

UCH-FC
Doc-A
D492
C.1

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS LAMINARES DE DIÓXIDO DE
TITANIO**

Tesis

entregada a la

Universidad de Chile

en cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Química

Facultad de Ciencias

Por

SINDY MILAGROS DEVIS RUIZ



Marzo, 2016

Director de Tesis: Dr. Guillermo González Moraga

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE DOCTORADO

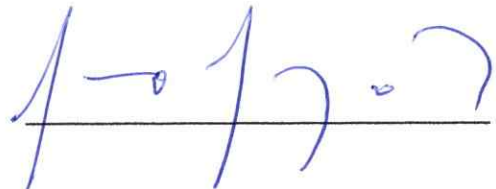
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

Sindy Milagros Devis Ruiz

Ha sido **aprobada** por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctorado en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 04 de marzo 2016.

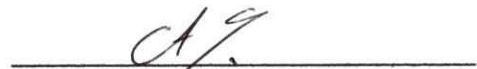
Director de Tesis:

Dr. Guillermo González M.




Comisión de Evaluación de la Tesis

Dra. Ana María Atria (Presidente)



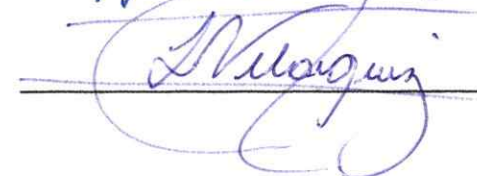
Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram



Dr. Hugo Klahn



Dr. Luis Velásquez



*"A mis padres, Iris Ruiz y Pedro Devis†
por sus enseñanzas, su dedicación y su amor incondicional
que me dieron la fortaleza, templanza y seguridad para alcanzar
todas mis metas, a ustedes dedico todo el esfuerzo y
trabajo puesto en esta tesis".*

Sindy Devis Ruiz



Mi nombre es Sindy Devis Ruiz, nací el 13 de julio 1979 en la ciudad de Maracay, Venezuela. Realicé mis estudios universitarios en Facultad de Ciencias y Tecnología (FACyT) de la Universidad de Carabobo, ubicada en la ciudad de Valencia, Venezuela donde obtuve mi título de “Licenciado en Química” en el año 2002. Entre los años 2000 - 2003 realicé varias estadias de investigación en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), en los Laboratorios de Síntesis Orgánica y Productos Naturales y Ciencia de los Materiales a cargo de los investigadores Dr. Ajoy Banerjee y Dra. Gema González respectivamente. Realicé mi tesis de grado con la Dra. Gema González en el estudio de biomateriales, proyecto que se desarrolló en conjunto con el Laboratorio de Patología Celular y Molecular del mencionado instituto a cargo de la Dra. Beatriz Brito. En el año 2004 trabajé en la industria como jefe del departamento de Aseguramiento de la Calidad de una empresa dedicada a la producción de aceites lubricantes para vehículos. Sin embargo, mi pasión por la investigación me llevó de vuelta al IVIC donde trabajé como Profesional Asociado a la Investigación hasta febrero del año 2010 en Laboratorio de Neurofisiología del Dr. Victor Tortorici. Ese mismo año y gracias al Programa de Doctorado de la Universidad de Chile y al Programa de Becas para Extranjeros sin Permanencia Definitiva en Chile del CONICYT, viajé a Santiago a realizar mis estudios de Doctorado en Química, que hoy concluyo satisfactoriamente, gracias al apoyo brindado por mi director de tesis, personal del laboratorio, mi familia, compañeros de postgrado y amigos que encontré en este país.

AGRADECIMIENTOS

A **Dios** todopoderoso, quien me ha dado la vida, unos padres maravillosos y una familia excepcional. A **Él** que me ha permitido conocerlo a través de su palabra y que cada día me llena de bendiciones y me muestra lo infinito de su misericordia. Gracias Padre celestial por el amor que derramas sobre cada uno de nosotros.

A **mis padres**, por su amor, sus trasnochos, sus cuidados, sus palabras de aliento y por darme en todo momento las herramientas y las bases necesarias para ser quien soy. GRACIAS infinitas por cada instante de sus vidas que me han dedicado. Papi, tu flecha llego al blanco gracias por ser mi mejor arco, espero que tu descanso eterno te sientas orgulloso de mi.

A quien desde que nació me cautivó con su sonrisa, sus ocurrencias y hasta su carácter, mi hermana, mejor amiga y aliada en todas mis batallas, **Sandy Devis Ruiz**. Gracias por tu apoyo, por ser mi inspiración cada día y por cuidar de todos nosotros siempre. A ti también dedico este trabajo.

También agradezco a mi esposo, **Francisco Reyes**, por ayudarme a ser perseverante y no desfallecer, por tus regaños y abrazos, que oportunamente me dieron la fortaleza para alcanzar hoy esta meta. Gracias por luchar a mi lado y soportar con paciencia y amor todos los altos y bajos de esta tesis.

A mis hermanas de vida, mis compañeras y amigas incondicionales **Escarlett Valencia, Leslie Díaz y María Teresa Amaya**, sin su apoyo y todos los momentos de tertulias y discusiones científicas este trabajo no se hubiese concretado. Gracias infinitas por hacerme parte de sus familias y hacer más llevadero el estar a muchos kilómetros de casa

A mi tutor, **Guillermo González**, por brindarme la oportunidad de ser su alumna, por transmitirme sus conocimientos y estar siempre dispuesto a ayudar. Gracias por todo el apoyo personal y profesional que me ha brindado estos años y sobre todo por creer en mí.

A mi familia en Venezuela, por su comprensión y paciencia durante estos años que hemos estado separados. A la familia de mi esposo que me abrió las puertas y me hizo sentir querida.

A mis compañeros de laboratorio y postgrado **Tamara, Manuel, Daniel G., Luis, Harold, Bárbara, Rodrigo, Daniel N., Roberto, Marjorie, Caterina** y a todos con los que en algún momento compartí experiencias, risas, almuerzos, momentos buenos y no tan buenos, que me hicieron más agradable y enriquecedora mi estancia en Chile.

A todo el personal y profesores que integran el laboratorio de síntesis inorgánica y electroquímica, **Nicolás Yutronic, Carlos Díaz, María Santa Ana, Raúl** por su gran apoyo, ayuda y amistad.

A la **comisión evaluadora**, por su aporte y comentarios siempre constructivos que permitieron edificar paso a paso este trabajo de tesis y que contribuyeron a mi crecimiento personal y profesional, gracias por creer en mí y por su esfuerzo en todo momento.

A la **Dra. Eglantina Benavente** de la Universidad Tecnológica Metropolitana, quien también me ha apoyado profesionalmente, por su confianza, sus consejos, ayuda y amistad muchas gracias.

Al **Dr. Elies Molins** del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB) por recibirme en su laboratorio y por ayudarme en la síntesis y caracterización de los aerogeles. También a su bella esposa Lidia, por su hospitalidad y amabilidad en los meses que compartí con ellos. Hago extensivo este agradecimiento a Joana e Ignasi con quienes compartí e hicieron grata mi estadía en el ICMAB.

Al **Dr. Gabriel Alonso** del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su contribución en los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido. Gracias por su amabilidad y hospitalidad durante mi estancia en Ensenada y por su amistad los últimos años.

A la **Dra. Clivia Sotomayor** del Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia de Barcelona, España y a su equipo de trabajo, por su contribución en los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión y Barrido de alta resolución

También debo agradecer al **Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT)** por los años de financiamiento y por permitirme concretar este sueño. A los proyectos **EULA-NETCERMAT N° PIRSES-GA-2011-295197** y **CEDENNA Basal FB0807** por el apoyo durante mis estadías dentro y fuera de Chile.

A la secretaria de la facultad de Ciencias **Sra. Inés Saavedra** por su constante ayuda y supervisión durante el desarrollo de este doctorado.

A la **Universidad de Chile** y a la **Facultad de Ciencias** por la oportunidad de desarrollarme en sus instalaciones y llevar a cabo este trabajo de tesis.

A mis amigas en Venezuela, **Geraldínee Bernal** y **Cristina Ávila** por estar siempre presentes a pesar de la distancia.

A mi pequeño tesoro **Samuel Alonso**, eres un regalo de Dios que llegará para alegrar mis días y que me impulsará a ser mejor cada día. Aun no te he visto y ya te amo hijo.

A todas y cada una de las personas que me han incentivado, apoyado y que han hecho felices cada uno de mis días.

A todos ustedes...

MUCHAS GRACIAS

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	xvii
ABSTRAC	xix
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1.- Hacia el diseño de materiales semiconductores laminares a base de dióxido de titanio.	2
I.1.1.- Aspectos generales de los materiales semiconductores.	2
I.1.2.- Dióxido de titanio (tio ₂).	7
I.1.3.- Estructuras laminares a base de dióxido de titanio: estado del arte.	10
I.2.- Aspectos generales de la química supramolecular.	18
I.2.1 Química de surfactantes.	19
I.3. Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánico.	22
I.4 Materiales nanoestructurados y efecto de cuantización por tamaño.	23
I.5. Investigación propuesta	26
I.5.1 Hipótesis.	26
I.5.2 Estrategias de validación de la hipótesis.	27
I.5.3 Objetivo general.	28
I.5.4 Objetivos específicos.	28
CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS	29
II.1 Materiales.	29
II.2 Métodos: Obtención de los materiales a base de TiO ₂	30
II.2.1 Síntesis de los compositos laminares TiO ₂ -Carboxilatos (TiMAc, TiPAc y TiSAc).	30
II.2.2 Calcinación de los compositos TiO ₂ -Carboxilatos laminares (CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc).	31
II.2.3 Síntesis de aerogeles.	31
II.2.4 Obtención de películas de quitosano.	33

II.3 Caracterización de los sólidos obtenidos.	34
ii.3.1 Análisis elemental.	34
ii.3.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).	34
II.3.3 Difracción de Rayo X de muestras policristalinas (DRX)	34
II.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM –EDS y FESEM)	35
II.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	35
II.3.6 Análisis Térmico: Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	36
II.3.7 Reflectancia difusa y banda de energía prohibida.	36
ii.3.8 Área superficial.	37
II.3.9 Ángulo de contacto.	37
CAPÍTULO III. RESULTADOS	38
III.1. Caracterización de los nanocompositos laminares híbridos TiO ₂ -Carboxilatos.	38
III.1.1 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX).	38
III.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	43
III.1.3 Análisis elemental	47
III.1.4 Modelos geométricos.	48
III.1.5 Análisis Térmico: Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).	54
III.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis (EDS).	61
III.2 Caracterización de los sólidos obtenidos después del tratamiento térmico (CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc).	65
III.2.1 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX).	65
III.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).	69
III.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).	72

III.3 Propiedades ópticas de los sólidos sintetizados.	74
III.3.1 Reflectancia difusa de los compositos laminares híbridos.	74
III.3.2 Reflectancia difusa de los compuestos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc	75
CAPÍTULO IV. APLICACIONES	78
IV.1 Versatilidad del método de síntesis. Aerogeles TiO ₂ – Carboxilato.	78
IV.1.1 Aerogeles de TiO ₂ -Miristato.	78
IV.1.2 Caracterización de los aerogeles (AG-TiMAc y AG-TiO ₂).	80
IV.1.2.1 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX).	80
IV.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido (FESEM)	81
IV.1.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	83
IV.1.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR).	83
IV.1.2.5 Propiedades ópticas: Reflectancia difusa.	86
IV.1.2.6 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC).	88
IV.1.2.7 Determinación del área superficial y tamaño de poros.	91
IV.2 Dispersión de los sólidos sintetizados en Quitosano.	95
IV.2.1 Aspectos generales del quitosano.	95
IV.2.2 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC).	97
IV.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	100
IV.2.4 Ángulo de Contacto.	102
CAPITULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	104
V.1 Síntesis y caracterización de los compositos laminares.	104
V.1.1 Propiedades ópticas de los compositos laminares.	111
V.2 Síntesis y caracterización de los sólidos calcinados.	112

V.2.1 Propiedades ópticas de los sólidos calcinados.	115
V.3 Aplicaciones.	116
V.3.1 Síntesis de Aerogeles de TiO ₂ -Carboxilato.	116
V.3.2 Dispersión en quitosano de los nanocompositos híbridos TiO ₂ -Carboxilato.	121
CAPITULO VI. CONCLUSIONES	124
CAPITULO VII. BIBLIOGRAFÍA	126
APÉNDICE A	136
APÉNDICE B	139
APÉNDICE C	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de bandas simplificado de materiales (a) Aislante, (b) Semiconductor y (c) Conductor.	3
Figura 2.	Esquema general de la estructura de bandas y distribución de los electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K y $T > 0$ K. El griseado indica los estados ocupados por los electrones, E_F es la energía de Fermi.	4
Figura 3.	Esquema general de los procesos de separación (a, b) y de recombinación del par e^-/h^+ (c, d, e) en un sólido en volumen. Inserto, representación esquemática de la deslocalización del par e^-/h^+ .	5
Figura 4.	Estructura cristalina de los polimorfos del TiO_2 , (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.	8
Figura 5.	Fotocorrosión de un semiconductor de banda prohibida ancha inestable anódicamente.	10
Figura 6.	Esquema de la estructura de una molécula de surfactante	20
Figura 7.	Morfología de varios auto-ordenamientos dependiendo del parámetro de empaquetamiento (P).	22
Figura 8.	Relación entre los estados de materiales en bulk, con confinamiento cuántico y molecular.	25
Figura 9.	Sólidos microcristalino laminar TiMAc sintetizado, lavado y secado al vacío.	29
Figura 10.	Sólidos calcinado CTiMAc obtenido después del tratamiento térmico.	31
Figura 11.	Aerogel Ag-TiMAc sintetizado.	32
Figura 12.	Esquema general de preparación de las películas.	33
Figura 13.	Películas sintetizadas a) Quitosano, b) QCTiMAc y c) QTiMAc.	33
Figura 14.	Patrones de difracción de Rayos X de los composites híbridos	40

	TiMAc, TiPAc y TiSAc sintetizados comparados con sus ácidos carboxílicos prístinos MAc, PAc y SAc respectivamente	
Figura 15.	Determinación del tamaño promedio de grano del composito TiMAc por el método Williamson-Hall.	42
Figura 16.	Espectros de FT-IR de los compositos híbridos TiMAc, TiPAc y TiSAc.	44
Figura 17.	Espectros FT-IR del composito TiSAc y el ácido esteárico (SAc) en los rangos a) 4000 - 500 cm^{-1} y b) 1800 - 500 cm^{-1}	46
Figura 18.	Longitudes moleculares de los iones de estearato (SAc), palmitato (PAc) y miristato (MAc) en conformación <i>all-trans</i> .	51
Figura 19.	Celda unitaria de la anatasa optimizada mediante CaRIne Crystallography 3.1.	52
Figura 20.	Modelo para la determinación del ángulo máximo de inclinación de las cadenas hidrocarbonadas.	53
Figura 21.	Modelos geométricos optimizados para los compositos sintetizados.	53
Figura 22.	Gráficos TG/DSC de los compositos híbridos sintetizados a) TiMAc, b) TiPAc y c) TiSAc.	58
Figura 23.	Análisis FT-IR del composito TiSAc calcinado a diferentes temperaturas en atmósfera inerte (N_2).	60
Figura 24.	Esquema general de la descomposición de los compositos laminares. (a) 25°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C.	60
Figura 25.	Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de los compositos sintetizados, a) y b) TiMAc, c) y d) TiPAc, e) y f) TiSAc y g) y h) TiH.	63
Figura 26.	Espectros de microanálisis EDS de los compositos sintetizados a) TiMAc, b) TiPAc, c) TiSAc y d) TiH. Los insertos de cada figura corresponden a la imagen SEM donde se señala la zona donde se realizó el análisis	64
Figura 27.	Patrones de difracción de Rayos X en el intervalo 1,7° - 80° del 2 θ	68

para los compuestos obtenidos después del tratamiento térmico a 500°C y su comparación con los patrones de las fases Rutilo (JCPDS 89-4920) y Anatasa (JCPDS 89-4921) del TiO₂ (inserto).

- Figura 28. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de los sólidos calcinados a) y b) CTiMAc, c) y d) CTiPAc y e) y f) CTiSAc. (R=Rutilo, A=Anatasa) 71
- Figura 29. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los sólidos calcinados a) y b) CTiMAc, c) y d) CTiPAc y e) y f) CTiSAc. 73
- Figura 30. Gráficos de la función Kubelka-Munk (Izq) y de Tauc (Der) para determinación de la brecha de energía (E_g), en los compositos TiMAc, TiPAc y TiSAc. 75
- Figura 31. Gráficos de la función Kubelka-Munk (Izq) y de Tauc (Der) para la determinación de la brecha de energía (E_g) en los compositos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc. 76
- Figura 32. Representación esquemática de los procesos de hidrólisis y condensación en el método sol – gel. 80
- Figura 33. Patrones de difracción de Rayos X de los aerogeles sintetizados sin ácido mirístico (AG-TiO₂) y con ácido mirístico (AG-TiMAc). 81
- Figura 34. Imágenes SEM obtenida de los aerogeles sintetizados a - b) AG-TiMAc y c - d) AG-TiO₂. 82
- Figura 35. Imágenes de HR-TEM del sólido AG-TiMAc. 84
- Figura 36. Espectros FT-IR de los aerogeles AG-TiO₂ y AG-TiMAc 86
- Figura 37. Gráficos de Tauc para la determinación de la banda de energía prohibida de los aerogeles AG-TiO₂ y AG-TiMAc. 88
- Figura 38. Gráficos TGA/DSC de los aerogeles sintetizados AG-TiO₂ (izq.) y AG-TiMAc (der). 90
- Figura 39. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ –BET de AG-TiO₂ (Arriba) y AG-TiMAc (Abajo). 93
- Figura 40. Distribución de tamaño de poros de los aerogeles sintetizados, AG- 94

	TiO ₂ (Arriba.) y AG-TiMAc (Abajo).	
Figura 41.	Isoterma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa (I) y la multicapa (II).	95
Figura 42.	Perfiles de TGA de las películas sintetizadas.	98
Figura 43.	Perfiles TGA/DSC de las películas obtenidas, A) Quitosano, B) QCTiMAc y C) QTiMAc	100
Figura 44.	Imágenes SEM de las películas obtenidas, a) Quitosano, b) QTiMAc y c) QCTiMAc.	101
Figura 45.	Variación en el ángulo de contacto en un sistema sólido-líquido.	103
Figura 46.	Caracterización de hidrofobicidad de las superficies de las películas de Quitosano y QTiMAc obtenidas, mediante la medición del ángulo de contacto.	103
Figura 47.	Mecanismo general de reacción de la modificación del entorno alquílico del Ti. (i) Ataque nucleofílico, (ii) intermediario y (iii) formación del nuevo surfactante, donde R corresponde a la cadena hidrocarbonada del carboxilato y R' al isopropóxido.	105
Figura 48.	Esquema de la formación del surfactante Ti(OR) ₃ (RCOO). Las flechas indican los sitios susceptibles a hidrólisis antes y después de la modificación del entorno alquílico del TTIP.	106
Figura 49.	Esquema de la formación del nanocomposito laminar TiO ₂ -Carboxilato	107
Figura 50.	Espectro de FTIR del composito laminar TiMAc comparado con el espectro del aerogel AG-TiMAc.	119

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I.	Listado de Reactivos y solventes empleados.	29
Tabla II.	Distancias interlaminares, grosores de grano y número de láminas obtenidos a partir de las reflexiones de Bragg (001) en los patrones de DRX de polvos de los compositos híbridos	43
Tabla III.	Análisis elemental y fórmulas estequiométricas de los nanocompositos.	48
Tabla IV.	Etapas termogravimétricas de la descomposición de los compositos TiMAc, TiPAc y TiSAc y los ácidos carboxílicos correspondientes.	57
Tabla V.	Distancias interlaminares, tamaños de grano y áreas bajo los picos de mayor intensidad de los compuestos obtenidos tras el tratamiento térmico.	69
Tabla VI.	Brechas de energía (Eg) obtenidas para los compositos TiMAc, TiPAc y TiSAc sintetizados.	75
Tabla VII.	Valores obtenidos de brecha de energía (Eg) de los sólidos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc obtenidos después del tratamiento térmico a 500°C.	77
Tabla VIII.	Valores de brecha de energía prohibida y tamaño de cristalito obtenidos para los aerogeles sintetizados.	87
Tabla IX.	Etapas de descomposición de los aerogeles sintetizados obtenidos del análisis termogravimétrico.	90
Tabla X.	Etapas de descomposición térmica de las películas QCTiMAc y QTiMAc, comparadas con Quitosano y el ácido carboxílico prístino.	99
Tabla XI.	Comparación de la brecha de energía entre los compositos laminares y sólidos calcinados.	116

ABREVIATURAS

Composito	Material Compuesto
3D	Tridimensional
2D	Bidimensional
TTIP	Siglas en inglés para nombrar el Tetraisopropóxido de Titanio
TiMAc	Composito laminar TiO ₂ -Miristato
TiPAc	Composito laminar TiO ₂ -Palmitato
TiSAc	Composito laminar TiO ₂ -Estearato
CTiMAc	Solido TiO ₂ -Miristato calcinado
CTiPAc	Solido TiO ₂ -Palmitato calcinado
CTiSAc	Solido TiO ₂ -Estearato calcinado
Ag-TiMAc	Aerogel TiO ₂ -Miristato
Ag-TiO ₂	Aerogel TiO ₂
QTiMAc	Película de quitosano con composito laminar TiO ₂ -Miristato
QCTiMAc	Película de quitosano con sólido TiO ₂ -Miristato calcinado
Eg	Banda de Energía Prohibida
FKM	Función Kubelka-Munk
DRX	Difracción de Rayos X
HRTEM	Siglas en inglés para Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.
SAED	Siglas en inglés para Difracción de Electrones en Áreas Seleccionadas
FESEM	Siglas en inglés para Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
FT-IR	Siglas en inglés para Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
BET	Método para la determinación de área superficial, Brunauer-Emmett-Teller

BJH	Método para la determinación de la distribución y tamaño de poro, Barret-Joyner-Halenda
TGA	Siglas en inglés para Análisis Termogravimétrico
DSC	Siglas en inglés para Calorimetría Diferencial de Barrido
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta - Visible
EDS	Siglas en inglés para Espectroscopía de Dispersión de Electrones
CMC	Concentración Miscelar Crítica

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de confinamiento bidimensional de dióxido de titanio (TiO_2) en la forma de nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos laminares. En el mismo se propuso un método de síntesis de química suave para la formación de este tipo de estructuras inducida por la compatibilización molecular en la escala de los nanómetros del componente inorgánico en presencia de especies anfifílicas. La idea planteada en esta investigación fue la modificación del entorno alquílico de un alcóxido de titanio mediante el intercambio de un grupo alcóxido por grupos carboxilatos de cadena larga, a saber ácido mirístico, palmítico y esteárico. Ello originó la formación de un nuevo anfifilo que por autoensamblaje y la co-organización favoreció la formación de agregados heterosupramoleculares. Los mismos por reacciones de condensación internas llevaron al producto final, un nanocomposito híbrido orgánico-inorgánico conmensurado de TiO_2 .

Los productos obtenidos –caracterizados mediante técnicas tradicionales del estado sólido (Difracción de Rayos X, Análisis elemental, Espectroscopia infrarroja (FT-IR), Calorimetría diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), entre otros)– pueden ser descritos como un apilamiento de monoláminas de TiO_2 flanqueadas por monocapas de ácido carboxílico unidas a la lámina inorgánica mediante enlace iónico-covalente.

Durante esta investigación se logró determinar, que cambios sutiles en la longitud de la cadena alifática afectan significativamente las estructuras, observando diferencias morfológicas, de arreglo estructural y propiedades ópticas, entre otras. Por lo que, la elección adecuada del surfactante puede en alguna medida controlar las propiedades y características de los productos laminares sintetizados.

Por otra parte, el método de síntesis descrito demostró ser versátil y aplicable a la obtención de arreglos estructurales mesoporosos a base de TiO_2 en los que se retienen las propiedades de nanocomposito TiO_2 -Carboxilato. Así la estrategia de síntesis propuesta representa un aporte importante para la preparación y conocimiento de los sistemas híbridos a base de dióxido de titanio.

ABSTRACT

In this work, the study of two-dimensional confinement of titanium dioxide (TiO_2) in the form of organic-inorganic hybrid laminar nanocomposites was performed. The method of synthesis proposed for the formation of such structures involves the molecular compatibilization, induced in the scale of nanometers of the inorganic component in the presence of amphiphilic species. It was proposed modification of titanium IV isopropoxide by exchange a group isopropoxide by a long chain carboxylate group (myristic, palmitic and stearic acid). This leads to the obtention of a new surfactant agent that by self-assembly and co-organization favored the supramolecular aggregates formation, and by internal condensation reactions we obtained the final product organic-inorganic hybrid nanocomposites of TiO_2 .

The products characterized by traditional techniques of solid state (X-ray diffraction, elemental analysis, infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), Transmission Electron Microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), among others) - can be described as a stack of TiO_2 monolayers flanked by bilayers carboxylic acid bonded to the inorganic sheet by ion-covalent bond.

During this investigation it was determined that subtle changes in the length of the aliphatic chain significantly affect the structures. We could observe differences morphological, structural arrangement and optical properties, among others. Therefore, proper choice of surfactant can to some extent control the properties and characteristics of laminar products synthesized.

Moreover, the synthesis method described evidenced versatility and applicability to obtain solids mesoporous based on TiO_2 , in which the properties of nanocomposite TiO_2 -carboxylate are retained. Thus the synthesis strategy proposal represents an important contribution to the preparation and knowledge of hybrid systems based on titanium dioxide.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En este trabajo se describen las estrategias empleadas para la obtención de estructuras heterosupramoleculares a base de dióxido de titanio (TiO_2) utilizando ácidos carboxílicos de cadena larga. La obtención de estas estructuras implica la presencia de interacciones específicas entre los componentes que originan interfaces estequiométricas extendidas en la escala de los nanómetros, permitiendo la formación de nanocompositos híbridos orgánico – inorgánico. La presencia de los agentes surfactantes confina el crecimiento anisotrópico de la fase inorgánica permitiendo la síntesis de arreglos bidimensionales del semiconductor, además de conferir estabilidad al sistema. La relevancia de este estudio radica en el entendimiento de los procesos de reconocimiento molecular entre las estructuras orgánicas e inorgánicas y el uso de estas estrategias para el diseño de nuevos materiales de TiO_2 sintonizables. Otro aspecto importante es la comprensión de la influencia de las modificaciones estructurales en las propiedades ópticas del semiconductor lo que se relaciona con la aplicabilidad de los materiales obtenidos. En este capítulo, se describen los conceptos y antecedentes necesarios para la comprensión de los procesos involucrados en la síntesis de las nanoestructuras laminares de TiO_2 y como estos afectan las propiedades ópticas del semiconductor. También se reseñan aspectos importantes de las estructuras de TiO_2 y se destacan sus principales aplicaciones.

I.1.- Hacia el diseño de materiales semiconductores laminares a base de dióxido de titanio

I.1.1 Aspectos generales de los materiales semiconductores

Los átomos o moléculas de un sólido se agrupan de manera ordenada, con lo que sus niveles de energía se organizan en forma de bandas. Un sólido cristalino posee una banda de conducción (BC) constituida por los orbitales moleculares desocupados (lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO, formada por orbitales anti-enlazantes) y una banda de valencia (BV) formada por orbitales moleculares ocupados (highest occupied molecular orbitals, HOMO, constituida por orbitales enlazantes). Estas bandas, están separadas por una zona prohibida -donde no existen estados electrónicos permitidos- llamada banda de energía prohibida (E_g)^{1, 2}. En los *materiales aislantes*, la banda de conducción y la banda de valencia están separados por una gran banda prohibida (Figura 1a). En los *conductores metálicos* sin embargo, hay al parecer ausencia de espacio entre la BC y la BV debido al solapamiento de los orbitales moleculares, el material es por consiguiente un buen conductor (Figura 1c). Por otra parte, los semiconductores tienen una brecha de energía prohibida lo suficientemente pequeña para permitir el movimiento de electrones por activación térmica, lumínica o en presencia de un campo eléctrico o magnético (Figura 1b). Un *material semiconductor* presenta cierta conductividad eléctrica sin embargo, significativamente más baja que un metal².

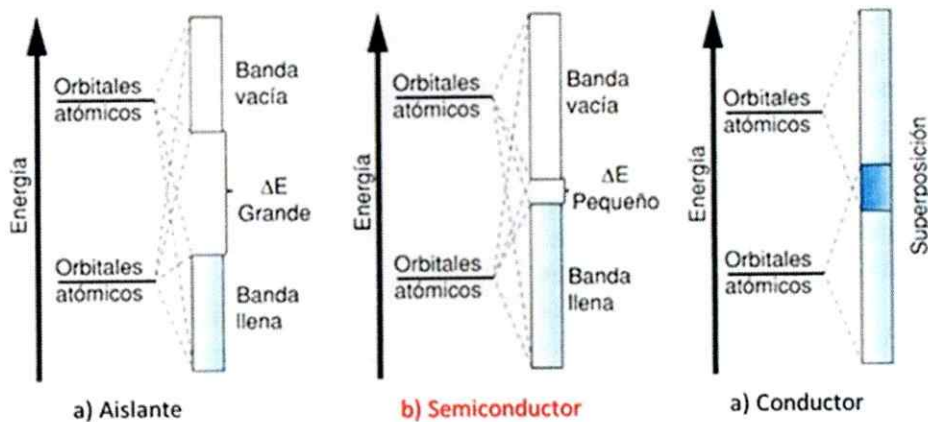


Figura 1. Diagrama de bandas simplificado de materiales (a) Aislante, (b) Semiconductor y (c) Conductor.

Los *materiales semiconductores* son por lo tanto sólidos –por lo general óxidos o calcogenuros metálicos– los cuales se comportan como un conductor o como un aislante dependiendo de la temperatura. En el estado fundamental y a cero absoluto (0K), todas las bandas de energía por debajo del E_g se encuentran llenas de electrones y todas las bandas por encima de este están vacías, de manera tal que el material es un aislante (Figura 2). Al aumentar la temperatura algunos electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose simultáneamente un incremento de la concentración de electrones en la BC y de huecos en la BV. Por lo tanto, a mayor temperatura aumenta la densidad de los portadores de carga lo que conlleva al aumento de la conductividad (Figura 2).

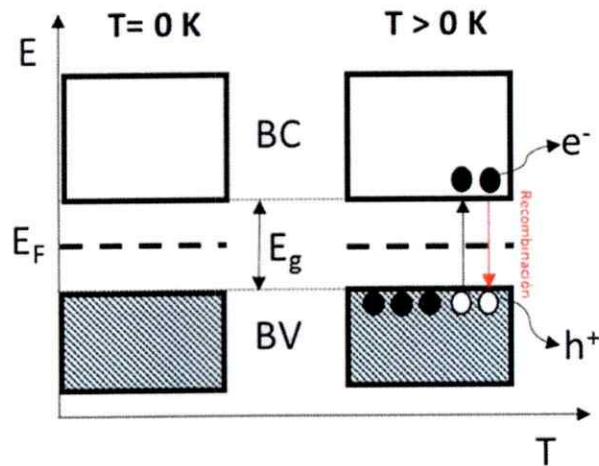


Figura 2. Esquema general de la estructura de bandas y distribución de los electrones para un semiconductor intrínseco a 0 K y $T > 0\text{ K}$. El grisado indica los estados ocupados por los electrones, E_F es la energía de Fermi.

La conductividad de un material por lo tanto, está directamente relacionada con la existencia de los portadores de carga, esto es, por los electrones (e^-) en la banda de conducción y los huecos (h^+) en la banda de valencia. La absorción de fotones de energía mayor que E_g (fotoexcitación), también promueve electrones de la banda de valencia a la banda de conducción generando por lo tanto pares electrón-hueco (e^-/h^+). El par e^-/h^+ fotogenerado conforma unaseudopartícula (excitón) con un tiempo de vida medio relativamente corto. El excitón puede reaccionar con el agua u otras sustancias cercanas a la superficie del semiconductor o se puede recombinar en el interior del material liberando el exceso de energía principalmente como calor (recombinación no radiativa) y en algunos casos, con emisión de fotones (recombinación radiativa). Los mecanismos

por los cuales estos procesos ocurren se esquematizan en la Figura 3, donde se observa que (a) el e^- puede alcanzar la superficie y reducir a la especie A (aceptora), (b) el h^+ alcanza la superficie y oxida a la especie D (donadora) y por último los casos c, d y e en el que electrón se recombina con centros al interior del material (bulk) o con algún defecto superficial:

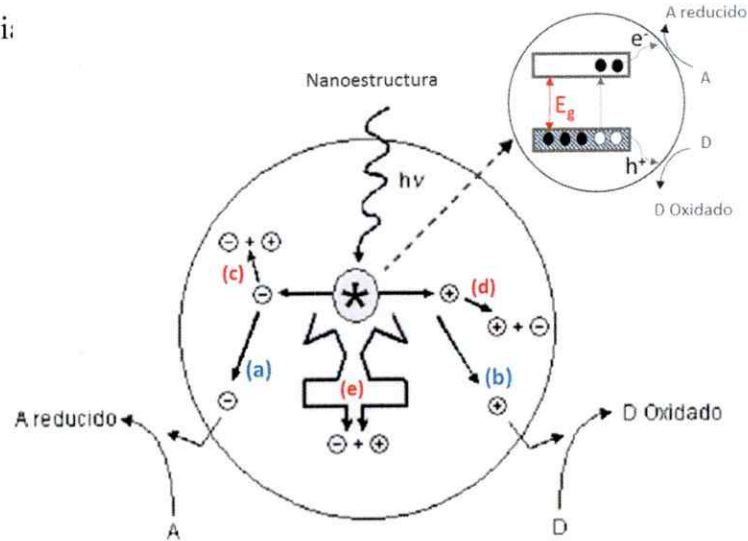


Figura 3. Esquema general de los procesos de separación (a, b) y de recombinación del par e^-/h^+ (c, d, e) en un sólido en volumen. Inserto, representación esquemática de la deslocalización del par e^-/h^+ .

La recombinación puede ser parcialmente suprimida mediante un campo eléctrico que separa espacialmente los electrones y los huecos, o en presencia de trampas o de aceptores de electrones o de huecos en la superficie del material². La reacción de los portadores de carga atrapados en estados superficiales con sustancias próximas a la superficie del material es la base en la que se sustentan procesos de uso práctico como la fotoquímica y la fotocatalisis heterogéneas –proceso en el cual se logra promover

reacciones químicas en presencia de luz ultravioleta, que de otro modo serían imposibles o muy lentas-. En base a estas propiedades de los semiconductores, se ha generado un gran interés en su estudio y síntesis, debido a su potencial tecnológico en aplicaciones fotovoltaicas^{3, 4}, entre ellas, almacenamiento de energía, celdas solares; y fotocatalíticas^{5, 6} en la mayoría de los casos para remediación ambiental –tratamientos de aguas residuales, purificación del aire, superficies auto-limpiantes, etc.–. Actualmente existe consenso en que el uso eficiente de semiconductores inorgánicos en este tipo de aplicaciones es posible sólo si se utilizan materiales nanoestructurados. Ello por cuanto se minimiza el camino medio entre el punto de generación (seno del material) y de reacción (superficie) de los portadores de carga (Figura 3 inserto). Esto debido a que, al disminuir el tamaño de las partículas, es posible igualar la longitud de onda de la radiación incidente a la longitud de onda del excitón. Con ello se aumenta la probabilidad de encontrar esta especie en toda la superficie de la partícula, reduciendo sustancialmente los procesos de recombinación del par e^-/h^+ y favoreciendo los procesos redox con las sustancias adheridas en la superficie del material (Figura 3 inserto).

En tal contexto uno de los desafíos más importantes de la nanoquímica es encontrar rutas y procedimientos que permitan obtener, estabilizar y manipular en forma reproducible materiales semiconductores en los que al menos una de sus dimensiones se encuentre en la escala nanométrica.

I.1.2 Dióxido de titanio (TiO₂)

El dióxido de titanio (TiO₂), es un semiconductor intrínseco de bajo costo, fácil manejo, baja toxicidad, resistencia a la corrosión y excelentes propiedades optoelectrónicas que lo hacen eficiente para gran variedad de aplicaciones. Según la teoría de bandas, el TiO₂ debería comportarse como un aislante debido a que tiene un ancho de banda entre 3,0 - 3,2 eV. Sin embargo, por razones termodinámicas, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor.

Como en la mayoría de los óxidos de metales de transición, las estructuras de bandas del TiO₂, se originan por los orbitales moleculares tipos t_{2g} y e_g del metal, asociados con el grupo de simetría puntual Oh (octaédrica). Los centroides de estos orbitales están separados por aproximadamente 3,2 eV, como consecuencia del campo cristalino creado por los oxígenos sobre los orbitales d del ion titanio.

El TiO₂ tiene diferentes hábitos de cristalización que es su mayoría son ordenamientos tridimensionales. Existe en varias formas polimórficas, las más comunes son la anatasa, el rutilo y la brookita (Figura 4). En estos casos, cada átomo de Ti⁺⁴ está rodeado de seis átomos de O y cada átomo de O está rodeado por tres iones de Ti⁺⁴, por lo tanto la estructura tiene una coordinación (6:3)^{7,8}.

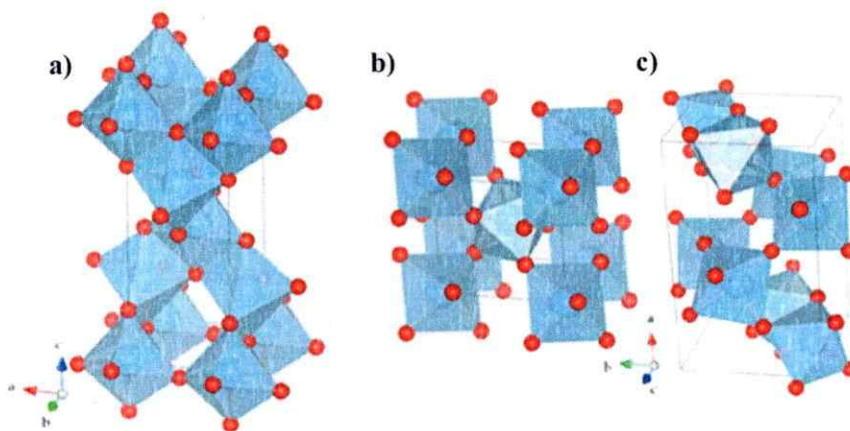


Figura 4. Estructura cristalina de los polimorfos del TiO_2 , (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.

Las fases anatasa y rutilo son los polimorfos de titanio más estudiados para aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas. Tienen una banda prohibida indirecta, que es 3,0 y 3,2 eV para rutilo y anatasa respectivamente^{8,9}, correspondiente a la absorción de luz en el rango del ultravioleta (UV). Ambos son celdas tetragonales y en las dos fases, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo. En general la anatasa es la fase más activa para aplicaciones fotocatalíticas, debido a sus mejores propiedades de superficie.

En la literatura se han reportado una gran variedad de métodos de síntesis (sol-gel¹⁰, hidrotermal¹¹, etc.) para obtener estructuras de TiO_2 . En todos estos se puede observar que cambios sutiles en las condiciones de síntesis pueden originar diferencias

notables en las propiedades estructurales y morfológicas de los productos. Así por ejemplo es posible obtener el TiO_2 como nanotubos¹¹, nanoesferas¹², o también como sólidos con gran área superficial, como los aerogeles¹³, etc. A pesar, de existir estudios relacionados con la síntesis y caracterización de este semiconductor, en la actualidad continúa siendo objeto de investigación no solo por su bajo costo y fácil obtención sino también por su estabilidad química y fotocatalítica.

Durante los procesos fotocatalíticos, puede ocurrir la fotocorrosión del semiconductor, lo que limita su uso. Esto producto de que las reacciones del par e^-/h^+ ocurren en forma independiente lo que puede conducir a la oxidación (e.g. seleniuros y sulfuros) o reducción del semiconductor y a el paso de las especies formadas a la solución. Por ende, esta fotocorrosión conlleva a la pérdida del catalizador.

El dióxido de titanio es resistente a la fotocorrosión catódica pero no a la anódica (Figura 5). En principio, los electrones de la banda de conducción podrían reducir a los iones H^+ puesto que, el potencial redox de la cupla H^+/H_2 es mayor que el potencial redox de la banda de conducción. Por lo que el TiO_2 podría descomponerse con liberación de oxígeno proveniente del sólido y de hidrógeno proveniente del agua. Sin embargo, la ecuación de descomposición anódica (Figura 5) se ve inhibida porque en su reemplazo se oxida el agua, reacción de potencial más favorable. Si bien no se puede evitar completamente la fotocorrosión del dióxido de titanio, es factible disminuirla a niveles insignificantes desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador. Gracias a esta posibilidad, se puede usar el TiO_2 en fotocatalisis en general y en la descomposición de agua en particular (para obtener H_2 y O_2). Otros semiconductores como el ZnO

tampoco son resistentes a la fotocorrosión anódica. Pero a diferencia del TiO_2 , no puede ser protegido por la oxidación del agua. Como resultado de la corrosión, el ZnO se disuelve, con formación simultánea de H_2O_2 como producto principal de la oxidación del agua y de la rec

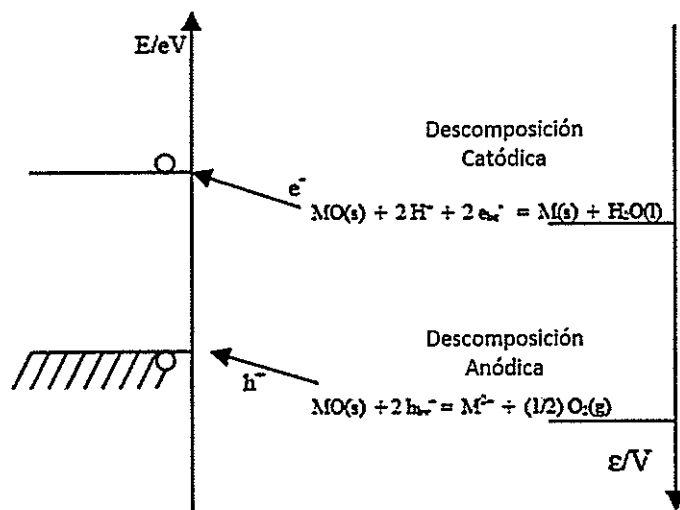


Figura 5. Fotocorrosión de un semiconductor de banda prohibida ancha inestable anódicamente.

Todo esto conlleva a que el TiO_2 , sea aun objeto de estudio y se busque obtener sólidos con diferentes estructuras, morfologías, tamaños, porosidades en incluso la incorporación de especies orgánicas que permitan potenciar las propiedades fotocatalíticas y químicas del semiconductor.

I.1.3 Estructuras laminares a base de dióxido de titanio: Estado del arte

En el curso de la síntesis y caracterización de nanomateriales a base de TiO_2 , se han reportado innumerables técnicas a través de las cuales se puede controlar el tamaño,

la forma, cristalinidad y superficie de las nanopartículas. Esto con el fin de ajustar o mejorar sus propiedades y con ello su rendimiento en las diferentes aplicaciones. Es posible encontrar en la literatura síntesis de arreglos estructurales que van de 0-, 1-, 2- y 3- dimensiones de este semiconductor¹⁴, así como estudios de superficie, óptica y fotocatalisis, entre otros.

Ejemplo de esto, es el trabajo reportado por Liang¹⁵ y colaboradores quienes fabricaron nanotubos (NTb) de doble pared de TiO₂, empleado para esto una anodización electroquímica. Controlando el voltaje y la temperatura de síntesis obtuvieron tubos de pared simple y posteriormente tras un proceso de calcinación a 450 y 600 °C, observaron la formación de la doble pared en los NTb. Los autores aseguran que tanto la disminución del tamaño de las partículas como la formación de la doble pared en el interior de los tubos aumentan sustancialmente el área superficial de estos, y como consecuencia de ello se incrementa la capacidad fotocatalítica del semiconductor.

Por otra parte, Song¹² y colaboradores informan la obtención de esferas jerárquicamente estructuradas y auto-ensambladas constituidas por nanoláminas ultradelgadas de TiO₂, con excelente aplicación en baterías de litio. Para obtenerlas, emplean una mezcla de dietilamina, alcohol isopropílico y tetraisopropóxido de titanio. La solución se coloca bajo tratamiento solvotermal a 200°C por 24 h. El producto de esta reacción se calcina a 400°C, obteniendo sólidos microcristalinos identificados como TiO₂ en fase anatasa. Las imágenes de microscopía muestran que estos sólidos están formados por microesferas constituidas por láminas del semiconductor.

Ismail⁶ y colaboradores realizan una revisión de los diferentes métodos reportados hasta la fecha para la obtención de nanoestructuras de TiO₂. Los autores destacan, el uso estrategias para acelerar los procesos de síntesis ya existentes como por ejemplo, la aplicación de microondas en los procesos hidrotermales. También hacen mención a la factibilidad de obtener sólidos mesoporosos empleando ultrasonido de variadas frecuencias. Este grupo de investigadores además, señala la relevancia del uso de especies anfifílicas (como el bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) o de copolímeros en bloque (Pluronic P-123 y F-127, Tween 20) en la obtención y estabilización de la superficie de las nanoestructuras de TiO₂.

El común denominador en la mayoría de las investigaciones mostradas es el uso de sustancias que actúen como estabilizantes de las nanoestructuras. Ello debido a que las partículas de tamaño nanométrico poseen una superficie másicamente importante que les hace termodinámica y cinéticamente inestables en cualquier medio químico¹⁰. El uso de agentes orgánicos o inorgánicos en los procesos de síntesis contribuye a la estabilización de la superficie de las nanopartículas y en muchos casos puede actuar como agente director de la estructura. Otros ejemplos de esto son las investigaciones realizadas por Takahashi¹⁶ y colaboradores, quienes obtienen materiales mesoporosos de TiO₂, empleando para esto ácido esteárico (AE). Inicialmente obtienen un precursor TiO₂/AE que, tras un tratamiento térmico origina sólidos cuyo tamaño de poro es proporcional a la cantidad de AE presente en la síntesis.

Arabatzis¹⁷ y col., también sintetizaron TiO₂ nanocristalino altamente poroso, cuya morfología es similar a una esponja. Esta estructura se obtuvo por descomposición

de peróxido de hidrógeno dentro de un compuesto orgánico – inorgánico de TiO_2 -hexadecilamina. Los autores explican que esta compleja estructura puede ser descrita como un autoensamblaje de las aminas intercaladas entre las partículas de TiO_2 . También señalan que la estructura sintetizada es estable debido a las interacciones hidrofóbicas presentes entre las cadenas alifáticas de las aminas intercaladas. Los autores sugieren que este tipo de estructuras pueden tener una amplia aplicabilidad en la fotodegradación de compuestos orgánicos volátiles.

Además de las diferentes estructuras descritas hasta el momento, en los últimos años ha crecido el interés en las nanoestructuras laminares o en dos dimensiones (2D). Esto, no solo por la gran variedad de potenciales aplicaciones sino también debido a su estructura y morfología que induce cambios relevantes en la química de superficie de estos materiales⁵. En las nanoláminas, la distancia de desplazamiento de los portadores de carga foto-excitados desde el seno del sólido hacia la superficie es más pequeña. Adicionalmente al haber una mayor superficie en el plano, muchos fotones pueden ser absorbidos en un tiempo notablemente corto¹⁸. Todo esto incrementa la facilidad de generar especies redox en la superficie del sólido, lo que las hace atractivas y sujeto de investigación.

Algunos de los trabajos reportados sobre estructuras laminares se basan en el estudio de dobles hidróxidos. La fórmula general de estos compuestos es: $[\text{M}^{+2}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{+X}[\text{A}^{-n}]_{X/n} \cdot \text{H}_2\text{O}$, donde $\text{M}^{+2} = \text{Mg}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$ entre otros, $\text{M}^{+3} = \text{Al}^{+3}, \text{Fe}^{+3}, \text{Co}^{+3}$, etc. y A^{-n} corresponde al anión intercalado que puede ser inorgánico u orgánico. Cuando A^{-n} es una molécula orgánica se obtienen nanocompositos híbridos



funcionalizados¹⁹. También son objeto de estudios estructuras laminares de hidróxidos simples, ejemplo de esto es el trabajo reportado por Demel¹⁹ y colaboradores, quienes estudiaron el hidróxido de zinc (LZH). La fórmula general de estos es $Zn_5(OH)_8(A^n)_{2/n} \cdot 2H_2O$, en este caso A^{-n} corresponde al surfactante aniónico dodecilsulfato de sodio (DS). Los autores evidenciaron mediante Rayos X (DRX), que el DS se intercala entre las estructuras laminares del LZH lo que incrementa el espacio interlaminar. Otro aspecto relevante observado por los investigadores es la dependencia del ordenamiento de las cadenas hidrocarbonadas intercaladas en la distancia entre las láminas del hidróxido. Esto se pudo corroborar a través del tratamiento de los sólidos en solventes con diferente polaridad.

También hay evidencias de nanocompositos híbridos laminares de óxidos y calcogenuros como por ejemplo: Óxido de Zinc (ZnO)^{4, 20}, Pentóxido de Vanadio (V_2O_5)³ y Sulfuro de Molibdeno (MoS_2)³ entre otros, los cuales han sido objeto de investigación de nuestro grupo.

En cuanto a estructuras con arreglos bidimensionales basadas en Ti-O se han reportado en la literatura investigaciones relacionadas con el estudio de los titanatos. En su mayoría estos compuestos son estructuras cristalinas monoclinicas u ortorrómbicas cuyas fórmulas generales son $H_2Ti_nO_{2n+1}$ y $H_xTi_{2-x/4} \square_{x/4}O_4 \cdot H_2O$ respectivamente – donde “ \square ” representa las vacancias de titanio presentes en la estructura para este sistema^{11, 21}. Se ha observado que los titanatos poseen una interesante y alta habilidad de intercambio iónico. Adicionalmente tiene potenciales aplicaciones en la síntesis de nuevos materiales, ya que por procesos de exfoliación o separación, se puede producir

láminas ultradelgadas o “single layer” con una distintiva morfología 2D. Esta morfología resulta atractiva para la construcción de bloques, además de la posibilidad de generar nanoestructuras tubulares por tratamiento simples con hidróxido de sodio (NaOH).

Gao¹¹ y colaboradores, realizaron un estudio de dispersión Raman de nanotubos de titanio, obtenidos a partir del tratamiento de dióxido de titanio con hidróxido de sodio (NaOH) y posterior acidificación. Con este estudio los autores demostraron que durante el tratamiento de TiO_2 , se forman titanatos de sodio en forma láminas delgadas que posteriormente se enrollan dando como resultados nanoestructuras tubulares. Por lo tanto el arreglo laminar se puede considerar como un paso intermedio e indispensable en la obtención de los nanotubos de TiO_2 .

Por otra parte Sukpirom²² y colaboradores, sintetizaron nanocompositos laminares híbridos Titanato - polióxido de etileno (PEO) y Titanato - polivinilpirrolidona (PVP), a partir de la exfoliación de láminas de $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 0.7$, $y \approx 1$) con una solución de hidróxido de tetrabutilamonio. La suspensión coloidal obtenida de este tratamiento se mezcló con soluciones acuosas de PEO y PVP bajo agitación constante. Posteriormente se acidifica la suspensión obteniendo un gel constituido por películas delgadas de los nanocompositos híbridos.

Ivanova²³ y colaboradores también sintetizaron titanatos con morfologías laminares y tubulares, pero haciendo modificaciones al método sol-gel, empleado convencionalmente para obtener nanoestructuras de TiO_2 . Para ello, mezclaron

tetrabutóxido de titanio (TBT) con ácido benzoico. Posteriormente se le añadió agua lentamente y bajo agitación constante a fin de hidrolizar el TBT. La presencia del ácido benzoico favorece la formación de arreglos laminares ya que se intercala entre las láminas formadas por la red de Ti-O. El sólido obtenido es sometido a tratamiento con una solución de NaOH concentrado. Una fracción del compuesto final fue sometida a tratamiento de alta energía lo que permitió obtener una muestra homogénea de arreglos tubulares. El resto de la muestra que no fue sometida al tratamiento térmico, evidenció la formación titanatos con arreglos tubulares y laminares. La actividad fotocatalítica de ambos sólidos sintetizados, fue medida mediante la fotodegradación de fenol. Los autores observaron una alta eficiencia de ambos fotocatalizadores obtenidos sin embargo, destacan que la muestra que no fue sometida a tratamiento térmico mostró un alto porcentaje de degradación de fenol. Esto sugiere que la heterogeneidad de la muestra beneficia la actividad fotocatalítica.

Como se ha descrito en los acápites anteriores, la obtención de titanatos laminares es un blanco importante de estudio. Sin embargo, la síntesis de arreglos bidimensionales de TiO_2 aparece escasamente informada en la literatura. En estudios previos realizados por nuestro grupo de investigación²⁴, se sintetizaron materiales laminares heterosupramoleculares de TiO_2 mediante el método sol-gel. La formación de estas estructuras fue posible mediante la modificación del alcóxido de titanio por especies anfifílicas con diversos grupos funcionales – 3-butanol, lecitina de soya, hexadecilamina, ácido palmítico, entre otros –. Durante esta investigación se logró determinar que las estructuras laminares estaban conformadas por bicapas de TiO_2

flanqueadas por monocapas del componente alquílico del anfifilo correspondiente. Las estrategias de química supramolecular empleadas en el proceso de síntesis mostraron que es posible separar la simultaneidad del proceso de hidrólisis, condensación y polimerización propios del método sol-gel, permitiendo así el crecimiento bidimensional de la fase inorgánica.

Otros estudios reportados recientemente muestran la importancia y aplicabilidad de los compositos híbridos a base de TiO_2 . Ejemplo de esto es la investigación realizada por Sun²⁵ y colaboradores, quienes describen la obtención de estructuras tipo sándwich de carbón anclado a nanoláminas de TiO_2 y su uso eficiente como ánodo para baterías de litio. Los autores sintetizaron un nanocomposito laminar híbrido TiO_2 -octilamina el cual emplearon como precursor. Una vez obtenido, el nanocomposito fue calcinado a 450°C por 2 h y en atmosfera inerte logrando de esta manera la carbonización *in situ* de las cadenas hidrocarbonadas de la octilamina, y por ende de la formación de la estructura tipo sándwich. Los investigadores destacan, que el espesor ultrafino y la enorme área superficial de las nanoláminas de TiO_2 ayudan a acortar la duración de la difusión de iones de litio y aumenta la superficie de contacto con el electrolito logrando una cinética más rápida y de mayor capacidad. El carbono producto de la carbonización *in situ* de la octilamina, contribuye a brindar una mayor conductividad y alojamiento de la carga, asegurando así la estabilidad y capacidad incluso después de 1200 ciclos de descarga. Estos resultados evidencian una mayor eficiencia de este ensamble en comparación con la mayoría de informes anteriores de electrodos de TiO_2 , demostrando el ultrarrápido

almacenamiento de litio y la estabilidad de ciclos a largo plazo de las estructuras tipo sándwich.

Por todo lo anteriormente descrito y basado en las experiencias previas de nuestro grupo de investigación se propone en este trabajo de tesis establecer un método de síntesis adecuado y versátil, basado en estrategias de la química supramolecular, que permita obtener estructuras con arreglos laminares de TiO_2 . El objetivo central es lograr establecer condiciones reproducibles en las que con modificaciones sutiles se pueda obtener diferencias notables en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las nanoestructuras, todo esto orientado hacia la obtención de nuevos materiales sintonizables a la medida de las necesidades.

I.2.- Aspectos generales de la química supramolecular

Las estructuras supramoleculares son moléculas grandes formadas por la agrupación o el enlace de varias moléculas más pequeñas. La unión entre estas moléculas ocurre por interacciones no covalentes y generalmente sutiles –enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, fuerzas electrostáticas, interacciones π - π ¹ – en las que la estabilidad de los productos está determinada más por la cantidad de las interacciones que por la fuerza individual de las mismas. Las propiedades intrínsecas de estas supermoléculas van más allá de la simple superposición de las propiedades de las unidades que la constituyen²⁶. La compatibilización molecular de los componentes está gobernada por fenómenos de “reconocimiento molecular” que llevan a la co-

organización y auto-ensamblaje de los componentes, produciendo estructuras con propiedades no encontradas en los componentes individuales.

Estos conceptos son muy habituales en muchos sistemas biológicos – replicación genética, construcción de proteínas, etc.- donde se describe el fenómeno de reconocimiento molecular como la capacidad que tienen las moléculas de reconocerse mutuamente. Esta propiedad está definida por la energía y la información involucradas en el enlace (no covalente). Todo esto, tiene una gran importancia desde el punto de vista nanotecnológico ya que significa que las interacciones entre las moléculas, para formar el compuesto supramolecular, son dinámicas y reversibles.

El arte de construir arquitecturas supramoleculares radica esencialmente en conjugar la naturaleza química de la superficie de la partícula con la funcionalidad de las especies protectoras (surfactantes). Ello, con la finalidad de que mediante reconocimiento molecular, se forme espontáneamente el tipo de agregado deseado y adicionalmente se logre proteger y funcionalizar la nanopartícula. Esto permite obtener nanocompositos con arreglos laminares híbridos inorgánico-orgánico, constituidos por capas orgánicas alternadas con capas del semiconductor.

I.2.1 Química de surfactantes

En la sección anterior, se señaló que el fenómeno de reconocimiento molecular es la clave para la formación de un compuesto supramolecular y que este a menudo se manifiesta en procesos de organización espontánea, lo cual se conoce como auto-

ordenamiento o self-assembly. La química de los surfactantes constituye ejemplos interesantes y bastante conocidos de auto-ordenamiento.

Un surfactante es un compuesto químico anfílico que contienen dos grupos funcionales distintos, uno polar denominado grupo cabeza, que por lo tanto es hidrofílico, y una cadena no polar llamada cola, hidrofóbica y afín a solventes apolares¹ (Figura 6). La parte hidrofílica puede ser aniónica, catiónica, neutra o zwitteriónica, mientras que la porción lipofílica o hidrofóbica puede estar formada por una o más cadenas hidrocarbonadas de longitud variable¹.

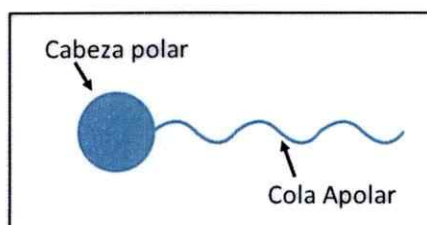


Figura 6. Esquema de la estructura de una molécula de surfactante.

Cuando la concentración de surfactante en un solvente determinado excede un cierto valor —la llamada concentración miscelar crítica (CMC) del surfactante en ese solvente— la energía de la interacción entre moléculas de surfactante excede las interacciones de éste con el solvente por lo que se produce un fenómeno de auto-ordenamiento espontáneo^{10, 26, 27}. Así se forman agregados con formas regulares, e.g. esferas, tubos o láminas. Todo esto responde a la optimización simultánea de las interacciones intermoleculares entre partes solvofóbicas del surfactante y de las interacciones entre componente solvofílicos del mismo con el solvente.

Los surfactantes se adsorben fácilmente en una interface aceite-agua, lo que provoca una disminución de la tensión superficial. En soluciones acuosas, las moléculas de surfactante se asocian de manera que las colas hidrofóbicas están orientadas hacia el centro del agregado y las cabezas polares apuntando hacia fuera de la estructura. Esta forma de asociación es conocida con el nombre de micela. Las fuerzas de repulsión entre los grupos de la cabeza polar controlan el tamaño y la forma de las micelas. Las moléculas anfifílicas originan una amplia variedad de estructuras ordenadas en el estado condensado. Estas estructuras se transforman de una a la otra cuando cambian las condiciones de la solución, como pH, temperatura o concentraciones de electrolitos. La descripción clásica de la organización de surfactantes está dada en términos del parámetro de empaquetamiento (P), el cual se define como:

$$P = \frac{V_T}{A_H L_T} \quad (\text{ec. 1})$$

donde A_H es el área de la cabeza polar y V_T y L_T son, respectivamente, el volumen y el largo de la cola del hidrocarburo¹. Si el factor de empaquetamiento tiene un valor pequeño (< 0.5) se favorece la formación de interfaces altamente curvadas (micelas esféricas, micelas tubulares). Un valor alto (>0.5) favorece la formación de interfaces planas (bicapas flexibles y bicapas planas, $P \sim 1$). Un parámetro de empaquetamiento mayor que uno puede producir las llamadas micelas inversas^{1,26} (Figura 7).

Dada las propiedades y características descritas de los surfactantes estos juegan un papel importante en la nanoquímica. Los surfactantes no solo actúan como agentes protectores y funcionalizadores de nanopartículas sino que también, el auto-

ordenamiento de este permite que puedan ser empleados como agentes directores de estructura. Esto es, que pueden ser empleados como moldes que orienten el crecimiento de fases inorgánicas cristalinas con igual morfología.

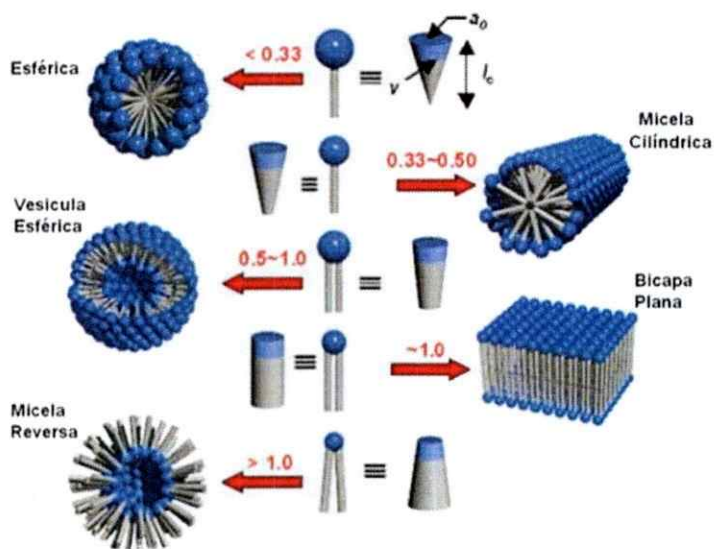


Figura 7. Morfología de varios auto-ordenamientos dependiendo del parámetro de empaquetamiento (P).

Dado que este tipo de reacción se debe realizar en condiciones suaves, el surfactante normalmente queda unido a la matriz inorgánica mediante interacciones sutiles pero específicas formando sólidos supramoleculares conmensurados. En otras palabras, se pueden formar nanocompositos híbridos orgánicos-inorgánicos que presentan propiedades distintas de sus precursores producto de la sinergia entre ambos componentes.

I.3. Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánico.

Un nanocomposito híbrido orgánico-inorgánico es un compuesto bifásico donde las fases orgánica e inorgánica se encuentran unidas a escala nanométrica. Esta forma de agregación, que se encuentra ampliamente representada en la naturaleza²⁸, por ejemplo en los procesos de biomineralización. El auto-ensamblaje de las superficies orgánicas pre organizadas regula la nucleación, crecimiento, morfología y orientación de cristales inorgánicos. Esta unión ocurre por interacciones sutiles, tipo puentes de hidrógeno o fuerzas de Van der Waals, de modo que, la estabilidad de los productos está determinada más por la cantidad de interacciones que por la fuerza individual de las mismas. La fuerza motriz para la formación de estos compuestos proviene de la afinidad entre las fases. En estos procesos se conjugan conceptos como el reconocimiento molecular o procesos como el auto-ordenamiento y la co-organización. Es obvio que las propiedades de estos materiales no sólo son la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, pero el papel de las interfaces internas podría ser predominante logrando que las propiedades de los productos difieran de aquellas de los componentes.

La nanoestructura, el grado de organización y las propiedades de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos, dependen de la naturaleza química de sus componentes no obstante, se puede establecer un sinergismo entre estos. Un punto clave para el diseño de nuevos híbridos es la conexión entre la naturaleza de sus componentes, su extensión, y la accesibilidad en el interior de la interface.

I.4 Materiales nanoestructurados y efecto de cuantización por tamaño

El interés en los materiales nanoestructurados –definidos como una estructura ultrafina que posee fases o tamaños de grano del orden de los nanómetros¹, en el rango de 1 a 100 nm – se debe particularmente a la dependencia de algunas de sus propiedades físicas y químicas con la forma y el tamaño de las partículas en esta escala^{1, 10}. Las variaciones de propiedades asociadas a una disminución de tamaño son cambios cualitativos esencialmente relacionados con dos factores (i) restricción de la extensión de la periodicidad de ondas electrónicas causada por confinamiento en un espacio de tamaño semejante a la longitud de onda y (ii) aumento de la relación entre las cantidades de especies ubicadas en la superficie y en el seno del sólido.

En los semiconductores, uno de los efectos más directos de la reducción del tamaño de los materiales a escala nanométrica es la presencia de “efectos de cuantización”. Este efecto es producto del confinamiento del movimiento de los electrones a una escala de longitud que es comparable o menor que la escala de longitud que caracteriza el movimiento electrónico en materiales en volumen o “bulk” (llamado el radio de Bohr de electrones, que por lo general es de unos pocos nanómetros)¹⁰. Por lo tanto, en este rango de tamaño intermedio entre el material molecular y el volumen, llamado nanoescala, los estados de energía individuales de las moléculas y las bandas de energía continuas de los sólidos comienzan a ser discretas y su separación de energía despliega una dependencia analítica con la dimensión espacial del material.

Este comportamiento es expresado en el esquema mostrado en la Figura 8, que representa la transformación de la densidad de estados electrónicos de las bandas de

valencia y conducción en semiconductores, a partir de estados continuos a estados discretos en materiales moleculares, nanocristales (confinamiento cuántico) y en volumen (bulk). El efecto de cuantización por tamaño es observado a través de un desplazamiento hacia el azul, en el máximo de la banda de absorción de un cristal semiconductor de tamaño nanométrico. Esto genera un aumento de la brecha de energía prohibida (E_g) del material (Figura 8). El efecto de confinamiento favorece la separación del par e^-/h^+ , disminuyendo los procesos de recombinación, y esto aunado a la disminución del tamaño de la partícula incrementa las habilidades redox del semiconductor²³. De acuerdo con ello, el control sobre las dimensiones, así como la composición de las estructuras hace posible adaptar las propiedades del material para aplicaciones específicas.

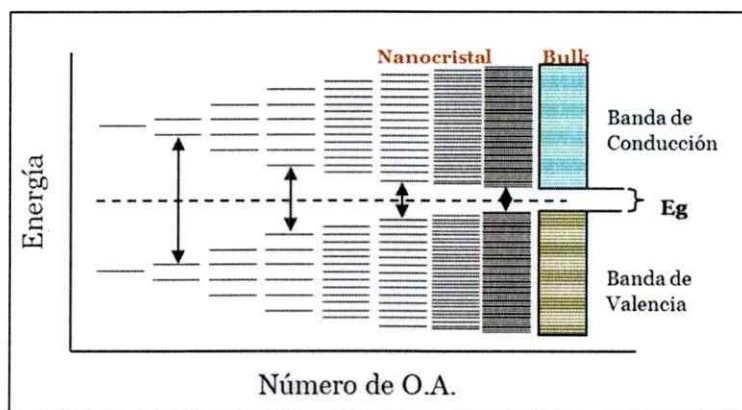


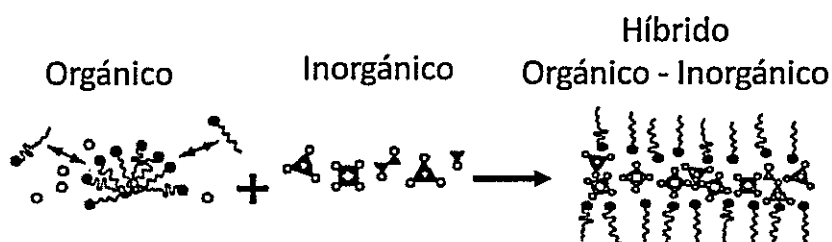
Figura 8. Relación entre los estados de materiales en bulk, con confinamiento cuántico y molecular.

I.5. Investigación propuesta

I.5.1 Hipótesis

Las hipótesis propuestas en el desarrollo de este trabajo fueron las siguientes:

- La modificación del entorno alquílico del tetraisopropóxido de titanio mediante el uso de ácidos carboxílicos de cadena larga, permitirá la obtención de arreglos bidimensionales de compositos híbridos orgánico – inorgánicos de dióxido de titanio dando origen a nuevos materiales potencialmente útiles para aplicaciones nanotecnológicas y fotocatalíticas.



- La disminución en una dimensión del tamaño de las partículas del dióxido de titanio promoverá cambios en la brecha de energía del material debido al efecto de confinamiento cuántico, arrojando como consecuencia cambios en las propiedades ópticas del semiconductor.
- Los compositos híbridos orgánico – inorgánico sintetizados podrían ser empleados como precursores de nuevas estructuras de dióxido de titanio. En estos, las cadenas alifáticas actuarán como directores de estructura, obteniéndose arreglos estructurales de dióxido de titanio con características y propiedades distintas de los precursores.

I.5.2 Estrategias de validación de la hipótesis

Para validar cada una de las hipótesis propuestas se utilizaron las siguientes estrategias: Primero, se sintetizaron los compositos híbridos orgánico-inorgánico mediante la modificación parcial de la estructura de un alcóxido de titanio utilizando grupos carboxilatos de cadena larga, obteniéndose un nuevo anfifilo. El mismo por procesos de autoensamblaje y co-organización favoreció la formación de agregados heterosupramoleculares, que por reacciones de condensación internas llevaron al producto final. Segundo, se caracterizaron los compositos por las diferentes técnicas del estado sólido y, con la información obtenida se establecieron modelos que explicasen la influencia de los parámetros de síntesis en la estructura obtenida. Tercero, se estableció la relación entre la estructura y las propiedades ópticas de los compositos, con el fin de evidenciar si se producían variaciones significativas en las brechas de energía (Eg). Cuarto, los sólidos sintetizados se sometieron a tratamientos de alta energía (calcinación) a fin de remover las cadenas hidrocarbonadas evaluándose su uso como precursor de nuevos arreglos estructurales de dióxido de titanio. Quinto, las estructuras obtenidas se caracterizaron por las diferentes técnicas del estado sólido y se estableció la influencia o no de la fase orgánica como agente director de estructuras. Sexto: se exploraron posibles aplicaciones tanto del método de síntesis como de los productos obtenidos

I.5.3 Objetivo general

Contribuir al conocimiento fundamental y mejor entendimiento de la naturaleza y propiedades de los nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos a base de dióxido de titanio.

I.5.4 Objetivos específicos

1. Diseño, síntesis, caracterización y propiedades de nanocompositos laminares híbridos de dióxido de titanio utilizando surfactantes con diferentes longitudes de cadena.
2. Evaluar el papel de los grupos polares y longitudes de las cadenas alifáticas de surfactantes en la obtención y propiedades de compuestos laminares de dióxido de titanio.
3. Evaluar el uso de los compositos laminares híbridos sintetizados como precursores de nuevas estructuras de dióxido de titanio y el papel de las cadenas hidrocarbonadas como directores estructurales en los nuevos compuestos.
4. Evaluar las posibles aplicaciones del método de síntesis diseñado en la obtención de nuevos materiales laminares de alta porosidad mediante el secado bajo condiciones supercríticas.
5. Dispersión de los sólidos obtenidos en un polímero biocompatible (Quitosano) con el fin de obtener películas delgadas híbridas, para eventuales aplicaciones en fotocatalisis. Dada la posible sinergia entre las propiedades ópticas del semiconductor y las propiedades adsorbentes del quitosano.

CAPITULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 Materiales

Los reactivos empleados en este trabajo se muestran en la Tabla I; los cuales se adquirieron comercialmente y se usaron sin ningún proceso de purificación adicional.

Tabla I. Listado de Reactivos y solventes empleados.

Reactivo	Laboratorio	Pureza
Tetraisopropóxido de Titanio	Sigma-Aldrich ®	97%
Ácido Esteárico	Sigma-Aldrich ®	95%
Ácido Palmítico	Sigma-Aldrich ®	90%
Ácido Mirístico	Sigma-Aldrich ®	99-100%
Quitosano	Sigma-Aldrich ®	Coarse ground flakes and powder
Titanio (IV) óxido, powder, Anatasa	Sigma-Aldrich ®	99,8%
Alcohol Propílico	Merck ®	p.a.
Ácido Fórmico	Winkler	85,23%
Agua deionizada		3,5 $\mu\Omega$.cm
Nitrógeno	AGA	99.999%
Etanol	Winkler ®	p.a.
Ácido Acético Glacial	Merck ®	99%
Acetona	Merck ®	p.a.

II.2 Métodos: Obtención de los materiales a base de TiO_2

II.2.1 Síntesis de los compósitos laminares TiO_2 -Carboxilatos (TiMAc, TiPAc y TiSAc)

Los compósitos laminares TiO_2 -Carboxilatos se sintetizaron mediante la hidrolisis-condensación lenta del tetraisopropóxido de titanio (TTIP); en presencia de ácidos carboxílicos de diferentes longitudes de cadena (Mirístico ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$) TiMAc, Palmítico ($\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) TiPAc y Esteárico ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) TiSAc) y alcohol propílico; en una relación molar de 1: X: 26 (X= 1, 1.5, 2) respectivamente. El ácido carboxílico correspondiente, fue disuelto en 60 mL del alcohol a 45°C , en agitación constante y atmósfera inerte. Una vez disuelto el ácido, se añadió el TTIP gota a gota, manteniendo la agitación. Posteriormente las soluciones se dejaron envejecer durante 5, 10 y 15 días respectivamente; ello a fin de encontrar el tiempo óptimo de síntesis y poder observar, si el envejecimiento influye en el rendimiento de los compósitos sintetizados. En todos los casos se formaron sólidos microcristalinos blancos los cuales se lavaron con alcohol (en frío y caliente) para eliminar el exceso de surfactante, posteriormente se secaron en vacío (Figura 9).



Figura 9. Sólido microcristalino laminar TiMAc sintetizado, lavado y secado al vacío.

Además de los compósitos antes mencionados fue necesario sintetizar un compuesto (TiH) utilizando la misma relación molar y condiciones pero sin incorporar el surfactante. Ello, con la finalidad de evaluar la influencia de este en la obtención de las estructuras laminares. Este sólido no se caracterizó por todas las técnicas estudiadas, sino solo por aquellas en las que se consideró relevante establecer una comparación.

II.2.2 Calcínación de los compósitos TiO_2 -Carboxilatos laminares (CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc)

Los compósitos TiMAc, TiPAc y TiSAc se calcinaron en una mufla a 500°C por 3 horas, con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a fin de eliminar el surfactante y observar la estructura resultante, de este procedimiento se obtuvieron los sólidos calcinados CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc respectivamente (Figura 10).



Figura 10. Sólidos calcinados CTiMAc obtenido después del tratamiento térmico.

II.2.3 Síntesis de aerogeles

Para la obtención de los aerogeles se preparó una solución conteniendo TTIP y ácido mirístico y alcohol propílico, en relación molar 1: 0,5: 26 respectivamente. Tras ello se dejó la solución a temperatura ambiente por 48h a fin de permitir que se

modifique el entorno de coordinación del titanio, sin que ocurra la precipitación de los compósitos laminares.

Después, se añadió ácido acético concentrado – gota a gota y bajo agitación constante – hasta la obtención del gel; esto con la finalidad de favorecer el proceso de polimerización pero evitando la hidrólisis del TTIP modificado. A modo de comparación se realizó la síntesis bajo las mismas condiciones y relaciones pero sin la adición del ácido mirístico. Los geles obtenidos se dejaron envejecer durante 7 días. Tras ello se realizó el secado bajo condiciones supercríticas con CO₂. Para esto, los geles se colocaron en un reactor de acero inoxidable y se les hizo pasar un flujo de 0,9 Kg/h de CO₂ líquido durante 2 horas a 100 bar de presión y 21 °C de temperatura aproximadamente. Posterior a este tiempo, se sube la temperatura a 40°C durante 0,5 h, manteniendo el flujo de CO₂, para luego detener la circulación y mantener las condiciones del presión y temperatura durante 0,5 h. Pasado este proceso se obtuvieron los polvos blancos granulares AG-TiMAc y AG-TiO₂ sintetizados con y sin ácido mirístico respectivamente, como se muestra en la Figura 11.

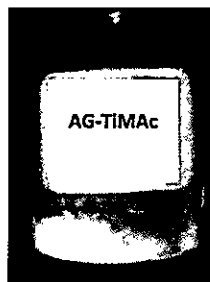


Figura 11. Aerogel Ag-TiMAc sintetizado.

II.2.4 Obtención de películas de quitosano

Se estudió la funcionalización de los sólidos TiMAc y CTiMAc en quitosano para ello, 3 mg de cada uno de los sólidos se dispersaron en 2 mL (0,03 moles) de etanol absoluto haciendo uso de ultrasonido durante 5 min. Posteriormente se agregaron las partículas dispersas a 10 mL de una solución de 1% de quitosano (75% deacetilado) en ácido acético 0,2 M. La mezcla se deja por 48 horas en agitación constante, las suspensiones resultantes se depositaron en una capsula de Petri y se dejaron secar en la estufa durante 72 horas a 40°C (Figura 12). Se obtuvieron las películas delgadas híbridas QTiMAc y QCTiMAc que se caracterizaron por diferentes técnicas del estado sólido. A modo de comparación se prepararon películas de quitosano bajo las mismas condiciones de síntesis pero sin la adición de los sólidos (Figura 13).

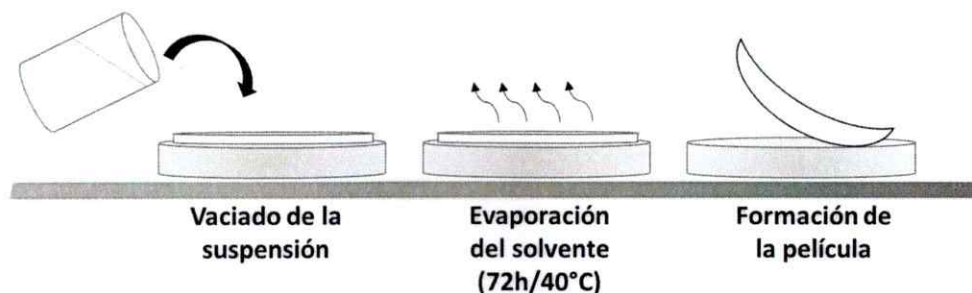


Figura 12. Esquema general de preparación de las películas.



Figura 13. Películas sintetizadas a) Quitosano, b) QCTiMAc y c) QTiMAc.

II.3 Caracterización de los sólidos obtenidos

II.3.1 Análisis elemental

Los análisis elementales se realizan por combustión completa de la muestra en un analizador elemental, Marca CE Instruments, modelo EA 1108, configurado para realizar la determinación simultánea del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Este análisis se realizó en la unidad de servicios de la Universidad Católica.

II.3.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos se registran en un espectrofotómetro FT-IR Bruker modelo IFS25 acoplado a un computador con el programa OPUS para el procesamiento de datos (Universidad Tecnológica Metropolitana). Los compósitos se evalúan directamente empleando el portamuestra para pastillas. Para ello se preparan pastillas de KBr con una concentración de 2% (p/p) de la muestra. Los espectros se obtienen en un rango de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} .

II.3.3 Difracción de Rayo X de muestras policristalinas (DRX)

La Difracción de rayos X de polvo de los compósitos pulverizados se realizó en un Difractómetro Siemens D-5000, para muestras policristalinas: Longitud de onda, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, correspondiente a un ánodo de Cu. Potencia 40 KV / 30mA (Facultad de Ingeniería – U. Chile). Las intensidades relativas se registraron en un rango de dispersión de 1.7° a 80° de ángulo 2θ en portamuestra convencional.

II.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, FESEM y EDS)

Las muestras soportadas en un portamuestras de aluminio, y adheridas con una película conductora fueron recubiertas con una película de oro en un Magnetron Sputter Coater PELCO SC-6 a temperatura ambiente utilizando exposiciones 20 s con 25 mA de corriente, y en atmósfera inerte. Las mismas se observaron en el microscopio electrónico de barrido JEOL JEM-1200 ex II, operando en el rango 15-30kV (Universidad Católica) y en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FEI Magellan 400L XHR (Instituto Catalán de Nanociencias y Nanotecnología, ICN2) ambos controlados por su correspondiente software de fábrica. Se obtuvieron micrografías con diferentes aumentos, donde se pudo observar la morfología y superficie de cada uno de los sólidos sintetizados. Paralelamente se realizó un microanálisis de las muestras mediante espectroscopía de dispersión de electrones (EDS).

II.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Para el análisis HRTEM, una pequeña cantidad de sólido se dispersó en 0,5 mL de etanol P.A. homogeneizándola en un baño con ultrasonido durante 2 minutos. Se adicionó una gota de la suspensión a una grilla de cobre recubierta con una película de carbón, dejando evaporar el solvente a temperatura ambiente. Las muestras se observaron en un microscopio de transmisión de alta resolución FEI Tecnai F20 HRTEM/STEM del Instituto Catalán de Nanociencias y Nanotecnología (ICN2).

II.3.6 Análisis Térmico: Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El estudio del comportamiento térmico se realizó mediante termogravimetría (TGA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC), utilizando los equipos TGA/DSC1 y DSC822e respectivamente, ambos de Mettler Toledo. Las mediciones se realizaron en los rangos 25-800°C (TG) y 25-500°C (DSC) en atmósfera de nitrógeno extra puro, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para las medidas de TG se utilizaron crisoles de alúmina de 70 µL y para DSC crisoles de aluminio con pin de 40 µL.

II.3.7 Reflectancia difusa y banda de energía prohibida

Para la determinación de la banda de energía prohibida de los sólidos sintetizados, se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu de doble haz, modelo 2450 PC, equipado con una esfera integradora. Las mediciones de reflectancia difusa se realizaron en un rango de longitud de onda de 200-800 nm a temperatura ambiente, utilizando sulfato de bario como referencia, en un intervalo de 0,5 nm/s y una apertura de 5 nm. Los resultados obtenidos fueron convertidos usando la función Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$ (ec. 2), donde R_∞ es la reflectancia de la muestra. La función $F(R_\infty)$, que en adelante llamaremos FKM, permite relacionar el coeficiente de absorción K con el coeficiente de difusión S , siendo un indicador de la capacidad de absorción de la luz de la muestra^{28,29}.

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(R_\infty - 1)^2}{2R_\infty} \quad (\text{ec. 2})$$

La brecha de energía óptica (E_g) corresponde a la energía del borde de la banda de absorción a menor energía del espectro electrónico del material. Para un sólido puede ser calculada de la función FKM utilizando las gráficas de Tauc (ec. 3). Esto es, mediante la extrapolación lineal de la energía al valor de cero absorción. Considerando que el coeficiente de absorción α de Tauc (ec. 3) es proporcional a FKM así como que para una transición directa permitida ($n= 1/2$), al graficar $(FKM \times hv)^2$ versus hv , se pueden obtener los valores de E_g .

$$(hv * \alpha)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (\text{ec. 3})$$

II.3.8 Área superficial

El área superficial y la distribución y diámetro de poro fue determinada por los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH) respectivamente, usando un ASAP 2000 Surface área analyzer (micrometrics instrument corp) del Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), empleando nitrógeno como molécula sonda.

II.3.9 Ángulo de Contacto

Las medidas de ángulo de contacto se registraron con un goniómetro “PocketGoniometer” modelo P2 Fibro System AB. Los resultados fueron analizados con el programa PocketGoniometer® versión 1.7.4.0. Se usó agua como líquido de prueba. Las medidas se realizaron en el modo de estado estacionario aplicando una gota, registrando el efecto en una foto digital sobre la cual se mide el ángulo de contacto. Para cada muestra, el ángulo de contacto se mide de 5 a 10 veces con diferentes gotas.

CAPITULO III

RESULTADOS

III.1. Caracterización de los nanocompositos laminares híbridos TiO₂-Carboxilatos

En las siguientes secciones se describen los resultados obtenidos de la caracterización realizada a los nanocompositos híbridos sintetizados con una relación molar de 1: 1.5: 26 (TTIP: Ac. Carboxílico: Alcohol) en 5 días, los cuales se rotularon como TiMAc, TiPAc y TiSAc, (algunos resultados obtenidos con otras relaciones molares se muestran en el apéndice A).

III.1.1 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX)

En la Figura 14 se comparan los difractogramas de los nanocompositos TiMAc, TiPAc y TiSAc con aquellos de los ácidos carboxílicos prístinos correspondientes. Los patrones de difracción muestran la naturaleza microcristalina de los productos. Las diferencias observadas entre los compositos y sus correspondientes ácidos carboxílicos evidencian en todos los casos la formación de fases laminares mesoestructuradas con reflexiones a bajo ángulo características de este tipo de estructuras^{16, 30, 31}. El pico agudo que se observa para TiMAc a 3,89° (2 θ), corresponde al pico Q₀₀₁ de la estructura laminar que, de acuerdo la ley de Bragg, posee una distancia basal de 2,27 nm. El patrón de DRX de TiMAc también muestra reflexiones a 7,77° (1,14 nm); 11,67° (0,75 nm) y 15,57 (0,57 nm) (Tabla I); esto es, una correlación hasta un cuarto (4to) orden.

En los patrones de DRX de los nanocompositos TiPac y TiSAc se evidenció un comportamiento similar al descrito para TiMAc. Se observaron reflexiones a bajo ángulo a $3,59^\circ$ (2,46 nm distancia basal (D)); $7,10^\circ$ (1,24 nm); y $10,64^\circ$ (0,83 nm) para TiPac, y también a $3,15^\circ$ (2,79 nm distancia basal); $6,39^\circ$ (1,38 nm); y $9,43^\circ$ (0,93 nm) para TiSAc (Tabla II).

La separación entre las capas en el TiMAc fue ligeramente mayor que la distancia entre el carbono terminal y el grupo carboxilato, estimada en alrededor de 1,98 nm. Ello sugiere la presencia de cadenas hidrocarbonadas empacadas dentro de la matriz del material, posiblemente formando una bicapa de moléculas orgánicas con un grado de interdigitación^{5, 12, 23}, acorde con la formación de mesoestructuras laminares híbridas orgánicas – inorgánicas de dióxido de titanio – miristato (TiMAc). En el TiPac y el TiSAc, las distancia entre las capas aumenta con la longitud de las cadenas de hidrocarburos (~2,46 y ~2,79 nm, respectivamente), confirmando la intercalación del tensoactivo en el espacio interlamina¹¹. Las distancias entre las capas en estos productos resultan ser también mayores que las longitudes moleculares de los ácidos palmítico y esteárico (2,08 y 2,24 nm, respectivamente) sugiriendo una interdigitación de las especies huésped en el espacio interlamina^{11, 17}.

Los patrones de DRX indican también la presencia de ácido carboxílico libre o unido débilmente a las partículas. Esto se discutirá con mayor detalle en las secciones siguientes. En los difractogramas de los nanocompositos no se observan reflexiones entre 25 y 80° (2θ), lo que sugiere ausencia de dióxido de titanio nanocristalino TiO_2 3-D en las muestras.

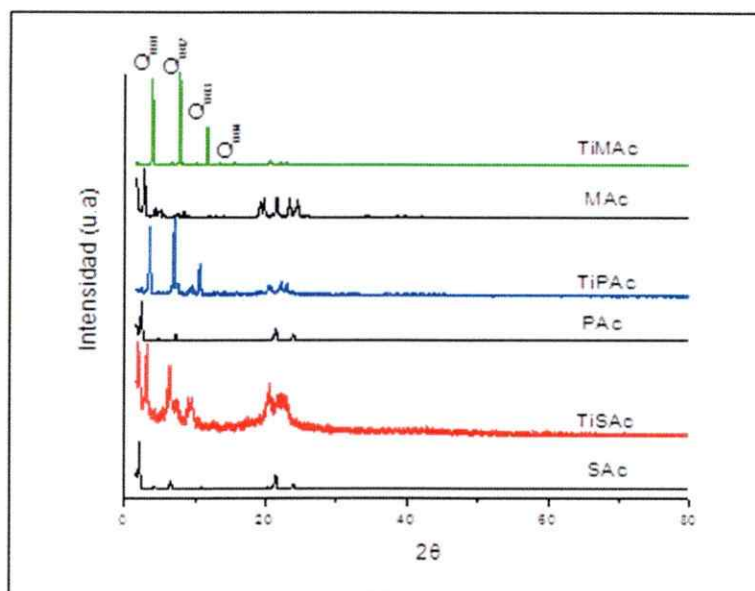


Figura 14. Patrones de difracción de Rayos X de los composites híbridos TiMAc, TiPAc y TiSAc sintetizados comparados con sus ácidos carboxílicos prístinos MAc, PAc y SAc respectivamente.

De acuerdo a la ecuación de Scherrer la amplitud del pico de difracción es una medida del tamaño medio de las partículas (τ) del material en la dimensión de la reflexión correspondiente. En esta ecuación, k es la constante de Scherrer, llamado también factor de forma, la cual puede tomar valores entre 0,8 y 1, λ es la longitud de onda de irradiación de Rayos X, β es el ancho a la altura media del pico de reflexión y Θ es el ángulo de Bragg. La validez de esta ecuación en general se limita a la nano-escala, no siendo aplicable a partículas con tamaños superiores a 100 o 200 nm. Sin embargo, en sólidos laminares como los nuestros el grosor de las partículas a menudo se encuentra en el rango de validez de ese método. Así, analizando el pico (001), que involucra sólo reflexiones de planos ordenados en la dirección perpendicular al plano de las láminas, es posible estimar el grosor de las mismas y calcular el número de láminas por grano. El

grosor promedio de las partículas de los productos aquí descritos resultó ser aproximadamente 75,0, 59,0 y 17,0 nm para TiMAc, TiPAc y TiSAc respectivamente.

Como se comentó en los párrafos anteriores, los patrones de difracción de nanocompositos en estudio exhiben una serie de reflexiones (00l). Ello permite obtener valores más exactos de τ mediante la aproximación de Williamson-Hall^{32, 33, 34}, (ec. 5). Esta ecuación considera simultáneamente todos o los mejores picos de difracción (00l) disponibles.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\tau} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{ec. 5})$$

Las variables involucradas en esta ecuación son las mismas de la ecuación de Scherrer. Pero en este caso el intercepto del gráfico nos permite hallar el valor de tamaño promedio de grano (τ), y adicionalmente la pendiente (ε) que está relacionada con la variación entre las distancias interlaminares.

A modo de ejemplo en la Figura 15 se muestra el gráfico obtenido al aplicar este método al patrón de DRX del composito TiMAc. El valor del intercepto fue de $1,23 \cdot 10^{-3}$ ($R^2=0,996$) obteniéndose un tamaño promedio de grano de 78,7 nm.

En la Tabla II se resumen los valores obtenidos tanto para las distancias interlaminares, como para los grosores de grano calculados por cada uno de los métodos empleados. Como se puede apreciar, no existen diferencias significativas entre estos

valores, por lo tanto se puede establecer que es una buena aproximación del tamaño de partícula para cada uno de los compositos sintetizados.

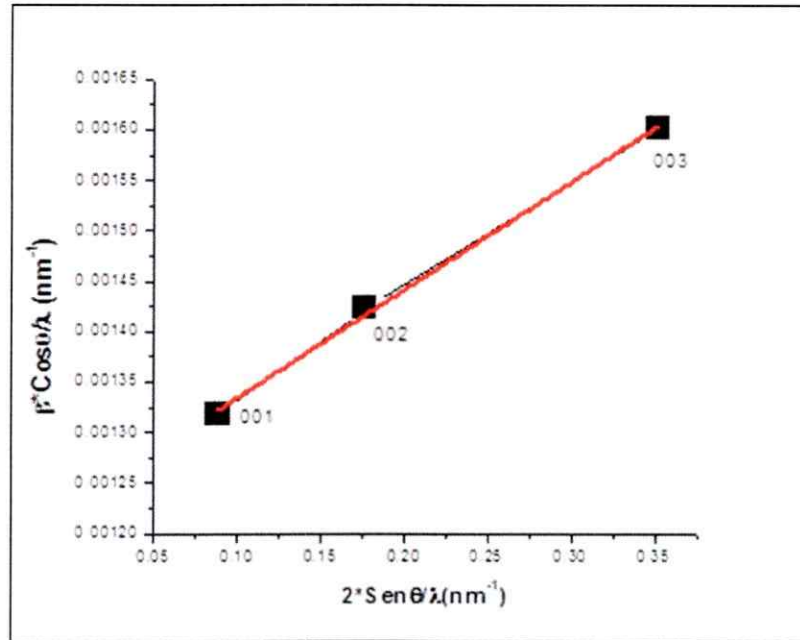


Figura 15. Determinación del tamaño promedio de grano del compuesto TiMAc por el método Williamson-Hall.

Otra información importante que se puede extraer de los grosores de las partículas es una estimación de la cantidad promedio de láminas presentes en las partículas del material mediante la relación,

$$L = \frac{\tau}{D} \quad (\text{ec. 6})$$

Donde, L es el número de láminas, τ es el grosor de grano y D la distancia interlaminar. Los resultados de L obtenidos para cada uno de los valores de τ –tanto la ecuación de Scherrer como el método de Williamson-Hall – se consignan en la Tabla II.

Tabla II. Distancias interlaminares, grosores de grano y número de láminas obtenidos a partir de las reflexiones de Bragg (00l) en los patrones de DRX de polvos de los compositos híbridos.

Composito	2 Θ	D (nm)	Índices de Miller	Ecuación Scherrer		Williamson-Hall	
				τ (nm)	Nº de Láminas /grano	τ (nm)	Nº de Láminas /grano
TiMAc	3,89	2,27	00l hasta 4to orden	75,0	33,0	78,7	34,7
TiPAc	3,58	2,46	00l hasta 3er orden	59,0	24,0	67,0	27,2
TiSAc	3,15	2,79	00l hasta 3er orden	17,0	6,1	19,9	7,1

III.1.2 Espectroscopia Infrarroja con Trasformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR en el rango de 4000-500 cm^{-1} de los nanocompositos laminares sintetizados se muestran en la Figura 16. En el espectro se observan bandas características de las vibraciones de los grupos orgánicos, así como bandas correspondientes a vibraciones Ti-O en el rango 780-600 cm^{-1} . En la Tabla B-1, apéndice B, se consigna la asignación completa de las bandas observadas. Como se puede apreciar en la Figura 16, no existen diferencias significativas entre los espectros de los nanocompositos TiMAc, TiPAc y TiSAc (ver apéndice B) y en todos los casos se observa una pequeña banda de vibración entre 3600 – 3200 cm^{-1} que se puede asociar a grupos OH del agua³⁶ adsorbida en la superficie de los compositos. En la Figura 17a se compara el espectro del composito TiSAc con el del ácido carboxílico prístino (ácido esteárico).

En los espectros, del ácido esteárico (SAc) y del nanocomposito TiSAc, (Figura 17a), las bandas correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas de los grupos CH_2 ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ y $\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), se observan a 2920 y 2850 cm^{-1} respectivamente. Dado que estas absorciones son sensibles a la conformación *cis-trans*, *all trans* o *gauche*^{35, 15} de los grupos metilenos en la cadena alquílica. De acuerdo a lo anterior, tanto en el nanocomposito como en el ácido carboxílico prístino las cadenas alquílicas tendrían la misma conformación, específicamente una conformación *all trans*. Esto es, la fase orgánica intercalada en los nanocompositos mantendría su conformación original. Sin embargo, se observa ligero ensanchamiento de las bandas de vibración lo que sugeriría, según Venkataraman³⁵ y colaboradores, la presencia de algunas cadenas en conformación *gauche*; ello no obstante, el nulo desplazamiento de las bandas de vibración simétrica y asimétrica hacia mayores números de onda, indica que la población de estos conformeros es muy pequeña.

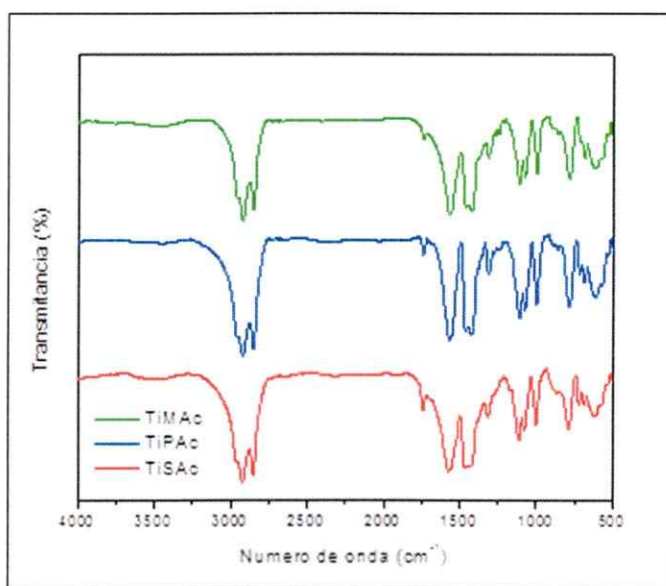


Figura 16. Espectros de FT-IR de los compositos híbridos TiMAc, TiPAc y TiSAc.

Otro aspecto importante observado en los espectros en la Figura 17a es la ausencia en el espectro del nanocomposito de las bandas asignadas a las vibraciones de estiramiento $\nu(\text{OH})$ y deformación fuera del plano $\delta(\text{OH}\dots\text{H})$ que se observan en el SAc a 3140 y 940 cm^{-1} respectivamente³⁶. Ello sugiere que el ácido carboxílico intercalado en el nanocomposito no estaría protonado, encontrándose por lo tanto como carboxilato, en este caso como estearato.

En la Figura 17b se comparan los espectros FT-IR del SAc y del TiSAc en el rango $1800 - 500\text{ cm}^{-1}$. En ellos se puede observar que la banda de absorción fuerte del SAc a 1705 cm^{-1} que se asocia al modo de estiramiento ($\nu\text{C}=\text{O}$)³⁶, se encuentra a 1573 cm^{-1} en el nanocomposito TiSAc, notoriamente se desplaza hacia baja frecuencia. El desplazamiento o disminución en la frecuencia de vibración del modo de estiramiento del $\text{C}=\text{O}$, (generalmente) se atribuye a la formación del complejo Metal-Carboxilato. El grupo carboxilato en general puede actuar como ligando mono- o bi- dentado. En los complejos mono-dentados, la vibración de estiramiento del $\text{C}=\text{O}$ ³⁶ se observa entre 1650 y 1575 cm^{-1} . La posición de esta banda depende de la naturaleza del átomo metálico y los cambios en la frecuencia se asocian al grado de covalencia en el enlace $\text{M} - \text{O}$ ³⁶. Así, Para la vibración observada a 1573 cm^{-1} en el composito TiSAc sugeriría una unión débilmente covalente entre el COO-Ti . Lo anterior es acorde con la presencia de una banda de vibración $\nu_s(\text{C-O})$ de mediana intensidad a 1315 cm^{-1} la que también se asocia a la unión unidentada del ion estearato con el Ti.

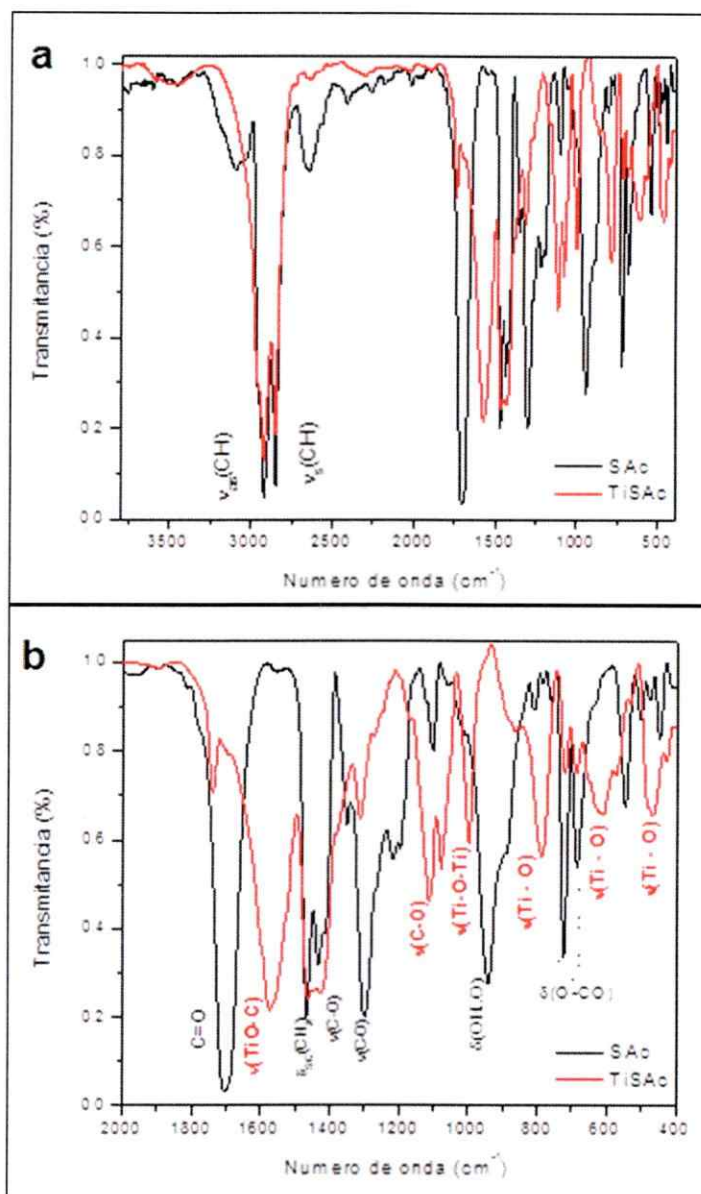


Figura 17. Espectros FT-IR del compuesto TiSAc y el ácido esteárico (SAc) en los rangos a) 4000 - 500 cm⁻¹ y b) 1800 - 500 cm⁻¹

La formación de un enlace R-COOTi en los composites estaría relacionada con la estrategia de síntesis utilizada la que llevaría en su primera etapa a la formación de un nuevo anfifilo por reemplazo de un grupo isopropóxido del TTIP por el grupo

carboxilato. Esto es, a la formación de un surfactante con características hidrofóbicas distintas a las del TTIP, que denominaremos TriIP-Carboxilato, el cual realmente sería el precursor de la estructura laminar. El mecanismo de reacción de la formación de este nuevo anfifilo, así como su rol determinante para la composición y estructura de los productos, será discutido a profundidad en los capítulos siguientes.

Adicionalmente, el espectro vibracional del composito TiSAc muestra una pequeña vibración de baja intensidad centrada en los 1735 cm^{-1} que se puede asociar a la vibración C=O proveniente de un pequeño exceso de ácido carboxílico en las muestras.

Los espectros FT-IR de los nanocompositos también muestran bandas vibracionales en el rango $1000 - 400\text{ cm}^{-1}$ asociadas a absorciones de los enlaces Ti - O^{24,36}. La banda observada a 999 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento $\nu(\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti})$ en la red. Por otra parte, los modos vibracionales característicos del estiramiento $\nu(\text{Ti}-\text{O})$ se observan entre 790 y 630 cm^{-1} .

III.1.3 Análisis elemental

La estequiometría de los nanocompositos sintetizados se determinó mediante análisis elemental (C, H) considerando balances de masa adecuados. Los resultados se consignan en la Tabla III, donde Los valores experimentales se comparan con los calculados a base de la estequiometría propuesta. Estos resultados también se cotejaron con las relaciones de masa orgánica/inorgánica obtenidas de los análisis termogravimétricos, que se comentan en la sección III.1.5.

Las relaciones molares determinadas mediante análisis elemental para los nanocompositos Ti:MAc, Ti:PAC y Ti:SAC son 1:1, 1:0.9 y 1:1 respectivamente, también se evidencia la presencia de una cierta cantidad de ácido carboxílico en exceso en cada uno de los compositos en estudio, las cuales aumentan a medida que disminuye la longitud de la cadena. La estequiometria encontrada, es congruente con los resultados obtenidos por DRX y FTIR ya que en ambos se observa la presencia de ácido carboxílico en exceso en las muestras.

Tabla III. Análisis elemental y fórmulas estequiométricas de los nanocompositos.

Compósito	Análisis Elemental (%)				Fórmula Estequiométrica
	C	H	O*	Ti*	
TiMAc	60,81 (60,10)	10,37 (10,09)	16,16	12,67	$TiO_2(C_{14}H_{27}O_2) \cdot (C_{14}H_{28}O_2)_{0,55} \cdot (H_2O)_{0,16}$
TiPAC	60,87 (60,92)	10,62 (10,27)	17,67	10,84	$TiO_2(C_{16}H_{31}O_2)_{0,9} \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_{0,45} \cdot (H_2O)_{0,25}$
TiSAC	61,10 (61,80)	10,97 (10,36)	17,77	10,17	$TiO_2(C_{18}H_{35}O_2) \cdot (C_{18}H_{36}O_2)_{0,22} \cdot (H_2O)_{0,13}$

(*) Calculados a partir de los análisis termogravimétricos (TG)

() Datos obtenidos experimentalmente del Análisis Elemental.

III.1.4 Modelos geométricos

El propósito de este acápite es proponer modelos de la arquitectura molecular del espacio interlaminar en los nanocompositos en estudio. Específicamente un modelo geométrico, basado en la estructura de las láminas de TiO_2 y en modelos moleculares de van der Waals de los alquilcarboxilatos, que dé respuesta a las evidencias experimentales –e.g. distancias interlaminares y estequiometrías– obtenidas para los compositos sintetizados.

Los nanocompositos híbridos laminares del tipo de los aquí estudiados, se consideran en general como compuestos de intercalación anfitrión-huésped. Esto es, el producto de la inserción topotáctica de un huésped entre las láminas de un anfitrión laminar. Sin embargo, en los casos como este, en que se forman enlaces iónico-covalente entre el anfitrión y huésped, tal concepto parece no ser enteramente pertinente. Una forma alternativa y posiblemente más apropiada para nuestro caso es considerar que estos sólidos son el producto del apilamiento de monoláminas de TiO_2 estabilizadas por la formación de una mono capa de alquilcarboxilatos sobre cada una de sus caras. En tal contexto el volumen (*bulk*) de las partículas laminares de los nanocompositos aquí descritos estaría conformado por una fase inorgánica laminar que contiene una doble capa de moléculas de surfactante en sus espacios interlaminares.

En general, un modelo geométrico apropiado para sistemas híbridos laminares debe satisfacer al menos dos criterios importantes: (i) Ajustarse a la disponibilidad de espacio físico determinado por el volumen libre existente entre las láminas. Esto es, el volumen definido por una altura que corresponda a la distancia interlaminar cristalográfica (D) menos el grosor de la lámina. Además debe existir una relación entre el número de moléculas de surfactante por átomo de titanio, es decir, una superficie compatible con la estequiometría determinada para el sistema. (ii) La maximización de la estabilidad termodinámica del sistema. En este caso ello está determinado principalmente por las interacciones del surfactante con lámina inorgánica, similar en todos los casos en estudio, y por las interacciones intermoleculares del surfactante, principalmente interacciones de van der Waals. La maximización de estas últimas

implica lograr un empaquetamiento compacto de las moléculas de surfactante en el espacio interlaminar.

En sólidos laminares, el arreglo de una doble capa de moléculas de surfactante puede tener principalmente dos tipos de conformaciones. A saber, una en que las cadenas hidrocarbonadas de ambas capas se encuentran alineadas cola a cola y otra en que las cadenas se arreglan en forma interdigitadas. En ambos casos, el eje mayor de las moléculas de surfactante en la doble capa puede estar orientado perpendicularmente al plano de la lámina inorgánica o bien, formando un ángulo con el mismo. El grado de inclinación estaría esencialmente determinado por la minimización de la energía del sistema; esto es la inclinación necesaria para maximizar las interacciones de van der Waals entre las cadenas (arreglo compacto).

La construcción de un modelo estructural para los nanocompositos, que pueda ser contrastado con las evidencias experimentales disponibles, requiere conocer el espesor de la lámina de TiO_2 , así como las dimensiones moleculares de los surfactantes. Para estimar las dimensiones moleculares de los surfactantes se utilizaron las estructuras que se ilustran en la Figura 18. En la misma figura se consignan las longitudes de las cadenas hidrocarbonadas extendidas en conformación *all-trans* del estearato (SAc), palmitato (PAc) y miristato (MAc), así como el diámetro aproximado de los cilindros que inscriben esas estructuras (3,5 Å aprox.).

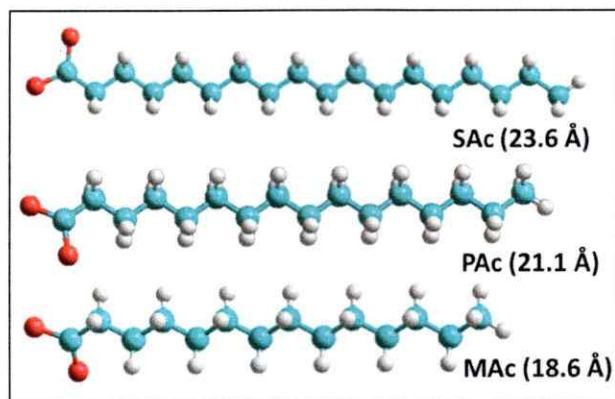


Figura 18. Longitudes moleculares de los iones de estearato (SAc), palmitato (PAc) y miristato (MAc) en conformación *all-trans*.

Para estimar el grosor de la lámina de TiO_2 se optimizó una celda unitaria utilizando el programa CaRIne Crystallography 3.1 a partir de datos reportados para la estructura cristalina de la fase anatasa (JCPDS 89-4921). (Figura 19). Así se pudo establecer que el grosor aproximado de una lámina de TiO_2 es equivalente a la distancia entre los átomos de oxígeno ubicados en los extremos del octaedro de la celda; esto es, la distancia O-Ti-O, con un valor de $3,95 \text{ \AA}$ ($0,395 \text{ nm}$).

La comparación de las distancias interlaminares de los composites laminares, TiO_2 -Surfactante obtenidas experimentalmente (ver Tabla I) con las longitudes de los carboxilatos respectivos muestra que las primeras son siempre ligeramente mayores. En la tabla se observa también que el aumento en las distancias es proporcional a las longitudes de las cadenas hidrocarbonadas. Esto es acorde con la hipótesis utilizada, en que las cadenas hidrocarbonadas de los surfactantes están intercalados entre las láminas del material inorgánico formando un arreglo de bicapa.

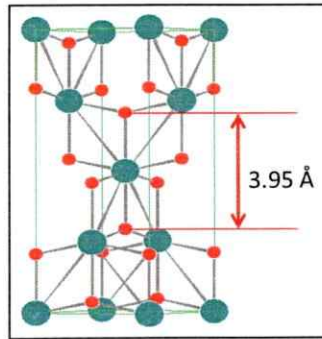


Figura 19. Celda unitaria de la anatasa optimizada mediante CaRIne Crystallography 3.1.

En una primera aproximación supusimos que la disposición del surfactante intercalado entre las láminas de TiO_2 en forma de una bicapa cola-cola. Sin embargo, al modelar esa situación mostró que, independientemente del grado de inclinación de las moléculas de surfactante, el espacio interlamilar requerido para ello es mucho mayor que el valor observado experimentalmente (Tabla I). De acuerdo a lo anterior concluimos que las cadenas del surfactante en espacio interlamilar deberían encontrarse interdigitadas.

En base de la premisa anterior, se calculó el ángulo de inclinación de las moléculas de surfactante necesario para lograr un empaquetamiento compacto que garantice un mínimo de energía del sistema.

El cálculo del grado de inclinación θ se realizó utilizando el modelo ilustrado en la Figura 20, donde L_{C1} corresponde a la longitud de la cadena hidrocarbonada unida a un átomo de titanio – esto según la información obtenida de los análisis de FT-IR, donde se indica que el ácido carboxílico está actuando como un ligando monodentado– d corresponde a la distancia interlamilar obtenida de los patrones de DRX de cada uno de

los compositos. De acuerdo al modelo el grado de inclinación responde a la siguiente ecuación:

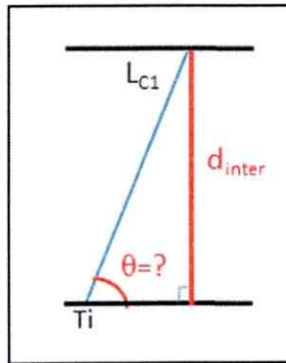


Figura 20. Modelo para la determinación del ángulo máximo de inclinación de las cadenas hidrocarbonadas.

$$\sin \theta = \frac{d_{inter}}{L_{c1}} \quad (\text{ec. 7})$$

En base a lo anterior los modelos geométricos ilustrados en la Figura 21 serían los más probables para los nanocompositos en estudio.

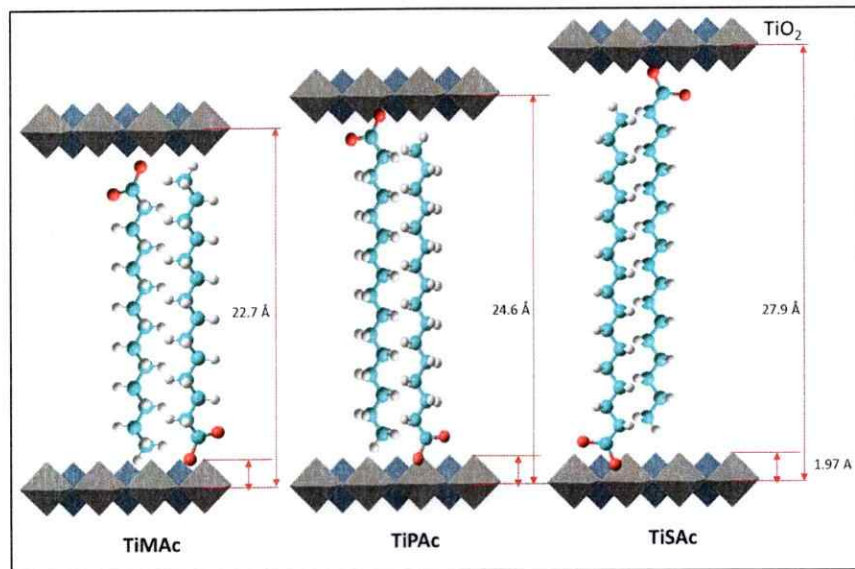


Figura 21. Modelos geométricos optimizados para los compositos sintetizados.

III.1.5 Análisis térmico: Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial de barrido (DSC)

En la Figura 22 se ilustran los perfiles TG/DSC de los nanocompositos en estudio, medidos en el rango de 25 a 500°C en atmósfera inerte (N₂) y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. El comportamiento térmico de los tres productos es cualitativamente similar. Se detectan una serie de procesos de pérdida de masa (TG) e intercambios de calor (DSC) que ocurren entre los 70°C y 450 °C. En ese rango los nanocompositos pierden aproximadamente un 81% de su masa total, el que se asocia a la fase orgánica y otras especies volátiles presentes en las muestras (Los análisis TG/DTG se muestran en el apéndice C). La masa restante, aproximadamente el 19%, corresponde a la fase inorgánica de la mesoestructura esta se identificó como TiO₂ mediante DRX. Los análisis DSC evidencian entre 3 y 4 picos endotérmicos congruentes con las pérdidas de masa observadas.

Las curvas de TG/DSC indican que la descomposición de los compositos ocurre en varias etapas consecutivas. La primera etapa de pérdida de masa observada entre 70-120 °C, que corresponde al 3.0, 4.5 y 2.5 % de la masa total para TiMAc, TiPAc y TiSAc respectivamente, y se asocia al agua adsorbida en la superficie del sólido. El bajo contenido de agua observado en cada una de las muestras están en concordancia con las evidencias obtenidas del análisis FT-IR y el análisis elemental de los productos comentados en secciones precedentes. Las pérdidas de masa observadas están asociadas a picos endotérmicos en los gráficos de DSC relacionados con la descomposición irreversible de los compositos. En los perfiles DSC de los productos se observan picos

endotérmicos agudos en el rango 60 – 76 °C, que corresponderían a los procesos de fusión del surfactante en los nanocompositos. En el caso de TiMAc se observa un pico de fusión a 75,93 °C que es significativamente mayor que el del ácido mirístico (MAc) puro (56,11 °C), que podría interpretarse como una estabilización del componente orgánico proveniente de su inserción en matriz inorgánica. Sin embargo, en el caso del TiSAc el proceso fusión ocurre a 62,65 °C, a una temperatura algo menor que la del SAc (pf. 70,50°C). Lo anterior sugiere que la estabilización de la matriz orgánica no es la única variable que afecta la estabilidad térmica del composito, sino que también pueden estar influyendo los procesos de difusión del calor en las partículas debido a las diferencias encontradas entre los tamaños de grano y a las diferencias en el empaquetamiento de éstos en las mesoestructuras.

Al determinar las entalpías de fusión de los compositos TiMAc y TiSAc (-31,45 y -30,89 KJ/mol respectivamente), se observó que esos valores son menores que los calculados para la fusión de una cantidad igual de ácidos carboxílicos prístinos MAc y SAc (-45,87 y -61,01 KJ/mol respectivamente). Esto sugiere que la fusión observada en esas muestras corresponde a una fracción de la cantidad total de surfactante. Se trataría de una “fusión parcial” de las cadenas hidrocarbonadas presentes en la muestra, posiblemente el exceso de surfactante "libre" detectado por otras técnicas, que podría encontrarse en la superficie del material. El remanente del componente orgánico, más fuertemente unido a la estructura se descompone a mayores temperaturas evidenciando una descomposición de los compositos en multietapas a diferencia de los ácidos carboxílicos puros (Figura 22).

Como ya se mencionó, la pérdida completa de la masa orgánica que contienen las muestras se logra a temperaturas entre 150°C y 450°C. Los rangos de temperatura en los que se observan las pérdidas de masa y las cantidades relativas de las mismas de los compositos y los ácidos carboxílicos prístinos correspondientes, se resumen en la Tabla IV.

Ahora bien, en la segunda etapa de descomposición, en la que se pierde entre 20% y 35% de la masa total, ocurre en un rango de temperatura similar al de los ácidos carboxílicos puros (150 – 300 °C), lo cual permite establecer que parte del porcentaje de la masa que se “funde parcialmente” se evapora a temperaturas cercanas a MAc y SAc, lo que podría confirmar la presencia de cadenas hidrocarbonadas que no se encuentran intercaladas en la estructura sino en la superficie.

Por otra parte, en los perfiles DSC de TiPAc se observan dos picos asignables a la “fusión parcial”. Un pico ancho de baja intensidad a 60,16 °C y otro considerablemente más agudo e intenso a 79,49 °C; esto es, a temperaturas menor y mayor que la del PAc (pf. 64,50 °C) respectivamente. Esto puede deberse, Como se discutirá más adelante (sección III.1.6), a que este composito posee arreglos mesoestructurales intermedios entre TiMAc y TiSAc.

Tabla IV. Etapas termogravimétricas de la descomposición de los compositos TiMAc, TiPAc y TiSAc y los ácidos carboxílicos correspondientes.

Muestra	Etapas de descomposición							Cantidad de inorgánico (%)
	Etapa 1	Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		
	Cantidad de H ₂ O (%)	Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	
TiMAc	3	150 - 270	36	270 - 370	19	370 - 450	21	21
MAc	-	150 - 250	100	-	-	-	-	-
TiPAc	4,5	170 - 270	30	280 - 380	27	370 - 450	20	18,5
PAc	-	178 - 300	100	-	-	-	-	-
TiSAc	2,5	180 - 305	20	320 - 390	35	390 - 450	26	16,5
SAc	-	188 - 305	100	-	-	-	-	-

El comportamiento aparentemente anómalo del efecto de la intercalación sobre el punto de “fusión” del surfactante podría estar relacionado con diferencias en el empaquetamiento de las partículas en los sólidos. El nanocomposito con el carboxilato más corto TiMAc forma, como se describe más adelante (sección III.1.6) cristales micrométricos compactos con superficies lisas y granos grandes (78 nm) conformados a nivel nanométrico por apilamientos de aproximadamente 17 láminas. Por otra parte, el nanocomposito con el carboxilato más largo TiSAc forma aglomerados micrométricos porosos constituidos en la microescala por partículas de 17 nm, esto es de aproximadamente 6 láminas. De acuerdo a lo anterior, lo que estarían mostrando los resultados del análisis térmico sería que la respuesta observada corresponde a la “fusión” de dos tipos agregaciones del surfactante diferentes presentes en los nanocompositos, en

el caso del compuesto TiPac, estaría mostrando un comportamiento intermedio puesto que sus partículas están compuestas por arreglos similares a TiMAc y TiSAc.

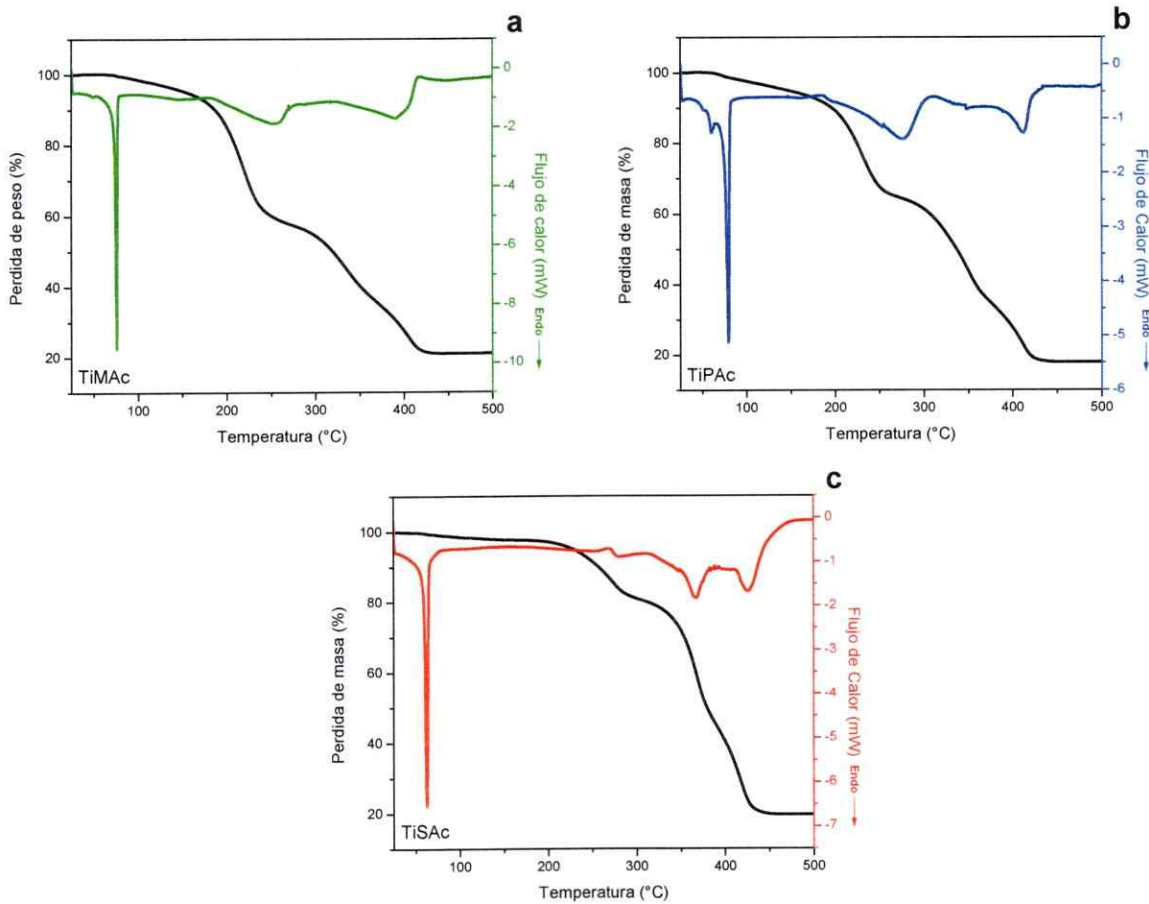


Figura 22. Gráficos TG/DSC de los compuestos híbridos sintetizados a) TiMAc, b) TiPac y c) TiSAc.

En orden a entender mejor los procesos de descomposición térmica observados, se analizó el espectro FT-IR del material residual tras cada una de las etapas de degradación del TiSAc. Para ello, cuatro muestras iguales del compuesto se calentaron

controladamente a una velocidad de 10°C/min, en atmosfera inerte (N₂) hasta una temperatura de 300°C, 400°C, 500°C y 600°C respectivamente

En la Figura 23 se muestran los espectros de FT-IR (3500 – 2500 cm⁻¹) de las muestras calcinadas. Se monitorearon las vibraciones características de los grupos metilenos (CH₂); a saber, estiramientos asimétrico (ν_{as}CH₂) y simétrico (ν_sCH₂) del grupo metileno en las cadenas alquílicas del surfactante, centrados a 2920 y 2850 cm⁻¹ respectivamente. Esas bandas continúan presentes, en la misma posición y con igual forma, por encima de la temperatura de descomposición del ácido esteárico prístino, 300°C. Sin embargo su intensidad va disminuyendo progresivamente hasta una temperatura, 600°C, a la que ya no son detectables. Lo anterior indica que parte importante de las cadenas del surfactante permanecen inalteradas por encima de los 300°C . Esas mismas absorciones disminuyen drásticamente tras calentar a 400 °C y siguen haciéndolo a temperaturas mayores hasta el colapso de la mesoestructura para generar la fase inorgánica 3D del TiO₂ (Anatasa). Lo anterior confirma que gran parte del componente inorgánico se encuentra estabilizado por efecto de la matriz inorgánica.

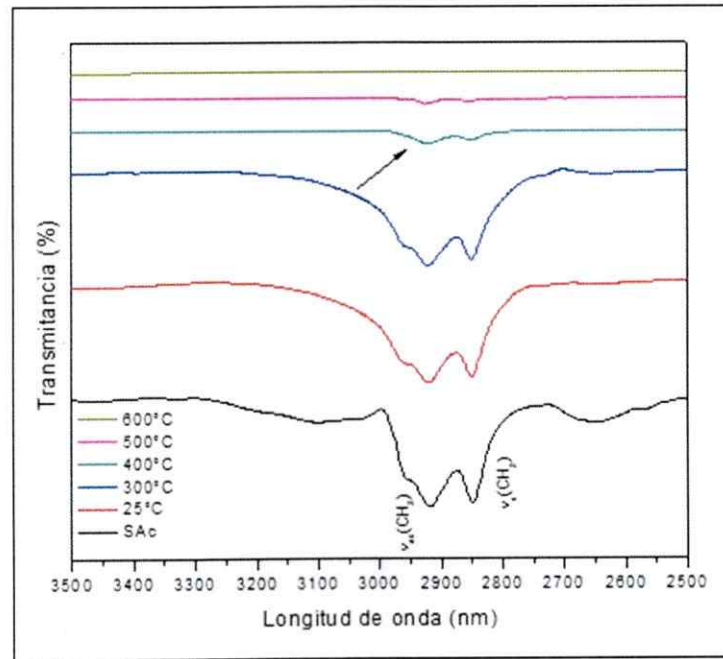


Figura 23. Análisis FT-IR del compuesto TiSAc calcinado a diferentes temperaturas en atmósfera inerte (N_2)

En la Figura 21 se muestra a modo de esquema, un proceso de descomposición de los composites al ser sometidos al tratamiento térmico acorde a los resultados obtenidos.

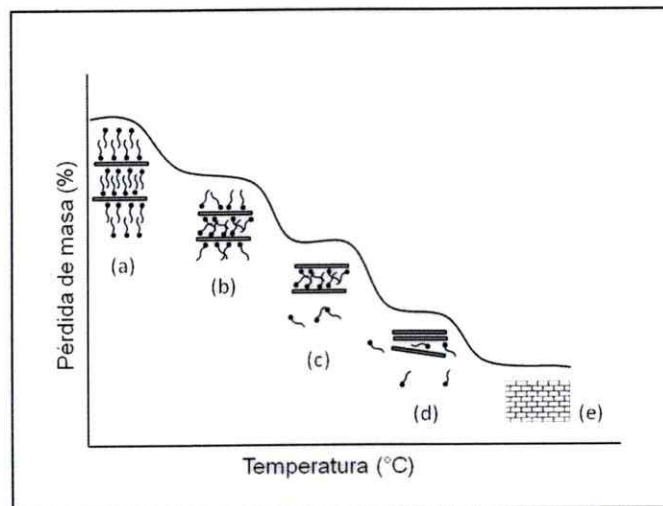


Figura 24. Esquema general de la descomposición de los composites laminares. (a) 25°C, (b) 300°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C.

III.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis (EDS)

El estudio de la morfología de los productos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra que los composites originan aglomerados micrométricos con morfologías específicas que dependen del surfactante utilizado. No obstante, se puede detectar que en todos los casos subyace una morfología característica para estructuras con morfología laminar, en línea con lo observado por DRX. En la Figura 25 se ilustra una serie de micrografías representativas de la morfología de los tres tipos de nanocompositos obtenidos, con dos niveles de magnificación para cada uno. En todos los casos se detecta la formación de sólidos mesoestructurados con arreglos en multicapas bien definidos y ordenados. Así por ejemplo la exploración detallada del TiMAc (Figura 25b) muestra que los bloques micrométricos de material están compuestos por placas que tienen entre 2 y 3 μm de espesor aproximadamente (estos tamaños se estimaron utilizando el programa ImageJ). Por otra parte, las imágenes ampliadas de TiPAc y TiSAc (Figuras 22d y 22f respectivamente), muestran partículas con espesores 400 nm y 200 nm respectivamente.

Las diferencias morfológicas entre los productos observados indican que factores determinados por el largo de la cadena hidrocarbúrica del surfactante – tales como la longitud de la cadena alifática, el aumento de la hidrofobicidad y las interacciones de van der Waals— influyen significativamente en la morfología de los productos. Una observación más detallada de las micrografías del composite TiPAc (Figs. 25c-d) revela

que este producto es morfológicamente heterogéneo, coexistiendo dos tipos de partículas. Uno mayoritario, que es morfológicamente similar a TiSAC y otro en menor proporción semejante al TiMAC.

Finalmente, y a modo de comparación, se reproducen micrografías SEM de una muestra de un dióxido de titanio (TiH) (Figuras 25g y 25h) — sintetizado bajo las mismas condiciones empleadas en la obtención de los nanocompositos pero sin la incorporación del agente surfactante— donde se observan partículas nanométricas esféricas con una amplia distribución de tamaño. Ello claramente evidencia que la formación de las estructuras laminares en los nanocompositos sintetizados se debe al auto-ordenamiento del nuevo anfifílico formado en la primera etapa de la síntesis.

En la Figura 26 se muestran imágenes los microanálisis mediante espectroscopía de dispersión de electrones (EDS) de los compositos en estudio. Dado que se utilizaron las mismas muestras que para SEM, en los espectros EDS aparece las señales del oro (Au) utilizado como recubrimiento. En todos los casos se detecta cualitativamente la presencia de Ti, C y O en los nanocompositos sintetizados.

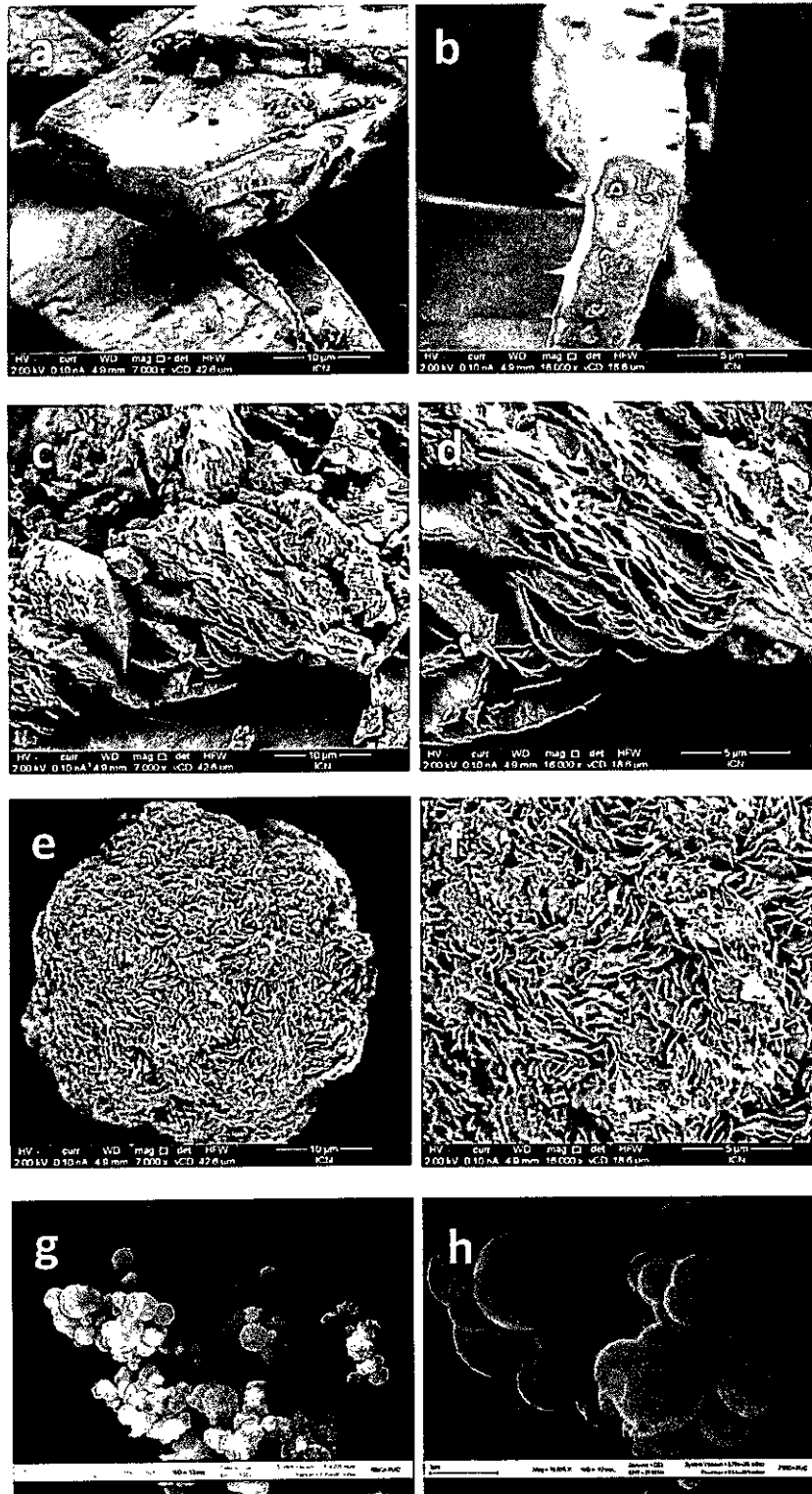


Figura 25. Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de los composites sintetizados, a) y b) TiMAc, c) y d) TiPAc, e) y f) TiSAc y g) y h) TiH.

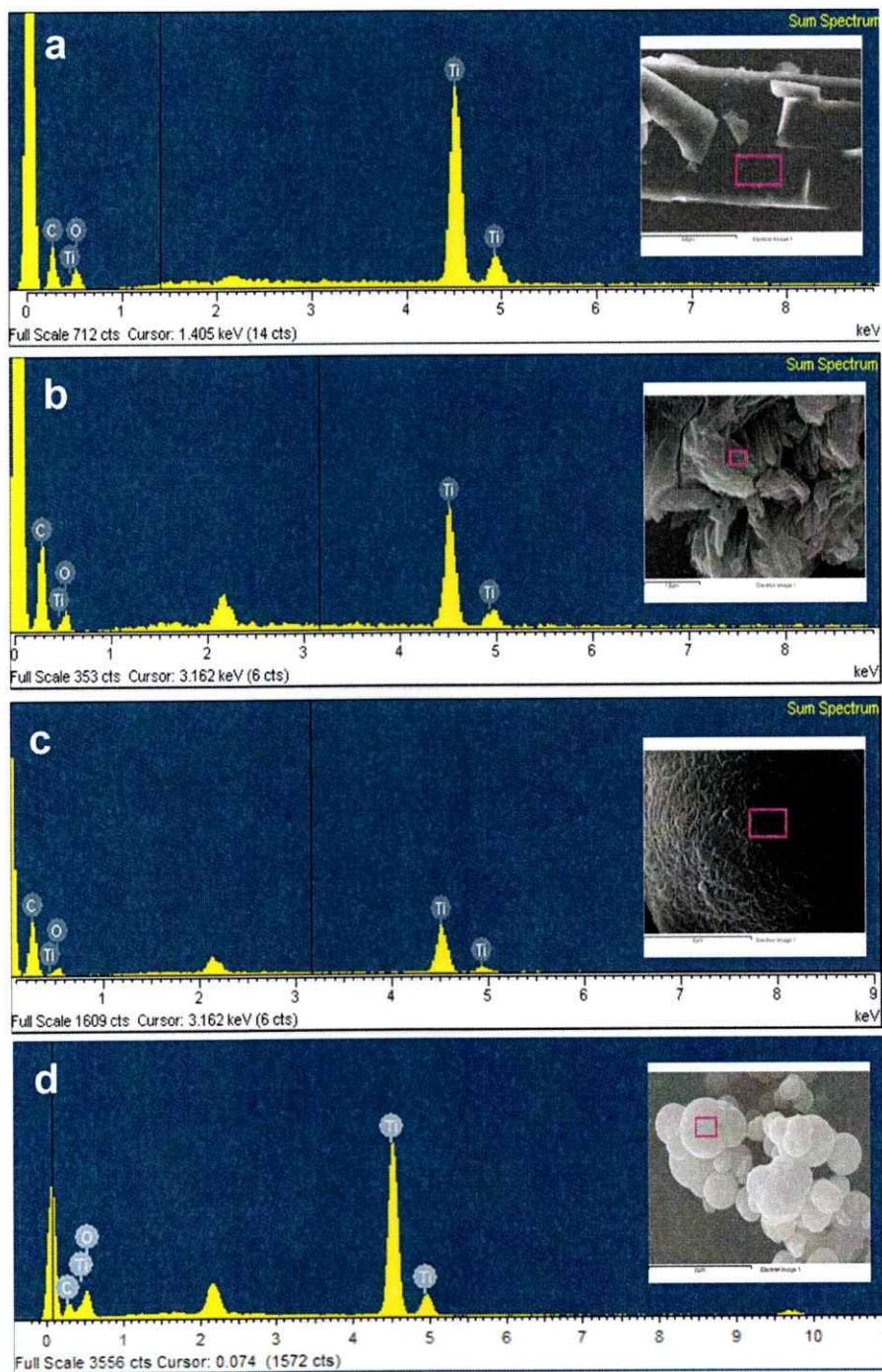


Figura 26. Espectros de microanálisis EDS de los composites sintetizados a) TiMac, b) TiPac, c) TiSac y d) TiH. Los insertos de cada figura corresponden a la imagen SEM donde se señala la zona donde se realizó el análisis.

III.2 Caracterización de los sólidos obtenidos después del tratamiento térmico (CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc)

La caracterización de los nanocompositos de TiO₂ – Carboxilatos descrita en las secciones anteriores confirma que los ácidos grasos son capaces de generar nuevas especies surfactantes que por auto ordenamiento generan compositos laminares híbridos orgánico-inorgánico de Ti-O con propiedades que resultan de la sinergia de sus componentes. Una propiedad interesante de investigar es el comportamiento de estas estructuras frente a un camino inverso; esto es, cuando el surfactante es removido de la estructura. Para avanzar en esa dirección, los tres compositos sintetizados TiMAc, TiPAc y TiSAc se sometieron a tratamiento térmico, específicamente al calentamiento hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C/min en una mufla abierta a la atmósfera. Los sólidos calcinados obtenidos se identificaron como CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc respectivamente, la metodología empleada para síntesis de estos se describió en la sección II.2.2 y en las siguientes se describen los resultados de la caracterización de los productos obtenidos.

III.2.1 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX)

En la Figura 27 se comparan los patrones de DRX de los sólidos calcinados — CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc— con aquellos de rutilo y anatasa (JCPDS 89-4920 y 89-4921 respectivamente, inserto) en el intervalo 2θ : 1,7° – 80°. En todos los patrones se pueden identificar reflexiones características de las fases rutilo y anatasa indicando la formación de una mezcla de ambas fases.

El estudio de la relación rutilo/anatasa y la forma como ésta varía en función de la longitud de la cadena alifática del agente director de estructura, se realizó comparando reflexiones seleccionadas de ambas fases. Ello asumiendo que el área bajo un pico de reflexión dado está directamente relacionada con la cantidad de planos que se encuentran orientados en la misma dirección y, por ende, con la cantidad de esa fase presente en la muestra. En la Tabla V se consignan las áreas bajo los picos de reflexión de mayor intensidad de cada una de las fases; a saber las reflexiones 110 ($2\theta = 27,495$) y 101 ($2\theta = 25,356$) de las fases rutilo y anatasa respectivamente. Así se pudo constatar que el producto CTiMAc tiene una mayor presencia de la fase rutilo en la mezcla, mientras que el producto CTiSAc por el contrario presenta una mayor cantidad de fase anatasa.

Estos resultados se pueden asociar a la naturaleza del tensoactivo utilizado como precursor para la obtención de los compositos laminares y con el grado de ordenamiento que éste le confiere a la fase inorgánica. En la caracterización por DRX realizada a los compositos laminares (TiMAc, TiPAc y TiSAc), se pudo determinar que existe un orden decreciente en la cristalinidad de los sólidos a medida que aumenta la longitud de la cadena alifática. Esto es, el composito TiMAc presenta un mayor ordenamiento o cristalinidad que el composito TiSAc. Al ser sometidos a un tratamiento de alta energía, el ordenamiento prevalece en la formación de la estructura 3D, dando como resultado que el sólido CTiMAc posea una mayor proporción de la fase con arreglos octaédricos más ordenados —como lo es la fase rutilo— y que el sólido CTiSAc posea mayormente estructuras con arreglos octaédricos distorsionados.

Adicionalmente, se estimó el tamaño de grano para cada uno de los sólidos obtenidos después del tratamiento térmico, mediante la ecuación de Scherrer (ec.4), obteniéndose tamaños medio de partícula entre 22 – 24 nm. Los valores calculados para cada uno de los compuestos en estudio se informan en la Tabla V.

Por otra parte, el análisis de los patrones de DRX de los sólidos calcinados a bajo ángulo ($1,7^\circ - 20^\circ$ de 2θ) (Figura 27) indica que el ordenamiento laminar de la mesoestructura se mantiene en alguna medida en los productos calcinados, particularmente en el CTiMAc y CTiSAc. Las reflexiones 00l en estos productos muestran un ligero desplazamiento hacia ángulos menores con respecto a los sólidos sin calcinar (TiMAc y TiSAc) lo que se relaciona con el aumento de la distancia interlaminar. Para el CTiMAc se observó un pico agudo a $2,12^\circ$ (2θ), correspondiente al pico Q_{001} de la estructura laminar, lo que, de acuerdo a la ley de Bragg corresponde a una distancia interlaminar basal de 4,17 nm (Tabla V). Se observaron reflexiones (00l) hasta un octavo orden.

En el caso del compuesto CTiSAc se observó un pico agudo al mismo ángulo ($2,12^\circ$) que para el CTiMAc, indicando que ambos poseen la misma distancia interlaminar basal (4,17 nm). Sin embargo, para CTiSAc solo se observan reflexiones hasta un quinto (5to) orden; estos resultados sugieren que el arreglo mesoestructurado observado responde a un ordenamiento preferencial, que el caso del CTiMAc es mayor que en el CTiSAc.

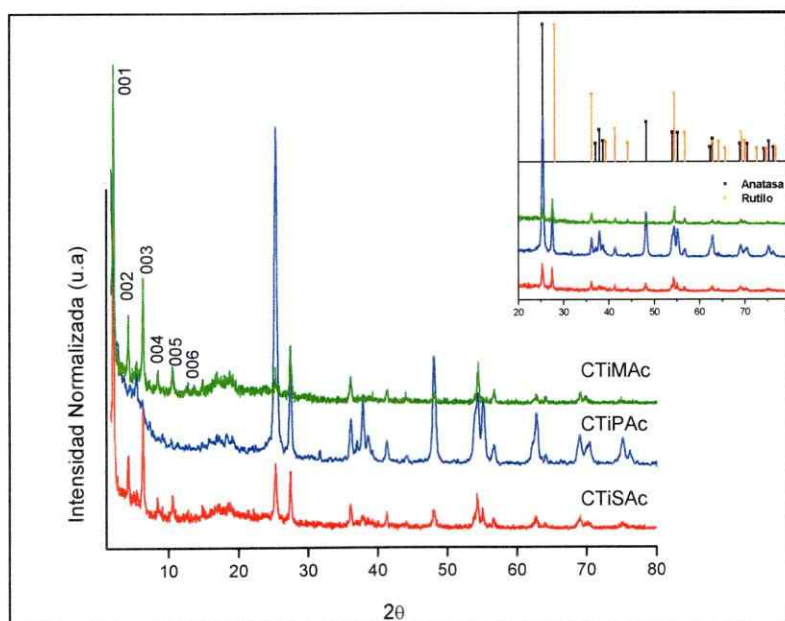


Figura 27. Patrones de difracción de Rayos X en el intervalo $1,7^\circ - 80^\circ$ del 2θ para los compuestos obtenidos después del tratamiento térmico a 500°C y su comparación con los patrones de las fases Rutilo (JCPDS 89-4920) y Anatasa (JCPDS 89-4921) del TiO_2 (inserto).

Una observación relevante es que en ambos compuestos al remover el surfactante la distancia interlaminar es la misma, esto indicaría que el arreglo que el surfactante presente en el precursor 2D confiere al producto calcinado no solo afecta la orientación de la forma cristalina del producto 3D sino que también contribuye a una mesoestructuración del mismo.

Tabla V. Distancias interlaminares, tamaños de grano y áreas bajo los picos de mayor intensidad de los compuestos obtenidos tras el tratamiento térmico.

Sólido	2 Θ	D (nm)	Área de Pico de mayor Intensidad		Tamaño de Grano
			Anatasa*	Rutilo ⁺	τ (nm)
CTiMAc	2,12	4,17	6,70	26,40	24,65
CTiPAc	2,62	3,37	112,08	31,25	22,75
CTiSAc	2,12	4,17	37,15	24,87	23,95

*2 Θ = 27,495 para fase rutilo y ⁺2 Θ = 25,356 para fase anatasa

El análisis del patrón DRX del composito TiPAc calcinado mostró que las reflexiones a bajo ángulo en composito original desaparecen casi en su totalidad, observándose la formación de anatasa como producto principal. Ello no obstante, se observan dos reflexiones de muy baja intensidad, a valores de 2 Θ = 2,62° que podrían corresponder a las reflexiones (001) correspondiente a una distancia interlaminar basal de 3,37 nm. Esto ratifica el comportamiento anómalo del composito con este ácido carboxílico que se comentó en las secciones anteriores.

III.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La Figura 28 muestra las imágenes de microscopía electrónica de transmisión en campo claro y los patrones de difracción de electrones en áreas seleccionadas (SAED)

de los productos calcinados. En todos los casos se observan claramente granos formados por conjuntos de nanopartículas apiladas. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 22 nm para CTiMAc, 20 nm para CTiPAc y CTiSAc, lo cual se aproxima a los tamaños calculados mediante la ecuación de Scherrer (Tabla V). Los patrones de difracción de electrones (insertos en Figura 28a, 28c y 28e) de los productos permitieron en general identificar los planos [101], [112], [200], [211] y [213] pertenecientes a la fase anatasa en los sólidos.

En la imagen SAED del producto CTiMAc (Figura 28b), se lograron identificar los planos [110] de la fase rutilo y el plano [101] de la anatasa, lo cual concuerda con el patrón de DRX que indicó la presencia de una mezcla de ambas fases con mayor proporción de rutilo. En cuanto a los productos CTiPAc y CTiSAc (Figuras 28d y 28f) se lograron identificar solo planos [101] correspondientes a la fase anatasa; posiblemente debido a que, como se observó mediante DRX, ésta es la fase predominante en la mezcla.

Estos resultados confirman que los sólidos calcinados están formados por nanopartículas con un tamaño aproximado de 20 nm así como que están constituidos por una mezcla de fases rutilo/anatasa que fueran ya claramente identificadas por DRX y HRTEM.

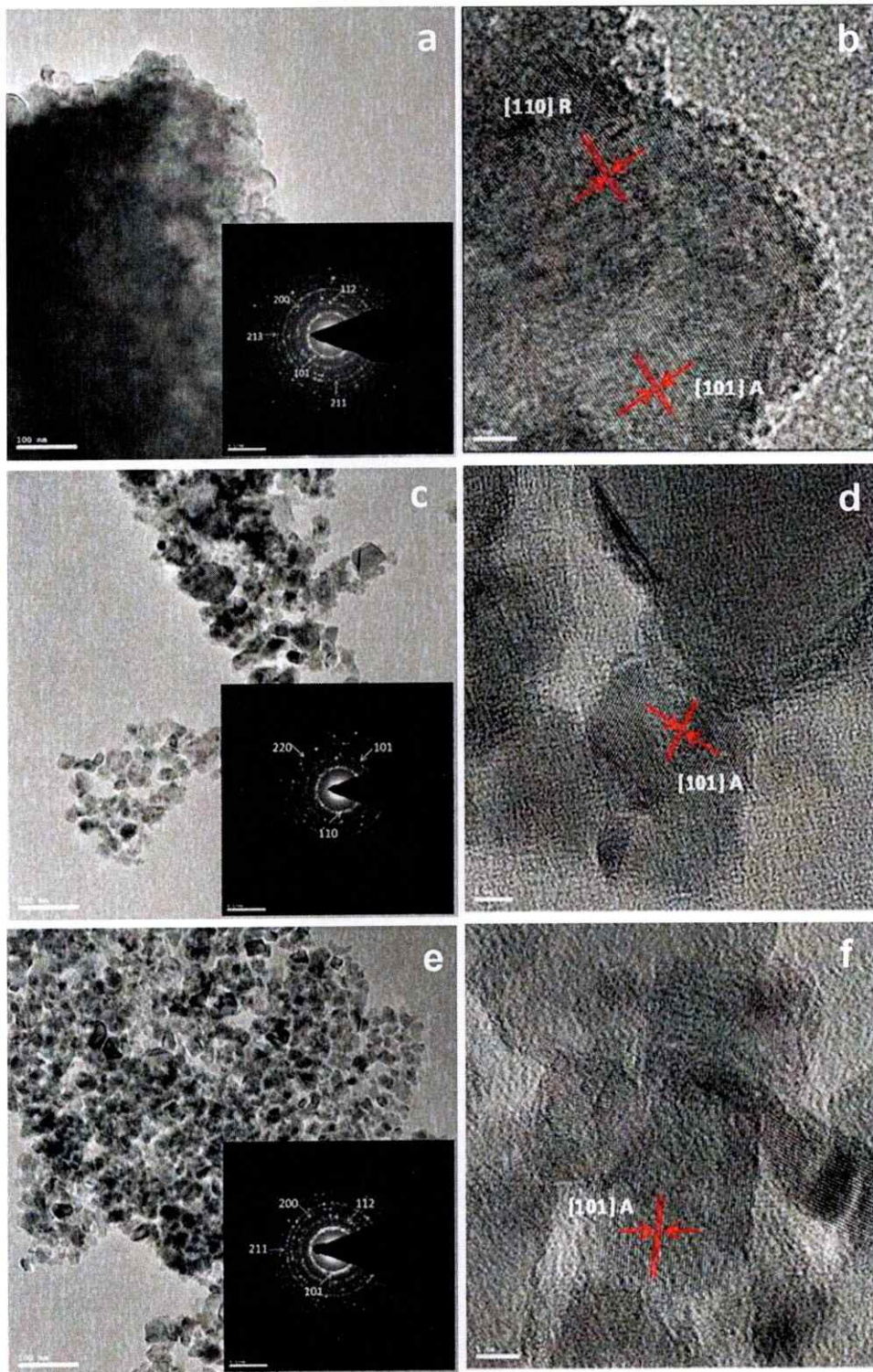


Figura 28. Imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de los sólidos calcinados a) y b) CTiMAc, c) y d) CTiPAc y e) y f) CTiPAc. (R=Rutilo, A=Anatasa)

III.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

La exploración morfológica de los productos calcinados se realizó también por Microscopía Electrónica de Barrido de alta resolución (FESEM). Las micrografías de los productos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc, ilustradas en la Figura 29, revelan la formación de placas de tamaños y espesores variables orientadas en forma aleatoria. Una exploración más detallada, micrografías 29b, 29d y 29e, permite hipotetizar que esas placas se forman por la coalescencia de partículas más pequeñas.

Estas imágenes corroboran los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización anteriores en cuanto a que ponen de manifiesto la formación de arreglos mesoestructurados de los sólidos. El colapso de las estructuras producto del tratamiento térmico da paso a la formación de nanopartículas con tamaños de grano de alrededor de 20 nm los que, a su vez, están dispuestos en forma de microarreglos laminares que generan materiales jerárquicamente estructurados.

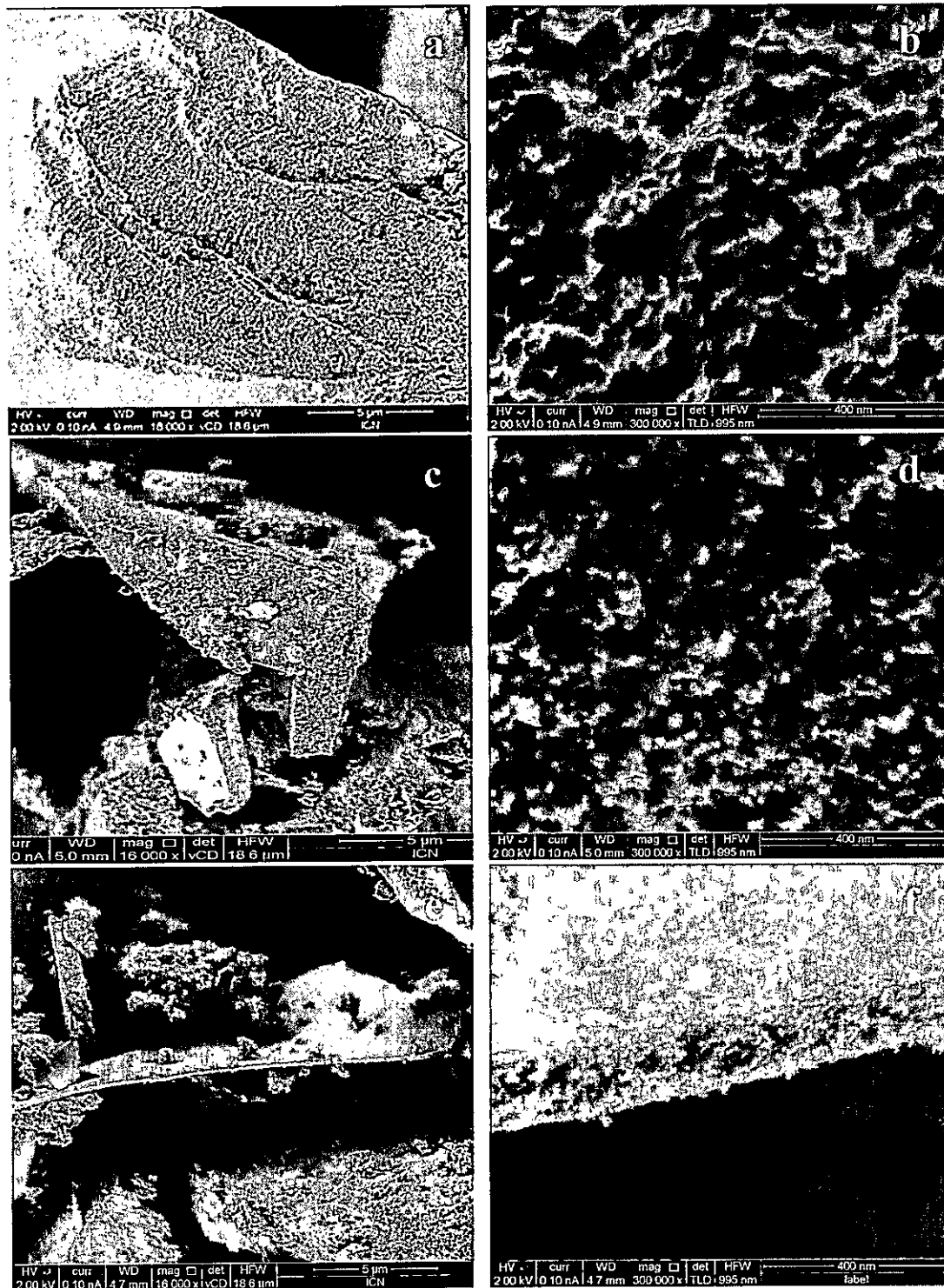


Figura 29. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los sólidos calcinados a) y b) CTiMAc, c) y d) CTiPac y e) y f) CTiSAc.

III.3 Propiedades ópticas de los sólidos sintetizados

III.3.1 Reflectancia difusa de los compositos laminares híbridos

La brecha de energía de los compositos sintetizados se estimó del análisis de los espectros de reflectancia difusa de los mismos. Los resultados se exhiben en la Tabla VI.

La conversión de los espectros de reflectancia difusa en espectros de absorción se realizó usando la función Kubelka-Munk, FKM (R_{∞}), como se describió en la sección II.3.7.

En la Figura 30 (Izq) se comparan los gráficos FKM vs longitud de onda para los compositos TiMAc, TiPAc y TiSAc con el de la fase anatasa del TiO_2 . Se observa un rápido aumento en el valor de FKM por debajo de 380 nm (3,26 eV), lo que indica que todos los sólidos en estudio sólo absorben radiación con energía superior a aproximadamente 3,26 eV. Sin embargo este valor varía levemente para los diferentes compuestos. Así, los espectros de los compositos muestran un ligero desplazamiento del canto de absorción hacia el azul -hacia menores longitudes de onda- con respecto al TiO_2 anatasa en volumen. Como se describió en el capítulo I de este trabajo, este fenómeno ocurre típicamente en la escala nanométrica, cuando la longitud de onda De Broglie de los electrones es comparable al tamaño del cristal. Bajo esta condición la brecha de energía (E_g) se incrementa. En la Tabla VI se reportan los valores de E_g de los productos obtenidos. El desplazamiento hipsocrómico del canto de absorción para TiMAc, TiPAc y el TiSAc fue de 0,061, 0,081 y 0,045 eV, respectivamente, con un error de $\pm 0,001$ eV.

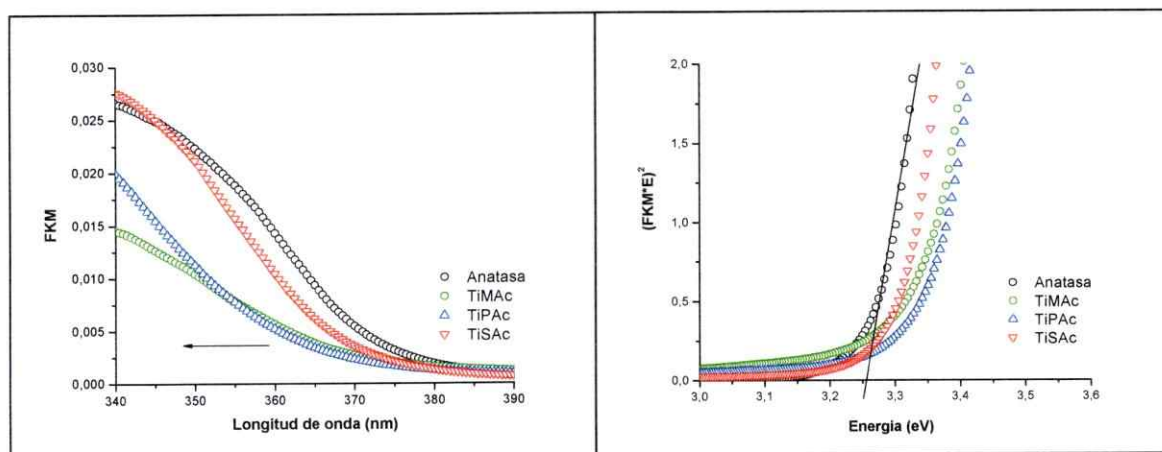


Figura 30. Gráficos de la función Kubelka-Munk (Izq) y de Tauc (Der) para determinación de la brecha de energía (E_g), en los compuestos TiMAc, TiPAc y TiSAc.

Tabla VI. Brechas de energía (E_g) obtenidas para los compuestos TiMAc, TiPAc y TiSAc sintetizados.

Compuesto	$E_g \pm 0,001$ (eV)
Anatasa	3,257
TiMAc	3,318
TiPAc	3,338
TiSAc	3,302

III.3.2 Reflectancia difusa de los compuestos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc.

Los gráficos FKM vs $h\nu$ para los sólidos calcinados se muestran en la Figura 31 (Izq.). Se observa un comportamiento inverso al que se produce con la formación de los

compositos híbridos. Tomando como referencia el TiO_2 anatasa en volumen, se observa un desplazamiento hacia menor energía –mayor longitud de onda– y por tanto una disminución en la brecha de energía (E_g).

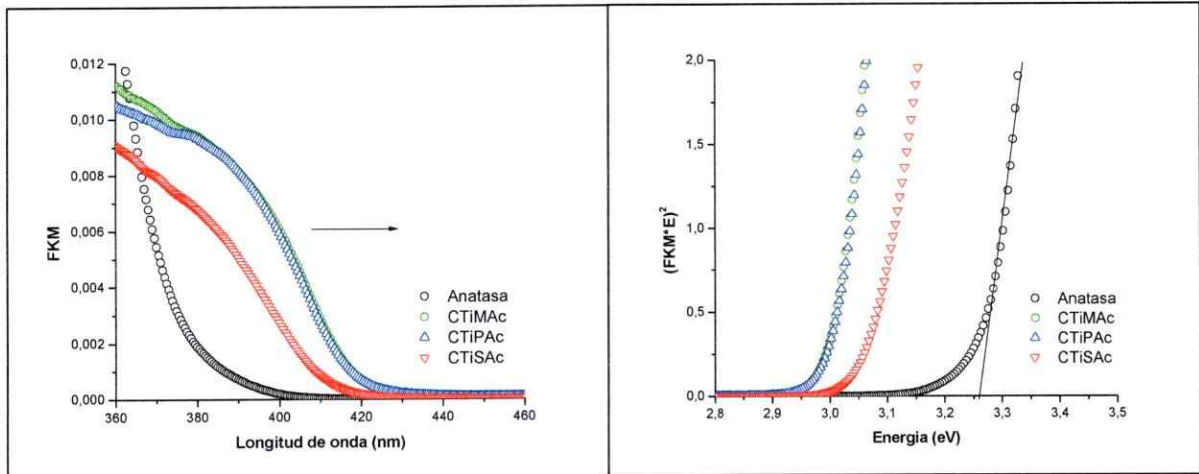


Figura 31. Gráficos de la función Kubelka-Munk (Izq) y de Tauc (Der) para la determinación de la brecha de energía (E_g) en los compositos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc.

Los valores de E_g determinados mediante el gráfico de Tauc (Figura 31 -der) para los sólidos calcinados que se consignan en la Tabla VII concuerdan con las observaciones relatadas en secciones precedentes. Por efecto de la eliminación del componente orgánico mediante tratamiento térmico, la estructura laminar 2D (TiO-Carboxilato) colapsa induciendo el reordenamiento estructural para generar partículas de TiO_2 3D. De acuerdo a las imágenes SEM de los productos calcinados, las partículas se apilan o coleasen formando arreglos mesoestructurados de TiO_2 que, de acuerdo los patrones de DRX e imágenes HRTEM, presentan una relativamente alta cristalinidad. Lo

anterior conlleva la pérdida del confinamiento bidimensional del semiconductor logrado con la formación de nanocompositos laminares. Consecuentemente, los valores de brecha de energía de los productos calcinados son cercanos a los reportados para la anatasa o rutilo.

Tabla VII. Valores obtenidos de brecha de energía (E_g) de los sólidos CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc obtenidos después del tratamiento térmico a 500°C.

Compuesto	$E_g \pm 0,001$ (eV)
Anatasa	3,257
Rutilo*	3,000
CTiMAc	2,993
CTiPAc	2,993
CTiSAc	3,066

*Atkins y col.⁷

CAPITULO IV

APLICACIONES

IV.1 Versatilidad del método de síntesis. Aerogeles TiO_2 – Carboxilato

Hasta el momento se demostró que es posible obtener arreglos estructurales laminares de TiO_2 . Adicionalmente, se evidenció que una vez removido el material orgánico de estos compositos se obtienen sólidos cristalinos mesoestructurados, así como también que todos esos productos poseen características y propiedades diferentes a las de sus precursores.

Con la finalidad de evaluar las eventuales aplicaciones del método de síntesis empleado, y confirmar la formación del intermediario estable TriIP-Carboxilato, se sintetizaron estructuras altamente porosas (aerogeles) a partir de la combinación del procedimiento de síntesis propuesto para la obtención de estructuras laminares a base de TiO_2 y ácidos carboxílicos y el secado en condiciones supercríticas. Los resultados de las caracterizaciones realizadas a los sólidos obtenidos se muestran en las secciones siguientes.

IV.1.1 Aerogeles de TiO_2 -Miristato

Los aerogeles son materiales con una alta porosidad y baja densidad que poseen una gran área superficial combinada con poros de gran volumen. Lo anterior origina una microestructura única que consiste en un esqueleto ramificado de poros interconectados

rodeados por nanopartículas¹³. Una de las mejores técnicas conocidas para obtener este tipo de estructuras a bajas temperaturas es la técnica de secado en condiciones supercríticas³⁷.

Los aerogeles de TiO₂ normalmente se sintetizan por una ruta sol-gel convencional en la que alcóxidos de titanio Ti (OR)_n (donde R representa el grupo alquílico (C_xH_{2x+1})) se hidrolizan en presencia de agua originando un sol, en el que los componentes inorgánicos se encuentran como suspensión de partículas coloidales o como oligómeros (Figura 32). Luego el sol bajo condiciones de catálisis ácidas se va transformando en un gel húmedo tridimensional^{10, 37, 38}. Tras un período de envejecimiento, el solvente es removido bajo condiciones supercríticas con CO₂³⁷, obteniéndose así la estructura sólida porosa.

Los estudios previos descritos en este trabajo sugieren que es posible modificar el entorno alquílico del titanio en el TTIP (Ti (OR)_n). Esto es, reemplazar algunos grupos isopropóxidos por grupos carboxilatos obteniendo un precursor estable TriIP-Carboxilato. Ello permitió sintetizar estructuras laminares de TiO₂ (TiO₂-Miristato, TiMAc). Bajo esa misma premisa, se ideó la forma de obtener un sol de TriIP-Carboxilato que lleve a la obtención de un gel adecuado para obtener por evaporación supercrítica una estructura de TiO₂ altamente porosa (aerogel) con arreglos laminares TiO₂-Miristato (AG-TiMAc). El método de síntesis utilizado para la obtención del aerogel se describió en la sección II.2.3.

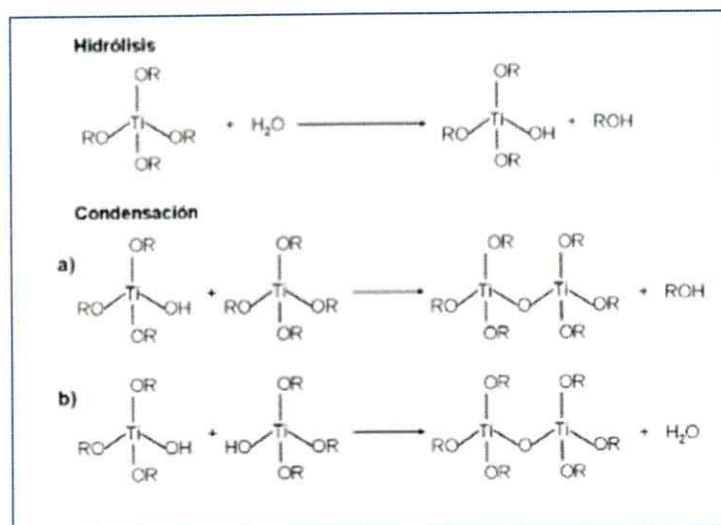


Figura 32. Representación esquemática de los procesos de hidrólisis y condensación en el método sol – gel.

IV.1.2 Caracterización de los aerogeles (AG-TiMac y AG-TiO₂)

IV.1.2.1 Difracción de Rayos X de muestras policristalinas (DRX)

Los patrones de DRX de los aerogeles AG-TiO₂ y AG-TiMac obtenidos en el rango de 2θ , 1,7 – 40° se muestran en la Figura 33. En ninguno de los sólidos en estudio se observó presencia de productos cristalinos, lo que indicaría que los productos son pobremente cristalinos o amorfos.

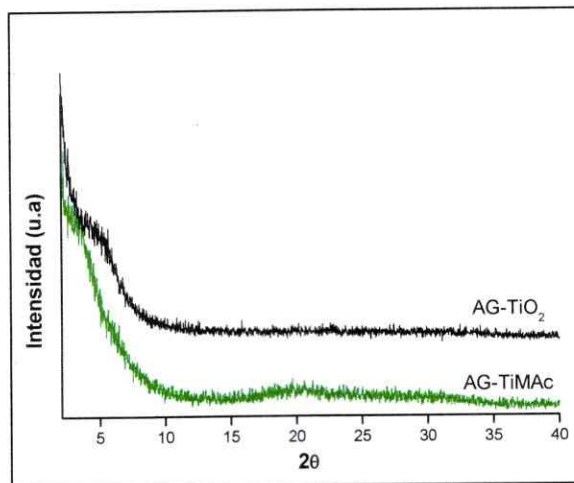


Figura 33. Patrones de difracción de Rayos X de los aerogeles sintetizados sin ácido mirístico (AG-TiO₂) y con ácido mirístico (AG-TiMAc).

IV.1.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (FESEM) de los aerogeles sintetizados se exhiben en la Figura 34. La observación de la superficie de los sólidos permitió identificar que ambos están formados por canales interconectados, rodeados de partículas más pequeñas del orden de los nanómetros. Esta morfología es característica de este tipo de sistemas y ha sido descrita en la literatura para aerogeles de TiO₂^{37, 38, 39}, SiO₂/TiO₂⁴⁰, SiO₂⁴¹ y Carbón⁴², entre otros. La exploración detallada de los sólidos – Figuras 34b y 34d- permitió establecer que se forman estructuras altamente porosas o con una microestructura de esponja³⁹. El compuesto AG-TiO₂ está constituido por nanopartículas esféricas cuyos diámetros oscilan entre 20 – 30 nm. El sólido AG-TiMAc

muestra algunas diferencias morfológicas con respecto al producto sin surfactante (AG-TiO₂). Como se aprecia claramente en la Figura 34b, la mayoría de las nanopartículas que rodean los poros en el AG-TiM_{Ac} no son completamente esféricas; por el contrario, existe una gran cantidad de éstas que poseen bordes extendidos y que se encuentran aglomeradas en multicapas. Ello permite suponer que la presencia del surfactante orienta la morfología de las nanopartículas hacia arreglos laminares.

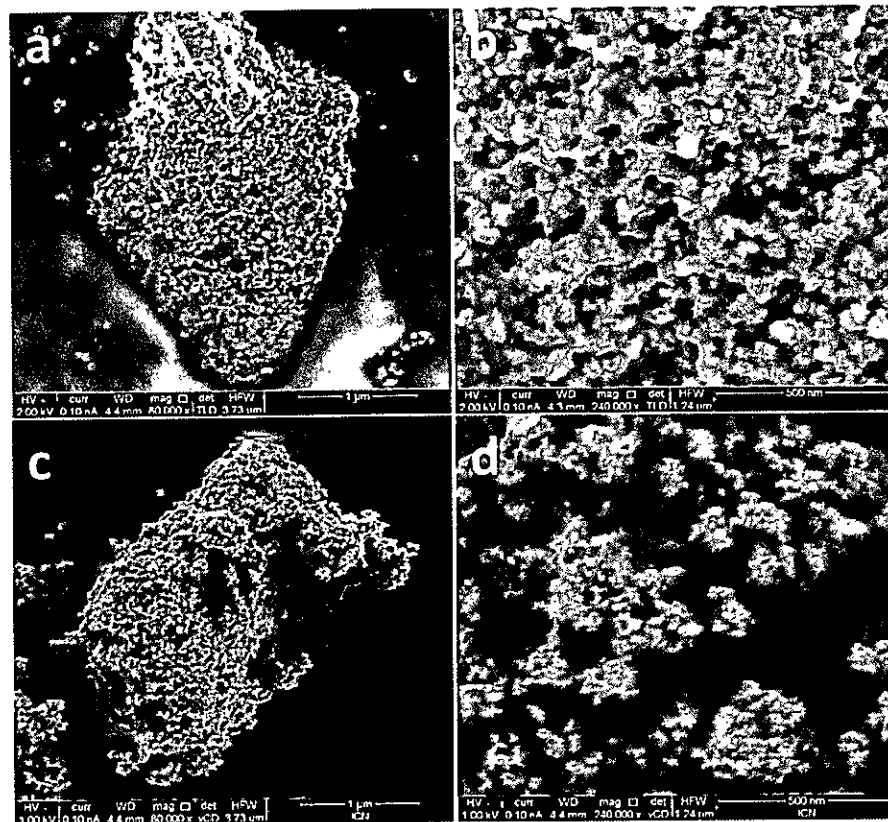


Figura 34. Imágenes SEM obtenida de los aerogelos sintetizados a - b) AG-TiM_{Ac} y c - d) AG-TiO₂.

IV.1.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

(HRTEM)

En la Figura 35 se muestran imágenes HRTEM del sólido AG-TiMAc con diferentes magnificaciones; ellas confirman las observaciones realizadas por FESEM. En las micrografía TEM se aprecia la formación de un sólido poroso formado por el empaquetamiento de nanopartículas con diferentes morfologías (esféricas, laminares, etc.), con tamaños que varían entre los 15 – 20 nm, por lo que se trataría de un sólido mesoporoso. La exploración detallada de la muestra, exhibe que las nanopartículas también contienen pequeños poros. Al observar el patrón de difracción de electrones y las imágenes de alta resolución se confirma que el sólido es amorfo ya que no se aprecian planos de difracción, lo cual concuerda con lo observado en los patrones de DRX ya discutidos.

IV.1.2.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR de los aerogeles sintetizados se muestran en la Figura 36. Los mismos muestran bandas características de las vibraciones de los grupos orgánicos³⁶ en el rango de 3700-400 cm^{-1} , así como las bandas correspondientes a vibraciones Ti-O^{24,36} entre 800-600 cm^{-1} . Una tabla con todas las asignaciones se muestra en la Tabla B-II del apéndice B. En ambos compuestos se observó una banda vibracional ancha e intensa entre 3650 – 3000 cm^{-1} , la cual se atribuye al estiramiento O-H provenientes del agua adsorbida. En el espectro del compuesto AG-TiMAc se observan las vibraciones de estiramiento antisimétricas y simétrica de los grupos CH₂ a 2927 y 2852 cm^{-1} respectivamente^{35,36}.

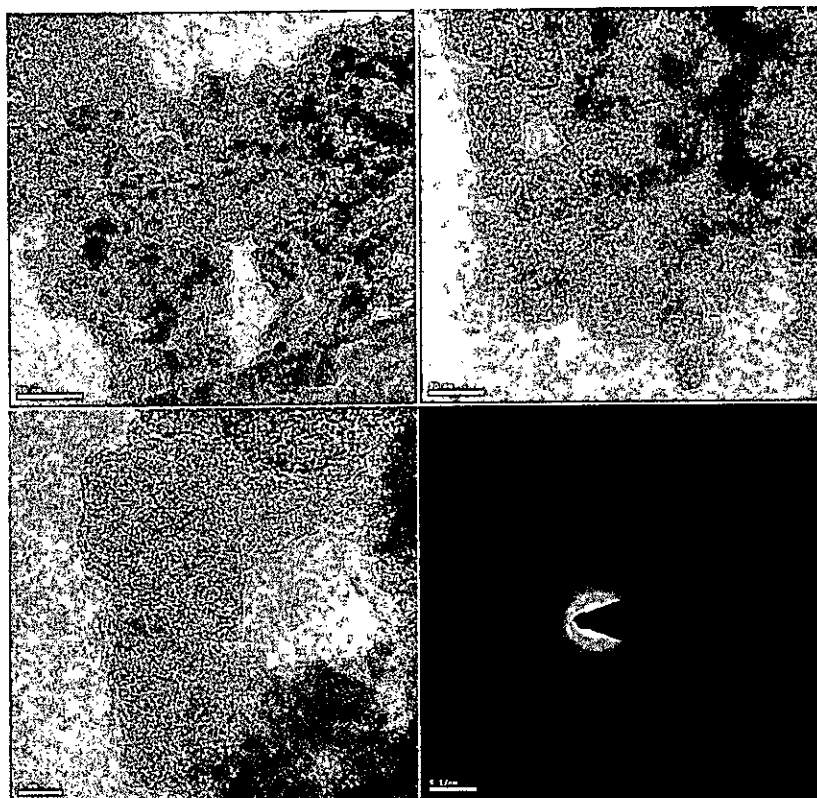


Figura 35. Imágenes de HR-TEM del sólido AG-TiMAc.

Sin embargo, esas bandas vibracionales se encuentran desplazadas hacia mayor número de onda respecto de aquellas en los nanocompositos laminare descritos en el capítulo anterior. Según lo descrito por Venkataraman³⁵ y colaboradores tal desplazamiento indicaría que las cadenas alifáticas del carboxilato se encuentran en conformación “gauche”.

A diferencia con el espectro del sólido AG-TiO₂, que presenta una vibración a 1632 cm⁻¹ atribuida a la deformación en el plano de los enlace δ_{SC} (H-O-H) del agua, en el espectro del AG-TiMAc no se observa esta banda vibracional. Ello, probablemente

causado por la menor cantidad de agua adsorbida, producto del aumento de la hidrofobicidad de las estructuras debido a la presencia de las cadenas alifáticas en estas.

Por otra parte, en el espectro del AG-TiMAc se observaron dos bandas vibracionales a 1535 y 1312 cm^{-1} , que corresponderían a la presencia de enlaces Ti-O-C, producto de la interacción débil entre el Ti y el grupo carboxilato^{16, 24, 36}. Esto confirma la formación del anfifilo TriIP-Carboxilato como unidad precursora de los sólidos sintetizados.

En el espectro vibracional del AG-TiO₂, además de la presencia de agua recién comentada, se observa una vibración a 1539 cm^{-1} de muy baja intensidad, posiblemente proveniente de enlace Ti-O-C que puede atribuirse a alcóxido de titanio que quedó sin reaccionar. Lo anterior se confirma por la presencia de las bandas de relativamente baja intensidad a 1452 y 1438 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de deformación asimétricas de los grupos CH₂³⁶.

Tanto el espectro del AG-TiMAc como el del AG-TiO₂ muestran absorciones en el rango 1000 – 400 cm^{-1} asociadas a las vibraciones de los enlaces Ti – O³⁶. La pequeña banda observada a 1000 cm^{-1} se puede asignar al estiramiento del enlace $\nu(\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti})$ ²⁴ en la red. Por otra parte, los modos vibracionales de estiramiento del enlace $(\nu\text{Ti-O})$ ³⁶ se observan entre 800 y 450 cm^{-1} .

Así, el análisis del comportamiento FTIR del producto AG-TiMAc discutido en párrafos precedentes permite concluir la presencia de la especie Ti-Miristato en el aerogel.

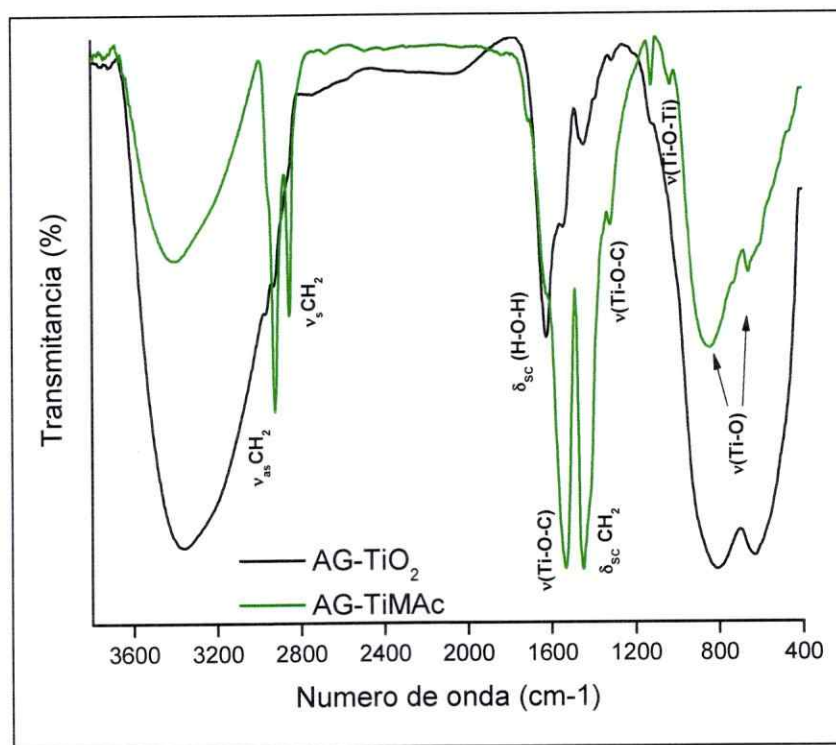


Figura 36. Espectros FT-IR de los aerogeles AG-TiO₂ y AG-TiMAc.

IV.1.2.5 Propiedades ópticas: Reflectancia difusa

Los gráficos de Tauc obtenidos de los espectros de reflectancia difusa de los aerogeles se observan en la Figura 37. Mediante procedimientos descritos en las secciones anteriores, fue posible determinar los valores de las brechas de energía prohibida para los productos en discusión; a saber, 3,446 y 3,339 eV para el AG-TiMAc y el AG-TiO₂ respectivamente.

En este caso, dado de que se trata de estructuras amorfas y diferentes de cualquiera de las fases de TiO₂ conocidas o descritas anteriormente, solo es posible establecer

relaciones entre ellos mismos. Al comparar los valores de E_g de los sólidos AG-TiMAc y AG-TiO₂, se observa un desplazamiento hipsocrómico –hacia menores longitudes de onda – ligeramente superior a 0,1 eV en el AG-TiMAc. Esto indicaría que la presencia del ácido mirístico induce un mayor confinamiento del semiconductor^{43,44}. Ello podría ser causado por un confinamiento bidimensional de cierta magnitud. Esto concuerda con los estudios con microscopía electrónica que indican que el surfactante dirige el crecimiento estructural hacia la formación de nanopartículas laminares, mientras que el AG-TiO₂ genera nanopartículas esféricas. Sin embargo, el mayor confinamiento podría también estar relacionado directamente al tamaño de los cristalitas. En la Tabla VIII se muestran los valores de E_g y los tamaños de cristalitas obtenidos para cada compuesto.

Tabla VIII. Valores de brecha de energía prohibida y tamaño de cristalito obtenidos para los aerogeles sintetizados.

Compuesto	Tamaño de Cristalito* (nm)	$E_g (\pm 0,001)^+ \text{ eV}$
AG-TiO ₂	20 – 30	3,339
AG-TiMAc	15 – 20	3,446

* Obtenido de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y barrido.

+ Calculado de los gráficos de Tauc.

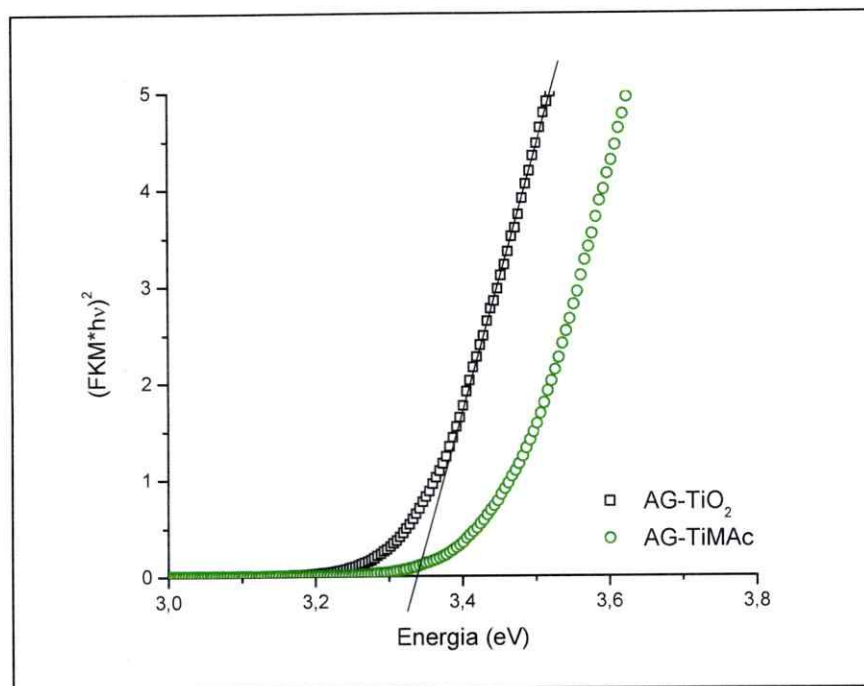


Figura 37. Gráficos de Tauc para la determinación de la banda de energía prohibida de los aerogel AG-TiO₂ y AG-TiMAc.

IV.1.2.6 Análisis térmico: Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC)

La estabilidad térmica de los aerogel sintetizados se estudió mediante análisis TGA/DSC. Los resultados se muestran en la Figura 38. En ambos casos se observaron dos pérdidas de masa importantes; la primera ocurre en el mismo rango de temperatura para ambos sólidos, entre los 30 – 160°C, que se atribuye a la evaporación de agua y/o solvente adsorbidos en la estructura. Sin embargo, la pérdida de masa es diferente en ambos productos (Tabla IX); a saber, 13,5% y 6,6% para AG-TiO₂ y AG-TiMAc respectivamente. Esto posiblemente se debe al carácter hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada presente en el AG-TiMAc ya comentada. En ese mismo rango de temperatura, el DSC de ambos sólidos muestran un pico ancho endotérmico cuyo

máximo se encuentra entre 100 y 110°C. Ello corrobora que la pérdida de masa en este rango de temperatura corresponde a la pérdida de agua y/o descomposición térmica del alcohol propílico adsorbido en la superficie o remanentes de la síntesis⁴².

La segunda pérdida de masa en el compuesto AG-TiO₂ ocurrió entre 160 – 300°C. Se presume que esto podría corresponder a la volatilización o descomposición de sub-productos de la síntesis, por ejemplo ácido acético y/u otros compuestos orgánicos derivados del alcóxido de titanio (TTIP). Esta pérdida de masa se ve reflejada en el perfil DSC donde aparece un pico endotérmico.

En el perfil TG del sólido AG-TiMAc, la segunda pérdida de masa, es equivalente a la observada en producto sin ácido graso, aparece poco clara pero se puede estimar mediante los gráficos de TGA/DTG (apéndice C). El proceso más importante y notorio en el comportamiento térmico del producto AG-TiMAc, es el que ocurre entre 300 y 400 °C. La experiencia del estudio de los nanocompositos laminares descritos en la sección III.1, nos indica que este proceso muy probablemente corresponde a la descomposición de carboxilato presente en la estructura que, se presume, está intercalado entre las láminas de TiO₂. De hecho el perfil y temperatura de descomposición observada en este producto son similares a lo observado en el nanocomposito TiMAc. También se observó un pico endotérmico en el perfil DSC asociable la descomposición de la fase orgánica presente en el sólido.

Los gráficos de DSC de ambos productos muestran además, cambios de calor no asociados a pérdidas de masa. Un pico exotérmico entre aproximadamente 375 y 450 °C.

Este proceso se puede atribuir a la cristalización del dióxido de titanio⁴⁵ que ocurriría al someter estas estructuras al tratamiento térmico y eliminar el componente orgánico presente. El porcentaje de inorgánico obtenido posterior al tratamiento térmico fue de 73,0 y 55,8% para AG-TiO₂ y AG-TiMAc respectivamente (Tabla IX).

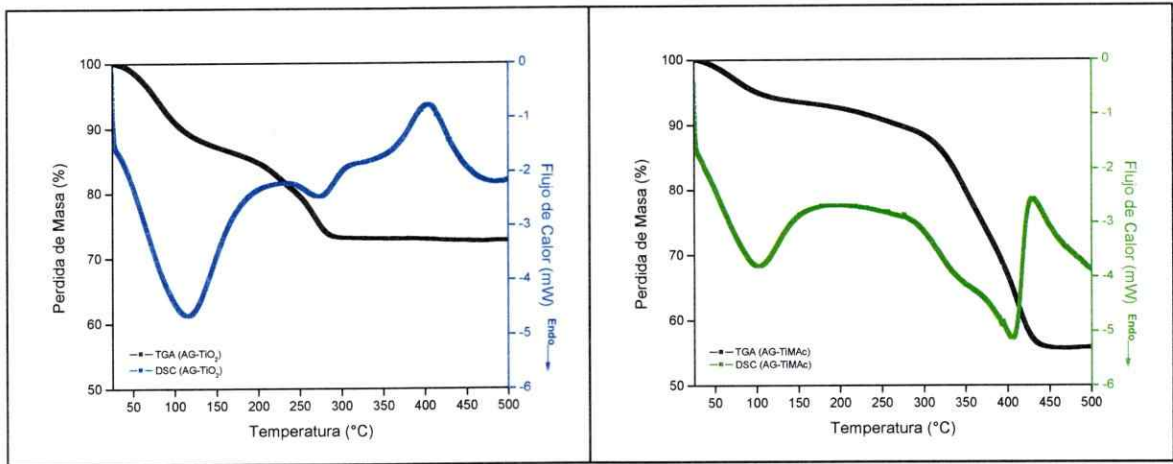


Figura 38. Gráficos TGA/DSC de los aerogels sintetizados AG-TiO₂ (izq.) y AG-TiMAc (der).

Tabla IX. Etapas de descomposición de los aerogels sintetizados obtenidos del análisis termogravimétrico

Sólido	Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Cantidad de inorgánico (%)
AG-TiO ₂	30 - 160	13,5	73,0
	160 - 300	13,3	
AG-TiMAc	30 - 160	6,6	55,8
	200 - 450	37,7	

IV.1.2.7 Determinación del área superficial y tamaño de poros

El área superficial y la distribución y diámetro de poro fue determinada por los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH) respectivamente. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de AG-TiO₂ y AG-TiMAc se muestran en la Figura 39. En ambos casos son isothermas tipo IV, característica de sólidos mesoporosos; es decir, que poseen diámetros de poro entre 2 – 50 nm¹³. Esto se pudo corroborar mediante el método BJH a través del cual se determinó el diámetro promedio de poro, 5,44 nm y 18,34 nm para AG-TiO₂ y AG-TiMAc respectivamente. En la Figura 40 se puede observar la distribución de tamaño de poros en esos sólidos. Los gráficos se evidencian que el AG-TiO₂ posee una distribución de poros más estrecha que el AG-TiMAc. Posiblemente esto está relacionado con la presencia de la fase orgánica (grupo carboxilato) en la estructura del producto AG-TiMAc. Durante el proceso de síntesis es probable que se formen arreglos micelares voluminosos y partículas con geometrías no esféricas difíciles de empaquetar que dan origen a poros de muy diferentes tamaños y formas.

Las curvas de adsorción-desorción de N_2 de ambos sólidos son claramente diferentes (Figura 39). Esta diferencia se debe no solo a la distribución y tamaños de poros sino también a las diferencias en las áreas superficiales; a saber, 405, 22 m²/g para AG-TiO₂ y 132,72 m²/g para AG-TiMAc. Así, al ir aumentando la presión parcial (P/P₀) el sólido más poroso (AG-TiO₂) adsorbe un mayor volumen de N_2 durante el llenado de la monocapa -Figura 39 (I)-. Una vez que se llena la monocapa, se inicia la fase final del proceso de adsorción o condensación capilar (Figura 39 (II)), El sólido AG-TiMAc, al

tener poros más grandes, absorbe mayor volumen de gas debido a que en esta etapa se llena el centro de los poros. Para una mejor visualización de lo que ocurre durante el análisis BET en un sólido mesoporoso, en la Figura 41 se muestra en un esquema general el procedimiento de adsorción en cada una de las etapas descritas.

Otro aspecto importante es el hecho que las isotermas de ambos sólidos muestran un ciclo de histéresis H1; esto es, un ciclo angosto con ramas de adsorción-desorción casi paralelas que es característico de sólidos mesoporosos⁴⁰. Sin embargo, este ciclo de histéresis es más ancho (tiene un pequeño *plateau*) para AG-TiO₂ que para AG-TiMAc. Ello se debe a que el primero posee menor tamaño de poro y, por lo tanto, la presión a la que se evapora el adsorbato es menor⁴⁰.

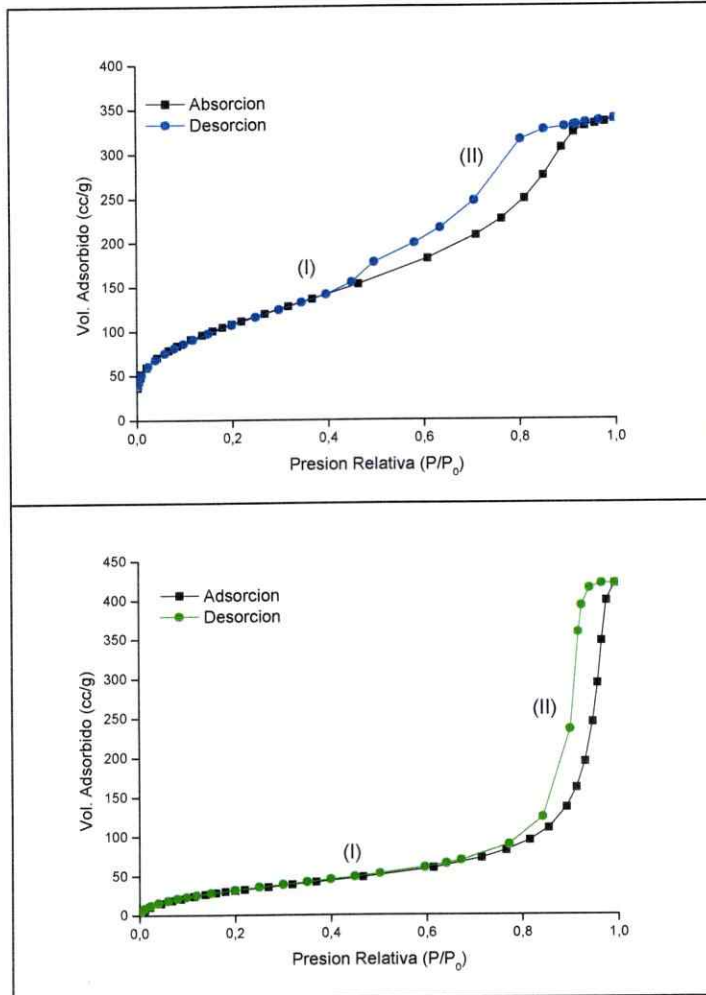


Figura 39. Isothermas de adsorción-desorción de N₂-BET de AG-TiO₂ (Arriba) y AG-TiMac (Abajo).

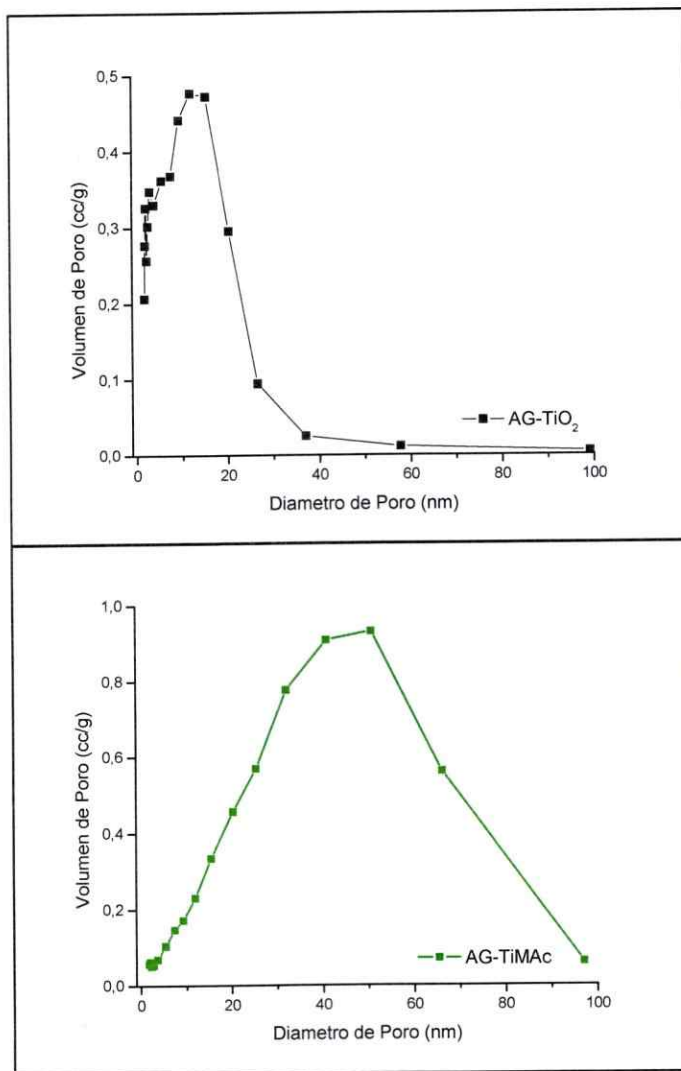


Figura 40. Distribución de tamaño de poros de los aerogeles sintetizados, AG-TiO₂ (Arriba.) y AG-TiMAc (Abajo).

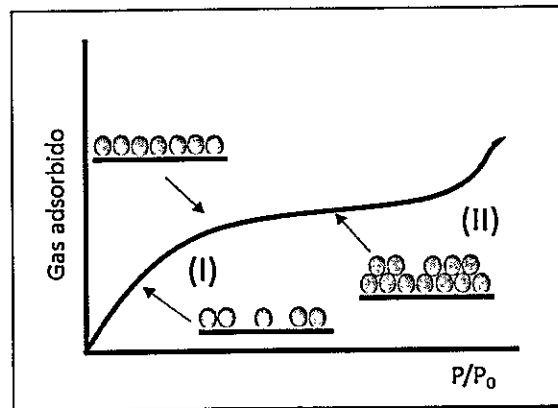


Figura 41. Isoterma en la que se muestran la zona de llenado de la monocapa (I) y la multicapa (II).

IV.2 Dispersión de los sólidos sintetizados en quitosano

IV.2.1 Aspectos generales del quitosano

El quitosano es una poli(D-glucosamina), por lo que se considera un polisacárido biodegradable. Es un derivado de la quitina y el segundo polímero natural más importante en el mundo después de la celulosa. Se produce comercialmente mediante la desacetilación de la quitina - elemento estructural en el exoesqueleto de los crustáceos - con una solución fuertemente alcalina. En la mayoría de los casos la desacetilación no es completa, por lo que se llama quitosano sólo cuando el valor de grado de desacetilación es superior al 50%⁴⁶. Es un polímero versátil que es aprovechado no solo por su biocompatibilidad y actividades antifúngicas en soportes para drogas⁴⁷, cosmética, entre otros; sino que también en la preparación de películas y recubrimientos ya que al combinarlo con fases orgánicas o inorgánicas se obtienen, entre

otros, materiales híbridos los cuales son interesantes en la fabricación de sensores, conductores iónicos⁴⁸. A nivel industrial también se aprovechan sus propiedades aglutinantes en el tratamiento de aguas residuales⁴⁹.

Una de las características más relevantes del quitosano es su capacidad de formar películas delgadas. Por ello resultar un medio apropiado para encapsular partículas laminares de TiO_2 para diferentes aplicaciones donde la inmovilización del semiconductor contribuya la efectividad de sus propiedades fotocatalíticas. Un ejemplo de esto lo describen Le Cunff⁴⁹ y colaboradores, quienes depositaron partículas de TiO_2 /Quitosano en diferentes soportes, e.g. algodón puro, poliéster, etc., para sus posibles aplicaciones en la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en el agua residual. Ellos sugieren que la inmovilización del semiconductor en quitosano favorece la degradación fotocatalítica de la terbutilazina (componente de los pesticidas), debido a la sinergia entre las propiedades del semiconductor y el quitosano, el cual resulta ser un buen adsorbente durante el proceso fotocatalítico debido a la presencia de grupos hidroxilos (-OH) y aminos (-NH₂) en su estructura.

Considerando lo anterior, se estudió la funcionalización de los compuestos TiMAc y CTiMAc en quitosano, Los resultados de una caracterización primaria de estos materiales se describen en las secciones siguientes.

IV.2.2 Análisis Térmico: Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/DSC)

En la Figura 42 se ilustran los perfiles TG de las películas en estudio (QTiMAc, QCTiMAc y Quitosano), obtenidos en el rango de 25 a 500°C en atmósfera inerte (N₂) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El comportamiento térmico de los tres productos es cualitativamente similar, detectándose una serie de procesos de pérdida de masa (TG) que ocurren entre 30 y 380 °C.

En ese rango las películas pierden aproximadamente el 70% de su masa total, lo que se asocia a la descomposición del quitosano y, en el caso de QTiMAc, a la pérdida del componente orgánico del compuesto. Aproximadamente el 28,76% de masa restante corresponde a residuos carbonáceos del quitosano y, para el caso de QTiMAc y QCTiMAc, el 1,9 % y el 2,7 % corresponde a la fase inorgánica dispersa en las películas respectivamente. Los análisis DSC evidencian en todos los casos 2 picos endotérmicos congruentes con las pérdidas de masa observadas y un pico exotérmico asociado con la descomposición del quitosano.

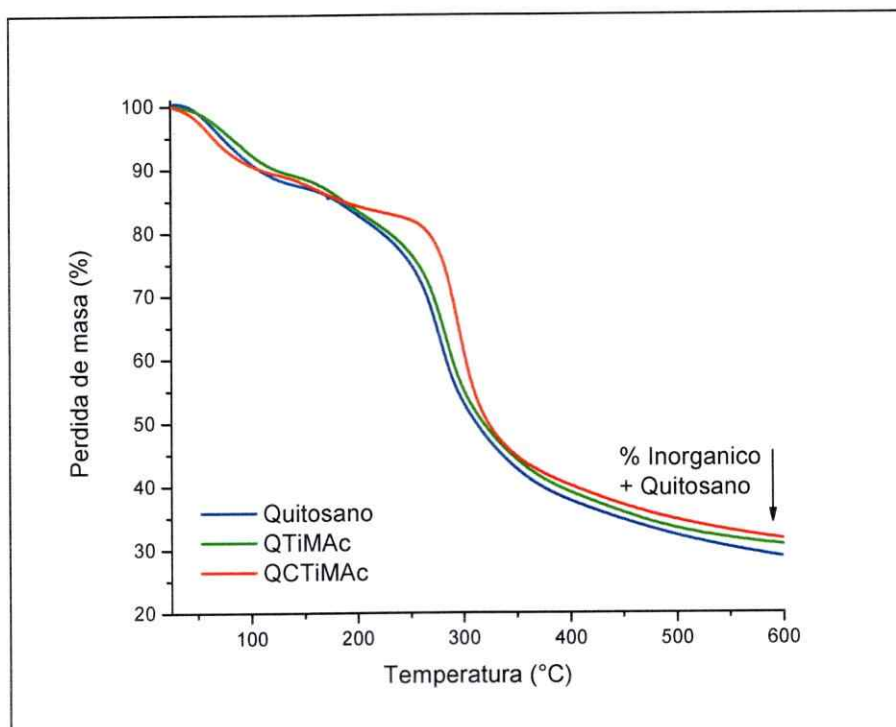


Figura 42. Perfiles de TGA de las películas sintetizadas.

Las curvas de TG/DSC (Figura 43) indican que la descomposición de los composites ocurre en 2 etapas (Tabla X). La primera pérdida de masa observada entre 60-160 °C, aprox. 10; 11 y 13 % de la masa total para QTiMAc, QCTiMAc y Quitosano respectivamente, correspondería al agua asociada a los grupos hidrofílicos presentes en el quitosano^{49, 50, 51}. Estas pérdidas de masa están en correspondencia con los picos endotérmicos en los gráficos de DSC asociados a la descomposición irreversible de las películas. En los perfiles DSC de los productos se observa la presencia de un pico endotérmico ancho alrededor de 100 °C y, otro, cercano a los 160°C. Este segundo pico endotérmico está asociado a una pequeña pérdida de masa de alrededor del 3% que si

bien no se aprecia fácilmente en los termogramas, se detecta en los análisis TG/DTG. Sin embargo, cabe destacar que durante la preparación de estas películas no solo se usó agua sino también etanol y ácido fórmico. Puesto que esta pérdida de masa se observa en las tres películas en estudio, se consideró que la misma puede estar asociada a subproductos remanentes del proceso de síntesis.

La pérdida de masa más relevante que ocurre entre 260 y 370 °C, se asocia, de acuerdo a la literatura ^{49, 50}, a la degradación termal del quitosano; esto es, a la descomposición de las aminas y de las cadenas hidrocarbonadas presentes en la estructura. En los perfiles de DSC, estas pérdidas de masa están relacionadas con un pico exotérmico agudo observado entre 308 y 315 °C.

Tabla X. Etapas de descomposición térmica de las películas QCTiMAc y QTiMAc, comparadas con Quitosano y el ácido carboxílico prístino.

Muestra	Etapas de descomposición				Residuos del Quitosano (%)	Cantidad de inorgánico (%)
	Etapa 1		Etapa 2			
	Pérdida de masa (%)	Rango de Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Rango de Temperatura (°C)		
QTiMAc	10	60 – 150	59	260 - 370	28	2
QCTiMAc	11	60 – 150	58	250 - 360	28	3
Quitosano	13	60 – 150	59	200 - 360	28	-
MAc	100	150 - 250	-	-	-	-

Se observa que después del tratamiento térmico de la película de quitosano, un porcentaje alto (28-29%) de los productos de la descomposición de este permanecen. La cantidad de masa del componente inorgánico en las películas QTiMAc y QCTiMAc, fue estimado restando el peso del residuo del quitosano al del sólido remanente tras calentar a 500 °C, el cual resultó ser cercano al 2 y 3 % respectivamente.

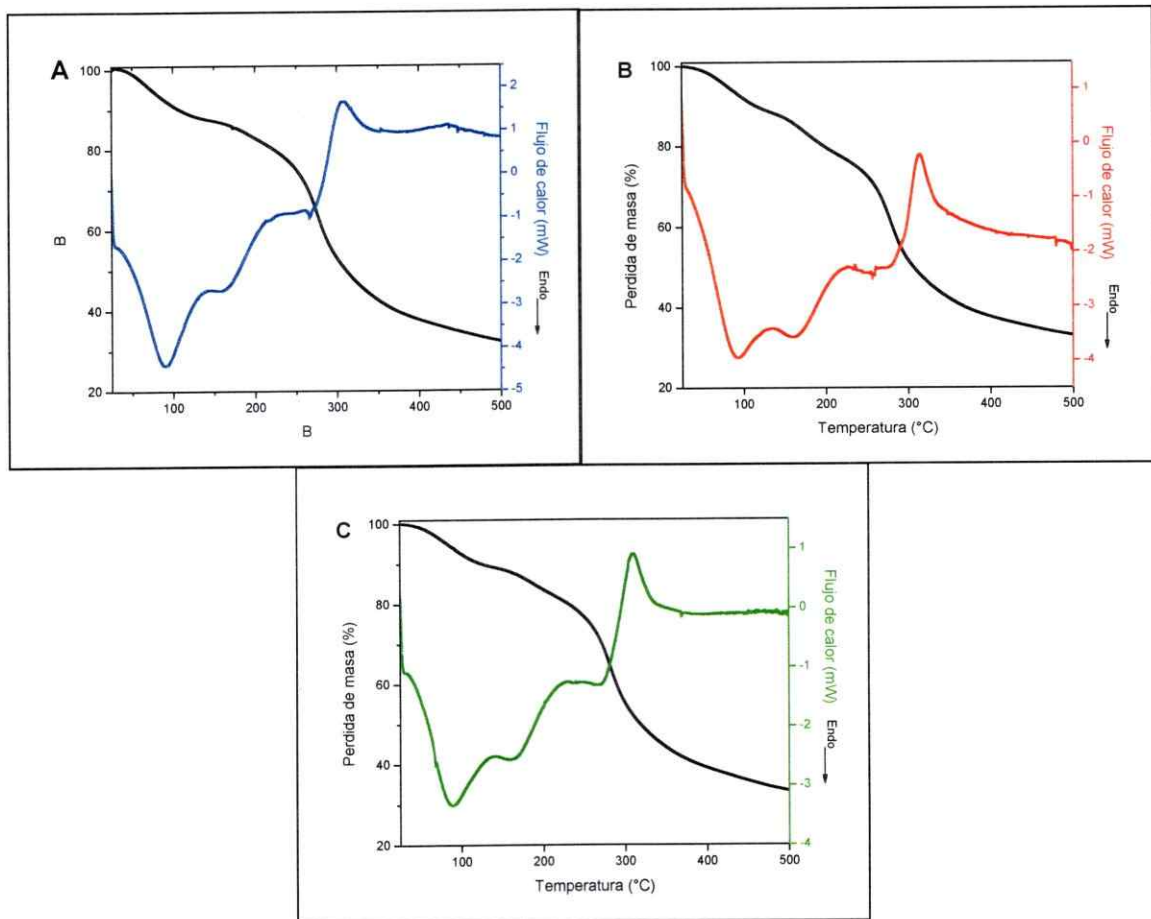


Figura 43. Perfiles TGA/DSC de las películas obtenidas, A) Quitosano, B) QCTiMAc y C) QTiMAc

IV.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio de La morfología de las películas QTiMAc y QCTiMAc determinada mediante microscopía electrónica de barrido se ilustra en la Figura 44- Se observan en general aglomerados de partículas, con una distribución no uniforme, en la superficie del quitosano. Dado que todas las películas resultaron ser muy sensibles al haz de electrones, no se pudo tomar micrografías con mayor magnificación.

La película QTiMAc (Figura 44b) presenta una superficie irregular con zonas con una mayor cantidad de composito. Esto se debe probablemente a un efecto de la hidrofobicidad de las cadenas alifáticas en el nanocomposito, lo que dificulta su dispersión en soluciones acuosas. Aun cuando la baja magnificación impide determinar el tamaño de las partículas, se observa que éstas forman aglomerados dispuestos en capas. Sin embargo, en el caso de la película QCTiMAc (Figura 44c) es posible distinguir aglomerados de partículas con morfología laminar con tamaños aproximados entre 6 y 10 μm , dispersos en la superficie del polímero.

Aunque el método de dispersión de las partículas utilizado en este trabajo no origina una distribución uniforme de partículas en la película, consideramos que podría ser utilizado como una estrategia fácil y ambientalmente benigna para la inmovilización de partículas laminares de TiO_2 , que genera un material versátil útil para gran variedad de aplicaciones.

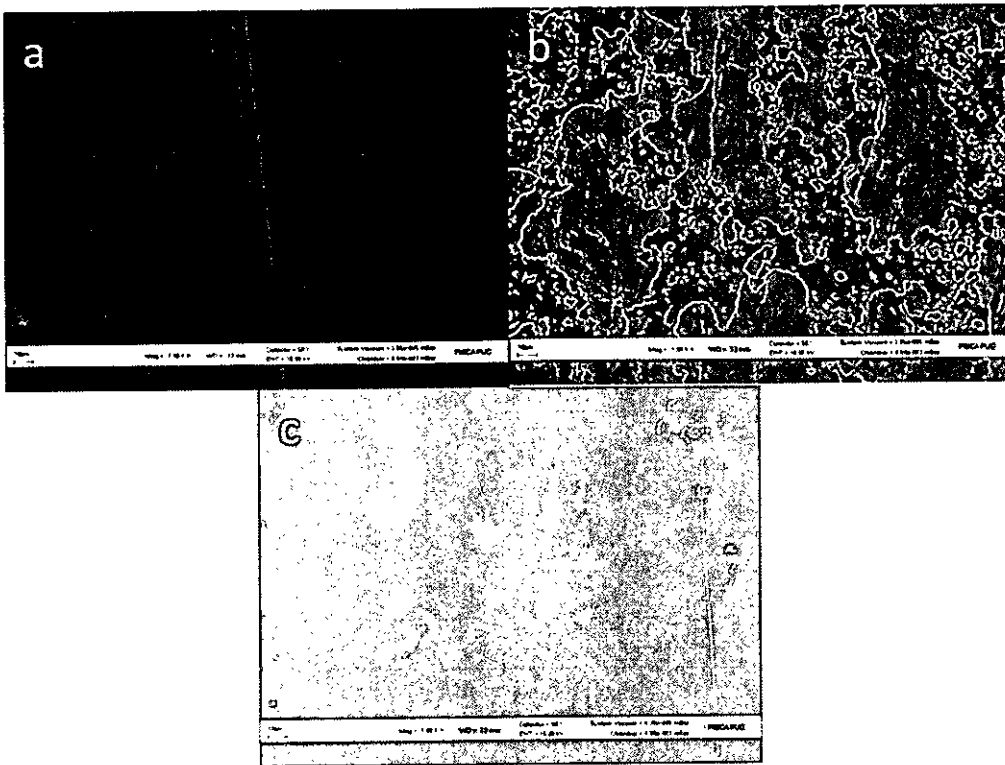


Figura 44. Imágenes SEM de las películas obtenidas, a) Quitosano, b) QTiMAc y c) QCTiMAc.

IV.2.4 Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se define como el ángulo que forma una gota de agua en contacto con el sustrato. El valor de dicho ángulo es una medida del grado de mojabilidad del sustrato. Para ángulos de contacto iguales o superiores a 90° decimos que el agua no moja al sustrato, no generando adhesión entre el agua y el sustrato. Si el ángulo de contacto es inferior a 90° decimos que el agua moja al sustrato, en la medida inversa al valor de ese ángulo, generando menor o mayor adhesión entre ambos materiales (Figura 45).

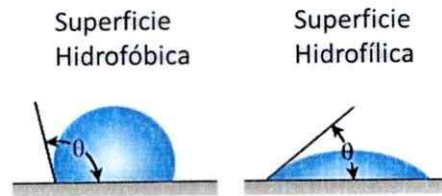


Figura 45. Variación en el ángulo de contacto en un sistema sólido-líquido.

Debido a la presencia de las cadenas hidrocarbonadas en su estructura, se espera que el compuesto TiMAc presente un alto grado de hidrofobicidad. Con el fin de evaluar si la presencia de una pequeña cantidad del nanocomposito TiMAc es suficiente para afectar la hidrofiliidad del quitosano, se comparó el ángulo de contacto para las películas QTiMAc y Quitosano. Como se observa la Figura 46, el ángulo de contacto de en las películas de QTiMAc y Quitosano, es de 111° y 126° respectivamente. Como se puede observar la película de quitosano se hace más hidrofóbica en presencia del nanocomposito.

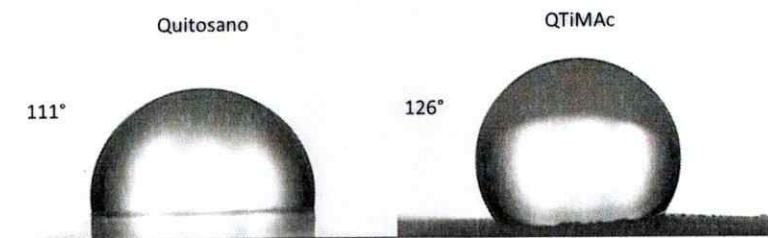


Figura 46. Caracterización de hidrofobicidad de las superficies de las películas de Quitosano y QTiMAc obtenidas, mediante la medición del ángulo de contacto.

CAPITULO V

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

V.1 Síntesis y caracterización de los compositos laminares

La estrategia de síntesis empleada en este trabajo para la obtención de nanoestructuras laminares híbridas de TiO_2 -Carboxilato, a partir de precursores convencionales como el tetraisopropoxido de titanio (TTIP) y ácidos carboxílicos considera esencialmente dos etapas. La primera, es la formación de un nuevo anfifilo Tri-Isopropoxido de Titanio – Carboxilato (TriIP-Carboxilato) formado por reacción de los precursores y, la segunda, el autoensamblaje y la co-organización de ese anfifilo para formar agregados heterosupramoleculares que por reacciones de condensación internas llevan al producto final, un nanocomposito híbrido orgánico-inorgánico conmensurado.

La formación del nuevo anfifilo TriIP-Carboxilato fue posible gracias a la susceptibilidad del TTIP al ataque nucleofílico del grupo carboxílico. Los grupos alcoxi muy electronegativos polarizan los enlaces M-OH dejando una densidad de carga parcialmente positiva (δ^+) sobre el metal, sensibilizándolo al ataque del agua (hidrólisis) o de algún otro nucleófilo⁵². Esta característica de los alcóxidos, se aprovechó para modificar el entorno alquílico del TTIP mediante unión iónico-covalente del ácido carboxílico de cadena larga, mirístico, palmítico o esteárico, al titanio.

Un posible mecanismo para la formación de las subunidades TriTTIP-Carboxilato logradas se muestra en la Figura 47. Este mecanismo comprendería esencialmente los siguientes pasos: (i) El ataque nucleofílico del grupo R-COOH sobre el centro metálico

Ti (OR)₄. (ii) Transferencia del protón desde el R-COO-H al grupo isopropóxido (OR).
 (iii) Salida del grupo isopropóxido (OR) como alcohol (ROH) y formación del nuevo surfactante TriIP-Carboxilato.

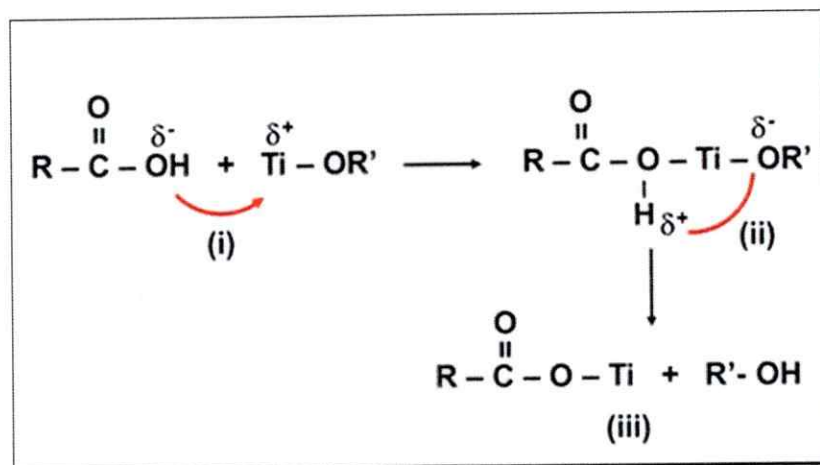


Figura 47. Mecanismo general de reacción de la modificación del entorno alquílico del Ti. (i) Ataque nucleofílico, (ii) intermediario y (iii) formación del nuevo surfactante, donde R corresponde a la cadena hidrocarbonada del carboxilato y R' al isopropóxido.

Aunque los grupos isopropóxido restantes en la cabeza de este nuevo anfífilo TriTIP-Carboxilato son aun susceptibles a hidrólisis (Figura 48), la velocidad del proceso de sustitución se reduciría tras la incorporación del primer grupo carboxílico. Esto, que generalmente se explica por efectos inductivos causados por una primera sustitución, en este caso particular se debería principalmente a interacciones, inductivas e hidrofóbicas entre las colas apolares del nuevo sustituyente que llevan a la formación de agregados supramoleculares hidrofóbicos.

La formación de agregados supramoleculares de TriTIP-Carboxilato mencionada responde a procesos de autoensamblaje por reconocimiento molecular inducido

principalmente por fuerzas de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas en un medio polar; esto es, un comportamiento típico de los surfactantes. Así, el aumento de la hidrofobicidad de la nanoestructura permite controlar y orientar el proceso y velocidad de la hidrólisis en una dirección preferencial, lo que conduce al crecimiento anisotrópico del semiconductor. Los grupos alcóxido de las moléculas anfifílicas de TriTIP-Carboxilato, auto-ordenadas en agregados supramoleculares, pueden condensar bajo condiciones controladas de humedad generando monoláminas de TiO_2 protegidas por ambas caras por la presencia de monocapas de carboxilato que se apilan ordenadamente en la dirección c para formar los sólidos laminares conmensurados (Figura 49) que constituyen los nanocomposito híbridos orgánico-inorgánico TiO_2 -Carboxilato, TiMAc, TiPAc y TiSAc ampliamente descritos en este trabajo.

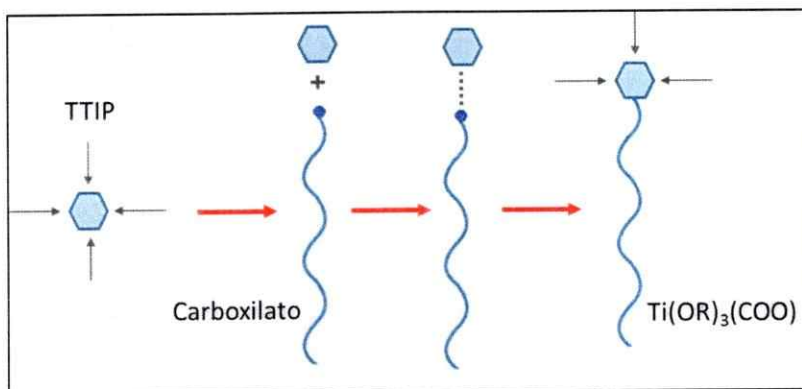


Figura 48. Esquema de la formación del surfactante $Ti(OR)_3(RCOO)$. Las flechas indican los sitios susceptibles a hidrólisis antes y después de la modificación del entorno alquílico del TTIP.

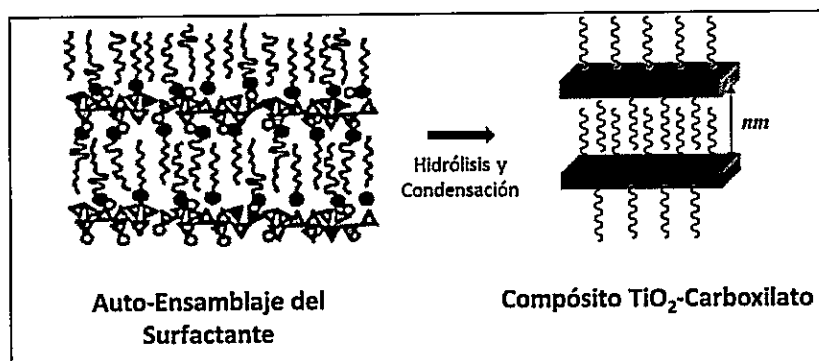


Figura 49. Esquema de la formación del nanocompuesto laminar TiO_2 -Carboxilato

Los análisis FTIR de los nanocompositos laminares muestran en todos los casos que la frecuencia de la banda de absorción asociada al modo de estiramiento del C=O se encuentra desplazada hacia menores energía respecto al ácido carboxílico libre (desde 1707 a 1573 cm^{-1}), lo que se puede relacionar con la formación de enlaces Ti-O-C débilmente covalentes. Lo anterior, sumado a la desaparición de bandas asignadas a ligaduras C-O-H y COOH de los ácidos, corrobora la formación del complejo Ti-Carboxilato^{36, 53} sustentando además el mecanismo de reacción propuesto.

La naturaleza commensurada de los nanocompositos TiO_2 -Carboxilato se corroboró mediante análisis elemental y termogravimétrico (TGA) de los productos, cuya estequiometría corresponde en todos los casos a $[\text{TiO}_2 (\text{C}_x\text{H}_{2x-1}\text{O}_2)]$ donde $x = 14, 16$ o 18 , e indica el número de átomos de la cadena del ion carboxilato correspondiente, y una cierta cantidad de surfactante en exceso. Todos los productos contienen una pequeña cantidad de agua, alrededor de un 3%.

La conformación laminar de los nanocompositos sintetizados se confirmó mediante difracción de Rayos X. Ello concuerda con los patrones de difracción

reportados para otros sistemas laminares de nanocompositos híbridos orgánico – inorgánico, naturales⁵⁴ y sintéticos^{3, 17, 55}, que se caracterizan por una serie reflexiones periódicas a bajo ángulo.

Los patrones de DRX claramente muestran una correlación entre la distancia interlaminar basal y la longitud de las cadenas hidrocarbonadas de los ácidos carboxílicos utilizados. Lo anterior apunta a un empaquetamiento de las cadenas hidrocarbonadas en una matriz laminar del material inorgánico^{5, 12, 23}. Los análisis térmicos (TGA/DSC) y los FTIR de los residuos obtenidos tras cada una de las etapas de descomposición térmica de los nanocompositos, constataron el empaquetamiento y estabilización de la fase orgánica dentro de la matriz inorgánica. Las pérdidas de entre 40 – 60% de la masa total del composito por encima de la temperatura de descomposición de los respectivos ácidos carboxílicos prístinos (300 °C aprox.) se asoció al componente alifático que está intercalado y más fuertemente unido a la estructura. En los análisis de FTIR se evaluó paralelamente la disminución de: (i) las intensidades de las vibraciones de estiramientos asimétrico y simétrico del grupo metileno de las cadenas alquílicas y (ii) la disminución de la vibración COO-Ti, asociada a la formación de la estructura tridimensional del TiO₂ a medida que se elimina el surfactante. Las vibraciones asociadas al componente orgánico se detectan hasta una temperatura de aproximadamente 400 °C. Esto corrobora la persistencia del agente director de estructura por encima de su temperatura de descomposición, confirmando su estabilización por interacciones con la fase inorgánica. Estudios realizados por Qian⁵⁶ y colaboradores, estudiando estructuras jerárquicas preparadas por modificación de TiO₂

con ácido esteárico, sintetizaron compositos TiO_2 -Ac. Esteárico por simple mezcla de los componentes. El perfil termogravimétrico obtenido mostró sólo una pérdida de masa alrededor de 220 °C que corresponde a la descomposición total del ácido carboxílico presente en la mezcla. A partir de ello los autores sugieren que el ácido esteárico estaría químicamente enlazado al TiO_2 , pero no intercalado. Ello contrasta con los resultados obtenidos en este trabajo, que demuestran que el componente orgánico se mantiene por encima de los 300°C. Esto corrobora que en los productos sintetizados el componente orgánico se encuentra intercalado en la estructura, contribuyendo a la formación de arreglos laminares TiO_2 -Carboxilato.

En base de la información discutida en los párrafos precedentes, se logró construir modelos geométricos que permitieron proponer configuraciones de los carboxilatos entre las láminas de la fase inorgánica optimizadas para cada uno de los productos. A saber, arreglos que consideran la formación de bicapas de cadenas hidrocarbonadas completamente interdigitadas en los espacios interlaminares. La estabilidad de estas configuraciones estaría determinada principalmente por una maximización de interacciones de van de Waals entre las cadenas alifáticas. En presencia de estos ordenamientos orgánicos estables fue factible la construcción de las estructuras heterosupramoleculares híbridas orgánicos - inorgánicos de TiO_2 - Carboxilato.

El análisis de DRX también mostró una clara relación entre el grado de cristalinidad de los sólidos y la longitud de la cadena alifática. Los compositos con arreglos microestructurales más organizados o cristalinos se obtuvieron con el ácido

carboxílico de cadena más pequeña; es decir, con el ácido mirístico. En orden decreciente de cristalinidad, los compositos siguen la secuencia TiMAc > TiPAc > TiSAc. Esto se atribuyó a diferencias en la organización miscelar de los surfactantes que se manifestarían en los arreglos estructurales de los compositos. Lo cual también se evidenció en los modelos geométricos propuestos. Esta información resultó de gran importancia en el estudio del uso de los nanocompositos híbridos como precursores de nanomateriales de TiO₂, que será retomada más adelante.

Las micrografías electrónicas de barrido (FESEM) ayudaron a constatar la formación de las microestructuras con morfologías laminares. En todos los casos se observó la formación de aglomerados micrométricos, en línea con los resultados DRX. También se corroboró que la incorporación de las cadenas alifáticas durante el proceso de síntesis de los compositos es determinante para la formación de los arreglos laminares TiO₂-Carboxilato, ya que en ausencia de éste se obtienen morfologías 3D convencionales, concordando con los estudios realizados por Qian⁵⁶ y colaboradores.

Se pudo establecer también que cambiando la longitud de la cadena alifática es posible obtener nanoestructuras laminares con ordenamientos microscópicos morfológicamente diferentes. A saber, arreglos estructurales que van desde bloques compactos formados por multicapas (TiMAc), hasta estructuras similares a crisantemos⁵⁷, conformados por arreglos laminares en forma de pétalos jerárquicamente estructurados (TiSAc). Destacando así la influencia de la longitud de la cadena y del ordenamiento miscelar en la construcción de las estructuras heterosupramoleculares.

V.1.1 Propiedades ópticas de los compositos laminares

En lo hasta aquí discutido cabe destacar la versatilidad y reproducibilidad de la estrategia de síntesis utilizada para obtener sólidos laminares. Con el dominio de parámetros y conceptos como longitud de las cadenas alifáticas, interacciones van der Waals, hidrofobicidad y química supramolecular, se lograron sintetizar nanocompositos híbridos orgánico – inorgánico con características morfológicas y estructurales definidas. Variaciones sutiles de la longitud de las cadenas alifáticas permiten obtener estructuras morfológicamente sintonizables. Dada la potencialidad de productos a base de TiO_2 con este tipo estructuras para aplicaciones en el campo de la fotocatalisis y de la optoelectrónica, se consideró conveniente evaluar el efecto de la longitud de cadena alifática sobre las propiedades ópticas de los semiconductor híbridos sintetizados.

Los espectros de reflectancia difusa de los tres compositos laminares tienen un máximo de absorción por debajo de 380 nm y un canto de absorción ligeramente desplazado (aprox. 0,08 eV) hacia el azul respecto al TiO_2 anatasa en volumen (3,257 eV).

Entre los factores que afectan las propiedades ópticas de un semiconductor, estructurado nanométricamente se cuenta el tamaño de partícula. Así por ejemplo, Sato⁵⁹ y Sakai⁶⁰ y sus respectivos colaboradores demostraron, mediante estudios experimentales y teóricos respectivamente, que la banda de energía prohibida de nanolaminas de TiO_2 resulta ser más ancha que la banda prohibida de TiO_2 en volumen. Esos autores evidenciaron esto observando los desplazamientos del canto de absorción en los espectros de reflectancia difusa hacia menores longitudes de onda. Los

desplazamientos se deberían al efecto de cuantización por tamaño debido a la disminución de la dimensionalidad de las estructuras; es decir, de 3D a 2D^{61, 62 y 63}. Estos resultados concuerdan con lo observado en los espectros de reflectancia difusa de los compositos laminares descritos en este trabajo.

V.2 Síntesis y caracterización de los sólidos calcinados

Los nanocompositos laminares híbridos sintetizados pueden potencialmente ser empleados como precursores de nuevos nanomateriales de TiO₂, por ejemplo mediante su degradación por tratamientos de alta energía (e.g. calcinación). Este tipo de método ha sido utilizado por algunos investigadores^{23, 25}. Estos trabajos reportan que la calcinación de nanocompositos híbridos de dióxido de titanio lleva a la obtención de titanatos con arreglos laminares, tubulares y tipo sándwich con propiedades y características distintas a las del composito de origen, los cuales fueron utilizados en dispositivos optoelectrónicos. Análogamente, en este trabajo investigamos la posibilidad de obtener nuevos materiales a base de TiO₂ mediante tratamiento térmico de los nanocompositos laminares, TiMAc, TiPAc y TiSAc; así se obtuvieron los sólidos calcinados CTiMAc, CTiPAc y CTiSAc respectivamente.

Los resultados obtenidos indican que al remover las cadenas hidrocarbonadas de la estructura mediante tratamiento térmico, las láminas colapsaron de forma ordenada permitiendo obtener arreglos mesoestructurales en forma de placas o láminas de TiO₂. De acuerdo a observaciones microscópicas realizadas por FESEM y HRTEM, cada

placa o lámina está a su vez constituida por nanopartículas de aprox. 20 nm. Por otra parte, el análisis de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y HRTEM confirmó la formación de sólidos cristalinos y permitió identificar las fases anatasa y rutilo del TiO_2 presentes en las nanoestructuras. Es interesante destacar que la presencia de cadenas hidrocarbonadas que determina la estructura de los híbridos laminares, siguen jugando un papel importante en el proceso de calcinación, dejando su huella en tanto en la composición como en las características estructurales y morfológicas de los productos calcinados.

Esta influencia se refleja por ejemplo en la relación rutilo/anatasa encontrada en los sólidos calcinados. De acuerdo con los patrones de DRX la relación rutilo/anatasa varía en función de la longitud de la cadena alifática del precursor. El análisis de los patrones de DRX indicó que existe una mayor cantidad relativa de dominios de fase rutilo en las nanoestructuras del sólido CTiMAc. Como se discutió al inicio de este capítulo, estos resultados se pueden asociar con el ordenamiento que el surfactante le confiere al composito laminar precursor. Como se destacó, existe un orden decreciente de la cristalinidad de los nanocompositos al aumentar la longitud de la cadena ($\text{TiMAc} > \text{TiPAc} > \text{TiSAc}$). Así resulta evidente que el ordenamiento que confiere el surfactante a la estructura laminar se mantiene una vez que este es removido. Cuando se calcina el nanocomposito TiMAc, los arreglos octaédricos de TiO_2 se mantienen, comparativamente en mayor medida, generando una mayor cantidad de dominios de fase rutilo en el sólido. Por otra parte, cuando se elimina el componente orgánico del nanocomposito del TiSAc, relativamente más desordenado, el producto presenta

relativamente una mayor proporción de estructuras conformada por arreglos octaédricos distorsionados; esto es, de anatasa.

Lo anterior demuestra la factibilidad de sintonizar la relación rutilo/anatasa mediante selección adecuada de la longitud de la cadena del precursor; esto es de una manera sintéticamente simple. Lo anterior puede ser una herramienta interesante para diseñar productos a la medida de aplicaciones predeterminadas. Por ejemplo para aplicaciones fotocatalíticas en las que la composición estructural del TiO_2 es importante. Ello se puede apreciar por ejemplo en el trabajo de Zou⁵⁷ y colaboradores quienes demostraron que la mezcla de fases rutilo-anatasa es más eficiente fotocatalíticamente que las fases puras. Al parecer, la fase en menor proporción actuaría como dopante del sistema, introduciendo defectos estructurales que conducen a cambios tanto en la concentración de los portadores de carga⁵⁸ --posiblemente por separación espacial más eficiente, que afecta la fotoactividad del semiconductor-- así como en el ancho de la ventana de absorción de semiconductor mediante la creación de estados electrónicos discretos ubicados en la brecha electrónica del TiO_2 .

Otro aspecto importante es el ordenamiento laminar de los sólidos que acusan los patrones de DRX de los productos calcinados, lo que, se pudo corroborar en las imágenes de microscopía electrónica de los mismos. Esto contrasta con lo observado en otras investigaciones^{16, 61}, donde el arreglo laminar desaparece tras el tratamiento térmico por colapso de las estructuras. Estos resultados constatan que el método de síntesis empleado – la modificación del TTIP y la hidrólisis lenta – es una estrategia de síntesis idónea para la obtención de mesoestructuras laminares. Además, ratifican el rol

de los ácidos carboxílicos como agente director estructura laminar que más allá de generar productos reproduciblemente conmensurados (nanocompositos), infiere a los mismos un efecto de "memoria" ya que permite la formación de arreglos laminarmente mesoestructurados tras su eliminación.

V.2.1 Propiedades ópticas de los sólidos calcinados

En los espectros de reflectancia difusa de los sólidos calcinados se observaron desplazamientos (aprox. 0,3 eV) del canto de absorción hacia menor energía – mayor longitudes de onda – con respecto a los nanocompositos precursores (Tabla XI). Este tipo de comportamiento es similar al descrito Kumar⁶⁴ y colaboradores, quienes sintetizaron nanopartículas de ZnO laminares a partir de la mezcla de soluciones acuosas de sulfato de zinc e hidróxido de sodio en una relación 1:2. Los autores muestran que la calcinación de esas nanopartículas de óxido de cinc genera productos con brechas que dependen de la temperatura de calcinación. A saber, procesos de calcinación a 300, 500 y 700 °C generan sólidos con brechas de energía de 3,30; 3,28 y 3,27 eV respectivamente, los que son comparados con el valor de E_g del ZnO en volumen, 3,37 eV. Los autores asocian los desplazamientos hacia menor energía observados a un aumento del tamaño de las partículas inducido por el tratamiento térmico. Por otra parte, Song⁶⁵ y colaboradores quienes sintetizaron nanoestructuras de TiO₂ con forma de flor utilizando urea y (NH₄)₂TiF₆ en solución acuosa, observan un comportamiento similar al calcinar los sólidos obtenidos 550 °C. El valor de la brecha de energía antes y después del tratamiento térmico fue 3,1 y 3,0 eV respectivamente. Ellos también señalan que este

desplazamiento hacia el rojo de 0,1 eV estaría asociado a un aumento en el tamaño de las partículas.

En otras palabras, la remoción de las cadenas alifáticas produce la aglomeración de las partículas formando agregados de estas. Esto se refleja en la disminución de la brecha de energía, lo que se debería al aumento del tamaño de las partículas y al cambio de dimensionalidad de 2D a 3D.

Tabla XI. Comparación de la brecha de energía entre los compositos laminares y sólidos calcinados.

Composito Laminar (CL)	($E_g \pm 0,001$) eV	Sólido Calcinado (SC)	($E_g \pm 0,001$) eV
TiMAc	3,318	CTiMAc	2,993
TiPAc	3,338	CTiPAc	2,993
TiSAc	3,302	CTiSAc	3,066

En resumen, los estudios de reflectancia difusa permiten visualizar que variando los diversos parámetros de síntesis (e.g. longitud de cadena alifática, cristalinidad, control de la morfología, entre otros.) es posible modular en alguna medida las propiedades ópticas del semiconductor. Dado que el efecto del confinamiento cuántico afecta los valores de las brechas de energías, es posible modular las características ópticas de las estructuras de TiO₂.

V.3 Aplicaciones

V.3.1 Síntesis de aerogeles de TiO₂-Carboxilato

En el mecanismo de reacción propuesto para la obtención de los nanocompositos laminares (sección V.1), uno de los pasos importantes de la síntesis es la formación del

nuevo surfactante TriIP-Carboxilato, producto de la interacción del grupo carboxilato con el TTIP. Como se describió en los acápites anteriores, este surfactante actúa como precursor en la obtención del arreglo laminar. En base a esto y con la finalidad de evaluar el uso del TriIP-Miristato en la obtención de otros materiales, se incorporaron a su síntesis otras técnicas convencionales. A saber, procesos de hidrólisis y condensación del método sol-gel y el secado supercrítico de los geles con CO₂. En general, el secado de geles en condiciones súper críticas^{66, 67} es especialmente apropiado para lograr una rápida remoción del solvente preservando la nanoestructura del producto en el gel original.

La combinación de estos métodos de síntesis dio como resultado una nueva estructura de TiO₂ mesoporosa (Aerogel). Se obtuvieron dos aerogeles de TiO₂, identificados como: AG-TiMAc (sintetizado a partir TriIP-Miristato) y AG-TiO₂ (sin la presencia del miristato). Como se evidenció en los patrones de DRX y SAED, ambos sólidos son estructuras amorfas o con muy baja cristalinidad.

Al comparar los espectros FTIR del composito híbrido laminar TiMAc con el aerogel AG-TiMAc (Figura 50), se corroboró en ambos productos la presencia de las vibraciones correspondientes a los enlaces Ti-O-C, así como las bandas asociadas a las vibraciones C-O-H y COOH de los ácidos carboxílicos. Esta información permitió comprobar la formación del surfactante TriIP-Miristato y su rol como unidad constitutiva de cada uno de los sólidos.

De acuerdo a las observaciones realizadas por microscopía electrónica HRTEM y FESEM los sólidos obtenidos –con y sin miristato– son estructuras altamente porosas

con una microestructura de esponja y de muy baja cristalinidad, lo cual es además congruente con los patrones DRX y SAED. El estudio morfológico de ambos aerogeles reveló algunas diferencias relacionadas con el tamaño y forma de las nanopartículas que rodean los poros interconectados del sólido. En el sólido AG-TiMAc la mayoría de las nanopartículas que rodean los poros no son completamente esféricas sino que están constituidas por pequeñas partículas que semejan arreglos laminares. Estos últimos serían el resultado de los procesos de coorganización y autoensamblaje de las cadenas hidrocarbonadas del precursor TriIP-Miristato, como se describió en las secciones previas. Congruentemente con lo anterior, la morfología de las partículas entorno a los poros del aerogel AG-TiO₂, donde las cadenas están ausentes, resultaron ser esféricas. A esas diferencias de forma y tamaño de las nanopartículas se suma un diferente efecto del confinamiento cuántico, el cual es mayor en el sólido AG-TiMAc que en AG-TiO₂ en aproximadamente 0,1 eV. Esto podría también estar relacionado con la presencia o ausencia de las cadenas alifáticas del surfactante debido a su capacidad de definir espacios discretos que sirven directa o indirectamente como directores de estructura.

De acuerdo a los resultados obtenidos de descomposición térmica del AG-TiMAc, alrededor del 37% del componente orgánico presente en su estructura se encuentra intercalado entre las láminas de la fase inorgánica. Esto es, el AG-TiMAc presenta un perfil de descomposición similar al del composito híbrido TiMAc.

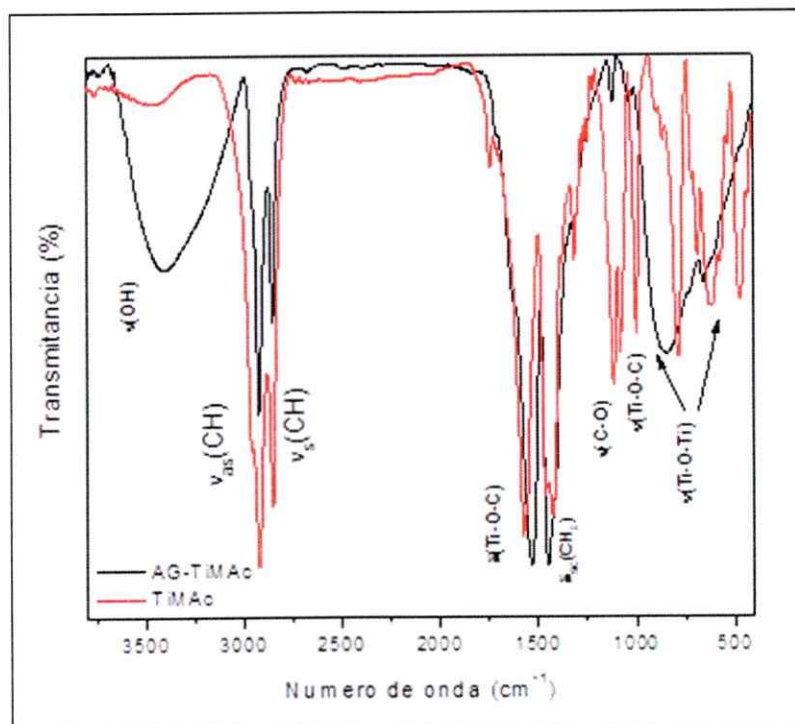


Figura 50. Espectro de FTIR del compuesto laminar TiMac comparado con el espectro del aerogel AG-TiMac.

De acuerdo con los análisis de isotermas de adsorción-desorción de N_2 (BET), la presencia de las cadenas alifáticas en la estructura del aerogel AG-TiMac afecta la superficie de este sólido. Se observa un aumento del tamaño y el volumen del poro, conllevando una disminución del área superficial del producto ($132,72 \text{ m}^2/\text{g}$); un valor considerablemente menor que la del aerogel sin miristato AG-TiO₂ ($405,22 \text{ m}^2/\text{g}$). Estos resultados están en línea con las observaciones realizadas mediante FESEM.

El sólido AG-TiMac, a pesar de tener un área superficial menor que la obtenida para el sólido AG-TiO₂, podría presentar propiedades adecuadas para su uso como fotocatalizador en la degradación de sustancias orgánicas o colorantes de aguas

contaminadas. Ello por cuanto conjuga una gran capacidad de adsorción de contaminantes hidrofóbicos –debido a la fase orgánica presente– con las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , mejoradas por una pequeña extensión de su ventana de absorción.

En relación a la capacidad de absorción de productos como el AG-TiMAc cabe destacar que por tratarse de un conglomerado de especies anfifílicas las posibilidades de interacciones del catalizador con especies polutantes son grandes. La presencia de las cadenas hidrocarbonadas podría contribuir al establecimiento de interacciones débiles (van der Waals) Colorante-Aerogel, mientras que la parte polar del sistema TiO_2 -COOR ofrece una gama de interacciones posibles, entre ellas, electrostática, dado-aceptor y puentes de hidrógeno. A este respecto cabe mencionar un reporte reciente de Feng⁶⁸ y colaboradores quienes estudiaron la capacidad de adsorción de colorantes en composites similares a los sintetizados en este trabajo. Estos autores obtuvieron composites híbridos de TiO_2 con ácido succínico, málico y tartárico. Trabajando con los colorantes azul de metileno (colorante catiónico) y rojo-G (colorante aniónico) los autores observaron entre otros que existe una relación entre la acidez/basicidad del composite y su capacidad de adsorción. En otras palabras, dependiendo de la superficie ácida o básica del semiconductor este adsorberá un colorante catiónico o aniónico. La presencia de ácido tartárico, que genera una mayor cantidad de grupos hidroxilos y carbonilos en la superficie del catalizador por lo que demostró ser especialmente apropiado para absorber azul de metileno. Extrapolando estos resultados a los aerogeles sintetizados en este trabajo, es posible esperar que el aerogel AG-TiMAc tenga una buena capacidad de

absorción de este tipo de colorantes, incluso mejores que las observadas por Feng y colaboradores, debido a su gran área superficial.

V.3.2 Dispersión en quitosano de los nanocompositos híbridos TiO₂-Carboxilato

Además de todas las propiedades del quitosano descritas en los capítulos anteriores (sección IV.2.1), cabe mencionar que este polímero es un excelente adsorbente que se ha empleado para el tratamiento de aguas residuales. Su naturaleza química le permite adsorber una gran variedad de polutantes; entre ellos contaminantes orgánicos, colorantes, iones metálicos pesados etc. Ello, debido a la combinación de sitios medianamente hidrofóbicos con otros, grupos amino e hidroxilo⁶⁹, polares y coordinantes. En aquellos procesos fotocatalíticos en los que la adsorción de la sustancia a degradar es uno de los pasos determinantes de la velocidad de reacción, el quitosano podría incrementar o favorecer la eficiencia fotocatalítica de la muestra. Ejemplos de esto se encuentran en la literatura; entre ellos combinaciones de este polímero natural con semiconductores como óxido de zinc, de niobio⁷⁰ e incluso de dióxido de titanio⁴⁸ que no solo han sido empleados en aplicaciones medioambientales, sino también en el transporte y suministro de drogas⁴⁷ así como agentes biocidas.

Considerando lo anterior, en este trabajo se incluyó también un estudio breve de la dispersión de los sólidos TiMAc y CTiMAc en una superficie de quitosano, para obtener películas delgadas híbridas QTiMAc y QCTiMAc. Ello con el fin no solo de

tener un medio para la inmovilización del material inorgánico tal como lo reportaron Le Cunff⁴⁹ y colaboradores, sino también de establecer una sinergia entre las eventuales propiedades fotocatalíticas – y en algunos casos adsorbentes – de los compositos y las propiedades adsorbentes del quitosano.

En cuanto a la caracterización de las películas de quitosano con y sin los sólidos, fue difícil identificar la presencia de la fase inorgánica dispersa en la matriz, debido a las bajas concentraciones de ésta utilizadas en la síntesis (aprox. 3% en relación a la cantidad de quitosano) y a las limitaciones de detección de algunas técnicas como el TGA. Cabe destacar que el usar una pequeña cantidad de sólido se debe, básicamente a que un aumento de la carga inorgánica en la matriz polimérica puede afectar las propiedades mecánicas de esta última. Sin embargo, el estudio de microscopía SEM, mostró claramente la presencia del componente inorgánico en las películas. Se observa también que la dispersión de las partículas en las películas no fue uniforme, lo que en el caso de TiMAc puede deberse a la hidrofobicidad de las partículas lo que no favorece la interacción de éstas con la superficie hidrofílica del quitosano.

Al medir la hidrofobicidad de las películas de quitosano y QTMAc, se pudo observar que ésta aumenta en presencia del composito (TiMAc), debido a las especies hidrofóbicas presentes en la estructura.

En resumen, a lo largo de este trabajo de tesis se lograron sintetizar una variedad de compuestos laminares a base de TiO_2 funcionalizados con ácidos carboxílicos de cadena larga, a partir de la modificación del entorno alquílico del TTIP. Los productos pueden ser descritos como un apilamiento monoláminas de TiO_2 flanqueadas por

monocapas de ácido carboxílico unidas a la lámina inorgánica mediante enlace iónico-covalente. Estos productos semejan un compuesto de intercalación híbrido orgánico-inorgánico laminar con un espacio interlaminar constituido por un arreglo compacto de las cadenas hidrocarbúricas de láminas adyacentes interdigitadas. La estrategia de síntesis que permite la formación espontánea de esos productos considera como primer paso la formación de una especie anfifílica —el tris(isopropoxi)(alquilcarboxilato)titanio(IV), TriTIP-Carboxilato —que mediante auto-ordenamiento y procesos de condensación/hidrólisis permitió obtener los nanocompositos híbridos TiO_2 -Carboxilato descritos. Los productos laminares obtenidos presentan propiedades estructurales, eléctricas y morfológicas diferentes del semiconductor original, que pueden ser en alguna medida controladas mediante la elección adecuada del surfactante.

El método de síntesis descrito demostró ser aplicable entre otros a la obtención de arreglos estructurales mesoporosos a base de TiO_2 en los que se retienen las propiedades de nanocomposito TiO_2 -Carboxilato. Así la estrategia de síntesis propuesta constituye un método versátil, útil que representa un aporte importante para la preparación y conocimiento de los sistemas híbridos a base de dióxido de titanio.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

- Es posible obtener arreglos estructurales laminares de nanocompositos híbridos TiO_2 -Carboxilato, a partir de la interacción entre el tetraisopropóxido de titanio con ácidos carboxílicos de cadena larga.
- El mecanismo de reacción propuesto involucra la formación de un nuevo anfifilo estable TriIP-Carboxilato, el cual actúa como precursor de los nanocompositos laminares.
- Los procesos de reconocimiento molecular y autoensamblaje del nuevo anfifilo son determinantes en la obtención de los nanocompositos laminares TiO_2 -Carboxilato
- La longitud de la cadena influye de manera relevante en la morfología y propiedades del composito sintetizado, lo que confiere gran versatilidad al método de síntesis desarrollado.
- La modificación del entorno alquílico de un alcóxido de titanio mediante la incorporación de ácidos carboxílicos de cadena larga es una excelente alternativa para el diseño y obtención de nuevos materiales con propiedades morfológicas y ópticas sintonizable a la medida de aplicaciones predeterminadas.

- La obtención de arreglos bidimensionales de TiO_2 -Carboxilato, produce pequeñas variaciones en la brecha de energía que generan ligeros cambios en las propiedades ópticas del TiO_2 . Estos cambios se asocian al confinamiento cuántico producto de la disminución de dimensionalidad del semiconductor, desde 3D a 2D.
- El colapso de las microestructuras por remoción del material orgánico producto del tratamiento térmico controlado, origina sólidos mesoestructurados constituidos por nanopartículas con tamaño de grano de alrededor de 20 nm, ordenadas en forma de microarreglos laminares que generan materiales jerárquicamente estructurados.
- Los arreglos miscelares en los nanocompositos híbridos TiO_2 -Carboxilato contribuyen a la mesoestructuración jerárquicas en los sólidos calcinados a través de un efecto de "memoria estructural".
- Ligeras modificaciones en el método de síntesis de compositos laminares, junto a la incorporación de técnicas típicas del método sol-gel, permiten obtener nuevos aerogeles altamente porosos auspiciosos en aplicaciones fotocatalíticas para remediación ambiental.
- La encapsulación de partículas laminares de TiO_2 en películas delgadas de quitosano es un método eficiente para la inmovilización del semiconductor contribuyendo a la efectividad de uso en aplicaciones fotocatalíticas.

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFÍA

1. Poole, C.P., Owens, F.J. *Introducción a la nanotecnología*. Barcelona: Reverté, 2007.
2. Gaya, U.I. *Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solid*. New York: Springer, 2014.
3. López-Cabaña, Z., Navas, D., Benavente, E., Santa Ana, M.A., Lavayen, V., González, G. «Hybrid Laminar Organic-Inorganic Semiconducting Nanocomposites.» *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 554, nº 1 (2012): 119-134.
4. Jung, M-H., Chu, M-J. «Synthesis of hexagonal ZnO nanodrums, nanosheets and nanowires by the ionic effect during the growth of the hexagonal ZnO crystals.» *J. Mater. Chem. C* 2 (2014): 6675-6682.
5. Riss, A., Elser, M.J., Bernardi, J., Diwald, O. «Stability and photoelectronic properties of layered titanate nanostructures.» *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009): 6198–6206.
6. Ismail, A., Bahnemann, D. «Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms.» *J. Mater. Chem.* 21 (2011): 11686-11707.
7. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F. *Química inorgánica*. Cuarta Edición. México, D.F.: McGraw-Hill, 2008.

8. Zhang, Y., Jiang, Z., Huang, J., Lim, L., Li, W., Deng, J., Gong, D., Tang, Y., Lai, Y., Chen, Z. «Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: A review.» *RSC. Adv.*, 2015.
9. Serpone, N., Lawless, D., Khairutdinov, R. «Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transition in this indirect semiconductor?» *J. Phys. Chem.* 99 (1995): 16646-16654.
10. Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. «Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes.» *Chem. Rev.* 105 (2005): 1025-1102.
11. Gao, T., Fjellvåg, H., Norby, P. «Crystal Structures of Titanate Nanotubes: A Raman Scattering Study.» *Inorg. Chem* 48 (2009): 1423-1432.
12. Song Cheng, J., Ling Tan, Y., Ming Li, C., Ling Cheah, Y., Luan, D. «Constructing hierarchical spheres from large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with nearly 100% exposed (001) facets for fast reversible lithium storage.» *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010): 6124-6130.
13. González, M.D., Salagre, P., Taboada, E., Llorca, J., Molins, E., Cesteros, Y. «Sulfanic acid-functionalized aerogels as high resistant to deactivation catalysts for etherification of glycerol with isobutene.» *Appl. Catal. B-Environ.* 136-137 (2013): 287-293.
14. Liu, L., Chen, X., « Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications.» *Chem. Rev.* 144 (2014): 9890-9918.

15. Liang, K., Tay, B., Kupreeva, O., Orekhovskaya, T., Lazarouk, S., Borisenko, V. «Fabrication of double-walled titania nanotubes and their photocatalytic activity.» *Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014): 991-995.
16. Takahashi, R., Takenaka, S., Sato, S., Sodesawa, T., Ogura, Y., Nakanishi, K. «Structural study of mesoporous titania and titania-stearic acid complex prepared from titanium alcoxide.» *J. Chem. Soc. Faraday Trans* 94 (1998): 3161-3168.
17. Arabatzis, I.M., Falaras, P. «Synthesis of porous nanocrystalline TiO₂ foam.» *Nano Lett* 3, nº 2 (2003): 249-251.
18. Ida, S., Ishihara, T. « Recent Progress in Two-Dimensional Oxide Photocatalysts for Water Splitting.» *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014): 2533-2542
19. Demel, J., Hynek, J., Kovář, P., Dai, Y., Taviot-Guého, C., Demel, O., Pospíšil, M., Lang, K. « Insight into the structure of layered zinc hydroxide salts intercalated with dodecyl sulfate anions.» *J. Phys. Chem. C* 118 (2014): 27131–27141.
20. Segovia, M. Sotomayor, C., González, G., Benavente, E. « Zinc oxide nanostructures by solvothermal synthesis.» *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 555 (2012): 40–50.
21. Kitano, M., Wada, E., Nakajima, K., Hayashi, S., Miyazaki, S., Kobayashi, H., Hara, M. «Protonated titanate nanotubes with lewis and brønsted acidity: Relationship between nanotube structure and catalytic activity.» *Chem. Mater.* 25 (2013): 385–393.

22. Sukpirom, N., Lerner, M. « Preparation of organic-inorganic nanocomposites with a layered titanate.» *Chem. Mater.* 13 (2001): 2179-2185
23. Ivanova, S., Penkova, A., Hidalgo, M.C., Navío, J.A., Romero-Sarria, F., Centeno, M.A., Odriozola, J.A. «Synthesis and application of layered titanates in photocatalytic degradation of phenol.» *Appl. Catal B-Environ.* 163 (2015): 23-29.
24. Lozano, Harold. 2007. Materiales heterosupramoleculares de dióxido de titanio. Tesis Dr. Química. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias.
25. Sun, Y., Zhu, J., Bai, L., Li, Q., Zhang, X., Tong, W., Xie, Y. «Sandwich-like carbon-anchored ultrathin TiO₂ nanosheets realizing ultrafast lithium storage.» *Inorg. Chem. Front.* 1 (2014): 58-64.
26. Shimizu, T., Masuda, M., Minamikawa, H. «Supramolecular Nanotube Architectures Based on Amphiphilic Molecules.» *Chem. Rev.* 105 (2005): 1401-1443.
27. Choi, K.S, Steinmiller, E. «Electrochemical Synthesis of Lamellar Structure ZnO Films via Electrochemical Interfasial Surfactant Templating.» *Electrochim. Acta.* 53 (2008): 6953-6960.
28. Sánchez, C., Julián, B., Belleville, P., Popall, M. «Application of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites.» *J. Mater. Chem.* 15 (2005): 3559-3592.

29. Luca, V., Djajanti, S., Howe, R. F. «Structural and Electronics Properties of Sol-Gel Oxides Studied by X-ray absorption Spectroscopy.» *J. Phys. Chem. B*, nº 102 (1998): 10650-10657.
30. Wang, X., Yu, J., Ho, C., Hou, Y., Fu, X. «Photocatalytic Activity of a Hierarchically Macro/ Mesoporous Titania.» *Langmuir* 21 (2005): 2552-2559.
31. Sasaki, T., Watanabe, M., Hashizume, H., Yamada, H., Nakazawa, H. «Macromolecule-like aspects for a colloidal suspension of an exfoliated titanate. pairwise association of nanosheets and dynamic reassembling process initiated from It.» *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996):329-8335.
32. Williamson, G.K., Hall, W.H. «X-Ray line broadening from fcc aluminium and wolfram.» *Acta Metall. Mater.* 1 (1953): 22-31.
33. Lenenko, N., Semina, E., Zaikovskii, V., Golub, A. «Thermally induced microstructure and morphology transformation in molybdenum disulfide-octadecyltrimethylammonium layered nanocomposite.» *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013): 35-41.
34. Prabhu, Y., Rao, K., Kumar, V., Kumari, B. «X-Ray analysis by Williamson-Hall and size-strain plot methods of ZnO nanoparticles with fuel variation.» *World J. Nano Sci. Eng.* 4 (2014): 21-28.
35. Venkataraman, N. V., Vasudevan, S. «Interdigitación of an intercalated surfactant bilayer.» *J. Phys. Chem. B* 105 (2001): 7639-7650.
36. Sócrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. England: Wiley, 2004.

37. Sung, W.J., Hyum, S.H., Kim, D.H., Kim, D.S., Ryu, J. «Fabrication of mesoporous titania aerogel film via supercritical drying.» *J. Mater. Sci* 44 (2009): 3997-4002.
38. Sui, R., Rizkalla, A.S., Charpentier, P. «FTIR study on the formation of TiO₂ nanostructures in supercritical CO₂.» *J. Phys. Chem. B* 110 (2006): 16212-16218.
39. Sui, R., Rizkalla, A.S., Charpentier, P. «Formation of titania nanofibers: A direct sol-gel route in supercritical CO₂.» *Langmuir* 21 (2005): 6150-6153.
40. Zhu, J., Xie, J., Lu, X., Jiang, D. «Synthesis and characterization of superhydrophobic silica and silica/titania aerogels by sol-gel method at ambient pressure.» *Colloid Surface A*, nº 342 (2009): 97-101.
41. Zhang, H., Qiao, Y., Zhang, X., Fang, S. «Structural and thermal study of highly porous nanocomposite SiO₂-based aerogels.» *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (2010): 879-883.
42. Cotet, L.C., Danciu, V., Coşoveanu, V., Popescu, I. C., Roig, A., Molins, E. «Synthesis of meso- and macroporous carbon aerogels.» *Rev. Roum. Chim* 52, nº 11 (2007): 1077-1081.
43. Bensouyad, H., Adnane, D., Dehdouh, H., Toubal, B., Brahim, M., Sedrati, H., Bensaha, R. «Correlation between structural and optical properties of TiO₂:ZnO thin films prepared by sol-gel method.» *J. Sol-Gel Technol.*, 59 (2011): 546-552.

44. Sreeja, R., John, J., Aneesh, P.M., Jayaraj, M.K. «Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix.» *Opt. Commun.*, 283 (2010): 2908-2013.
45. Aguado-Serrano, J., Rojas-Cervantes, M.L. «Titania aerogels influence of synthesis parameters on textural, crystalline and surface acid properties.» *Micropor. Mesopor. Mat* 88 (2006): 205-213.
46. Sánchez, R., Alonso, G., Valencia, C., Franco, J.M., «Rheological and TGA study of acylated chitosan gel-like dispersions in castor oil: influence of acyl substituent and acylation protocol.» *Chem. Eng. Res. Des.* 100 (2015): 170-178.
47. Elagdir, M.A, Salim, M., Ferdosh, S., Adam, A., Khan, A., Islam, M. «Impact of chitosan composites and chitosan nanoparticle composites on various drug delivery systems: A review.» *J. Food Drug Anal.* 23 (2014): 619-629.
48. Voznesenskiya, S., Sergeeva, A., Mironenko, A. , Bratskaya, S., Kulchina, Y. «Integrated-optical sensors based on chitosan waveguide films for relative humidity measurements.» *Sensor Actuat B* 188 (2013): 482-487.
49. Le Cunff, J., Tomasic, V., Wittine, O. «Photocatalytic degradation of the herbicide terbuthylazine: Preparation, characterization and photoactivity of the immobilized thin layer of TiO₂/chitosan.» *J. Photoch. Photobio. A* 309 (2015): 22-29.

50. Kittur, F.S., Harish Prashanth, K.V., Udaya Sankar, K., Tharanathan, R.N. «Characerization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivaties by differential scanning calorimetry.» *Carbohydr. Polym.* 49 (2002): 185-193.
51. Simionatto, L., Gomes, E. «The use of DSC curves to determine the acetylation degree of chitin/chitosan samples.» *Thermochim. Acta.* 444 (2006): 128-133.
52. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., Babonneau, F. «Chemical modification of alcoxide precursors.» *J. Non-Cryst. Solids.* 100 (1988): 65-67.
53. Mendive, C., Bahnemann, D., Blesa, M. «Microscopic characterization of the photocatalytic oxidation of oxalic acid adsorbed onto TiO₂ by FTIR-ATR.» *Catal. Today* 101 (2005): 237-244.
54. Su, L., Tao, Q., He, H., Zhu, J., Yuan, P., Zhu, R. «Sylation of montmorillonite surface: Dependence on solvent nature.» *J. Colloid Interf. Sci.* 391 (2013): 16-20.
55. Inoue, S., Fujihara, S. «Liquid-liquid biphasic synthesis of layered Zinc hydroxides intercalated with long-chain carboxylate Ions and their conversion into ZnO nanostructures.» *Inorg. Chem.* 50 (2011): 3605-3612.
56. Qian, J., Yin, X., Wang, N., Liu, L., Xing, J. «Preparation and tribological properties of stearic acid-modified hierarchical anatase TiO₂ microcrystals.» *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012): 2778-2782.

57. Zou, Y., Tan, X., Yu, T., Li, Y., Shang, Q., Wang, W. «Synthesis and photocatalytic activity of chrysanthemum-like brookite TiO₂ nanostructures.» *Mater. Lett.* 132 (2014): 182-185.
58. Wetchakun, N., Phanichphant, S. «Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol – gel method.» *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008): 343-346.
59. Sato, H., Ono, K., Sasaki, T., Yamagishi, A. «First-principles study of two-dimensional titanium dioxides.» *J. Phys. Chem. B* 107 (2003): 9824-9828.
60. Sakai, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T. «Electronic Band Structure of Titania Semiconductor nanosheets revealed by electrochemical and photoelectrochemical studies.» *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004): 5851-5858.
61. Cao, L., Chen, D., Li, W., Caruso, R. «Hierchically porous titania network with tunable anatase:rutile ratios and their enhanced photocatalytic activities.» *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 6 (2014): 13129-13137.
62. Nagamine, S., Sasaoka, E. «Synthesis of nanostructured titania templated by anionic surfactant in acidic conditions.» *J. Porous Mat.* 9 (2002): 167-173.
63. Stengl, V., Velická, J., Maríková, M., Matys Grygar, T. «New generation photocatalysts: How tungsten influences the nanostructure and photocatalytic activity of TiO₂ in the UV and visible regions.» *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011): 4014-4023.

64. Kumar, S., Venkateswarlu, P., Rao, V., Rao, G. «New generation photocatalysts: How tungsten influences the nanostructure and photocatalytic activity of TiO₂ in the UV and visible regions.» *Int. Nano. Lett.* 3 (2013): 30.
65. Song, H., Chen, T., Sun, Y., Zhang, X., Jia, X. «Controlled synthesis of porous flower-like TiO₂ nanostructure with enhanced photocatalytic activity.» *Ceram. Int.* 40 (2014): 11015-11022.
66. Scheneider, M., Baiker, A. «Titania-based aerogels.» *Catal. Today* 35 (1997): 339-365.
67. Della Porta, G., Del Gaudio, P., De Cicco, F., Aquino, R., Reverchon, E. «Supercritical drying of alginate beads for the development of aerogel biomaterials: optimization of process parameters and exchange solvents.» *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013): 12003-12009.
68. Feng, J., Zhu, J., Lv, W., Li, J., Yan, W. «Effect of hydroxyl group of carboxylic acid on the adsorption of acid red G and methylene blue on TiO₂ .» *Chem. Eng. J.* 269 (2015): 316-322.
69. Hamdi, A., Boufi, S. Bouattour, S. «Phtalocyanine/chitosan-TiO₂ photocatalysts: Characterization and photocatalytic activity.» *App. Surf. Sci.* 339 (2015): 128-136.
70. Torres, J., Faria, E., SouzaDe, J., Prado, A. «Preparation of photoactive chitosan - niobium (V) oxide composites for dye degradation.» *J. Photochem. Photobiol. A.* 182 (2006): 202 - 206.

Figura A2. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los compositos laminares TIPAc sintetizados variando la relación TTIP: Ac. Palmítico; a) 1:1.5, b) 1:1 y c) 1:2.

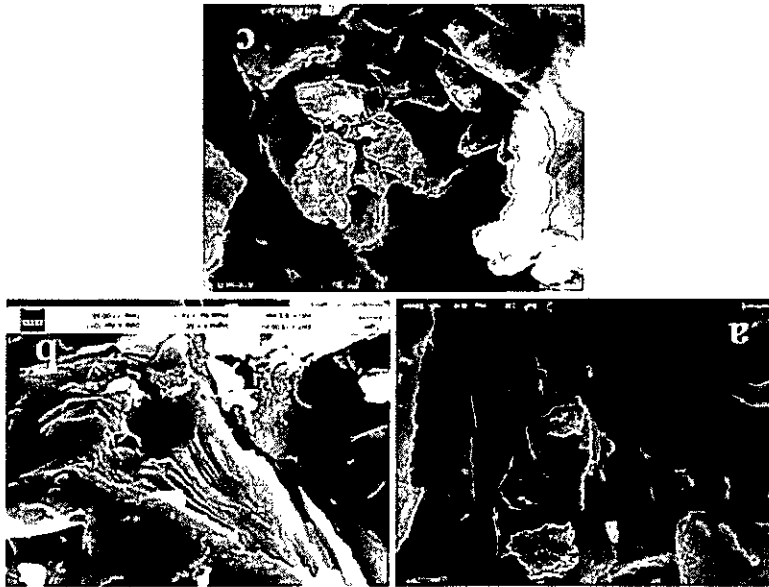


Figura A1. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los compositos laminares TIMAc sintetizados variando la relación TTIP: Ac. Mirístico; a) 1:1.5, b) 1:1 y c) 1:2.

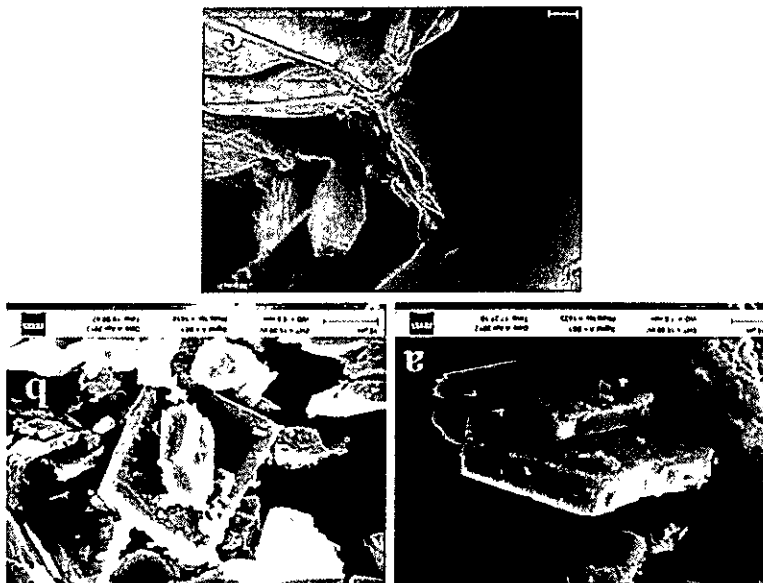


Figura A3. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de los compositos laminares TISAc sintetizados variando la relación TTIP: Ac. Estéarico; a) 1:1.5, b) 1:1 y c) 1:2.

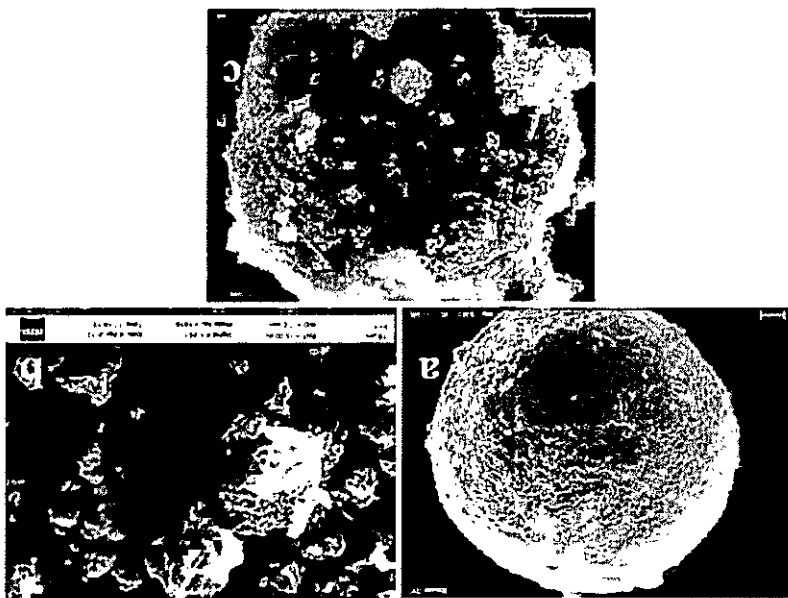
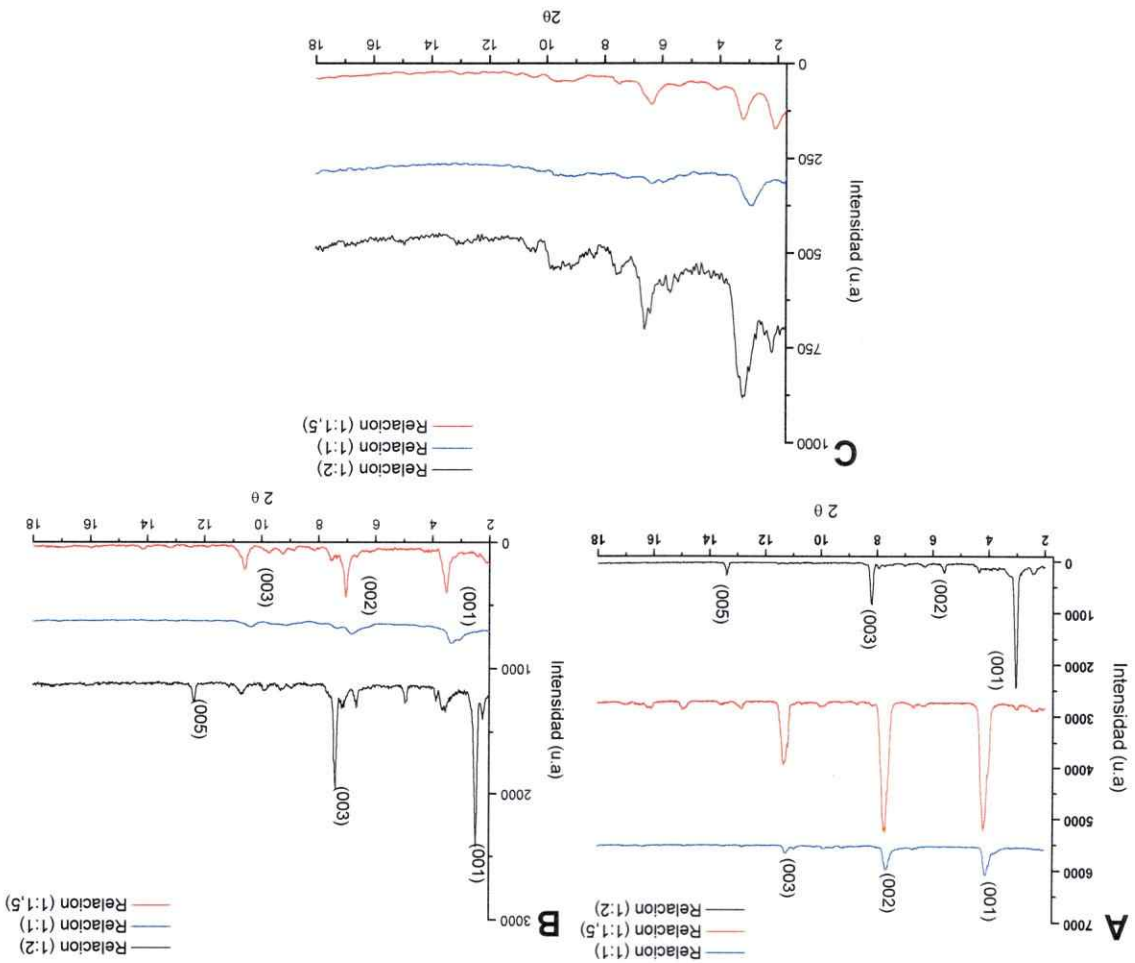


Figura A4. Patrones de difracción de Rayos X (DRX) de los composites laminares TiMAc, TiPAc y TiSAC sintetizados variando la relación TTIP: Ac. Carboxílico (1:X) donde X= 1, 1.5 y 2. a) TiMAc, b) TiPAc y c) TiSAC.



APÉNDICE B

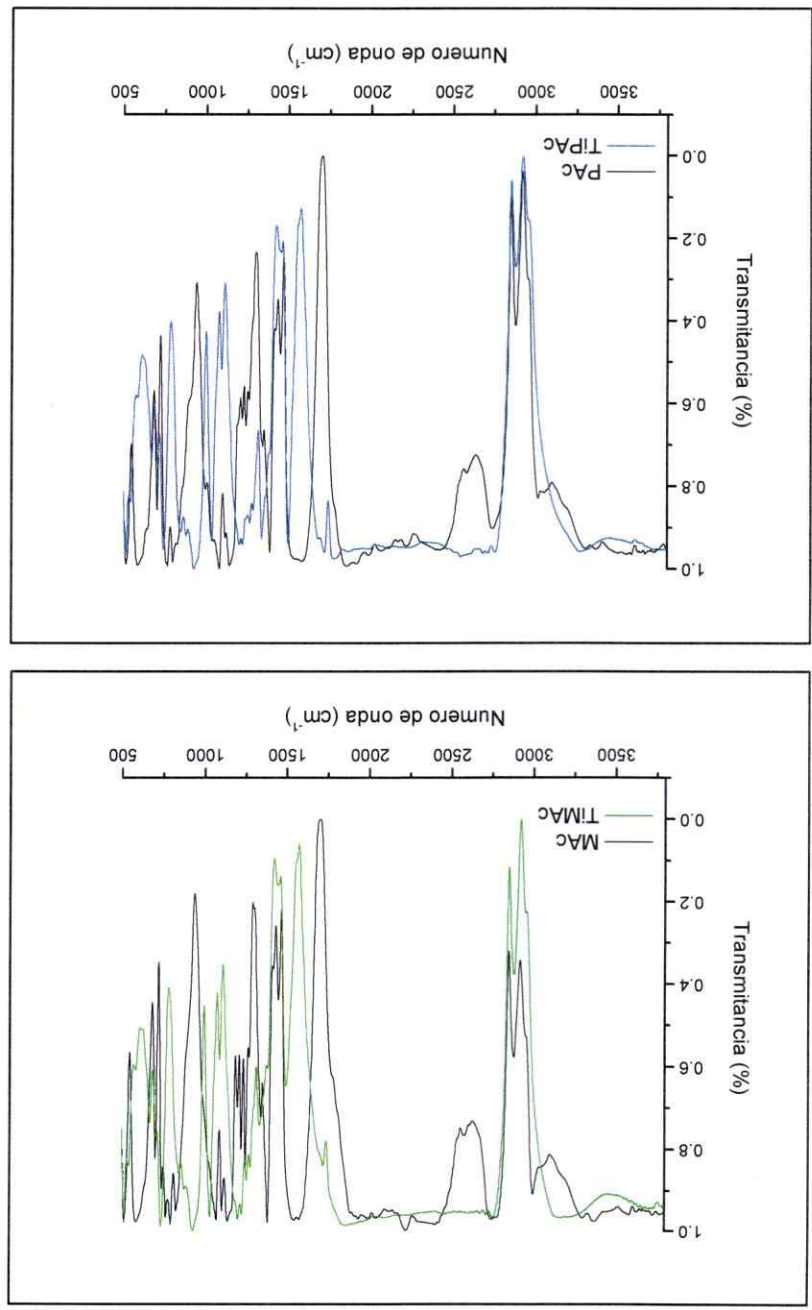
Tabla B-1. Asignación de las vibraciones FT-IR de los compositos laminares TIMAc, TIPAc y TISAc sintetizados.

Asignación de la vibración	Ac. Carboxílico Pristino (cm ⁻¹)	Composito Laminares (cm ⁻¹)
$\nu(\text{O}-\text{H})$	3290 - 2995	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2959	2961
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2917 y 2849	2919 y 2850
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1705	1573
$\nu(\text{CO}_2)$	----	----
$\delta_{\text{sc}}(\text{CH}_2)$ cadena	1467	1464
$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$	----	----
$\nu(\text{C}-\text{O}), \delta_{\text{sc}}/\text{roc}(\text{O}-\text{H})$	1433	1431
$\delta_{\text{sc}}/\text{roc}(\text{CH}_2-\text{CO})$	1409	1412
$\delta(\text{CH}_2)$ cadena alifática	1350 - 1180	----
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1300	1301
$\delta_{\text{sc}}(\text{CH}_2)$ cadena	1217	----
	1195	
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1110	1110
$\nu(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti})$		999
$\delta(\text{O}-\text{H} \dots \text{O})$ fuera del plano	942	----
$\nu(\text{Ti}-\text{O})$	----	785
$\delta_{\text{w}}(\text{C}-\text{O})$ fuera del plano	720	728
$\delta(\text{O}-\text{C}=\text{O})$	685	684
$\nu(\text{Ti}-\text{O})$	----	615
$\delta_{\text{sc}}(\text{C}-\text{C}=\text{O})$ en el plano	548	571
$\nu(\text{Ti}-\text{O})$		464

Asignación de la vibración	AG-TiMAC (cm ⁻¹)	AG-TiO ₂ (cm ⁻¹)
$\nu(\text{O-H})$	3656-2815	3656-2985
$\nu^{\text{as}}(\text{CH}_2)$	2925	-
$\nu^{\text{s}}(\text{CH}_2)$	2851	-
$\delta^{\text{sc}}(\text{H-O-H})$	-	1632
$\nu(\text{Ti-O-C})$	1535	1539 (TTP)
$\delta^{\text{as}}(\text{C-OH})_{\text{TTP}}$	-	1445
$\delta(\text{CH}_2)$	1452	1438
$\nu(\text{Ti-O-C})$	1312	-
$\nu(\text{C-O})$	1110	-
$\nu(\text{Ti-O-Ti})$	1000	658
$\nu(\text{Ti-O})$	850	820
$\nu(\text{Ti-O})$	660	640

Tabla B-II. Asignación de las vibraciones FT-IR de los aerogeles sintetizados.

Figura B1. Espectros FT-IR de los compositos TiMAc y TiPAc en comparación con sus respectivos ácidos carboxílicos.



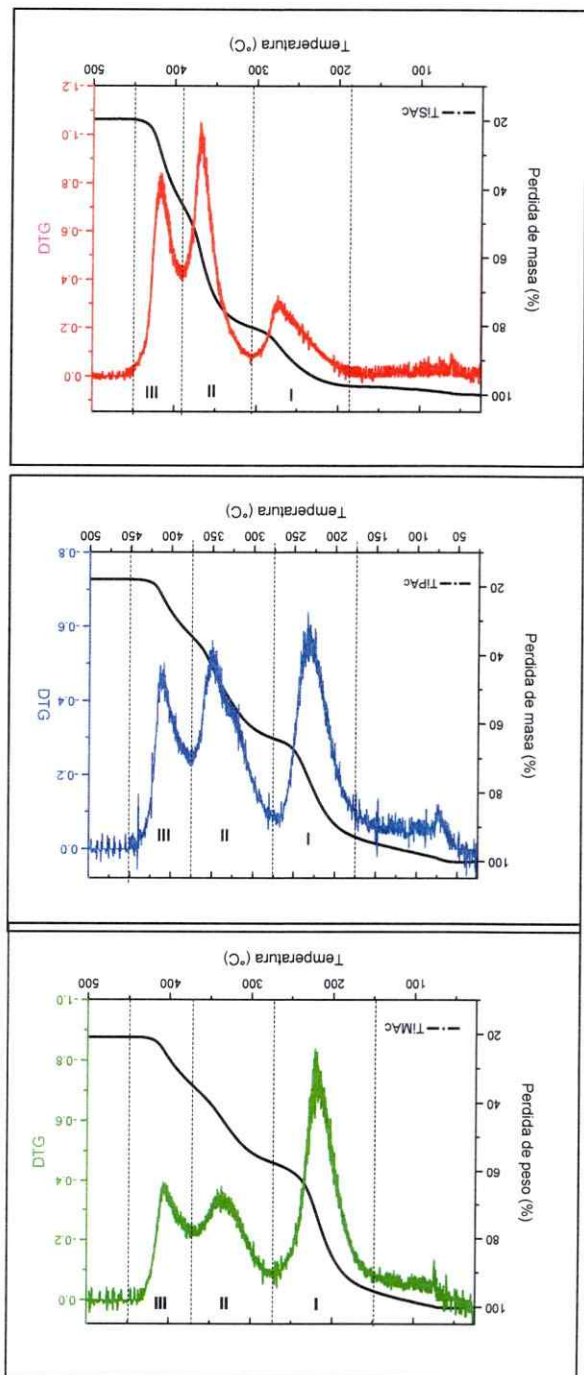


Figura C1. Termogramas TG/DTG de los composites TiMAc, TiPAc y TiSAc sintetizados.

Figura C2. Termogramas TG/DTG de los aerogeles AG-TiMAc y AG-TiO₂ sintetizados.

