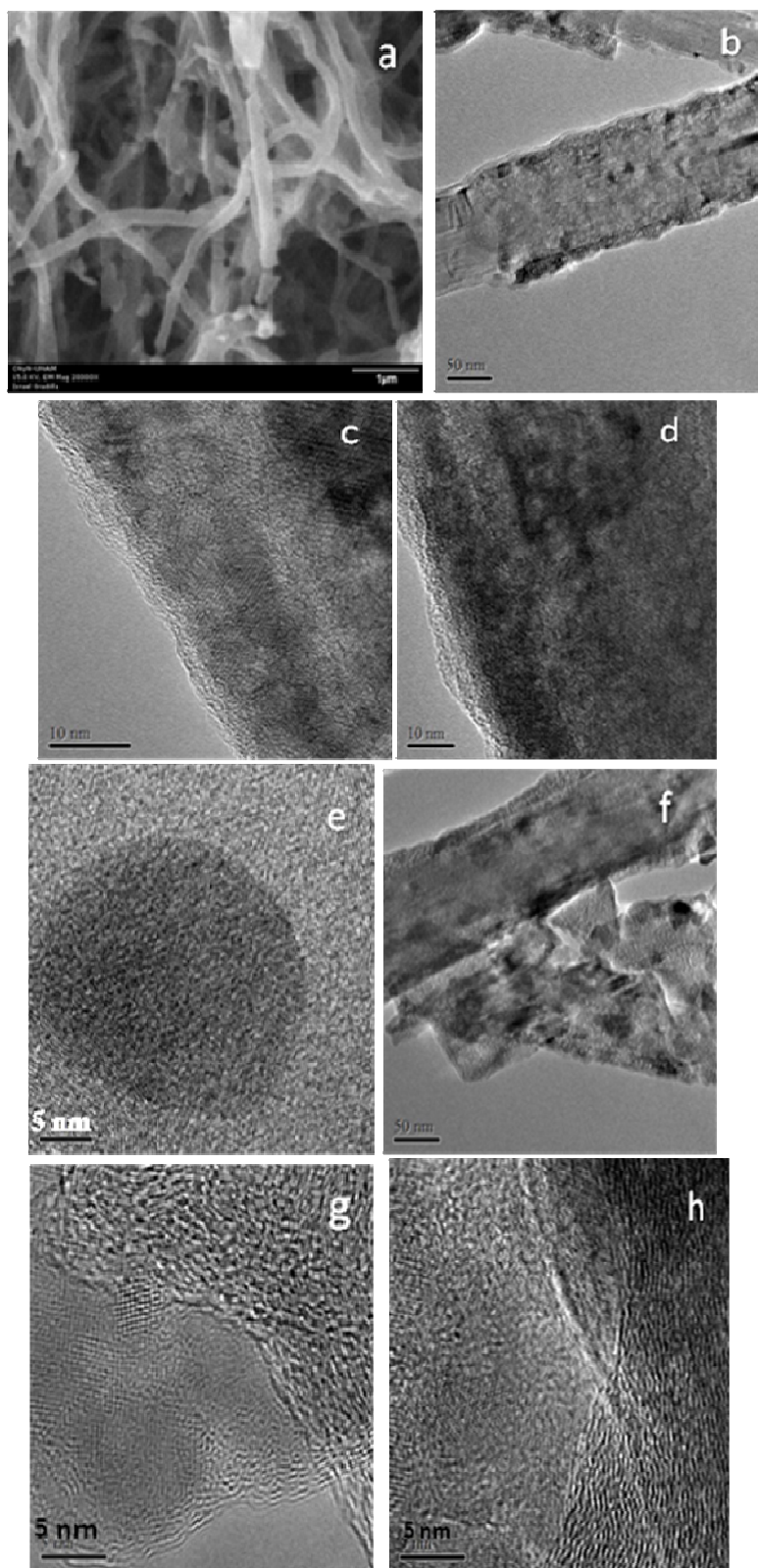


Figura. 38 Muestra “M.2d” correspondiente al tiempo de reflujo de 3 hrs. durante la síntesis y 2hr. de horneado a 400°C/flujo de O₂; a) SEM b), c), d), e), f), g) y h) imágenes TEM.

III.2.2.1b. Propiedades estructurales del compuesto por XRD y Composición química elemental por XPS

De acuerdo a nuestro objetivo de obtener un recubrimiento delgado de TiO_2 crecido sobre los MWCNT's funcionalizados consideramos, de acuerdo a las técnicas: SEM, EDS y TEM, que los mejores resultados hasta el momento, los obtuvimos con el método de impregnación directa con el procedimiento que nos produjo la muestra "M.2d". De acuerdo con ello, procedimos al análisis cristalográfico por XRD¹¹⁵. La figura 39 corresponde al espectro de rayos X de la muestra "M.2d", en éste, observamos los picos el crecimiento de anatasa (TiO_2), la reflexión (002) se superpone a la (101) que corresponden a la forma cristalina de la anatasa con estructura tetragonal de acuerdo a la base de datos ICDD (DRXWin v.2.2) ficha 21-1272. En la tabla 5 se muestran los valores del tamaño de cristal en la muestra "M.2d" estimado mediante la ecuación de Scherrer (ec'n de cap.II); los planos cristalinos estudiados fueron aquellos que presentaron las reflexiones con mayor intensidad.

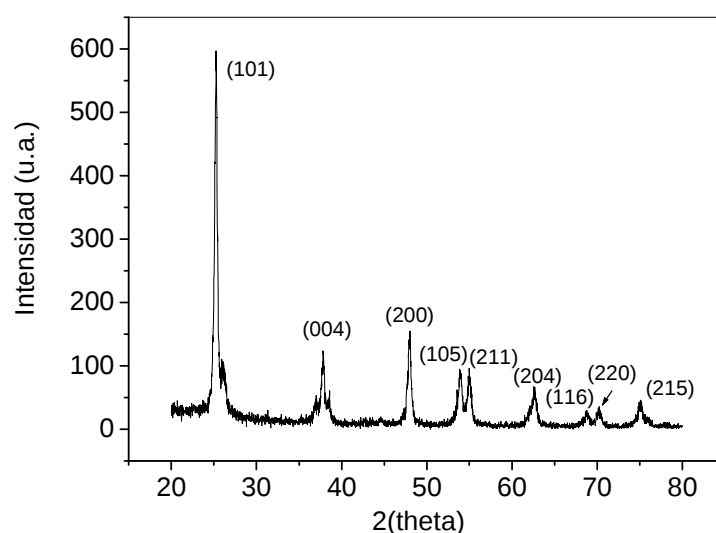


Figura. 39 Patrón de difracción de rayos X para la muestra "M.2d".

Tabla 5. Picos principales del difractograma de rayos X de la muestra "M.2d".

Posición (2θ)	Tamaño (nm)
25.25	26.87
37.81	28.77
47.96	23.48
53.9	16.8
55.0	20.6
62.59	17.5
68.75	14.2
70.2	15.4
75.0	21.7

En cuanto a la composición elemental, el análisis del espectro XPS de la muestra “M.2d” que se muestra en la figura 40, nos señala la composición esperada de Ti, O y C. Por otra parte los espectros de alta resolución (figura 41) nos permiten analizar los picos principales para cada elemento, y calcular la relación atómica porcentual. Para Carbono 1s 60.7 %, Titanio 2p_{1/2} 11.1 % y Oxígeno 1s 28 %.

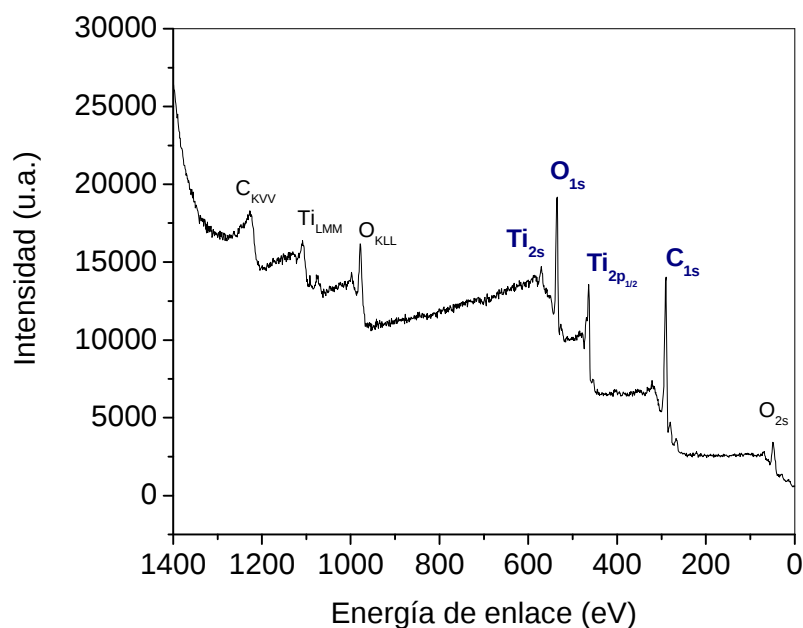


Figura. 40 Espectro general de XPS para la muestra “M.2d”.

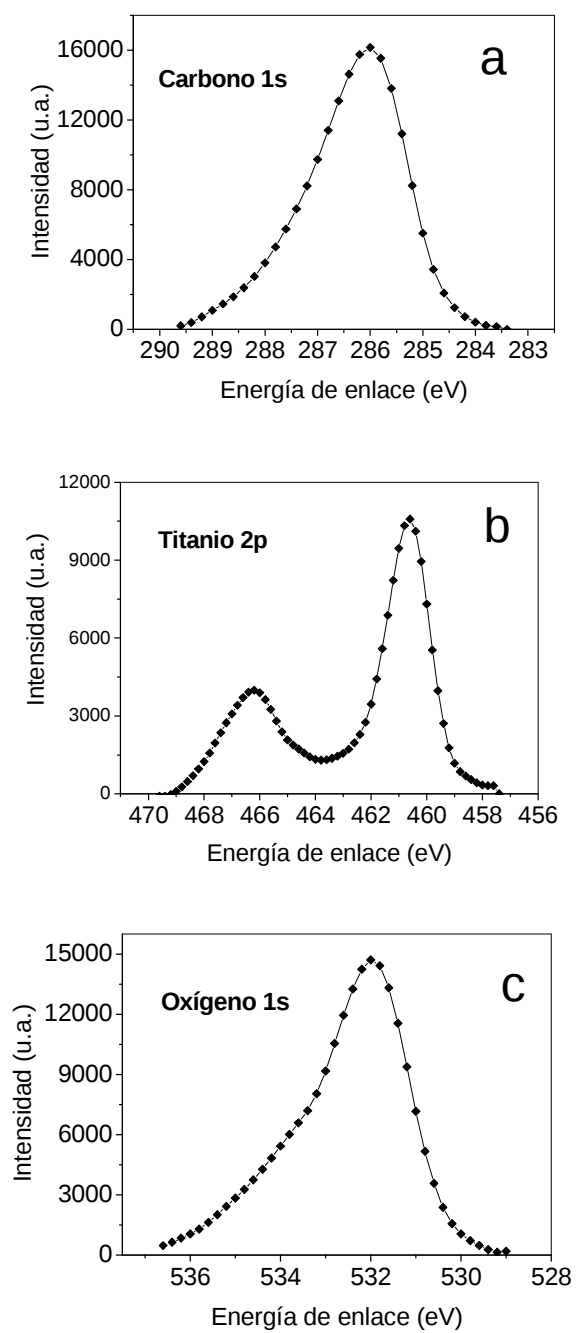


Figura. 41 Espectros de alta resolución de XPS de la muestra “M.2d”.
a) Carbono 1s, b) Titanio 2p $\frac{1}{2}$ y c) Oxígeno 1s.

III.3 Evaluación de actividad fotoelectroquímica del material

La actividad fotoelectroquímica de las diferentes nanoestructuras fue estudiada por la degradación de una solución de fenol en agua, mediante las técnicas CV y LSV utilizando un Potenciostato/Galvanostato marca EG & G Princeton Applied Research, modelo VersaStat TM utilizando una celda de tres electrodos; en modo de medición potenciostático y una celda típica de tres electrodos; como electrodo de trabajo (ET) se utilizó carbón vítreo (BAS, d= 3 mm), electrodo de referencia (ER) Ag/AgCl (Beckman) y contraelectrodo (CE) una barra de grafito. Todos los barridos de potencial se hicieron a una velocidad de 50mV/s. Las disoluciones empleadas para el análisis voltamétrico fueron preparadas con agua desionizada 18 megaohms. Como soporte iónico se utilizó hidróxido de sodio 99.99% (NaOH, LabChem Inc.) 10^{-1} M y como analito Fenol 99% (C₆H₆O, Baker Chemical) 10^{-1} M. El pH de estas soluciones fue de 11. Esta mezcla la consideramos nuestra solución “blanco”. Las soluciones evaluadas en este experimento fueron: la solución blanco, la solución blanco más MWCNT's, la solución blanco más nanopartículas de TiO₂ (Sigma-Aldrich), y la solución blanco más el nanocomposito TiO₂/MWCNT's, todas ellas formando una suspensión con agitación constante. En cada experimento se toma una alícuota de la solución soporte preparada.

Las mediciones electroquímicas de cada muestra se hicieron en condiciones de luz diurna, oscuridad y luz artificial (UV y visible) utilizando para este último una lámpara Standard de 100 Watts y una lámpara de luz UV (UVP, modelo UVG-11) con longitud de onda de 254 nm, en la figura 42, se observa una fotografía de la celda electroquímica.



Figura. 42 Fotografía de celda electroquímica de 3 electrodos.

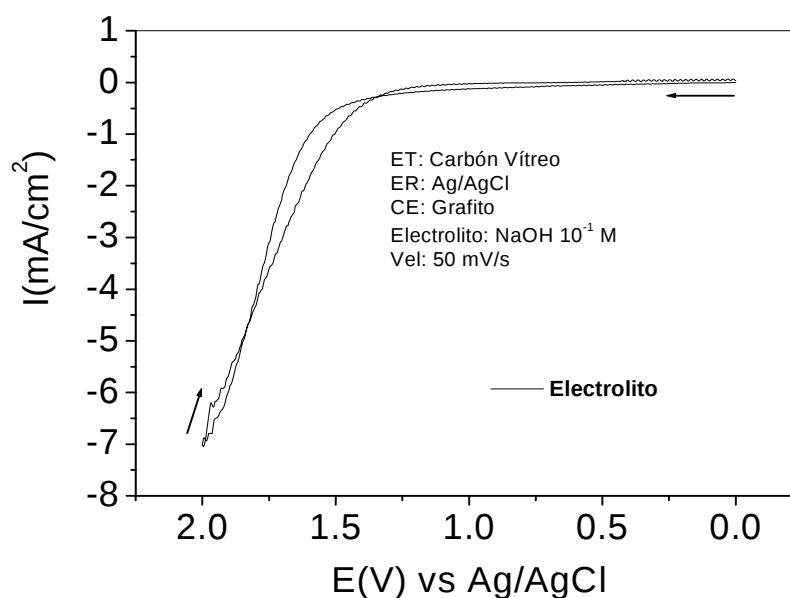
III.3.1 Evaluación voltamétrica de la oxidación de fenol (CV-LSV)

Como ya se explicó, esta técnica mide la corriente producida por procesos redox en respuesta al barrido de un potencial (a velocidad controlada) entre dos valores límite. Como respuesta a la aplicación de este potencial obtenemos picos con una intensidad de corriente que varía con el tiempo y que está relacionada con el tipo de proceso electroquímico (redox). Los resultados surgen por reacciones de oxidación o reducción de especies electroactivas en solución, posible adsorción de especies de acuerdo al potencial y a una corriente capacitiva debido a la carga de la doble capa. La capacidad del material para la actividad electrocatalítica se caracteriza por voltametría cíclica y lineal.

El estudio de la oxidación de fenol se ha desarrollado examinando el comportamiento del electrodo en la solución acuosa (solución “blanco”) con distintos materiales suspendidos.

A continuación se muestran los voltamogramas obtenidos durante el análisis electroquímico, todos realizados en dirección de oxidación. Inicialmente se analiza el electrolito soporte y la solución blanco, esto con el fin de identificar el comportamiento característico del analito.

Figura. 43 Voltamograma cíclico del electrolito soporte.



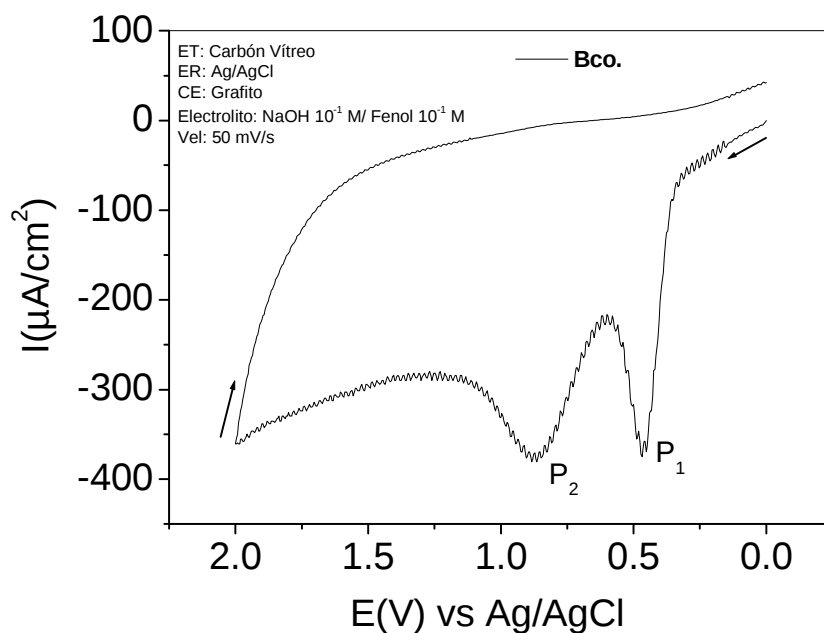


Figura. 44 Voltamograma cíclico de la solución “blanco”.

En la figura 43 se muestra el voltamograma cíclico que corresponde al estudio del electrolito soporte. Se puede ver claramente la evolución de oxígeno, pero ningún otro proceso redox.

En la figura 44 se muestra el voltamograma cíclico que corresponde al estudio de la solución “blanco” (electrolito soporte más fenol). La presencia de dos máximos en la dirección de oxidación corresponden a dos procesos de oxidación (p_1 y p_2): p_1 con un máximo en 0.4687 V y $-369.045 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y p_2 en 0.8730 V, y $-376.1516 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En la dirección de reducción no aparecen máximos, esto sugiere que no hay procesos de reducción por tanto los productos de la reacción de oxidación pasaron a la solución.

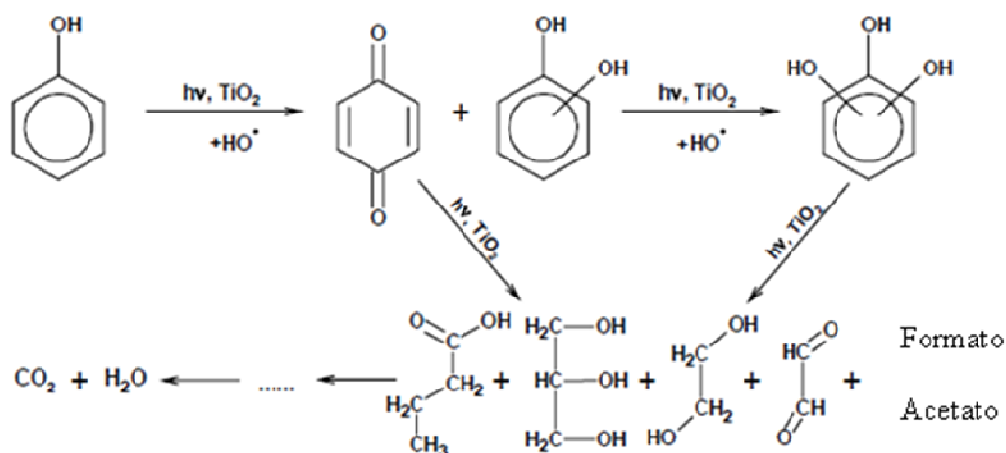


Figura. 45 Posibles mecanismos de reacción en la degradación fotoquímica del fenol y sus derivados.

En la figura 45 se muestran una serie de mecanismos de reacción reportado en la literatura¹¹² que pudieran estar ocurriendo en el proceso químico de la degradación del fenol bajo iluminación del TiO_2 ; este como un primer panorama del proceso inducido por luz para modificar la estructura química del compuesto orgánico contaminante reduciendo su toxicidad.

En nuestro caso el nanocomposito contiene MWCNT's funcionalizados haciendo una sinergia con el TiO_2 , actuando como sensibilizador cuando se expone a iluminación y es de esperar que los mecanismos de reacción sean diferentes. En la figura 46 se muestra un mecanismo como modelo que proponen algunos autores de la literatura⁷⁸ en el proceso de la fotodegradación para este tipo de nanocompositos.

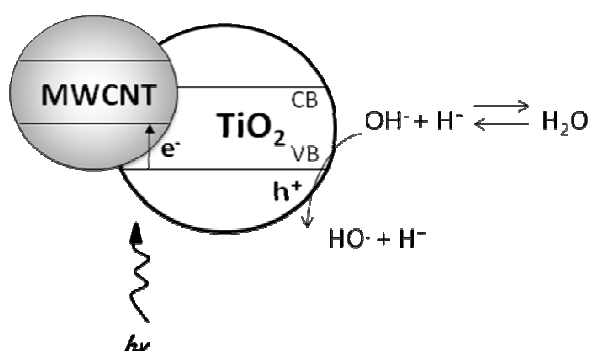


Figura. 46 Posible proceso físico de la transferencia fotoelectrónica de MWCNT/ TiO_2 suspendidos en solución acuosa.

En el proceso de absorción, la región interfacial del sólido (metal-semiconductor) y la solución; tienen lugar las reacciones de destrucción o remoción del contaminante. Donde la transferencia de electrones producidos por los fotones absorbidos, es la parte más importante. Para este caso, el efecto sinérgico que se genera se atribuye a los MWCNT's mejorando la fotocorriente del semiconductor TiO_2 . El hueco que se genera después de la excitación (inducida por la iluminación) migra a la superficie, reaccionando con el agua o especies absorbidas generando radicales $\text{OH}^\cdot$, que son los responsables de la degradación del compuesto orgánico.

En los resultados de voltametría se obtienen respuestas de corriente – potencial de un electrodo polarizable en la solución que se anodiza. Este proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacciones de la especie en el electrodo y mecanismos de transferencia de masa.

En las siguientes figuras se muestran los resultados del estudio catalítico al incorporar separadamente a la solución blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ (material sintetizado M.2d del método impregnación directa).

III.3.1a. Voltametría Cíclica

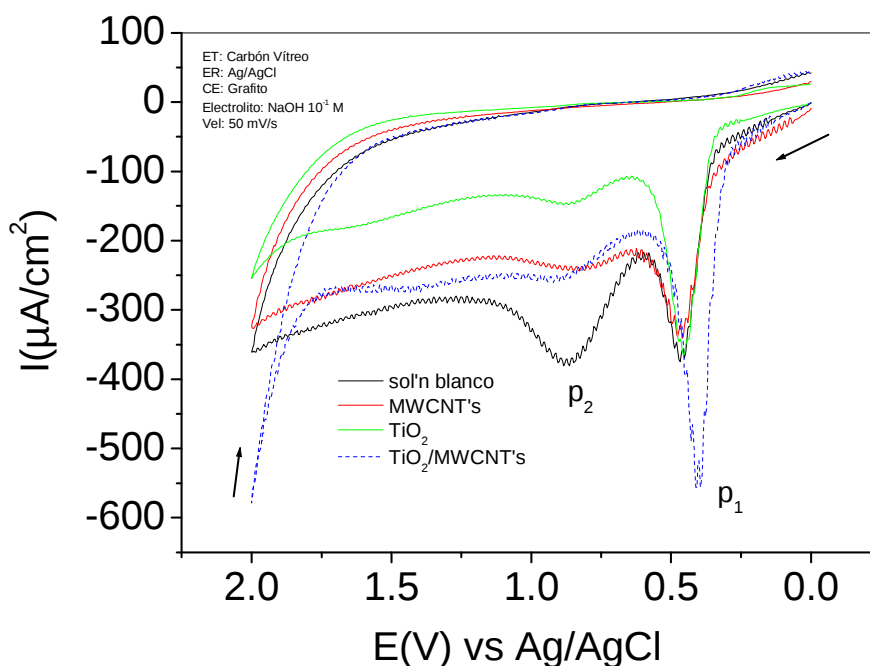


Figura. 47 Voltamogramas cíclicos de las suspensiones: solución blanco, MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ en condiciones ambientales.

En la figura 47 se presenta la comparación de voltametrías cíclicas de las diferentes soluciones preparadas a partir de la solución blanco al ambiente. En todos los casos se observan dos procesos de oxidación (p_1 y p_2). Es notorio el incremento de la densidad de corriente del p_1 y una disminución del p_2 en general para todas las muestras, este segundo proceso puede ser debido algún tipo de intermediario en la reacción. En ningún caso se presentan procesos de reducción.

Para el caso del nanocomposito ($\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$) en la solución se observa que la reacción anódica para p_1 es mayor (0.4019 V y $-552.668 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), así como también se favorece la evolución de oxígeno. Como referencia tenemos la solución blanco con el p_2 más intenso; deduciendo que de alguna manera la presencia de otros solutos inhibe el segundo proceso (p_2).

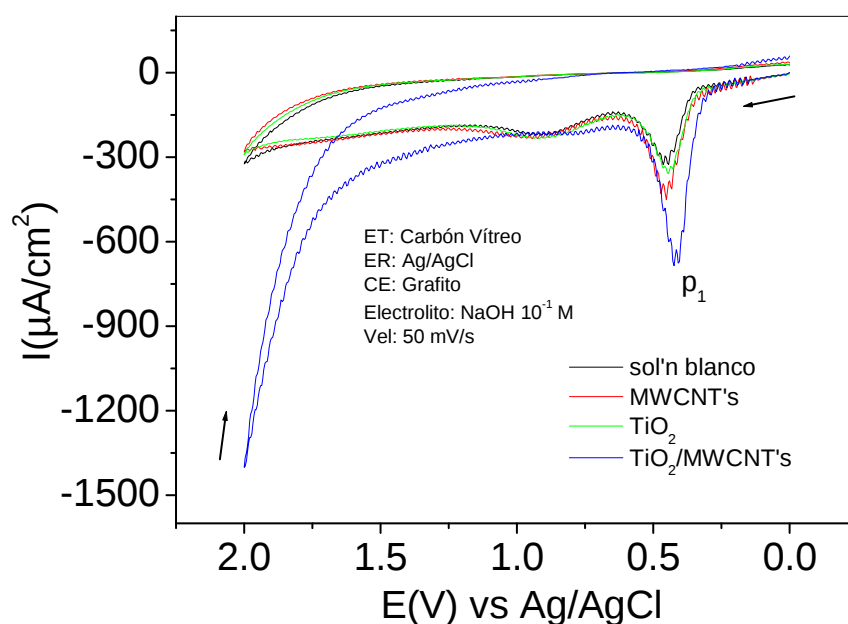


Figura. 48 Voltamogramas cíclicos de las diferentes suspensiones: blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ con aplicación de luz blanca de 100 watts.

En esta figura 48 se muestra la comparación de voltametrías cíclicas expuestas a iluminación de una fuente de 100 watts. En todos los casos la densidad de p_2 disminuye considerablemente. Y solo para el caso de la muestra ($\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$) aumenta la corriente en p_1 , incluso es mayor que en la grafica anterior.

La reacción anódica en p_1 (0.4154 V y $-664.606 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) es más intensa con el compuesto en la solución y sigue presentando la evolución de oxígeno. Como primer panorama esto nos da buena impresión de que el nanocompuesto puede tener una importante actividad catalítica en presencia de luz, aunque por otra parte podemos tener la influencia de calor por el efecto de lámpara.

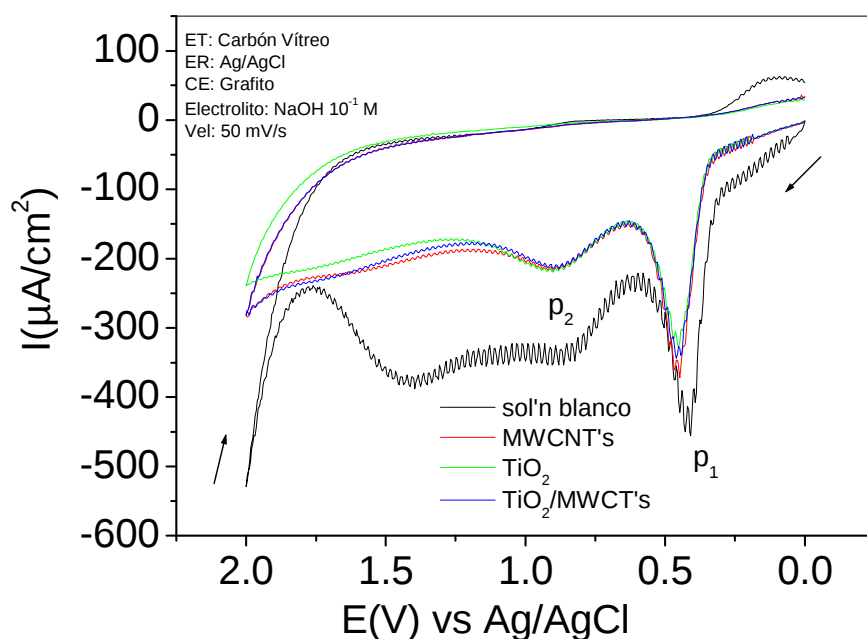


Figura. 49 Voltamogramas cíclicos de las suspensiones: blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$ en condiciones de luz UV.

En esta figura 49 se muestra la comparación de voltametrías cíclicas de las diferentes soluciones preparadas a partir de la solución blanco con exposición a la luz UV. Parece que la luz UV no favorece a ninguno. Se observan pequeñas diferencias de densidad de corriente en p_1 y un notable incremento de densidad de corriente en p_1 y p_2 para la solución "blanco" y se genera la evolución de oxígeno, mientras que para las demás muestras p_2 permanece constante. Se observa un tipo de inhibición o la posible oxidación en el seno de la solución (en el caso de la muestra con el material sintetizado, $\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$, se denota más) con p_1 en 0.4562 V y $-324.859 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, en las que no se favorece la reacción electroquímica.

En virtud de que la densidad de corriente de estos materiales se inhibe en un proceso e incrementa en otro, según las condiciones del ambiente, se realizó un análisis de voltametría cíclica en la oscuridad; para descartar efectos de luz, calor e influencia del material.

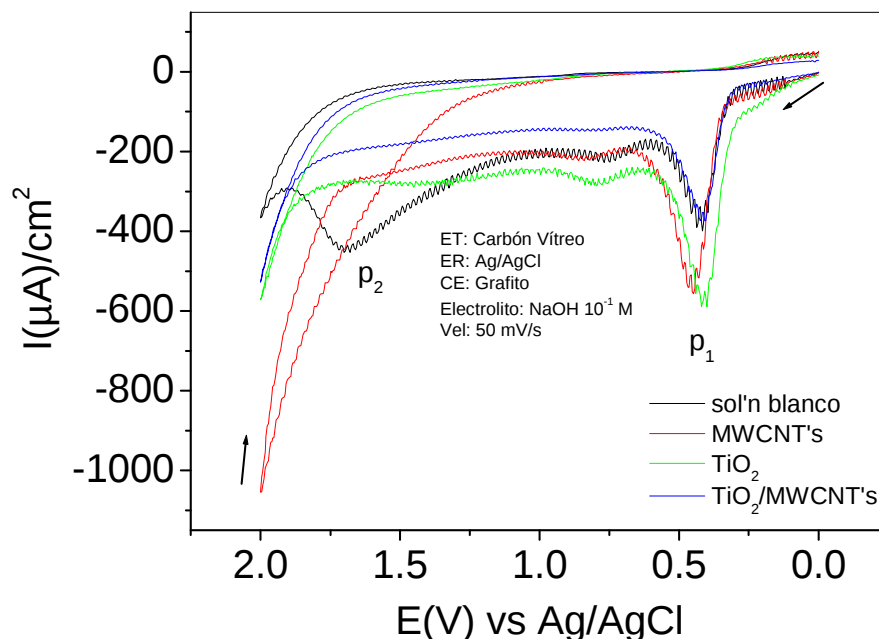


Figura. 50 Voltamogramas cíclicos de las soluciones solución blanco: MWCNT's limpios, TiO_2 (anatasa de 5nm) y $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}'$ en oscuridad.

En esta figura 50 se observan los voltamogramas cíclicos realizados en oscuridad para las soluciones preparadas: en el caso de la solución blanco (fenol) se observa el p_1 característico que se pronuncia en 0.4196 V y el p_2 se desplaza un poco hacia 1.6910 V a diferencia del blanco al ambiente. La mayor actividad se muestra en los MWCNTs presentando un incremento de la evolución de oxígeno y la muestra $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ se mantiene inactiva.

Por lo que esta gráfica nos permite inferir que la luz si cataliza al nanocomposito $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$, así como los procesos anódicos en p_1 se favorecen con MWCNTs (0.4489 V y $-521.910 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y con las nanopartículas de anatasa (0.4081 V y $-573.764 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

En forma general cuando hablamos de procesos electroquímicos es que hay cierta actividad en el electrodo y la variación entre los picos de potencial y densidad de corriente es debido a los diferentes materiales en la solución blanco. Así también estas diferencias son por gradientes del sistema relacionados al transporte de masa y otros aspectos. Podemos deducir que: a) los procesos electroquímicos en ausencia de luz son favorecidos por los MWCNTs, b) los procesos obtenidos con luz UV se atribuye a que se llevan a cabo en el seno de la solución y c) en condiciones ambientales con luz funciona mejor el composito ($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$) para la reacción anódica p_1 .

III.3.1b. Voltametría lineal

Para efectos de este trabajo, observamos la permanencia del primer proceso de oxidación (p_1); en base a este pico se caracteriza a más detalle para discernir la capacidad catalítica en los materiales. A continuación se presentan los resultados por la técnica de voltametría lineal (LSV).

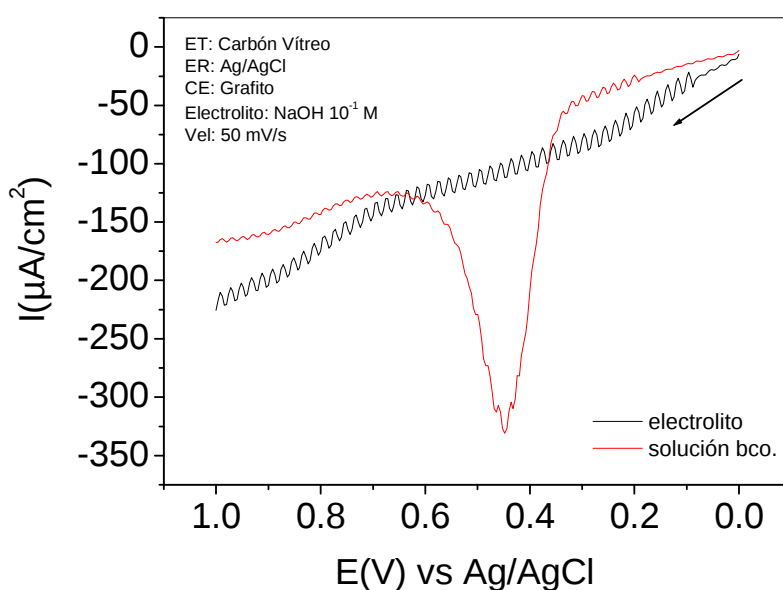


Figura. 51 Voltamograma lineal del electrolito soporte y la solución blanco.

Es evidente el pico característico de fenol en 0.4486 V y $-328.2584 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la solución blanco comparado con la del electrolito soporte donde prácticamente no hay actividad de especies, por lo que es nuestra base.

La función potencial aplicada al electrodo es en forma de rampa, la cual cambia relativamente rápido, midiéndose la corriente resultante como una función del potencial aplicado. El sistema es estático, siendo el transporte de masa resultante de un proceso difusional.

Las siguientes gráficas fueron analizadas en las distintas condiciones de ambiente como las mostradas en la técnica VC.

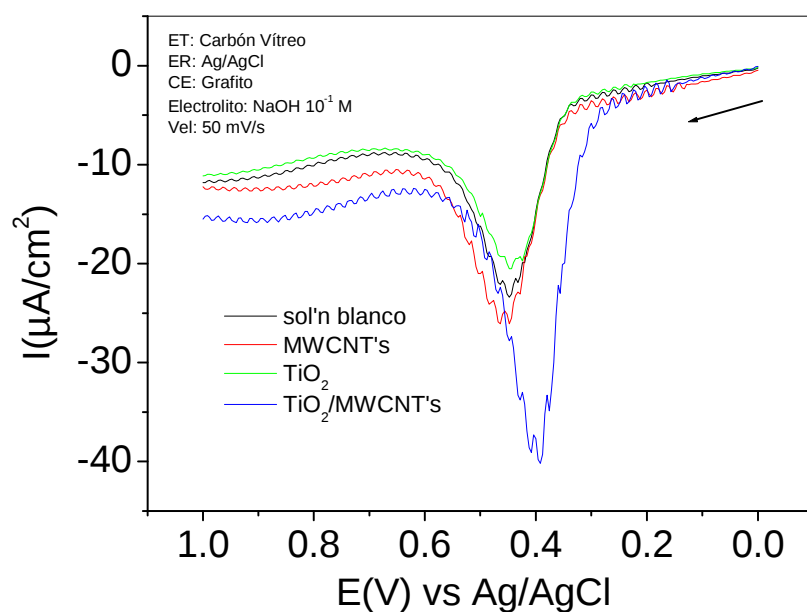


Figura. 52 Voltamogramas lineales de todas las soluciones en condiciones ambientales.

En la figura 52 se muestra la comparación de voltametrías lineales las diferentes soluciones preparadas a partir de la solución blanco. En todos los casos se observan el procesos de oxidación. Es notorio el incremento de la densidad de corriente del material sintetizado ($\text{TiO}_2/\text{MWCNT's}$).

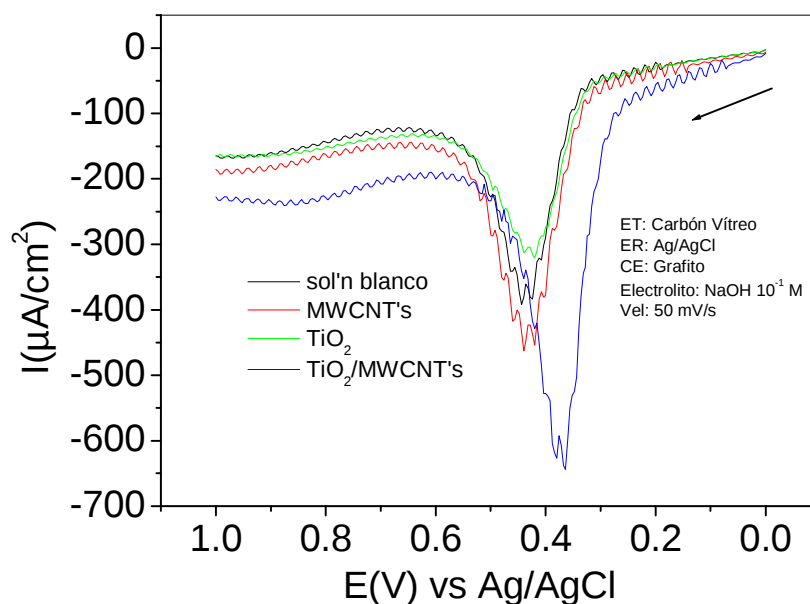


Figura. 53 Voltamogramas lineales de todas las soluciones en condiciones de luz.

En la figura 53 se muestra la comparación de los voltamogramas lineales expuestos a la luz blanca de una fuente de 100 watts. En el caso de la muestra “TiO₂/MWCNT’s” aumenta más la corriente, esto indica un posible poder catalítico y se observa un patrón de constancia en el orden de posición de la respuesta electrolytica pero con mayor densidad de corriente. Se conoce además que la altura máxima cambia en proporción a la concentración de las especies activas en la superficie del electrodo, lo que sugiere un mejor transporte de carga al electrodo. Cabe mencionar que la muestra del nanocomposito puede tener un factor importante de estructura para la adsorción y la interacción electrónica cuando está expuesta a la luz, debido a su cristalinidad.

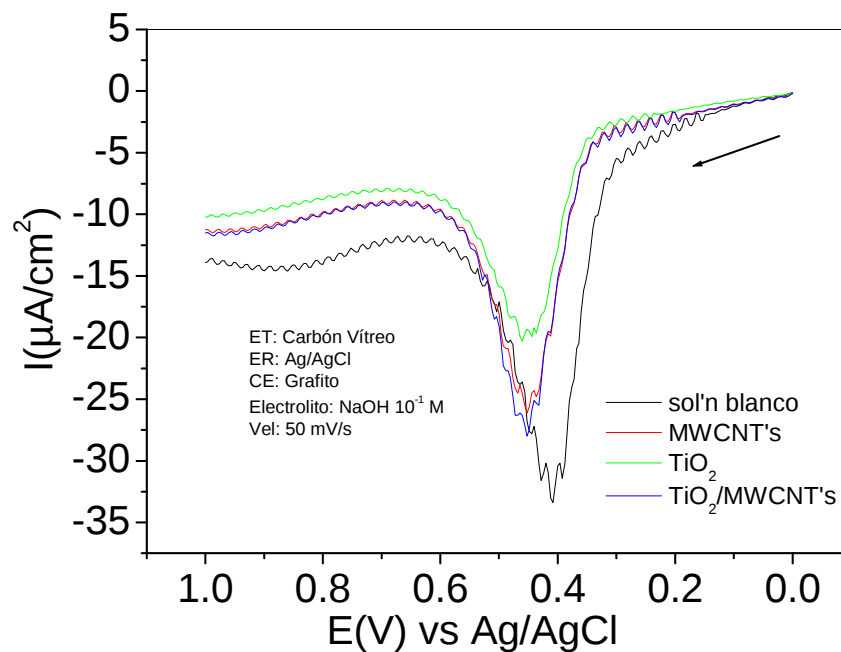


Figura. 54 Voltamogramas lineales de todas las soluciones en condiciones de luz UV.

En la figura 54 se muestran los voltamogramas expuestos a la luz UV. Tal parece que estos materiales muestran un tipo de inhibición al ser expuestos a la luz UV, causante de la disminución de corriente para todas las muestras, el causante de la inactivación puede ser debido a una pasivación de la superficie. Al igual que el caso de las condiciones ambientales la baja densidad de corriente podemos sugerirla a que la reacción este sucediendo en el seno de la solución.

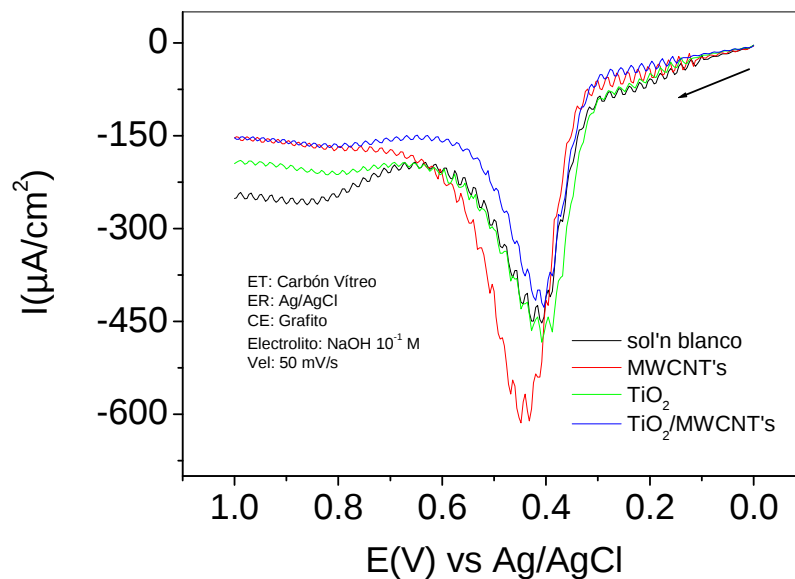


Figura. 55 Voltamogramas lineales de todas las soluciones en ausencia de luz.

En la figura 55 se presentan todos los voltamogramas de las muestras realizados en oscuridad. Se observa claramente la activación de los MWCNT's y la pasivación del nanocomposito, esto confirma la importancia de la luz.

Debido a los resultados anteriores, se realizaron dos estudios más para discriminar efectos de luz y temperatura (calor). Tomando en cuenta los materiales que tuvieron mayor relevancia este es el caso: MWCNTs y $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$.

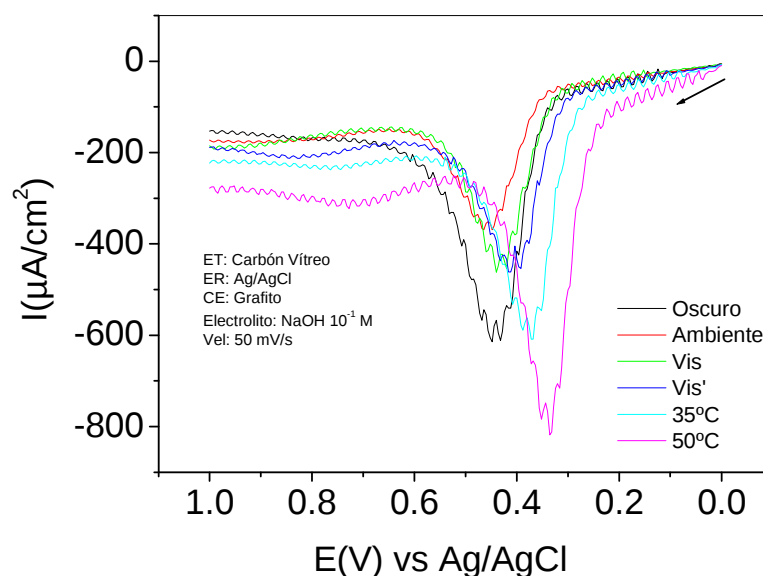


Figura. 56 Voltamogramas de soluciones con MWCNTs sometidos a diferentes condiciones de luminosidad y temperatura.

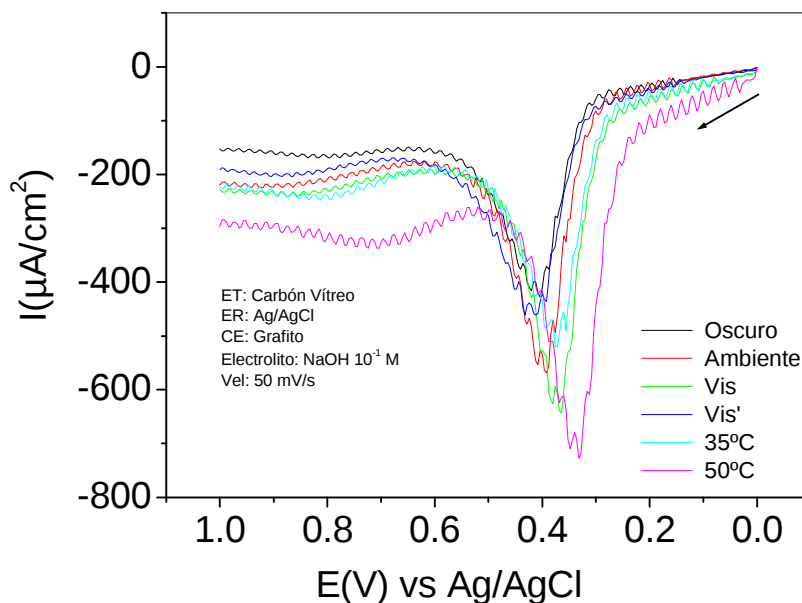


Figura. 57 Voltamogramas de soluciones con $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ sometidos a diferentes condiciones de luminosidad y temperatura.

Se muestra una comparación de voltamogramas de las soluciones preparadas que tienen MWCNTs expuestas a distintas condiciones de luz y calor (figura 56). Los MWCNTs se activan en la oscuridad, pero es evidente que hay un aumento de corriente conforme aumenta la temperatura; y en cuanto al efecto de la fuente de luz de 100 watts, no hay un efecto notorio entre MWCNTs-Vis (fuente de luz cerca de la celda) y MWCNTs-Vis' (este representa la fuente de luz alejada de la celda). En la figura 57 se muestran los resultados para las soluciones preparadas que tienen $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$, claramente se observa el aumento de corriente con la temperatura, así como con la fuente de luz de 100 watts (Vis). Sin embargo, también observamos una buena respuesta de activación del nanocomposito cuando esta al ambiente, llegando a un valor cercano a los MWCNTs en oscuridad.

Resumiendo el análisis del comportamiento de los materiales en la solución a diferentes condiciones se observo, que al ambiente en presencia del composito hay actividad en el electrodo, lo que en el seno de la solución se estén llevando a cabo reacciones por influencia del material facilitando el transporte de carga al electrodo. La densidad de corriente es proporcional a la concentración del compuesto oxidado y en el que puede existir fenol libre y con el material. Entonces, la reacción fotoelectroquímica favorece en la solución con luz ambiental; en el caso de luz artificial (vis) se observa con mayor intensidad y es de esperar que se enfoque más que la luz difusa del ambiente, pero también observamos un poco de influencia de calor. Pero se destaca la importancia de la luz comparada con la oscuridad.

Para el caso del análisis en ausencia de luz, estamos inhibiendo el efecto fotoelectroquímico ya que las corrientes se observan bajas. Sin embargo, los MWCNTs funcionalizados proporcionan mejor actividad en el electrodo.

Con la ley de Faraday que describe, el peso de una sustancia depositada (detectada en el electrodo) es proporcional a la intensidad de la corriente (o sea, número de electrones por segundo) y al tiempo que ésta circula; se aplica la ley calculando la cantidad de moles (iones oxidados) en los materiales evaluados que implicaron un cambio químico durante la oxidación en la voltametría lineal. Por tanto el cambio químico producido en la electrólisis es proporcional a la carga de electricidad que pasa por la celda.

Para el cálculo de la concentración molar total, primero se toma en cuenta la cantidad de carga que se transfiere debido al proceso farádico, esto es la transferencia de electrones a través de la interfase metal-solución. Este valor de carga se obtiene al integrar el área bajo la curva de los voltamogramas multiplicada por la velocidad de barrido. Las diferentes transiciones representan la contribución de la corriente de carga y sabemos que la intensidad de corriente es:

$$I = q / t$$

Al integrar conocemos el valor de la carga y con la velocidad conocemos el tiempo, arrojándonos la cantidad de electrones transferidos por tiempo (unidades de Coulomb) y con la constante de Faraday ($F = 96,485.339 \text{ C/mol}$), conocemos la cantidad de moles oxidados.

Resumiendo en esta tabla 6, los valores de concentración molar del analito oxidado por los materiales en suspensión.

Tabla 6. Concentraciones molares de fenol oxidado por las muestras evaluadas en las diferentes condiciones.

Muestra	Ambiente	Vis	UV	Oscuro
<i>MWCNTs</i>	4.9632×10^{-11}	7.7477×10^{-10}	7.0832×10^{-10}	1.2876×10^{-9}
<i>TiO₂</i>	4.4813×10^{-11}	6.1682×10^{-10}	5.8700×10^{-10}	1.0077×10^{-9}
<i>TiO₂/MWCNTs</i>	6.2832×10^{-11}	9.4655×10^{-10}	7.1898×10^{-10}	2.4242×10^{-10}

De acuerdo a los valores calculados la mayor capacidad en el proceso de oxidación es para los MWCNTs en la oscuridad y el nanocomposito de TiO₂/MWCNTs en presencia de luz Vis se muestra fotoactivo en el proceso de oxidación, pero como se observo anteriormente hay una interferencia de calor al mismo tiempo. Sin embargo, hay buena respuesta a la luz ambiental, lo que nos indica la importancia de una interacción de luz. Esto nos sugiere el material como prospecto para la aplicación medio-ambiental.

IV. Conclusiones

Se desarrollaron dos métodos para la síntesis de óxido de titanio (TiO_2) nanoestructurado sobre nanotubos de carbono multipared funcionalizados (MWCNTs), optimizando las condiciones para el crecimiento superficial variando tiempo de reflujo, horneado y temperatura.

- a) Método sol-gel modificado: la mejor nanoestructura cristalina se obtuvo al tiempo de 26 hrs. de reflujo, 30 minutos de horneado a 300°C con flujo de O_2 . Se obtuvieron clusters de cristales pequeños alrededor de 5nm de TiO_x y Ti .
- b) Método impregnación directa: bajo condiciones de 3 hrs. de reflujo y 2 hrs. de horneado a 400°C con flujo de O_2 . Se logró obtener una nanocapa cristalina sobre los MWCNTs con crecimientos 2D y 3D de TiO_2 en forma de anatasa.

Para el caso del método impregnación directa se logró un mejor crecimiento nanoestructurado de TiO_2 en fase de Anatasa, más sencillo y en tiempo menor que nos sugiere una alta cinética de reacción. Este se utilizó para los análisis electroquímicos de oxidación de fenol.

En las pruebas analíticas de la oxidación de fenol tenemos:

En los resultados de voltametría cíclica y lineal observamos variación entre los picos de potencial y densidad de corriente debido a los diferentes materiales en la solución.

- a) En voltametría cíclica observamos dos procesos de oxidación: de los cuales solo el primero pico (p_1) con un máximo de 0.4687 V y $-369.045 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, se observó una permanencia y el segundo pico (p_2) con máximo de 0.8730 V, y $-376.1516 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ varío, incluso se inhibió en algunos casos.

En el caso del nanocomposito ($\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$) en condiciones ambientales y luz blanca favoreció su activación en el proceso, y en ausencia de luz favoreció los MWCNTs.

- b) El análisis de voltametría lineal, se hizo un barrido de 0 a 1V para estudiar el pico de fenol en 0.4486 V y $-328.2584 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. El resultado en presencia del nanocomposito observamos activación en el electrodo, lo que sugiere que la reacción se lleva a cabo en el seno de la solución, facilitando el transporte de carga en el caso de luz ambiental y luz blanca, lo que lo hace prospecto como fotocatalizador en la oxidación de fenol, sin embargo se propone hacer pruebas a baja temperatura para saber si el fenol se absorbe al material, para eliminar totalmente el efecto de calor.

Los MWCNTs funcionalizados en ausencia de luz presentan buena oxidación de fenol, un prospecto para efluentes industriales.

Bibliografía

- 1.- Revista Tecnología del Agua (editada por la empresa Reed Bussines Information) <http://www.rbi.es/nuevo/index.html>.
- 2.- UNDP ,United Nations Development Programme. (2006). Human Development Report. Power, poverty and the global water crisis. Informe. <http://hdr.undp.org/hdr2006/>.
- 3.- Consejo mundial del agua: <http://www.worldwatercouncil.org/>.
- 4.-WCED, United Nations World Comission on Environment and Development. (1987). Our common future. Oxford, Oxford University Press. Informe Brundtland. <http://ringofpeace.org/environment/brundtland.html>.
- 5.- Apuntes, extraído de: http://www.bvs.sld.cu/revistas/aci/vol12_1_04/aci03104.htm
- 6.- <http://www.erih.net/industrial-history/europe.html>
- 7.- Watkins, Kevin y Anders Berntell. (2006). A global problem: How to avoid war over water, International Herald Tribune, núm.23.
- 8.- Schwartz, D. y A. Singh. (1999). Environmental conditions, resources, and conflicts: An introductory overview and data collection. United Nations Environment Programme (UNEP)(ed). Informe. <http://na.unep.net/publications/Conflicts.pdf>.
- 9.- L. H. Keith, W. A. Telliard, en Priority Pollutants-A Perspective View, Environ. Sci. Technol. (1979),13,416.
- 10.- D. Patro García. Tratamiento de aguas residuales industriales fenólicas sintéticas mediante procesos avanzados de oxidación. Tesis. Universidad Iberoamericana. (2007). México, D.F.
- 11.- Y. Matatov - Meytal, M. Sheintuch, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 309.
- 12.- O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun. Chem Review, (1993) 671.
- 13.- M. A. Fox, M. T. Dulay. Chem Review (1993) 341.
- 14.- J-M. Hermann, Catal.Today, (1999) 53, 115.
- M. Keshmiri, Appl. Catal. B: Environ., (2004) 53, 209.
- 15.- A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews (2000) 1.
- 16.- K. Hashimoto et al. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. Jpn. J. Appl. Phys. (2005), 44, 12.

- 17.- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, Chemical Reviews (1995) 95, 69.
- 18.- B. Llano, J. M. Marín, G. Restrepo, L.A. Ríos. Síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de óxidos mixtos titanio-silicio. Scientia Et Technica. Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia. (2007). 319-324.
- 19.- M. Bellardita, et al., Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems, J. Hazard. Mater. (2009), HAZMAT 10687,1-7.
- 20.- R. Alanís-Oaxaca, J. Jiménez-Becerril. Titanium Oxide Modification With Oxides of Mixed Cobalt Valence for Photocatalysis. J. Mex.Chem.Soc. 2010, 54 (3), 164-168.
- 21.- J-P. Salvetat-Delmontte, Rubio A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. Carbon (2000), 40, 1729-34.
- 22.- T. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka. Chemical treatment and modification of multi-walled carbon nanotubes. Physica B (2002), 323, 280-3.
- 23.- P. Serp, M. Corrias, P. Kalck. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. Appl. Catal. A. (2003) 253, 337.
- 24.- C.Y. Yen et. al., Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells. Nanotechnology (2008) 19, 4.
- 25.- E. Flahaut et. al., Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. Acta mater. (2000) 48, 3803–3812.
- 26.- K.C. Chin, et. al., Gold and Silver Coated Carbon Nanotubes: An Improved Broad-Band Optical Limiter. Chem. Phys. Lett. (2005), 409,85.
- 27.- J. G. Ibanez , M. M. Singh , R. M. Pike and Z. Szafran. Laboratory Experiments on Electrochemical Remediation of the Environment. *J. Chem. Educ.* (1997), 74 (12), 1449.
- 28.- F. C. Walsh. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. Pure Appl. Chem. (2001), 73 (12), 1819–1837.
- 29.- K. Rajeshwar, J.G. Ibanez. Environmental Electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement. (1997), Academic Press, San Diego.
- 30.- P. T. Kissinger, W. R. Heineman. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. Second Edition (1996) , Ed. Marcel Dekker, Inc. Nueva York.
- 31.- A. Bard, L. R. Faulkner. Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications. (1980), John Wiley & Sons, Nueva York.

- 32.- G. P. Verseci, J-Y. Salamin, C. Comninellis. *Electrochim Acta* 5. (1991),6, 991.
- 33.- J. Wang. Reticulated vitreous carbon - a new versatile electrode material. *Electrochimica Acta*. (1981), 26 (12), 1721-26.
- 34.- J. M. Friedrich, C. Ponce de Leon, G. W. Reade, F. C. Walsh. Reticulated vitreous carbon as an electrode material. *J. Electroanalytical Chemistry*. (2004), 561, 203-217.
- 35.- K.S. Betts. *Environ Sci Technol*. (1997), 31, 214A.
- 36.- C. Ponce de León, D. Pletcher. *J. Appl. Electrochem*. (1995), 25,307.
- 37.- Toxicological profile for Phenol U.S. Department of health and human services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1998).
- 38.- <http://www.epa.gov>
- 39.- C.S. Foote, M. Thomas and T.-Y. Ching. Photooxidation of phenols. Department of chemistry, University of California, Los Angeles, Calif. (USA). (1998).
- 40.- F. C. Walsh. In *The Electrochemistry of Cleaner Environments*, J. D. Genders and N. L. Weinberg (1992), The Electrosynthesis Co., Lancaster, New York.
- 41.- István Ilisz, András Dombi. Investigation of the photodecomposition of phenol in near – UV- irradiated aqueous TiO₂ suspensions. II. Effect of charge-trapping species on product distribution. *Applied Catalysis A: General* 180. (1999), 35-45.
- 42.- X. Doménech, W. F. Jardim, M. I. Litter. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Blesa, M.A., Ed., Red CYTED VII-G (2001), 22-25.
- 43.- S. J. Teichner, M. Formenti. *Heterogeneous Photocatalysis in Photoelectro-chemistry, Photocatalysis and Photoreactors*. Schiavello., Ed., Reidel Publishing Company (1985). Londres, 457-489.
- 44.- W. Karan, G. Pyrgiotakis, and W. Sigmund. Photocatalytic Carbon-Nanotube–TiO₂ Composites. *Adv. Mater*. (2009), 21, 2233–2239.
- 45.- B. Gao, G. Z. Chen, G. Li Puma. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol–gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 89. (2009), 503–509.
- 46.- A. Fujishima, K. Honda. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis. *Nature* 37 (1972), 238.
- 47.- J. H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine. Photodechlorination of PCBs in the Presence of TiO₂ in Aqueous Suspensions. *Bull. Environ. Contamination & Toxicol* 16, (6) (1976), 697.

- 48.- P. C. Gravelle, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner. Discuss Faraday Soc 52. (1971),140.
- 49.- M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Chem Technol 1. (1971), 680.
- 50.- R. Thiruvengkatachari R, S. Vigneswaran S, I.S. Moon IS. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. Korean Journal of Chemical Engineering (2008), 25 (1), 64-72.
- 51.- A. L. Pruden, D. F. Ollis. J. Catalysis. 82, (1983), 404.
- 52.- C. Y. Hsiao, C. L. Lee, D. F. Ollis. J. Catalysis., 82, (1983), 418.
- 53.- M. D. Hernández Alonso. Relación entre estructura y actividad fotocatalítica en TiO₂. nanocrystalino modificado con Zr. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (2006).
- 54.- N. Alonso- Vante. Electroquímica y Electrocatalisis. Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones. Vol. 1b. Nicolás Alonso- Vante, Ed. (2003). Buenos Aires.
- 55.- Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco, and Maurizio Prato. Chem. Rev. 106 (2006) 1105 - 1136.
- 56.- E. Flahaut et al./Acta mater. 48 (2000) 3803 – 3812.
- 57.- T. Young Lee, P. S. Alegaonkar, J.-B. Yoo. Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes. Thin Solid Films. (2007). 515, 5131-35.
- 58.- L. Zhang, D.-B. Tian , J.-J. Zhu. Direct electrochemistry and electrochemical catalysis of myoglobin–TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes modified electrode. Bioelectrochemistry 74 .(2008) ,157–163.
- 59.- N. Takeuchi. Nanociencia y nanotecnología. La construcción de un mundo mejor átomo por átomo. Fondo de Cultura Económica. (2009). México, D.F.
- 60.- F. Allhoff, P. Lin and D. Moore. What is Nanotechnology and Why does it matter? From Science to Ethics. Wiley-Blackwell, Ed.
- 61.- S. Iijima. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature (1991), 354,56–58.
- 62.- D. Bugarin, J. Alberto. Fronteras de la computación. Ediciones Diaz de Santos. (2002), 415. España.
- 63.- Tamayo Pérez Ulises Jesús. Propiedades eléctricas de paquetes cilíndricos de nanotubos de carbono multipared en función de la densidad. UABC, Maestría. Julio 2011.

- 64.- S. Saito, A. Zettl. Carbon Nanotubes. Quantum Cylinders of Graphene. Ed. Elsevier. (2008).
- 65.- M. Meyyappan. Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC Press LLC. (2005).
- 65.- P. John Burke. Nanotubes and nanowires. Ed. World Scientific. (2007).
- 66.- T. Pradeep. Nano. The essentials. Understanding Nanoscience and Nanotechnology Ed. McGraw-Hill. (2007).
- 67.- G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, P. Avouris, Edts., Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, Berlin. (2001).
- 68.- J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit and L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. Applied Physics A: Materials Science & Processing Volume 69, Number 3, 255-260.
- 69.- Bharat Bhushan. Handbook of nanotechnology. Springer. Alemania. 1221. (2004).
- 70.- Carbon Nanotubes: Thermal Properties. J. Hone Columbia University, New York, New York, U.S.A.
- 71.- Pulickel M. Ajayan. Otto Z. Zhou. Applications of Carbon Nanotubes. Phaedon Avouris, Topics in Applied Physics, vol. 80, 391-425.
- 72.- O'Connell, Michael. Carbon Nanotubes. Properties and Applications. Ed. CRC. (2006).
- 73.- M. Rivas Martínez, J. Román Ganzer, M. Cosme Huertas. Informe de vigilancia tecnológica. Nanotubos de carbono: Aplicaciones. CIMTAN, INTA. (2007). Madrid.
- 74.- P. V. Kamat, Chem. Rev 93. (1993), 267.
- 75.- A. Mills, S. L. Hunte, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 (1997), 1.
- 76.- A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Chem. Rev. 95 (1995), 735.
- 77.- M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, A. J. C. Hanson, J. A. Rodríguez, Chem. Rev. 104. (2004), 4063.
- 78.- W. Wang. et. al., Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO₂ composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. J. of Molecular Catalysis A: Chemical, 232. (2005), 194-99.

- 79.- P. Fernández-Ibañez, S. Malato, F. J. De Las Nieves, Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 : Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Colección documentos. CIEMAT. Editorial CIEMAT (2004.)
- 80.- M. C. Adán Delgado. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO_2 y Fe- TiO_2 para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar.
- 81.- Guozhong Cao. Nanostructures & Nanomaterials. Synthesis, properties and applications. Imperial College Press, University of Washington, USA. (2004).
- 82.- J.H. Davies. The Physics of low-dimensional semiconductors. An introduction. Cambridge University Press. (1997).
- 83.- J. G. Francynelly. Crecimiento por baño químico y caracterización de películas semiconductoras semimagnéticas de ZnMnO con potenciales aplicaciones en la implementación de sensores de humedad. Universidad de Colombia, Manizales. (2009).
- 84.- R. M. Borges, E. O. Guareño, I. R. González. Principios básicos de cinética química y enzimática. Universidad de Guadalajara, CUCEI. (2005).
- 85.- A. Jitianu. et. al., Synthesis and characterization of carbon nanotubes- TiO_2 nanocomposites. Carbon 42. (2004), 1147-1151.
- 86.- S. H. Sharif Zein and A.R. Boccaccini. Synthesis and characterization of TiO_2 coated Multiwalled carbon nanotubes using a sol gel method. Ind. Eng. Chem. Res. 47. (2008), 6598-6606.
- 87.- D. Liming. Carbon Nanotechnology. Synthesis, growth mechanism and processing of carbon nanotubes. Ed. Elsevier. Netherlands. (2006).
- 88.- M. Terrones. Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. International Material Reviews 49. (2004),1.
- 89.- M. Ishigamia, b, John Cumingsa, b, A. Zettla, b, S. Chenc. A simple method for the continuous production of carbon nanotubes. 319. (24) 2000. 457-459.
- 90.- C.N.R. Rao, et. al., Synthesis of multiwalled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors. Mat. Res. Inn. 2. (2004), 128.
- 91.- A. Aguilar-Elguézabal, et. al., Study of carbon nanotubes synthesis by spray pyrolysis and model of growth. Diamond & Related Materials, 15. (2006), 1329-1335.
- 92.- A. Martínez-Ruiz and G. Alonso-Núñez. Materials Research Bulletin, 43. (2008), 1492 - 1496.
- 93.- Dimitrios Tasis, Nikos Tagmatarchis, Alberto Bianco, and Maurizio Prato. Chemistry of carbon nanotubes. Chem. Rev. 106 (2006) 1105 - 1136.

- 94.- J. L. Delgado, M. Herranz and N. Martín. The nano-forms of carbón. J. of Materials Chemistry. (2008). www.rsc.org/materials.
- 95.- Sumio Sakka. Sol-Gel Science and Technology. Topics in fundamental research and applications. Vol.2 . Kluwer Academic Publishers. (2003).
- 96.- A.M. Guzmán, et. al., Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31**, (2007), 529-536.
- 97.- X.-Z. Ding and X.-H. Liu. Synthesis and microstructure control of nanocrystalline titania powders via a sol-gel process.
- 98.- S. Sahni et. al., Influence of process parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. Materials Science and Engineering: A. 452-453. (2007), 758-762.
- 99.- Stanley L. Flegler , John W. Heckman Jr. and Karen L. Klomparens. Scanning and Transmission: ELECTRON MICROSCOPY AN INTRODUCTION. (1994).
- 100.- Miguel Avalos Borja e Israel Gradilla. Física Aplicada. ConCiencia, 16 – 20.
- 101.- Miguel Avalos Borja e Israel Gradilla. Divulgare. 93, 50 – 54.
- 102.- R.F. Egerton. Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM and AEM. Springer, 2005.
- 103.- E. Cecil. Microscopía Electrónica. Urmo. Mc Graw- Hill, (1970). Barcelona España.
- 104.- J. P. McKelvey. Física del estado Sólido y de semiconductores, Editorial Limusa, Grupo Noriega Editores, Séptima reimpresión, (1994) Mexico, DF.
- 105.- D. E. Sands. Introduction to crystallography. W.A. Benjamin, Inc., New York. (1993).
- 106.- W. Castellan. Fisicoquímica, Segunda edición, Addison Welsley (1974).
- 107.- W.J. De la Cruz Hernández. Producción y caracterización de partículas epitaxiales de hierro sobre zafiro depositadas por ablación láser; Tesis doctoral. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada B.C. México. (2001).
- 108.- F. Moulder , F. Stickle, E. Sobol, D. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division. (1992).
- 109.- D. A. Skoog, D. M. West. Electroquímica Analítica. Ed. Reverté. (1986).
- 110.- B. H. Vasos, G. W. Ewing. Electroquímica Analítica. Ed. Limusa.

- 111.- Z. J. Shi., et. al., Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes. Solid State Commun. 35, (1999), 112.
- 112.- S. Andrzej, et. al., Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : an attempt to solve the reaction mechanism. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 213. (2004), 225–230.
- 113.- O. Contreras López. Crecimiento de películas delgadas de diamante sobre nitruro de Titanio. CICESE, Doctorado. Ensenada, B.C. Octubre 1999.
- 114.- A. M. Campos Chinchilla. Síntesis y caracterización del fosfuro de Molibdeno MoP. CICESE, Maestría. Ensenada, B.C. Junio 2006.
- 115.- P. Villars, L. D. Calvert. Pearson's Handbook of crystallographic data for intermetallic phases. ASM International, 2^a Edición. (1991).