

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS  
MACROMOLECULARES DE Ti/Quitosano Y Ti/PS-co-4-PVP  
SU CONVERSIÓN A TiO<sub>2</sub> Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS  
FOTOCATALÍTICOS***

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al  
grado de Doctor en Química por:

***PATRICIO ANDRES ALLENDE  
GONZALEZ***

Director de Tesis: Dr. Carlos Díaz Valenzuela  
Dra. Lorena Barrientos Poblete

Santiago-Chile  
Julio-2017

## PRESENTACIONES A CONGRESOS

---

### 2016

- **15-18 de noviembre 2016, La Serena, Chile.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz, M.A. Laguna. *“Formación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por un método en estado sólido: estudio de su mecanismo”* XVI Encuentro de Química Inorgánica.
- **5-7 septiembre 2016, Olmué, Chile.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz, *“Influencia de la morfología, tamaño y fase cristalina en el desempeño fotocatalítico de nanoestructuras de dióxido de titanio”* IV Congreso nacional de nanotecnología 2016.
- **22-24 marzo 2016, Punta de Tralca, Chile.**  
P. Allende, C. Díaz, L. Barrientos, M.A. Laguna. *“Nanostructured titanium dioxide as potential electrode in dye-sensitized solar cells”* Workshop on novel solar cells materials.
- **19-22 enero 2016, Concepción, Chile.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz, M.A. Laguna. *“Efecto de la fase cristalina de dióxido de titanio nanoestructurado sintetizado por un método en estado sólido en la fotodegradación de azul de metileno”* 32° Congreso Latinoamericano de Química XXXI Jornadas Chilenas de Química.

### 2014

- **10-12 diciembre 2014, Termas de Catillo, Parral.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz. *“Efecto de la temperatura en la fase cristalina de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado usando precursores Ti-polímero por un método en estado sólido”* XV Encuentro de Química Inorgánica.

### 2013

- **12-15 noviembre de 2013, Gran Hotel Pucón, Pucón.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz. *“Control de la fase cristalina de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado usando precursores Ti-Quitosano en estado sólido”* XXX Jornadas Chilenas de Química.
- **22-25 Octubre de 2013, Hotel Puerta del Sur, Valdivia.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz. *“TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Obtained by a Solid State Method and Its Photocatalytic Activity”* 2nd International Conference on Materials Science (ICMS).

### 2012

- **6-9 noviembre de 2012, Resort Rosa Agustina, Olmué.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz. *“Efecto de la naturaleza del precursor en la morfología y tamaño de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado usando precursores Ti-polímero en estado sólido”* XIV Encuentro de química Inorgánica.
- **1-5 Octubre de 2012, Universidad Federico Santa María, Valparaíso.**  
P. Allende, L. Barrientos, C. Díaz. *“Efecto de la naturaleza del precursor en la morfología y fase de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado usando precursores Ti-Polímero en Estado Sólido”* II Congreso Internacional de Nanotecnología.

## **PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS**

---

**Allende P**, Laguna-Bercero M.A, Barrientos L, Valenzuela M.L and Díaz C. *“Solid State Tuning of TiO<sub>2</sub> Morphology, Crystal Phase and Size by Metal Macromolecular Complexes and its Superior Photocatalytic performance to pollutant degradation”*. Applied Catalysis B: Environmental. (Manuscrito en revisión 2017).

**Allende P**, Laguna-Bercero M.A, Barrientos L, Valenzuela M.L and Díaz C. *“Mechanism Insight into the phase control of TiO<sub>2</sub> formation from Ti precursor in solid state: A micro Raman spectroscopy study”*. Journal of Raman Spectroscopy (Manuscrito por enviar 2017).

## **AGRADECIMIENTOS**

Una gran etapa profesional ha finalizado, viviendo momentos llenos de felicidad y tristeza. Han sido años de mucho esfuerzo y dedicación, postergando varios sueños por uno mayor. Es debido a esto, que debo agradecer ante todo a Dios y a la Mater, por bendecirme al nacer en una hermosa familia que es mi pilar fundamental, el soporte necesario en las situaciones de duda. Gracias también, por poner en el camino a aquellas personas que forman parte de la familia que yo elegí, que siempre me entregaron su cariño incondicional y esa palabra precisa para seguir adelante sin bajar los brazos. Familia los amo.

Sin duda este proceso me ha hecho crecer intelectual y socialmente, descubrir el mundo científico a través de las pasantías doctorales y congresos, es una de las experiencias más enriquecedoras que pude disfrutar. Colaborar con grandes personas y académicos de centros de investigación de nivel mundial, me ayudó a perfeccionar mi trabajo. Agradezco por ello, a mis profesores tutores Dra. Lorena Barrientos por sus consejos de índole personal y profesional y al Dr. Carlos Díaz, por recibirme de manera muy acogedora en su laboratorio y brindarme todas las facilidades para desarrollar sin problemas mi tesis. A mis amigos y compañeros de laboratorio por su ayuda y sobre todo amistad.

Por ésta razón, le pido a Dios que me brinde la fuerza, tranquilidad, sabiduría, para enfrentar y superar cada uno de los obstáculos que se presenten en el futuro, con la convicción de dar siempre lo mejor de mí.

**A TODOS USTEDES MUCHAS GRACIAS**



# ÍNDICE

RESUMEN.....	7
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN .....	11
<b>1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....</b>	<b>12</b>
<i>1.1 Nanomateriales .....</i>	<i>12</i>
<i>1.2 Óxidos metálicos .....</i>	<i>14</i>
<i>1.3 Métodos de síntesis en solución.....</i>	<i>14</i>
<i>1.4 Métodos de síntesis en estado sólido .....</i>	<i>15</i>
<b>2. DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>16</b>
<i>2.1 Formas cristalinas de TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>16</i>
<i>2.3 Dióxido de titanio nanoestructurado.....</i>	<i>18</i>
<i>2.4 Métodos de síntesis .....</i>	<i>18</i>
<i>2.4.1 Métodos en solución.....</i>	<i>18</i>
<i>2.4.2 Métodos en estado sólido .....</i>	<i>20</i>
<b>3. QUITOSANO .....</b>	<b>22</b>
<b>4. POLI (ESTIRENO-co-4-VINILPIRIDINA), PS-co-4-PVP .....</b>	<b>23</b>
<b>5 APLICACIONES DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>) .....</b>	<b>24</b>
<i>5.1 Fotocatálisis .....</i>	<i>24</i>
<i>5.2 Degradación de azul de metileno .....</i>	<i>27</i>
<i>5.3 Factores claves en el desempeño fotocatalítico .....</i>	<i>28</i>
CAPÍTULO II HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	31
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>32</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
CAPÍTULO III PARTE EXPERIMENTAL .....	34
<b>1. MÉTODOS Y MATERIALES .....</b>	<b>35</b>
<i>1.1. Reactivos y solventes .....</i>	<i>35</i>
<i>1.2 Instrumentación.....</i>	<i>35</i>
a. Pirólisis.....	35
b. Espectroscopia Infrarroja (IR).....	35
c. Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de <sup>13</sup> C (RMN- <sup>13</sup> C).....	35
d. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis .....	36
e. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA) .....	36
f. Espectroscopia Raman .....	36
g. Difracción de Rayos X en muestra de polvo policristalino (DRX).....	37
h. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	37
i. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).....	37
j. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	37
k. Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM) y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED).....	38

<b>2. SÍNTESIS</b> .....	39
<b>2.1 Síntesis complejos macromoleculares con estequiometría 1:1</b> .....	39
<b>2.1.1 Preparación de <math>(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)</math> 1:1 (I)</b> .....	39
<b>2.1.2 Preparación de <math>(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)</math> 1:1 (II)</b> .....	39
<b>2.1.3 Preparación de <math>(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)</math> 1:1 (III)</b> .....	40
<b>2.1.4 Preparación de <math>(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)</math> 1:1 (IV)</b> .....	40
<b>2.1.5 Preparación de <math>(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)</math> 1:1 (V)</b> .....	40
<b>2.1.6 Preparación de <math>(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)</math> 1:1 (VI)</b> .....	41
<b>2.2 Síntesis complejos macromoleculares con estequiometría 1:5</b> .....	42
<b>2.2.1 Preparación de <math>(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)</math> 1:5 (I)<sub>5</sub></b> .....	42
<b>2.2.2 Preparación de <math>(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)</math> 1:5 (II)<sub>5</sub></b> .....	42
<b>2.2.3 Preparación de <math>(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)</math> 1:5 (III)<sub>5</sub></b> .....	43
<b>2.2.4 Preparación de <math>(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)</math> 1:5 (IV)<sub>5</sub></b> .....	43
<b>2.2.5 Preparación de <math>(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)</math> 1:5 (V)<sub>5</sub></b> .....	43
<b>2.2.6 Preparación de <math>(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)</math> 1:5 (VI)<sub>5</sub></b> .....	44
<b>2.3 Síntesis <math>TiO_2</math> nanoestructurado</b> .....	45
<b>3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS</b> .....	47
<b>3.1 Medidas de adsorción de azul de metileno en la superficie de <math>TiO_2</math> nanoestructurado</b> .....	47
<b>3.2 Degradación fotocatalítica de azul de metileno</b> .....	47
<b>CAPÍTULO IV ANÁLISIS Y DISCUSIÓN</b> .....	49
<b>1. CARACTERIZACIÓN COMPLEJOS MACROMOLECULARES</b> .....	50
<b>a) Espectroscopia Infrarroja (IR)</b> .....	50
<b>b) Espectroscopia Reflectancia Difusa UV-Vis</b> .....	52
<b>c) Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de Carbono (RMN-<sup>13</sup>C)</b> .....	55
<b>d) Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)</b> .....	63
<b>e) Espectroscopia Raman</b> .....	71
<b>f) Mecanismo de formación de nanopartículas de <math>TiO_2</math></b> .....	75
<b>g) Modelo de coordinación simple</b> .....	77
<b>2. CARACTERIZACIÓN DE <math>TiO_2</math> NANOESTRUCTURADO</b> .....	80
<b>a) Difracción de Rayos X en muestras de polvo policristalino (DRX)</b> .....	80
<b>b) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</b> .....	87
<b>c) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)</b> .....	96
<b>3. MEDIDAS DEL EFECTO FOTOCATALÍTICO DE <math>TiO_2</math></b> .....	109
<b>CAPÍTULO V CONCLUSIONES</b> .....	123
<b>CAPÍTULO VI REFERENCIAS</b> .....	126

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Generación progresiva de nanoestructuras.....	<b>13</b>
<b>Figura 2.</b> a) Rutilo, b) Anatasa, c) Broquita, d) Bronce $\beta$ .....	<b>16</b>
<b>Figura 3.</b> Representación esquemática general de precursores derivados metálicos de (a) Quitosano y (b) Poli- (estireno-co-4-vinilpiridina).....	<b>23</b>
<b>Figura 4.</b> Esquema de un proceso fotocatalítico.....	<b>26</b>
<b>Figura 5.</b> Fórmula estructural del azul de metileno.....	<b>28</b>
<b>Figura 6.</b> Complejos macromoleculares a)I, b)II, c)III, d)IV, e)V y f)VI..	<b>41</b>
<b>Figura 7.</b> Representación esquemática del proceso de pirólisis y los productos pirolíticos a 800 °C a) Ip y Iip; b) IIIp y IVp; c) Vp y VIp.....	<b>45</b>
<b>Figura 8.</b> Montaje para evaluar el desempeño fotocatalítico.....	<b>48</b>
<b>Figura 9.</b> Espectro Infrarrojo del polímero Quitosano (rojo) y el complejo (TiOSO <sub>4</sub> )•(Quitosano) (negro).....	<b>50</b>
<b>Figura 10.</b> Espectro Infrarrojo del polímero PS-co-4-PVP (rojo) y el complejo (TiOSO <sub>4</sub> )•(PS-co-4-PVP) (IV) (negro).....	<b>51</b>
<b>Figura 11.</b> Espectro de absorción Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> , complejos (I) y (II).....	<b>52</b>
<b>Figura 12a.</b> Absorción TiO(acac) <sub>2</sub> , complejos (V) y (VI).....	<b>53</b>
<b>Figura 12b.</b> Deconvolución complejo (V).....	<b>54</b>
<b>Figura 12c.</b> Deconvolución TiO(acac) <sub>2</sub> .....	<b>54</b>
<b>Figura 13.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de Quitosano.....	<b>55</b>
<b>Figura 14a.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de complejo macromolecular (I).....	<b>56</b>
<b>Figura 14b.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de complejo macromolecular (III).....	<b>57</b>
<b>Figura 14bc.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de complejo macromolecular (V).....	<b>57</b>
<b>Figura 15.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de PS-co-4-PVP.....	<b>59</b>
<b>Figura 16a.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de complejo macromolecular (II).....	<b>60</b>
<b>Figura 16b.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de complejo macromolecular (IV).....	<b>60</b>
<b>Figura 16c.</b> Espectro RMN- <sup>13</sup> C de complejo macromolecular (VI).....	<b>61</b>
<b>Figura 17.</b> TGA/DTA de Quitosano.....	<b>63</b>
<b>Figura 18.</b> TGA/DTA del precursor metálico TiOSO <sub>4</sub> .....	<b>64</b>

<b>Figura 19.</b> TGA/DTA del complejo (TiOSO <sub>4</sub> )•(Quitosano) (III).....	<b>65</b>
<b>Figura 20.</b> TGA/DTA interacción física entre Quitosano y TiOSO <sub>4</sub> .....	<b>66</b>
<b>Figura 21.</b> TGA/DTA de PS-co-4-PVP.....	<b>67</b>
<b>Figura 22.</b> TGA/DTA complejo (TiOSO <sub>4</sub> )•(PS-co-4-PVP) (IV).....	<b>68</b>
<b>Figura 23.</b> Raman complejo (TiOSO <sub>4</sub> )•(Quitosano) (III) 400 °C.....	<b>72</b>
<b>Figura 24.</b> Raman complejo (Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> )•(PS-co-4-PVP) (II) 400 °C.....	<b>73</b>
<b>Figura 25.</b> Esquema del mecanismo de formación de nanoestructuras de TiO <sub>2</sub> .....	<b>76</b>
<b>Figura 26.</b> Representación esquemática de la posible coordinación de (TiOSO <sub>4</sub> )•(Quitosano) (III).....	<b>77</b>
<b>Figura 27.</b> (a) Representación esquemática de la posible coordinación de (Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> )•(PS-co-4-PVP) (II) y (b) apilamiento $\pi$ - <i>stocking</i> .....	<b>78</b>
<b>Figura 28.</b> Complejos (a) I, (b) II y (c) III. Titanio (blanco), Carbono (verde oscuro), Oxígeno (rojo), Nitrógeno (azul), Cloro (amarillo), Hidrógeno (blanco).....	<b>79</b>
<b>Figura 29.</b> Patrones DRX para el producto pirolítico (III) <sub>p</sub> a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.....	<b>81</b>
<b>Figura 30.</b> Patrones DRX para el producto pirolítico (IV) <sub>p</sub> a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.....	<b>82</b>
<b>Figura 31.</b> Patrones DRX para el producto pirolítico (VI) <sub>p</sub> a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.....	<b>83</b>
<b>Figura 32.</b> FE- SEM TiO <sub>2</sub> -Rutilo-(I) <sub>p(800)</sub> .....	<b>88</b>
<b>Figura 33.</b> Imágenes SEM de TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III) <sub>p</sub> a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.....	<b>89</b>
<b>Figura 34.</b> Imágenes FE-SEM de TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III) <sub>p(800)</sub> .....	<b>90</b>
<b>Figura 35.</b> Imágenes FE-SEM de TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(IV) <sub>p(800)</sub> .....	<b>91</b>
<b>Figura 36.</b> Imágenes SEM de TiO <sub>2</sub> -(VI) <sub>p</sub> a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.....	<b>92</b>
<b>Figura 37.</b> Imágenes SEM para los productos pirolíticos a) (I) <sub>p</sub> , b) (II) <sub>p</sub> , c) (III) <sub>p</sub> , d) (IV) <sub>p</sub> , e) (V) <sub>p</sub> y f) (VI) <sub>p</sub> pirolizados a 600 °C.....	<b>92</b>

<b>Figura 38.</b> Imágenes SEM para a) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(I)p <sub>(500)</sub> , b) TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(I)p <sub>(600)</sub> , c) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(II)p <sub>(500)</sub> , d) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(II)p <sub>(600)</sub> .....	<b>93</b>
<b>Figura 39.</b> Imágenes SEM de a) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(700)</sub> , b) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(800)</sub> , c) TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(IV)p <sub>(700)</sub> , d) TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(IV)p <sub>(800)</sub> ..	<b>94</b>
<b>Figura 40.</b> Imágenes SEM para los productos pirolíticos a) (I) <sub>5p</sub> , b) (II) <sub>5p</sub> , c) (III) <sub>5p</sub> , d) (IV) <sub>5p</sub> , e) (V) <sub>5p</sub> y f) (VI) <sub>5p</sub> pirolizados a 800 °C.....	<b>95</b>
<b>Figura 41.</b> Imágenes TEM para a) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(II)p <sub>(500)</sub> , b) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(II)p <sub>(600)</sub> , c) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(II)p <sub>(700)</sub> , d) TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(II)p <sub>(800)</sub> .....	<b>98</b>
<b>Figura 42.</b> Imágenes TEM para a) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(500)</sub> , b) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(600)</sub> , c) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(700)</sub> , d) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(800)</sub> .	<b>99</b>
<b>Figura 43.</b> Histogramas de a) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(500)</sub> , b) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(600)</sub> , c) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(700)</sub> , d) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(800)</sub> .....	<b>100</b>
<b>Figura 44.</b> Imagen HR-TEM de a) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(600)</sub> y b) TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(800)</sub> .....	<b>101</b>
<b>Figura 45.</b> Imagen HR-TEM de TiO <sub>2</sub> -Rutilo-(I)p <sub>(800)</sub> .....	<b>101</b>
<b>Figura 46.</b> Imagen HR-TEM de TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(IV)p <sub>(800)</sub> .....	<b>102</b>
<b>Figura 47.</b> Imagen TEM, análisis EDS e histograma de TiO <sub>2</sub> -Mezcla-(I) <sub>5p</sub> (800).....	<b>104</b>
<b>Figura 48.</b> Imagen TEM, análisis EDS e histograma de TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III) <sub>5p</sub> (800).....	<b>104</b>
<b>Figura 49.</b> Diagrama de <i>Tauc</i> fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III)p <sub>(800)</sub> ....	<b>107</b>
<b>Figura 50.</b> Degradación de AM usando como fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -Anatasa-(III) 800°C.....	<b>109</b>
<b>Figura 51.</b> Curvas de degradación de AM usando como fotocatalizador TiO <sub>2</sub> -Anatasa (III) calcinada a diferentes temperaturas.....	<b>110</b>
<b>Figura 52.</b> Curvas desempeño fotocatalítico de cada material obtenidos a diferentes temperaturas a) TiO <sub>2</sub> -(I)p, b) TiO <sub>2</sub> -(II)p, c) TiO <sub>2</sub> -(III)p, d) TiO <sub>2</sub> -(IV)p, e) TiO <sub>2</sub> -(V)p y f) TiO <sub>2</sub> -(VI)p.....	<b>112</b>
<b>Figura 53.</b> Constante de velocidad fotocatalizador <i>TiO<sub>2</sub>-A-(III)p<sub>(800)</sub></i> .....	<b>119</b>
<b>Figura 54.</b> Reutilización del fotocatalizador <i>TiO<sub>2</sub>-A-(III)p<sub>(800)</sub></i> .....	<b>120</b>
<b>Figura 55.</b> Degradación de AM con <i>TiO<sub>2</sub>-A-(III)p<sub>(800)</sub></i> y Degussa P25...	<b>122</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 1.</b> Rendimiento pirolítico de TiO <sub>2</sub> nanoestructurado a partir de macrocomplejos obtenidos con relación molar 1:1.....	<b>46</b>
<b>Tabla 2.</b> Desplazamientos químicos de C2-NH <sub>2</sub> , C3-OH y C6-OH en el polímero Quitosano y los complejos (I), (III) y (V).....	<b>58</b>
<b>Tabla 3.</b> Desplazamientos químicos de PS-co-4-PVP y los complejos (II), (IV) y (VI).....	<b>62</b>
<b>Tabla 4.</b> Resumen de las pérdidas de peso obtenidas por TGA.....	<b>68</b>
<b>Tabla 5.</b> Porcentaje de coordinación de Titanio al polímero.....	<b>70</b>
<b>Tabla 6.</b> Resumen de las bandas D y G de los macrocomplejos.....	<b>74</b>
<b>Tabla 7.</b> Fases cristalinas de TiO <sub>2</sub> a partir de una relación molar 1:1.....	<b>80</b>
<b>Tabla 8.</b> Fases cristalinas de TiO <sub>2</sub> a partir de una relación molar 1:5.....	<b>86</b>
<b>Tabla 9.</b> Resumen de morfologías obtenidas por SEM.....	<b>87</b>
<b>Tabla 10.</b> Resumen morfologías producto pirolítico relación molar 1:5....	<b>95</b>
<b>Tabla 11.</b> Resumen tamaños “promedios” productos pirolíticos relación molar 1:1.....	<b>97</b>
<b>Tabla 12.</b> Resumen tamaños “promedios” productos pirolíticos relación molar 1:5.....	<b>103</b>
<b>Tabla 13.</b> Resumen de fase, tamaño y morfología de los productos pirolíticos relación molar 1:1.....	<b>105</b>
<b>Tabla 14.</b> Resumen de los valores de <i>Band gap</i> .....	<b>108</b>
<b>Tabla 15.</b> Resumen de las concentraciones normalizadas de los fotocatalizadores por cada tiempo de irradiación.....	<b>111</b>
<b>Tabla 16.</b> Datos cinéticos para la degradación de azul de metileno con TiO <sub>2</sub> nanoestructurado.....	<b>118</b>
<b>Tabla 17.</b> Comparación fotocatalizadores comerciales de TiO <sub>2</sub> en la degradación de Azul de metileno	<b>121</b>

## **RESUMEN**

En las últimas décadas, el dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se ha convertido en uno de los materiales más estudiados por la comunidad científica, debido a sus propiedades físicas y químicas, que hacen de este material un semiconductor con potencial aplicación en catálisis que involucran reacciones fotoquímicas. A nuestro conocimiento, una de las aplicaciones prácticas promisorias en la descomposición de compuestos orgánicos o tinturas contaminantes tales como azul de metileno, es utilizar a este semiconductor como material fotoactivo en estado sólido para remediar aguas contaminadas.

El propósito del siguiente trabajo de investigación es sintetizar materiales nanoestructurados de  $\text{TiO}_2$  a partir de un método en estado sólido, usando como precursores, complejos macromoleculares de tipo  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (I),  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{Quitoso})$  (III),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV),  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (V), y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI). Estos complejos macromoleculares, se forman por reacción del compuesto de titanio con un polímero que actúa como molde/estabilizante en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), los cuales se caracterizaron por Espectroscopia Infrarroja (IR), Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de Carbono 13 (RMN- $^{13}\text{C}$ ), Espectroscopia UV-Visible (UV-Vis), Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA) y Espectroscopia Raman.

La pirólisis de estos precursores a diferentes temperaturas 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C conduce a la formación de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado con una única fase cristalina, ya sea anatasa o rutilo, no obstante, hay casos en que se obtiene una mezcla de ellas. Las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), para determinar la morfología y tamaño promedio que es obtenido a partir de este método de síntesis, estableciendo el importante rol que desempeña la naturaleza del precursor. Las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas poseen diferentes morfologías, como por ejemplo; superficies porosas con forma de microfibras, superficies granulares y estructuras

laminares. En esta diversidad de formas, destacan las microfibras formadas por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fusionadas, con diámetros promedios que alcanzan, en uno de los sistemas los 7 nm.

La morfología, fase cristalina y tamaño de estas nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  son los principales factores que determinan el desempeño fotocatalítico, por lo tanto, uno de los objetos de estudio que abordó este trabajo de investigación, fue el orden de importancia que tiene cada uno de estos factores en la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ . Logrando correlacionar su influencia siguiendo el orden morfología > tamaño > fase cristalina. Para llevar a cabo este estudio, se evalúan los veinticuatro materiales bajo iluminación UV-Vis, para cuantificar el grado de decoloración de azul de metileno en una solución acuosa. El material funcional que muestra una mayor eficiencia fotocatalítica, son las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con fase anatasa, obtenido del precursor  $(\text{TiOSO}_4) \cdot (\text{Quitosano})$  (III) pirolizado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , logrando degradar un 87 % en tan solo 25 minutos, logrando alcanzar un mejor desempeño que el material más utilizado a nivel comercial (Degussa P25).



## **ABSTRACT**

In recent decades, Titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) has become one of the most studied materials by the scientific community, due to its physical and chemical properties, which make this material a potential catalyst for use in catalysis photochemical reactions. To our knowledge, one of the promising practical applications in the decomposition of organic compounds or polluting dye such as methylene blue is the use of this semiconductor as a solid state photoactive material to remediate contaminated water.

The purpose of the next research is to synthesize nanostructured  $\text{TiO}_2$  materials from a solid-state method, using as precursors,  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{Chitosan})$  (I),  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{Chitosan})$  (III),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV),  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{Chitosan})$  (V), y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI). These macromolecular complexes are formed by reaction of the titanium compound with a polymer which acts as a template/stabilizer in dichloromethane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), which will be characterized by Infrared Spectroscopy (IR), solid state Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Carbon 13 (RMN- $^{13}\text{C}$ ), UV-Visible Spectroscopy (UV-Vis), Thermogravimetric Analysis (TGA / DTA) and Raman Spectroscopy.

The pyrolysis of these precursors at different temperatures at  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  leads to the formation of nanostructured  $\text{TiO}_2$  with a single crystalline phase, either anatase or rutile, however, there are cases in which gets a mixture of them. The  $\text{TiO}_2$  nanostructures were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Electron Transmission Electron Microscopy (TEM), to determine the morphology and average size that is obtained from this method of synthesis, establishing the important role played by the nature of the precursor. The obtained  $\text{TiO}_2$  nanostructures have different morphologies, for example; Porous surfaces in the form of microfibers, granular surfaces and laminar structures. In this diversity of forms, the microfibers formed by fused  $\text{TiO}_2$  nanoparticles stand out, with average diameters reaching 7 nm in one of the systems.

The morphology, crystalline phase and size of these TiO<sub>2</sub> nanostructures are the main factors that determine the photocatalytic performance, therefore, one of the objects of study that addressed this research work was the order of importance that each of these factors in the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>. In order to correlate its influence following the order morphology > size > crystalline phase. To carry out this study, the twenty-four materials under UV-Vis illumination are evaluated to quantify the degree of methylene blue discoloration in an aqueous solution. The functional material that shows a higher photocatalytic efficiency, are the nanoparticles of TiO<sub>2</sub> with anatase phase, obtained from the precursor (TiOSO<sub>4</sub>)•(Chitosan) (III) pyrolyzed at 800 ° C, degrading 87% in just 25 minutes, achieving a better performance than the commercially used material (Degussa P25).

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

---

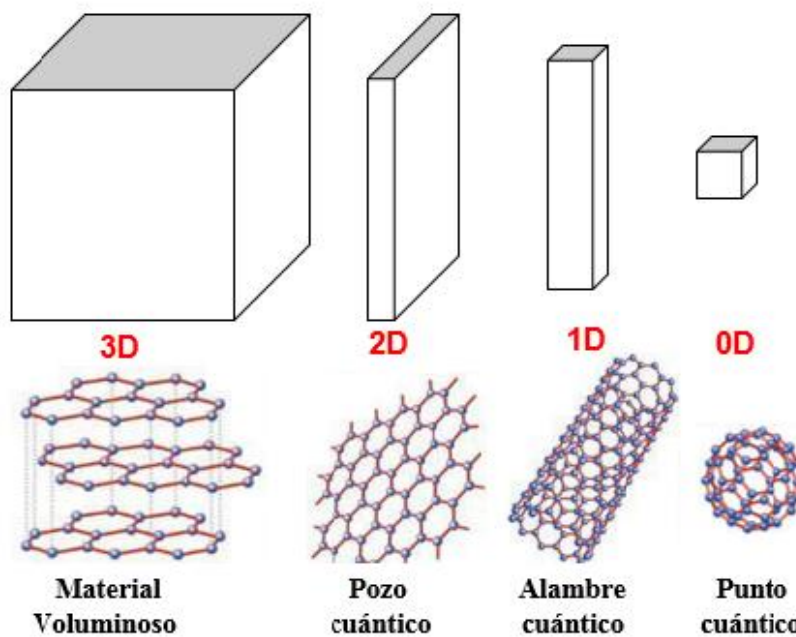
## ***1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA***

En las últimas décadas, uno de los problemas importantes relacionados con la contaminación ha sido el aumento de los compuestos orgánicos encontrados en recursos hídricos, generados por residuos de industrias, agricultura, población, asociados al crecimiento económico y alta urbanización, entre otros factores.<sup>1,2</sup> Los contaminantes orgánicos se han convertido en uno de los problemas ambientales más graves hoy en día, debido a su alta toxicidad y dificultad para su degradación. Su presencia en agua causa problemas al ecosistema acuático, disminución del oxígeno y problemas de salud humana.<sup>3,4</sup> En este escenario, se ha hecho necesario implementar nuevas tecnologías para eliminar o reducir la concentración de estos contaminantes en el agua. Entre estas tecnologías destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs), que incluyen reacciones de ozonación, fotocátalisis, fotólisis y combinación de procesos. Las principales ventajas de los PAOs son la alta eficiencia, la reproducibilidad, la conversión de compuestos tóxicos en moléculas menos tóxicas, llegando incluso a oxidarse en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (mineralización).<sup>5,6</sup> En este sentido, el uso de nanomateriales, ha sido ampliamente utilizado por la comunidad científica para descontaminar aguas residuales mediante estos procesos, debido a sus características físicas y químicas únicas, por lo tanto su eficacia en la eliminación de contaminantes ha develado un gran potencial en este tipo de materiales funcionales.

### ***1.1 Nanomateriales***

Los Nanomateriales pueden ser definidos como aquellos materiales con al menos una de sus dimensiones en escala nanométrica, generalmente entre 1-100 nm, puesto que el efecto de confinamiento cuántico, asociado a las nuevas propiedades que presenta el material se dan en este rango de tamaño.<sup>7</sup> Esta definición incluye por ejemplo capas delgadas de un espesor en el rango nanométrico, puntos cuánticos, nanoaglomerados, nanopartículas, fibras, alambres y puntos cuánticos.

Si se reduce una dimensión a un rango entre 1 y 100 nm, mientras que las otras dos dimensiones se mantienen inalteradas, obtenemos la estructura que se conoce como *pozo cuántico*. Si son dos las dimensiones que se reducen, mientras la tercera se mantiene macroscópica, la estructura resultante se llama *alambre cuántico*. El caso extremo de este proceso de reducción de tamaños, en el que las tres dimensiones llegan a ser nanométricas, se define en Nanociencia como *punto cuántico* (*quantum dot*). La palabra cuántico está asociada a estos tres tipos de estructuras, ya que los cambios en las propiedades son explicados mediante la “teoría mecánico-cuántica” siendo por ejemplo los puntos cuánticos explicados mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para la cuantización de las energías utilizando “la partícula en la caja”. La **figura 1** ilustra los diferentes tipos de nanoestructuras de carbono, tales como grafeno (2D), nanotubo (1D) y fulereno (0D).



**Figura 1.** Generación progresiva de nanoestructuras.

La principal característica que presentan estos materiales es que ellos poseen propiedades diferentes al material en su estado macroscópico (*bulk*). Ejemplo de ello, son las propiedades ópticas a través de la Resonancia de Plasmón Superficial de las nanopartículas que es dependiente del tamaño del material. También algunas

propiedades físicas,<sup>8</sup> como el punto de fusión es también tamaño dependiente, encontrándose un descenso de este al disminuir el diámetro del sistema.

Las propiedades químicas de los Nanomateriales también son diferentes a la de los respectivos materiales en estado *bulk*.<sup>9</sup> En general la reactividad química aumenta significativamente con la disminución de tamaño de la partícula,<sup>10,11</sup> debido al incremento de la superficie de contacto de la estructura.

## ***1.2 Óxidos metálicos***

Los óxidos metálicos en la actualidad han suscitado mucho interés, debido a que estas nanoestructuras forman una serie de compuestos con diversas propiedades electrónicas y ópticas. Dependiendo del metal de transición, de su estructura cristalina y del estado de oxidación, compuestos aparentemente similares, pueden presentar una gran variedad de comportamientos y fenómenos físicos diferentes.<sup>12</sup> Los métodos de preparación de estos óxidos metálicos nanoestructurados pueden ser clasificados en dos categorías: métodos en solución y aquellos en estado sólido.

## ***1.3 Métodos de síntesis en solución***

Los métodos de preparación de estos óxidos metálicos nanoestructurados pueden ser clasificados en métodos hidrolíticos<sup>13,14</sup> basados en reacciones en presencia de agua, y métodos no-hidrolíticos.<sup>15,16</sup> El método hidrolítico ampliamente utilizado en el último tiempo es el método sol-gel, el cual consiste en una hidrólisis de alcóxidos metálicos del tipo  $M(OR)_n$  a altas temperaturas, usando un estabilizante como un detergente o aceite emulsionado. Los métodos no hidrolíticos normalmente involucran solventes no acuosos y la fuente de oxígeno proviene de algunos de los reactivos que lo contienen<sup>17</sup>.

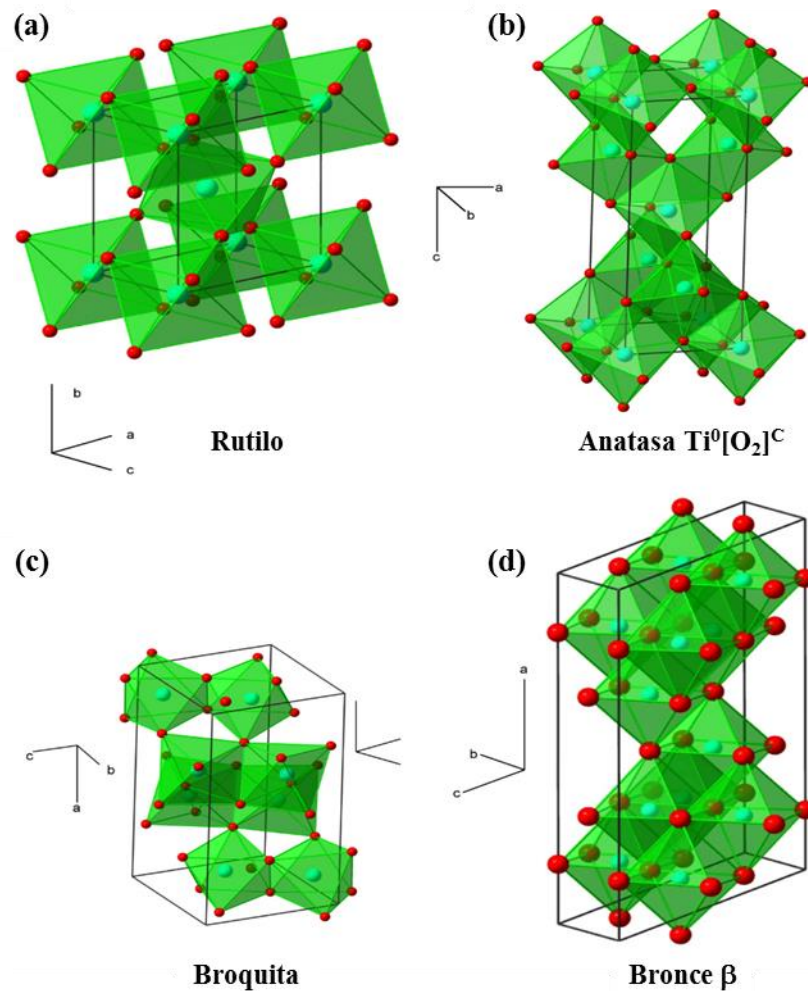
### ***1.4 Métodos de síntesis en estado sólido***

Aun cuando existe una vasta cantidad de métodos de preparación de nanomateriales en solución, los métodos de formación en estado sólido son escasos. Recientemente se ha informado un método general de preparación de compuestos nanoestructurados a partir de la pirólisis en estado sólido de derivados organometálicos de oligo- y polifosfacenos.<sup>18</sup> Los productos son del tipo  $M^o$ ,  $M_xO_y$  y fosfatos metálicos, dependiendo de la naturaleza del metal. Sin embargo, en el caso de los óxidos metálicos, normalmente se acompañan de algunos fosfatos metálicos. Esta es una consecuencia directa de la presencia de átomos de fósforo en la cadena polifosfacénica u oligomérica.<sup>19</sup>

## 2. DIÓXIDO DE TITANIO ( $TiO_2$ )

### 2.1 Formas cristalinas de $TiO_2$

El óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), pigmento blanco muy abundante en la naturaleza, es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región ultravioleta (UV) con una brecha energética que oscila entre los 2.6 y los 3.4 eV. Es estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos.



**Figura 2.** a) Rutilo, b) Anatasa, c) Broquita, d) Bronce  $\beta$  (Imagen ref. 20).



El  $\text{TiO}_2$  se encuentra en la naturaleza principalmente en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. Sin embargo, existe una cuarta forma cristalina llamada bronze beta o  $\text{TiO}_2\text{-}\beta$ , estas estructuras se encuentran representadas en la **figura 2**; siendo la fase rutilo la más estable termodinámicamente.<sup>20</sup>

Las estructuras cristalinas anatasa y rutilo, pueden ser descritas en términos de cadenas de octaedros de  $\text{TiO}_2$ . Las dos estructuras difieren por la configuración de ensamble de la cadena de octaedros, y por la distorsión de cada octaedro. Cada ión  $\text{Ti}^{+4}$  es rodeado por un octaedro de seis iones  $\text{O}^{2-}$ . El octaedro del rutilo no es regular, mostrando una ligera distorsión ortorrómbica, mientras que en el octaedro en la anatasa es significativamente más distorsionado, por lo tanto su simetría es menor que la ortorrómbica. Por otro lado, las distancias Ti-Ti en la fase anatasa (0.379 y 0.304 nm) son mayores que en la fase rutilo (0.357 y 0.296 nm) mientras las distancias Ti-O son menores en la fase anatasa (0.1934 y 0.1980 nm) que en la fase rutilo (0.1949 y 0.1980 nm).<sup>21</sup> En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos (dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno), mientras en la estructura de anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una cara y cuatro compartiendo una esquina). Estas diferencias en la estructuras de la red producen diferentes densidades de masa y estructuras electrónicas de banda entre las dos formas del  $\text{TiO}_2$ , junto con una mayor disponibilidad para el caso de anatasa de sitios disponibles para adsorber en su superficie a moléculas de  $\text{O}_2$ , que son importantes para los procesos de fotodegradación o eliminación de los contaminantes presentes en el agua.

Rutilo es la única fase estable termodinámicamente, mientras que las fases anatasa y broquita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento<sup>22</sup>. Se ha informado que la transición de fases anatasa-rutilo ocurre a una temperatura de 500 a 1000 °C, comprobando este resultado por medio de difracción de Rayos-X.<sup>23</sup> La fase cristalina  $\text{TiO}_2\text{-}\beta$  fue sintetizada por primera vez en 1980 por Marchand<sup>24</sup> por intercambio de iones  $\text{K}^+$  por  $\text{H}^+$  en  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  para formar titanatos hidratados, los cuales se transforman a  $\text{TiO}_2\text{-}\beta$  durante el calentamiento a 500 °C.

### ***2.3 Dióxido de titanio nanoestructurado***

El TiO<sub>2</sub> se ha convertido en uno de los nanomateriales más fascinantes en la época moderna y ha llamado la atención de científicos de ciencia de materiales e ingenieros en la exploración de sus propiedades, tales como su comportamiento semiconductor y foto-catalizador<sup>25</sup>. Su inercia al ataque de un agente químico y fotoestabilidad a largo plazo, han hecho que el TiO<sub>2</sub> sea considerado como un componente muy importante en aplicaciones prácticas y en productos comerciales. Por ejemplo, de cosméticos a catalizadores, de pinturas a productos farmacéuticos y de protectores solares a celdas que transforman la energía solar a eléctrica, incrementando la foto-respuesta y su rendimiento cuando se encuentra en un nivel nanométrico.<sup>25</sup>

### ***2.4 Métodos de síntesis***

#### ***2.4.1 Métodos en solución***

Existen varios métodos para preparar nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> a partir de método en solución, obteniendo diferentes morfologías, fases cristalinas y tamaños. El más utilizado es el método hidrotermal, que se realiza en un recipiente de teflón con una camisa de acero inoxidable a alta temperatura y presión. *Kasuga* y colaboradores reportaron por primera vez este método en 1998.<sup>26,27</sup> Desde entonces, se han llevado a cabo muchas investigaciones sobre la síntesis de nanotubos,<sup>28,29</sup> nanobarras,<sup>30,31</sup> nanoalambres.<sup>32,33</sup> Otro método bastante utilizado, similar al hidrotermal, es el solvotermal.<sup>34,35</sup> Sin embargo, éste último se lleva a cabo en solventes orgánicos como etanol, etilenglicol, n-hexano, etc.<sup>36,37</sup> y la temperatura se puede elevar más que en el método hidrotermal. El método solvotermal tiene mejor control en la distribución de formas y tamaños, así como también en la cristalinidad de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

También se pueden sintetizar matrices de nanotubos de TiO<sub>2</sub>, por medio de un método de anodización electroquímica, sobre un sustrato de Titanio metálico.<sup>38,39</sup> El voltaje

del proceso de anodización influye en la morfología de las nanoestructuras formadas, mientras que el tiempo de anodización, afecta el largo de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.<sup>40,41</sup> Otro método desarrollado es la Deposición Química en fase Vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD), formando nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> sobre un sustrato de silicio recubierto con Ti, TiCl<sub>4</sub> o Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> en una cámara sellada con alta temperatura.<sup>42</sup> Sin embargo, las condiciones experimentales rigurosas y el alto costo ponen un límite a su amplia producción.<sup>43,44</sup>

El método asistido por plantilla es ampliamente utilizado en la fabricación de nanotubos y nanobarras de TiO<sub>2</sub>. La membrana nanoporosa de óxido de aluminio anódico (AAO), hecha de una serie de nanoporos paralelos con diámetro y longitud controlables, se usa generalmente como plantilla.<sup>45</sup> Asimismo, un método ampliamente utilizado es el sol-gel, sintetizando nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> con baja temperatura y fácil control de la morfología. La ruta general para preparar el sol gel de TiO<sub>2</sub> es mezclar titanato de tetrabutilo o isopropóxido de titanio en ácido acético. A continuación, la solución se calienta a alta temperatura con agitación vigorosa para someterse a hidrólisis y reacción de condensación obteniendo el TiO<sub>2</sub> nanoestructurado.<sup>46</sup> Finalmente Li y colaboradores sintetizaron por primera vez nanofibras de TiO<sub>2</sub> con un diámetro de  $53 \pm 8$  nm mediante el método *electrospinning*.<sup>47</sup>

**Sin embargo, los sistemas coloidales obtenidos mediante estos métodos en solución presentan inconvenientes al momento de utilizarlos en ciertas aplicaciones, debido a que las nanoestructuras que se encuentran en solución deben llevarse a estado sólido, como por ejemplo en catálisis heterogénea para remediación de aguas. Es en este proceso, donde generalmente se producen aglomeraciones de las nanoestructuras, implicando un incremento del tamaño, o la formación de otras formas o estructuras. Por lo anteriormente expuesto, es que los métodos de síntesis de nanoestructuras en estado sólido resultan ser una alternativa versátil y promisoría, presentando la ventaja de poder ser aplicados directamente en un dispositivo.**

### 2.4.2 Métodos en estado sólido

Son pocos los trabajos informados que utilizan métodos en estado sólido para sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . No obstante, dentro de esta categoría se puede considerar algunos métodos físicos, como lo son: síntesis de películas de  $\text{TiO}_2$  mediante láser usando una lámina de titanio, sometido a diferentes presiones de oxígeno<sup>48</sup>. Otro método similar es la síntesis por medio de depositación física de vapor, mediante un dispositivo de desintegración catódica (*magnetron sputtering*)<sup>49</sup>.

Por otra parte, se han informado métodos que sintetizan nanoláminas de óxido grafeno como *template* de  $\text{TiO}_2$  para fabricar un foto electrodo poroso.<sup>50</sup> La síntesis de nanohilos *Core-Shell* de  $\text{TiO}_2@\text{C}$  mediante Deposición Química de Vapor (CVD),<sup>51</sup> controlando la estructura mediante la modulación de las condiciones experimentales. Otro método de síntesis es microonda-inducida<sup>52</sup> en estado sólido, para obtener *nanobelts* metaestables de  $\text{TiO}_2\text{-}\beta$ . Asimismo, la síntesis de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  usando un precursor de  $\text{TiH}_2$  en un reactor de plasma térmico.<sup>53</sup> Estos métodos sólo tienen efecto sobre la morfología de las nanoestructuras obteniendo mezclas de fases y alta dispersión de tamaños.

Además se ha informado la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por medio de un proceso que involucra tres etapas, la primera es una molienda mecánica de  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaCl}$ , luego el polvo resultante de la molienda se somete a un tratamiento térmico durante una hora a diferentes temperaturas 400 °C, 500 °C, 600 °C o 700 °C, y finalmente el tercer paso que involucra un lavado con agua destilada para eliminar los residuos de  $\text{NaCl}$ .<sup>54</sup> Sin embargo este sencillo método no controla fase, morfología y/o tamaño de partícula.

Otro método consiste en la termólisis en estado sólido en un sistema libre de solvente (*Solid-State Metathesis*, SSM)<sup>55</sup>, el cual utiliza reacciones exotérmicas rápidas. Para sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se agregan y se muelen en un mortero  $\text{TiCl}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}_2$  en relación molar 1:5 dentro de una cámara de argón, luego de la molienda el polvo

obtenido se introduce en un reactor de acero. Este método utiliza costosos y sofisticados instrumentos, sintetizando partículas con una alta dispersión de tamaños.

Otro método alternativo para la obtención de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, el cual presenta una etapa previa que consiste en la síntesis de precursores polifosfacenos organometálicos<sup>56</sup>, y posteriormente su pirólisis a una temperatura de 600 °C que es la responsable de la transformación del TiO<sub>2</sub> desde su estado *bulk* a un estado nanoparticulado. Sin embargo, este método presenta la desventaja de obtener una mezcla de productos, ya que se forman fosfatos de titanio.

**La mayor parte de los métodos de síntesis en estado sólido para TiO<sub>2</sub>, tienen alguna desventaja debido a que su preparación implica el uso de instrumentos sofisticados y costosos, y son métodos en su mayoría físicos. Así, la mayoría de ellos suele producir mezclas de anatasa y rutilo.<sup>57,58</sup> Es por eso, que en este trabajo se propone el uso de un polímero, el cual actúa como molde/estabilizante de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, siendo un método versátil y novedoso para controlar la morfología, tamaño y fase cristalina, que son los principales factores que modulan las propiedades fotocatalíticas y potencialmente su aplicación práctica, a través de una ruta en estado sólido.**

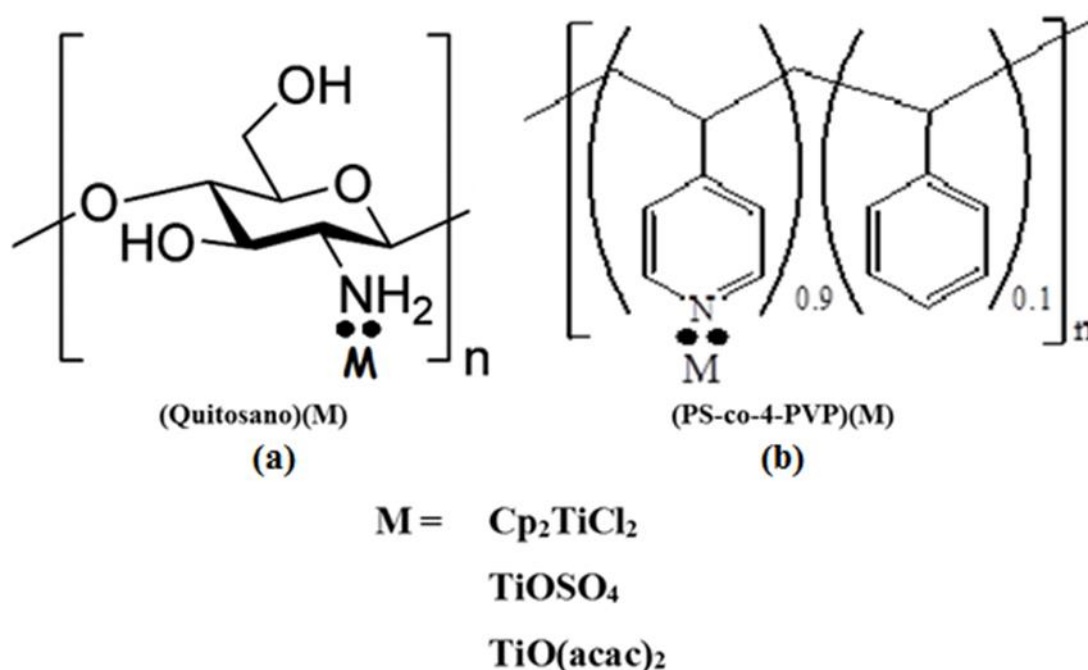
### 3. QUITOSANO

El *Chitosan*<sup>59,60</sup> del griego “coraza” es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil- D- glucosamina (unidad acetilada) el cual es obtenido por desacetilación de quitinas naturales, ésta última corresponde a uno de los polímeros naturales que se encuentran en Chile, puesto que se encuentran en las conchas de los crustáceos y la pared celular de muchos hongos.<sup>61</sup>

Debido a la presencia de los grupos  $-NH_2$  y los restos  $-OH$  presentes en las cadenas de polisacárido,<sup>62</sup> éste se puede unir a iones metálicos en solución formando complejos macromoleculares metálicos.<sup>63,64</sup> Aunque la capacidad de retener los iones metálicos en solución del Quitosano ha sido ampliamente estudiada, los complejos macromoleculares en estado-sólido no han sido bien caracterizados.<sup>65</sup> El Quitosano puede actuar en solución como estabilizante para la formación de nanopartículas.<sup>66,67</sup> Se han informado algunas aplicaciones biológicas<sup>68,69</sup> y como biosensores de glucosa.<sup>70</sup> Junto con su utilización en procesos catalíticos que también han sido descritos.<sup>71</sup> En este trabajo de investigación se ha utilizado a este polisacárido como molde/estabilizante en estado-sólido, cuyo comportamiento aún no ha sido informado.

#### 4. POLI (ESTIRENO-co-4-VINILPIRIDINA), PS-co-4-PVP

Por otro lado, poli (estireno-co-4-vinilpiridina) es un co-polímero interesante debido al bloque de vinilpiridina que se une a los iones metálicos y a los grupos de estireno de formas globulares, que conduce a complejos macromoleculares estables.<sup>72,73</sup> Aunque la PS-co-4-PVP se ha utilizado en la solución como molde/estabilizante de metales,<sup>74,75</sup> estudios recientes reportan su uso como molde/estabilizante en estado-sólido de nanopartículas.<sup>76,77</sup> Es por eso, que hemos seleccionado el poli (estireno-co-4-vinilpiridina) y no poli (4-vinilpiridina),<sup>78</sup> como molde de estado-sólido, ya que contiene una gran cantidad de materia orgánica,<sup>79</sup> que en el caso de la PS-co-4-PVP es proporcionada por la unidad de co-polímero del poliestireno. En la **figura 3** se muestra una representación de los polímeros empleados como “molde” (a) Quitosano y (b) PS-co-4-PVP.



**Figura 3.** Representación esquemática general de precursores derivados metálicos de (a) Quitosano y (b) Poli- (estireno-co-4-vinilpiridina).

## ***5 APLICACIONES DE DIÓXIDO DE TITANIO***

Debido a sus propiedades eléctricas, ópticas, estabilidad química, el  $\text{TiO}_2$  tiene un amplio campo de aplicaciones, el cual motiva muchas de las investigaciones recientes.<sup>80</sup> El dióxido de titanio es usado en catálisis heterogénea, como fotocatalizador en la degradación de tinturas contaminantes, como fotoelectrodo mesoporoso en celdas solares sensibilizadas por tinturas (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSSC), para la conversión de energía solar en energía eléctrica,<sup>81,82</sup> como sensor de gases, como pigmento blanco (en pinturas y productos cosméticos) como recubrimiento protector a la corrosión, como recubrimiento óptico, en cerámicos y además juega un papel importante en implantes de hueso debido a que es un material biocompatible.<sup>25</sup>

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor que tiene un amplio *Band gap*, siendo investigadas comúnmente las fases rutilo (3.0 eV) y anatasa (3.2 eV). Su respuesta frente a la luz ultravioleta (UV) ha despertado mucho interés científico. Se ha investigado extensamente por su gran hidrofiliidad y se ha utilizado en la remediación ambiental y para la producción de combustibles solares.<sup>83,84</sup>

### ***5.1 Fotocatálisis***<sup>85</sup>

Su inercia al ambiente químico y su fotoestabilidad a largo plazo han hecho del  $\text{TiO}_2$  un componente importante en muchas aplicaciones prácticas y en productos comerciales. La forma, tamaño, fases, morfologías y distribución de tamaños de estas nanoestructuras, son los factores preponderantes que determinan sus propiedades físicas y químicas, para reacciones químicas foto-inducidas eficientes. La adopción de este tipo de estructuras ha facilitado una mejora significativa en el desempeño y sensibilidad para diversas formas de materiales fotocatalizadores.

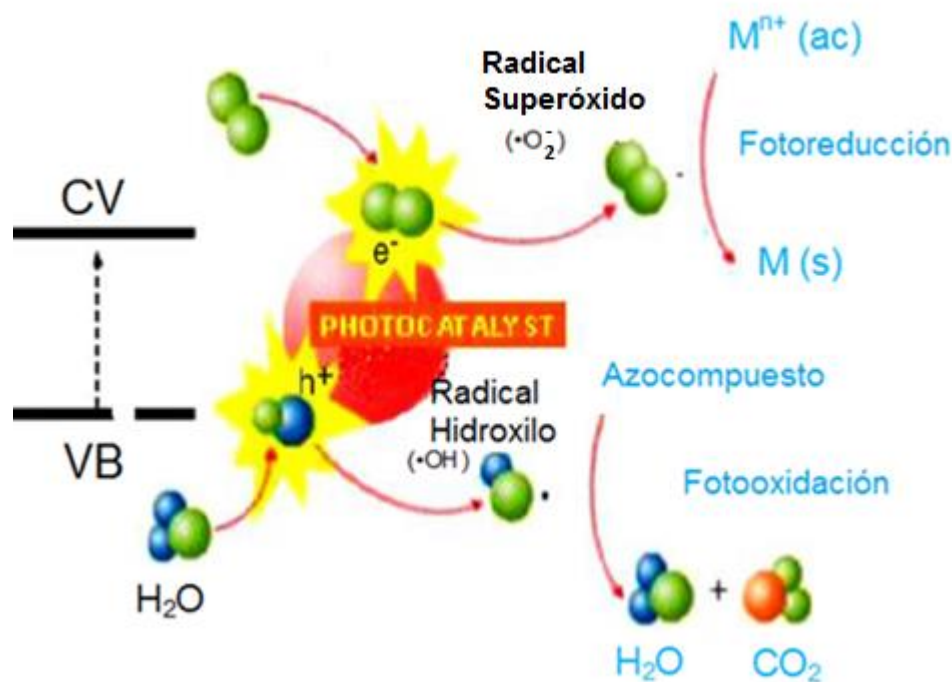
Una de las tecnologías avanzadas que se utiliza en la eliminación de compuestos orgánicos o tinturas contaminantes, tales como azul de metileno, son los Procesos



Avanzados de Oxidación (PAOs). Entre todos los semiconductores utilizados en PAOs, el  $\text{TiO}_2$  se destaca de otros debido a su alta estabilidad fotoquímica, mayor disponibilidad para generar Especies Reactivas de Oxígeno (ROS), que son responsables de degradar los contaminantes orgánicos, baja toxicidad y costo para aplicaciones prácticas y escalabilidad. El  $\text{TiO}_2$  se considera el fotocatalizador más eficaz y benigno para el medio ambiente, y ha sido el más utilizado para la fotodegradación de diversos contaminantes.

La excitación electrónica del  $\text{TiO}_2$  genera estados de separación de carga, seguidos de la captación de los electrones y los agujeros generados por las especies adsorbidas en su superficie, generando procesos redox como se explica a continuación:

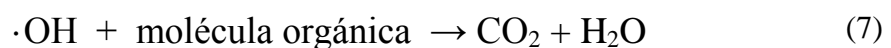
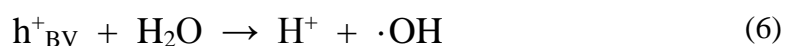
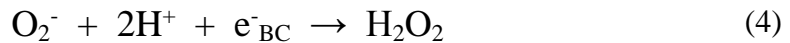
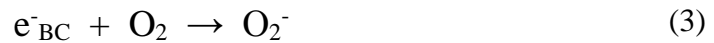
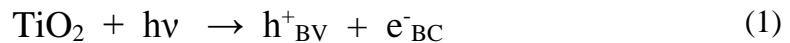
Estos procesos implican la absorción de energía con una longitud de onda apropiada por un semiconductor. Cuando la radiación tiene una energía igual o mayor al nivel de energía prohibida del semiconductor (*Band gap*), la radiación es absorbida. Cuando esto ocurre, los electrones se transfieren desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando lugar a un “excitón”, conocido como un par electrón-agujero ( $e^-$ - $h^+$ ). La carga, que ha sido creada por la transferencia de electrones, a continuación, puede migrar a la superficie del semiconductor en competencia con una reacción exotérmica de recombinación, que normalmente se produce muy rápidamente. Cuando el “excitón” llega a la superficie, puede ya sea recombinarse o participar en una serie de reacciones de óxido-reducción sucesivas con diferentes especies químicas.<sup>86</sup>. Las reacciones, que dan lugar a la eliminación de los contaminantes, se producen en la interfase sólido-líquido excitado como se muestra en la **figura 4**.



**Figura 4.** Esquema de un proceso fotocatalítico.

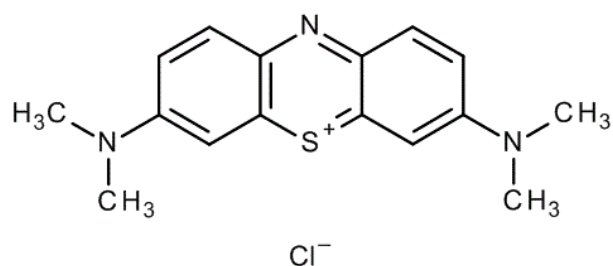
Estos procesos generan especies de oxígeno muy reactivas (ROS), que tienen un alto poder oxidante, siendo capaz de oxidar y mineralizan casi cualquier contaminante orgánico.<sup>87</sup> Los principales ROS generados por estos procesos son los radicales primarios hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y radicales superóxido ( $\cdot O_2^-$ ), los cuales a su vez generan radicales hidropéroxido ( $\cdot HO_2^-$ ) y moléculas de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ).

La fotocatalísis semiconductor se basa en la generación de pares electrón-agujero ( $e^-h^+$ ) a través de fotones absorbidos igual o superior al *Band gap* de energía, promovidos desde la banda de valencia a la banda de conducción y la posterior separación de carga, generando reacciones químicas foto-inducida, que forman especies reactivas de oxígeno con el fin de permitir que las reacciones redox que puede oxidar y mineralizar los contaminantes orgánicos acuosos. Este proceso ha sido estudiado por diversos autores<sup>88,89</sup> para mineralizar tinturas contaminantes y proponen el siguiente mecanismo de degradación.<sup>90,91</sup>



## ***5.2 Degradación de azul de metileno***

La coloración que presentan las aguas residuales de industrias textiles es un indicador de azocompuestos, incluso concentraciones muy bajas muestran una notoria coloración del medio acuoso donde se encuentra, dado el alto coeficiente de extinción molar que presentan estos contaminantes. Alrededor del 15 % de la producción mundial total de colorantes se pierde durante el proceso de tintura y se libera en los efluentes textiles.<sup>92</sup> La descarga de estas aguas residuales en el ecosistema es una fuente importante de contaminación, eutricación y perturbación de la vida acuática, siendo el azul de metileno uno de los más abundantes.<sup>90</sup> Dentro de estos contaminantes destaca el azul de metileno, por ser una de las principales tinturas presentes en las aguas residuales, siendo altamente persistente en el agua. En este trabajo, se utiliza como modelo ésta tintura ya que se conoce el estudio de su mecanismo<sup>93,94</sup> de reacción de degradación por efecto de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. La fórmula estructural del compuesto se observa en la **figura 5**.



**Figura 5.** Fórmula estructural del azul de metileno.

El alto poder oxidante de las especies generadas en las reacciones foto-inducidas provoca la eliminación del contaminante y la posterior formación de especies menos tóxicas o incluso llegando a mineralizar al azocompuesto. En este sentido, el dióxido de carbono, iones nitrato, amonio y sulfato son productos de la reacción, indicando la degradación de la tintura por la iluminación del fotocatalizador según la ecuación estequiométrica de la oxidación total del contaminante.<sup>95</sup>

La posibilidad de utilizar luz solar supone una considerable reducción en los costos de operación y hacen que la fotocatálisis heterogénea sea un proceso atractivo para la descontaminación del agua.

### ***5.3 Factores claves en el desempeño fotocatalítico***

Como se mencionó anteriormente, las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula,<sup>96</sup> la cristalinidad,<sup>97</sup> la morfología<sup>98</sup> y el área superficial.<sup>99</sup> En términos de morfología, se están reportando diversas geometrías en los últimos años como por ejemplo nanoestructuras de titanio esféricas o nanofibras,<sup>100,101</sup> nanoalambres<sup>102</sup> y fibras huecas.<sup>103</sup> En este sentido, Wang y colaboradores, informaron recientemente que los nanocables de TiO<sub>2</sub> sintetizados por el método hidrotérmal presentaban un mayor rendimiento para la producción de hidrógeno.<sup>104</sup>

En cuanto a sus fases cristalinas, la anatasa ha recibido la mayor atención debido a su alta actividad catalítica y movilidad de electrones, en comparación con las fases rutilo y brookita,<sup>105,106</sup> porque presentan más defectos que las otras fases y por lo tanto tiene más sitios disponibles para generar ROS. Por otra parte, varios trabajos han mostrado un mayor rendimiento fotocatalítico, cuando se utiliza una mezcla de fases cristalinas que contienen anatasa y rutilo, especialmente TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (comúnmente utilizado como fotocatalizador comercial) que con una fase pura.<sup>107</sup> Esta mejora puede atribuirse a un efecto sinérgico que se genera en la unión de las fases logrando una disminución de la recombinación de los pares agujero-electrón.<sup>108</sup>

Podemos encontrar varios trabajos relacionados con TiO<sub>2</sub> y contaminantes persistentes del agua utilizando diferentes morfologías, fases cristalinas y tamaños tales como; nanoestructuras,<sup>109</sup> nanocompuestos,<sup>110</sup> fotocatalizadores híbridos,<sup>111</sup> entre otros.<sup>112</sup> *Lei* y colaboradores,<sup>113</sup> informaron una mezcla de fases de TiO<sub>2</sub>, mejorando la actividad fotocatalítica para degradar un colorante orgánico en comparación con las fases cristalinas puras de TiO<sub>2</sub>. Del mismo modo, *Juncheng* y colaboradores,<sup>114</sup> describieron la síntesis de nanopartículas rómbicas uniformes con alto rendimiento fotocatalítico, controlando la morfología de estas nanoestructuras a través de un nuevo método solvotermal. Ellos atribuyeron, que las mejores propiedades fotocatalíticas de las nanoplacas de TiO<sub>2</sub>, para degradar anaranjado de metileno (99,6 %) en 24 horas, se debe a la alta área superficial de las caras expuestas {010}. En este sentido, *Li*<sup>115</sup> ha informado de aumentos en el rendimiento fotocatalítico de TiO<sub>2</sub> para degradar azul de metileno (AM) utilizando nano-flores de CuS sobre una superficie de rutilo. Además, *Stoyanova*<sup>116</sup> ha obtenido tamaños de partícula pequeños para lograr un mejor rendimiento fotocatalítico.

## ¿QUÉ SE PROPONE?



Basándose en la revisión del estado del arte descrita precedentemente, este trabajo de investigación doctoral describe un método versátil y novedoso para controlar la morfología, tamaño y fase cristalina, que permiten modular las propiedades fotocatalíticas y su aplicación práctica, a través de una ruta de estado sólido. Esto consiste en sintetizar los complejos macromoleculares  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (I),  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{Quitoso})$  (III),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV),  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (V), y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI), a partir de la reacción de compuestos de titanio ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{TiOSO}_4$  y  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ), con un polímero que actúa como molde/estabilizante en diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Posteriormente, por un método en estado sólido, se pirolizan estos precursores a diferentes temperaturas 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C, donde se espera que la calcinación de estos complejos permita la formación de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, con diversas fases cristalinas, morfologías y tamaños, por lo que se puede estudiar, el rol que desempeña la naturaleza del precursor en las nanoestructuras obtenidas. Estas últimas al tener dimensiones nanométricas, serán más eficientes en la recolección electrónica, y por lo tanto tendrá un mejor desempeño fotocatalítico, evaluando el grado de decoloración de azul de metileno, como tinte modelo, bajo iluminación UV-Vis a temperatura ambiente.

---

## CAPÍTULO II

# HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

---

## ***HIPÓTESIS***

1. Los complejos macromoleculares  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (I),  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{Quitoso})$  (III),  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV),  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (V), y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI). son adecuados precursores de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado.
2. La síntesis de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  está ligada directamente con la naturaleza del precursor, por lo que se puede regular su fase cristalina, tamaño y morfología, modificando el tipo de sal de titanio utilizada.
3. El  $\text{TiO}_2$  que presentará un mejor desempeño fotocatalítico, será aquel que presente una fase cristalina anatasa y con menor tamaño de partícula.



## ***OBJETIVOS***

1. Sintetizar complejos macromoleculares
  - 1.1 Sintetizar complejos macromoleculares derivados de organometálico  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  con Quitosano y PS-co-4-PVP en relación molar 1:1 y 1:5.
  - 1.2 Sintetizar complejos macromoleculares derivados de sulfato de titanilo,  $\text{TiOSO}_4$  con Quitosano y PS-co-4-PVP en relación molar 1:1 y 1:5.
  - 1.3 Sintetizar complejos macromoleculares derivados de acetilacetato de titanilo,  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  con Quitosano y PS-co-4-PVP en relación molar 1:1 y 1:5.
2. Caracterizar los complejos macromoleculares por Espectroscopia Infrarroja (IR), Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de  $^{13}\text{C}$  (RMN- $^{13}\text{C}$ ), Espectroscopia UV-Vis, Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA) y Espectroscopia Raman.
3. Pirolizar los compuestos macromoleculares obtenidos en el objetivo 1 a 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C.
4. Caracterizar las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas en el objetivo 3, por Difracción de Rayos X (DRX) en muestras de polvo policristalino, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
5. Evaluar el desempeño fotocatalítico de los sistemas, utilizando nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en la degradación de azul de metileno.

---

**CAPÍTULO III**  
**PARTE EXPERIMENTAL**

---

# ***1. MÉTODOS Y MATERIALES***

## ***1.1. Reactivos y solventes***

Todos los reactivos sin purificaciones previas y solventes de grado analítico utilizados, fueron suministrados por Sigma-Aldrich o Merck y HES Ltda.

## ***1.2 Instrumentación***

### **a. Pirólisis**

La pirólisis de los complejos macromoleculares se realizó en un horno modelo LEF-105S-1, marca Labtech. Con una tasa de calentamiento de 10 °C/min.

### **b. Espectroscopia Infrarroja (IR)**

Los espectros IR fueron realizados en el Laboratorio de Síntesis Inorgánica y Nanoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en un equipo Espectrofotómetro Infrarrojo Spectrum BX-II, Perkin Elmer.

### **c. Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de $^{13}\text{C}$ (RMN- $^{13}\text{C}$ )**

Los espectros RMN- $^{13}\text{C}$  fueron tomados con un equipo Bruker Avance II Wide bore con sondas CP-MAS 4 mm, en la Universidad de Barcelona, España.

#### **d. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis**

Los espectros de Reflectancia Difusa fueron realizados en el Laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Química de la Universidad Metropolitana de Ciencias de la Educación. El equipo empleado en esta caracterización es un Espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis 2600 con esfera ISR-2600 plus para medidas ópticas de Reflectancia Difusa desde 200 nm hasta 1400 nm.

#### **e. Análisis Termogravimétrico (TGA/DTA)**

Los termogramas han sido tomados en el Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA), en la Universidad de Zaragoza, España, utilizando un equipo modelo DTA-TGA SDT-2960 (TA Instruments) para realizar el análisis termogravimétrico. Así como también en el Instituto de Ciencias Químicas Aplicadas de la Universidad Autónoma de Chile, utilizando un equipo Modelo TGA400S, 100-240V/50-60Hz Perkin Elmer.

#### **f. Espectroscopia Raman**

Las medidas de dispersión Raman se realizaron en la Universidad de Zaragoza, España, utilizando un espectrómetro DILOR XY con un detector CCD y una resolución espectral de  $1.4 \text{ cm}^{-1}$ . La línea de 514.53 nm de un láser de iones de argón ( $\text{Ar}^+$ ) se utilizó como fuente de excitación. Se recogió luz dispersada a través de una lente de objetivo de microscopio X50. La etapa Linkam TS1500V se utilizó para tratamientos térmicos in situ.

**g. Difracción de Rayos X en muestra de polvo policristalino (DRX)**

Para determinar la fase cristalina de TiO<sub>2</sub> se usó un Difractómetro de rayos X modelo Siemens D-5000, con radiación Cu-K $\alpha$  (40 KV, 30 mA) y monocromador de grafito ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ), del centro de investigación de materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

**h. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microanálisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)**

Las micrografías SEM se obtuvieron con un Microscopio de Barrido Electrónico modelo JSM-6380LV, Jeol ltd. Usa un EDS con rango de potencial de 0 a 2.0 keV. Laboratorio de Microscopía Electrónica, Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Concepción.

**i. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)**

Las micrografías FE-SEM fueron tomadas con un microscopio Merlin FE-SEM (Carl Zeiss), en el Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA), en la Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

**j. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

Para las mediciones de Microscopía Electrónica de Transmisión se utilizó un Microscopio de Transmisión Electrónica JEM-1200 EX II, Jeol ltd. Usa una cámara CCD ES500W Erlangshen, Gatan Inc. Laboratorio de Microscopía Electrónica, Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo de la Universidad de Concepción.

**k. Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM) y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED)**

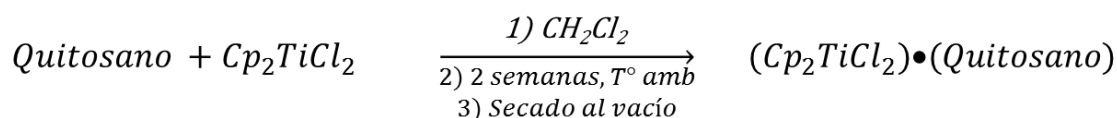
Para las mediciones de Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (HR-TEM) y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED), se depositó una gota de la suspensión etanol/TiO<sub>2</sub>NPs sobre una grilla de cobre cubierta con carbón y se usó un microscopio HR-TEM JEOL 2000FX para caracterizar el tamaño promedio, la distribución y la composición elemental. El tamaño promedio de partícula se calculó con el software *DigitalMicrograph*. Las medidas se realizaron en el Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA), en la Universidad de Zaragoza, España.

## 2. SÍNTESIS

### 2.1 Síntesis complejos macromoleculares con estequiometría 1:1

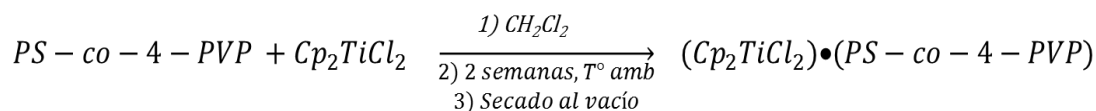
#### 2.1.1 Preparación de $(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)$ 1:1 (I)

En un matraz Schlenk, se mezclan 0.7028 g (4,016 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $Cp_2TiCl_2$  (4.016 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color rojo-anaranjado. (Ver **Figura 6a**)



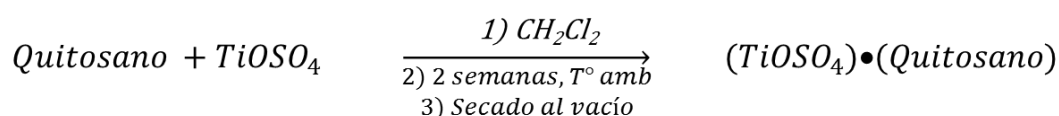
#### 2.1.2 Preparación de $(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)$ 1:1 (II)

En un matraz Schlenk, se mezclan 0.4249 g (4,016 mmol) de PS-co.4-PVP, y 1 g de  $Cp_2TiCl_2$  (4.016 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color anaranjado. (Ver **Figura 6b**)



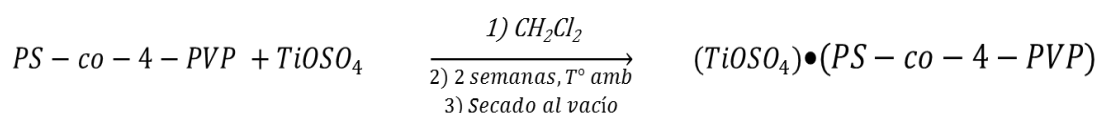
### 2.1.3 Preparación de $(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)$ 1:1 (III)

En un matraz Schlenk, se mezclan 1.094 g (6.252 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $TiOSO_4$  (6.252 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color blanco. (Ver **Figura 6c**)



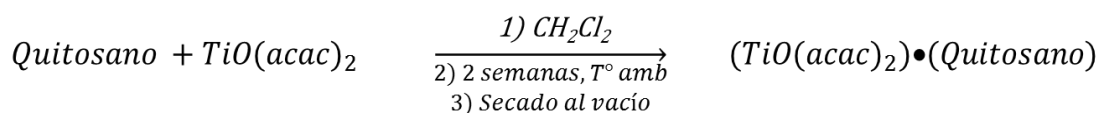
### 2.1.4 Preparación de $(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)$ 1:1 (IV)

En un matraz Schlenk, se mezclan 0,6615 g (6.252 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $TiOSO_4$  (6.252 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color blanco. (Ver **Figura 6d**)



### 2.1.5 Preparación de $(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)$ 1:1 (V)

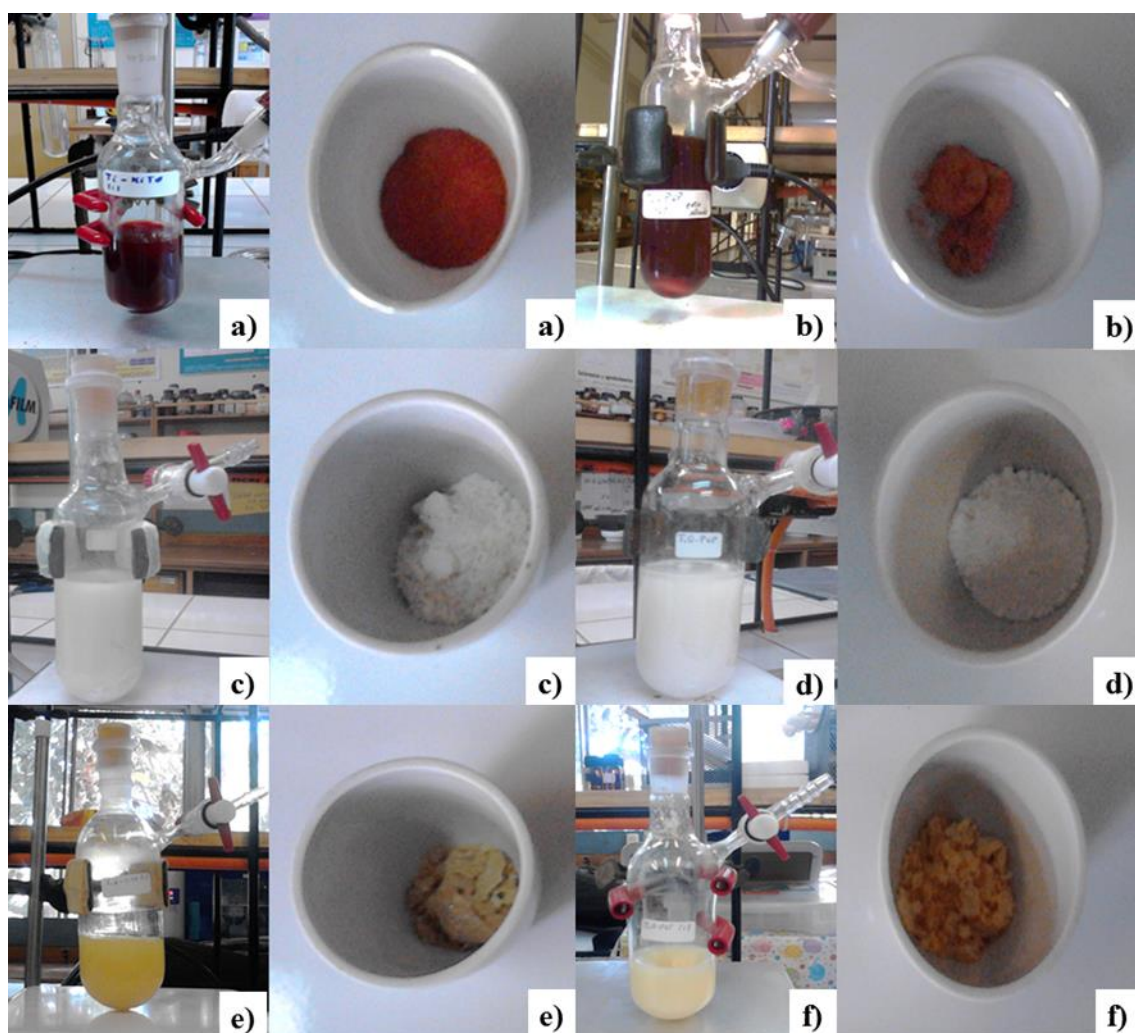
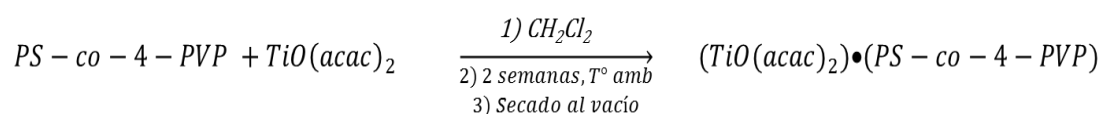
En un matraz Schlenk, se mezclan 0,6677 g (2,548 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $TiO(acac)_2$  (2,548 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color amarillo pálido. (Ver **Figura 6e**)





### 2.1.6 Preparación de $(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)$ 1:1 (VI)

En un matraz Schlenk, se mezclan 0,4037 g (1,540 mmol) de PS-co-4-PVP, y 1 g de  $TiO(acac)_2$  (1,540 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color amarillo. (Ver **Figura 6f**)

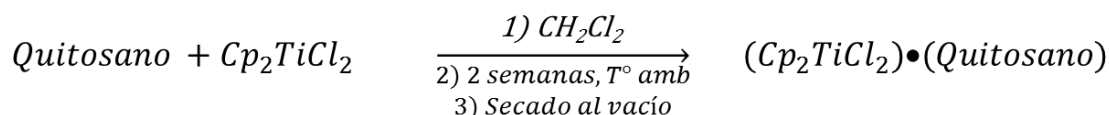


**Figura 6.** Complejos macromoleculares a) I, b) II, c) III, d) IV, e) V y f) VI.

## 2.2 Síntesis complejos macromoleculares con estequiometría 1:5

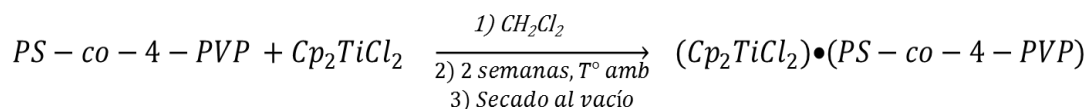
### 2.2.1 Preparación de $(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano) 1:5 (I)_5$

En un matraz Schlenk, se mezclan 3.5141 g (20,08 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $Cp_2TiCl_2$  (20.08 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color rojo-anaranjado. (Ver **Figura 1a Anexo**)



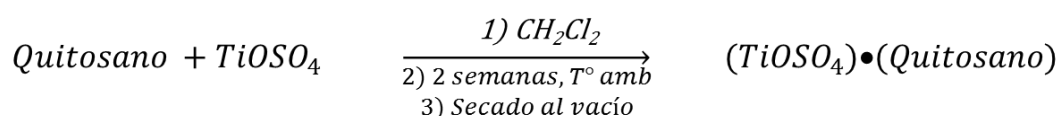
### 2.2.2 Preparación de $(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP) 1:5 (II)_5$

En un matraz Schlenk, se mezclan 2.1245 g (20,08 mmol) de PS-co.4-PVP, y 1 g de  $Cp_2TiCl_2$  (20.08 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color anaranjado. (Ver **Figura 1b Anexo**)



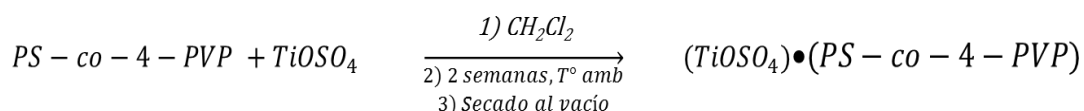
### 2.2.3 Preparación de $(TiOSO_4) \bullet (Quitosano) 1:5 (III)_5$

En un matraz Schlenk, se mezclan 5.4708 g (31.26 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $TiOSO_4$  (31.26 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color blanco. (Ver **Figura 1c Anexo**)



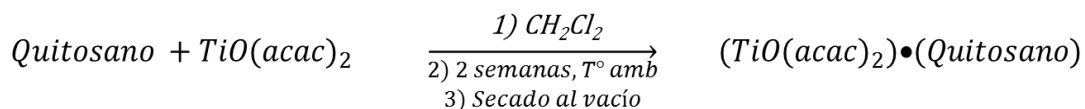
### 2.2.4 Preparación de $(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP) 1:5 (IV)_5$

En un matraz Schlenk, se mezclan 3,3075 g (31.26 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $TiOSO_4$  (31.26 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color blanco. (Ver **Figura 1d Anexo**)



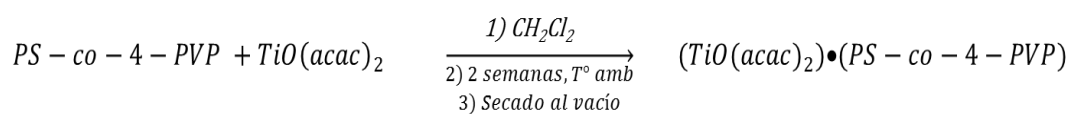
### 2.2.5 Preparación de $(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano) 1:5 (V)_5$

En un matraz Schlenk, se mezclan 3,3387 g (19,08 mmol) de Quitosano, y 1 g de  $TiO(acac)_2$  (19,08 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color amarillo pálido. (Ver **Figura 1e Anexo**)



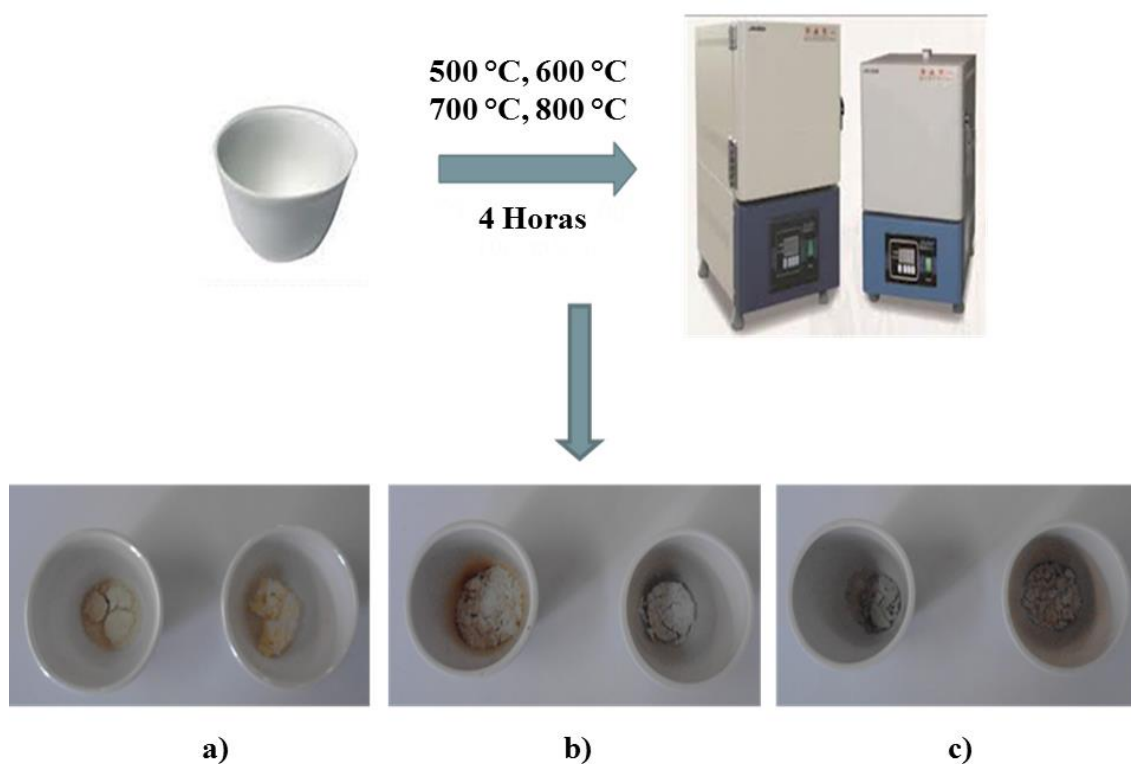
### 2.2.6 Preparación de $(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP) 1:5 (VI)_5$

En un matraz Schlenk, se mezclan 2,0185 g (19,08 mmol) de PS-co-4-PVP, y 1 g de  $TiO(acac)_2$  (19,08 mmol) en 60 mL de diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), se agitó durante 2 semanas a temperatura ambiente. El solvente sobrenadante se extrajo por evaporación en una línea de vacío, obteniendo un sólido de color amarillo. (Ver **Figura 1f Anexo**)



### 2.3 Síntesis $\text{TiO}_2$ nanoestructurado

Para obtener nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  se agregan los complejos macromoleculares sintetizados en un crisol de porcelana y se introducen a un horno, modelo LEF-105S-1, marca LabTech (**Figura 7**). Luego, cada uno de los complejos macromoleculares obtenidos se piroliza en aire a diferentes temperaturas 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C, durante 4 horas, para estudiar su efecto sobre la morfología, tamaño y fase cristalina de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 7.** Representación esquemática del proceso de pirólisis y los productos pirolíticos a 800 °C a)  $I_p$  y  $II_p$ ; b)  $III_p$  y  $IV_p$ ; c)  $V_p$  y  $VI_p$ .

Se observa un cambio de coloración en las muestras, adoptando un color blanco correspondiente a  $\text{TiO}_2$ , lo que demuestra, a primera vista, que el proceso de pirólisis es adecuado. La **Tabla 1** muestra el rendimiento pirolítico\* promedio de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por la calcinación a diferentes temperaturas.

\* El rendimiento pirolítico se define como la masa que queda después del proceso de calcinación, referida a la masa inicial, considerada como un 100%.

Para una mayor comprensión, se usará la nomenclatura (complejo)<sub>p</sub> para identificar el producto pirolítico del correspondiente complejo macromolecular.

**Tabla 1.** Rendimiento pirolítico de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado a partir de macrocomplejos obtenidos con relación molar 1:1.

<b>Rendimiento pirolítico (%)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
<i>(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I)<sub>1p</sub></i>	13	13	12	16
<i>(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II)<sub>1p</sub></i>	18	18.	19	19
<i>(TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III)<sub>1p</sub></i>	16	16	17	15
<i>(TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV)<sub>1p</sub></i>	19	18	21	18
<i>(TiO(acac)<sub>2</sub>)•(Quitosano) (V)<sub>1p</sub></i>	21	23	24	23
<i>(TiO(acac)<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (VI)<sub>1p</sub></i>	17	18	28	26

### ***3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS***

#### ***3.1 Medidas de adsorción de azul de metileno en la superficie de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado***

Antes de realizar los estudios de fotodegradación de azul de metileno se llevan a cabo las medidas de adsorción para determinar el equilibrio adsorción/desorción. Para ello, se adiciona 26 mg del fotocatalizador en 25 mL de solución acuosa de azul de metileno, el sistema se deja en oscuridad y bajo continua agitación a temperatura ambiente. Se toman alícuotas de la solución cada 5 minutos registrando su absorción para cada caso, utilizando un espectrofotómetro, hasta llegar a un valor constante. Así se establece el tiempo necesario, que debe mantenerse el sistema en ausencia de luz para alcanzar el equilibrio adsorción/desorción.

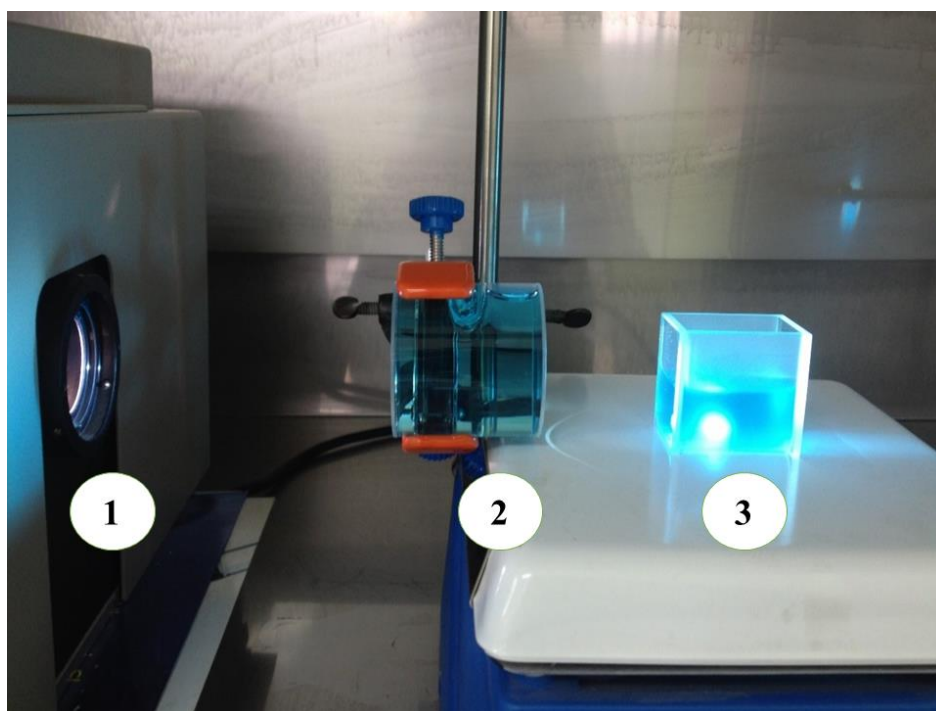
#### ***3.2 Degradación fotocatalítica de azul de metileno***

La actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, se evalúa mediante la velocidad de decoloración de azul de metileno a 655 nm aproximadamente bajo iluminación UV-Vis. El sistema óptico utilizado para este estudio, consiste en una lámpara de xenón (1), modelo Apex Arc, de potencia 150 W, que irradia entre 190 nm a 2400 nm y con un ángulo de divergencia prácticamente cero (0.1°), por lo tanto, toda la luz incide directamente a la muestra.

Además, se utiliza un filtro de sulfato de Cobre (II) (CuSO<sub>4</sub>), situado a 10 cm de la lámpara (2), de concentración 0.1 molL<sup>-1</sup>, que absorbe la radiación de longitudes de onda bajo los 340 nm y sobre los 680 nm. Dejando una ventana de irradiación que pasa directo a la muestra, simulando el espectro solar que incide sobre la superficie terrestre, evitando la autodegradación de azul de metileno que ocurre bajo los 330 nm. Por otra parte, al tener un filtro en un recipiente de cuarzo con un gran espesor, se absorbe la

temperatura generada por la lámpara y mantiene la temperatura ambiente en el sistema, evitando un efecto catalítico por la temperatura.

Finalmente se tiene un recipiente de cuarzo como fotoreactor (3), situado a 20 cm de la lámpara, donde se agregan 26 mg del fotocatalizador en 25 mL de solución acuosa de azul de metileno cuya concentración es de  $1 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ . El sistema se mantiene en una continua agitación a temperatura ambiente (Ver **figura 8**).



**Figura 8.** Montaje para evaluar el desempeño fotocatalítico.

Luego de dejar agitando la suspensión en oscuridad durante 1 hora para establecer el equilibrio de adsorción/desorción, se inicia la degradación fotocatalítica de azul de metileno por efecto de la lámpara. Se retiran alícuotas del reactor en intervalos de tiempo de 2 y 5 min, se centrifugan para eliminar las partículas y se mide la absorbancia de la solución, siguiendo el máximo de la banda de absorción alrededor de 655 nm del contaminante orgánico. También se llevan a cabo los estudios cinéticos, para determinar la constante de velocidad aparente de este proceso de degradación.



---

# CAPÍTULO IV

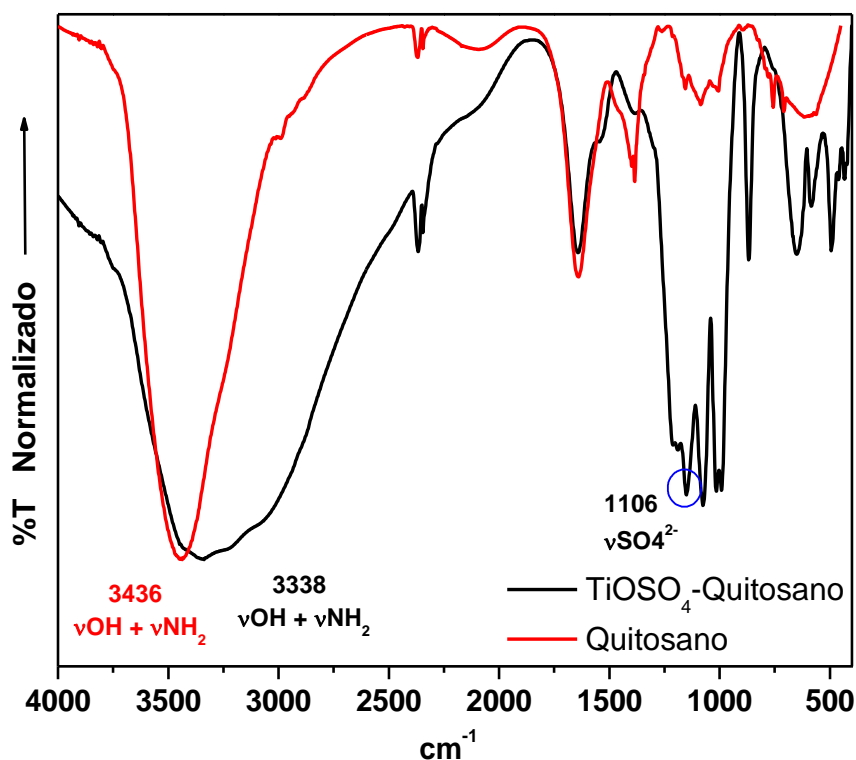
## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

---

## 1. CARACTERIZACIÓN COMPLEJOS MACROMOLECULARES

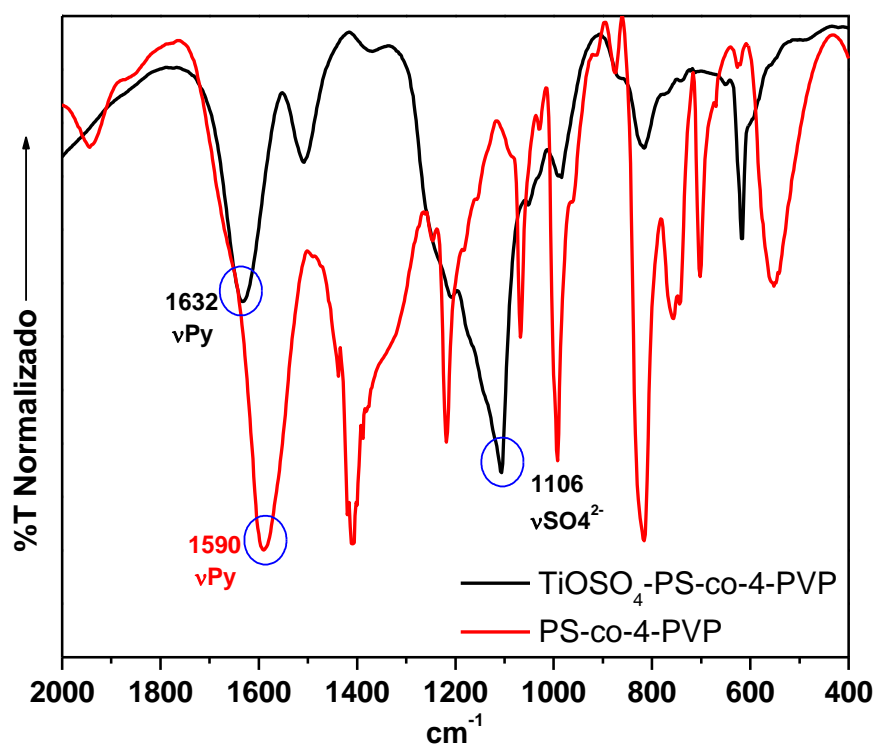
### a) Espectroscopia Infrarroja (IR)

Los complejos macromoleculares obtenidos se caracterizan por Espectroscopia Infrarroja. La **Figura 9** muestra el espectro IR del polímero Quitosano (rojo) y del complejo  $(\text{TiOSO}_4) \cdot (\text{Quitosano})$  (III) (negro). Para el caso del Quitosano libre se puede observar una banda fuerte y ancha assignable a las vibraciones  $\nu(\text{OH}) + \nu(\text{NH}_2)$  en la región de  $3436 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>65,117</sup> Cuando se coordina un precursor metálico, como por ejemplo  $\text{TiOSO}_4$ , formando el complejo macromolecular representado en color negro, ésta banda se ensancha y desplaza a frecuencias menores  $3338 \text{ cm}^{-1}$ , confirmando la coordinación del titanio al Quitosano. Este comportamiento es típico de metales coordinados al Quitosano.<sup>118,119</sup> Además se evidencia en  $1106 \text{ cm}^{-1}$ , el modo vibracional de tipo stretching entre S-O del grupo sulfato<sup>120</sup>  $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ .



**Figura 9.** Espectro Infrarrojo del polímero Quitosano (rojo) y el complejo  $(\text{TiOSO}_4) \cdot (\text{Quitosano})$  (negro).

Por otra parte, el espectro de PS-co-4-PVP representado en rojo (**Figura 10**), presenta en la zona de los  $1590\text{ cm}^{-1}$ , frecuencias vibracionales de tipo stretching de  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en el anillo del grupo piridina. Esta banda se desplaza a una frecuencia mayor de  $1632\text{ cm}^{-1}$ , en el espectro infrarrojo del complejo  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV) en color negro. Este desplazamiento es evidencia de la coordinación del fragmento  $\text{TiOSO}_4$  a la matriz polimérica y es concordante con lo informado en literatura.<sup>56,121</sup>



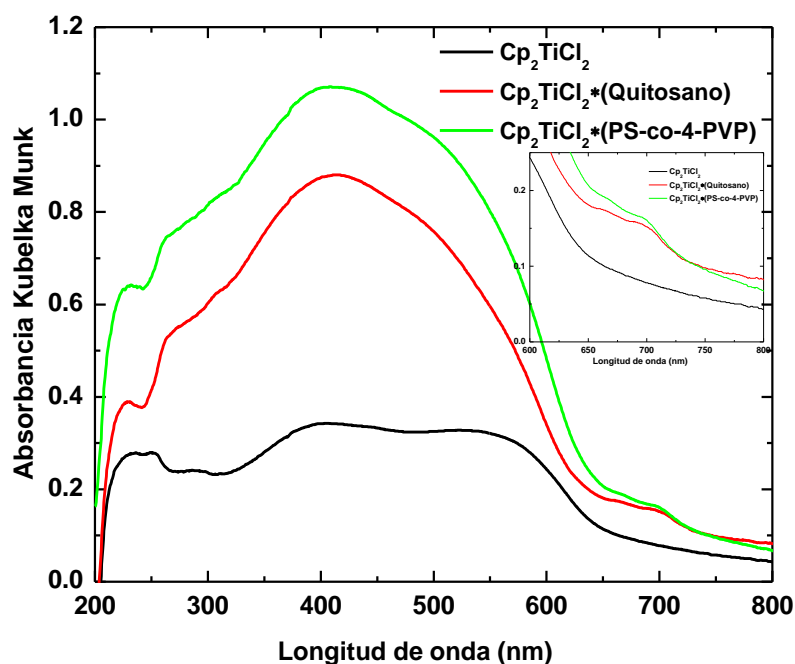
**Figura 10.** Espectro Infrarrojo del polímero PS-co-4-PVP (rojo) y el complejo  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV) (negro).

Para el caso de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  y  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  (**figura 2 Anexo**) se observan también en los espectros IR, la presencia de bandas características de estas especies coordinadas: bandas  $\nu(\text{C}-\text{C})$  del anillo ciclopentadienil<sup>122</sup> a  $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , y las vibraciones del grupo alifático  $\text{CH}_3$  en acetilacetato<sup>123</sup> a  $1535\text{ cm}^{-1}$  y  $1320\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$ , que concuerda con lo reportado en literatura.

### *b) Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible*

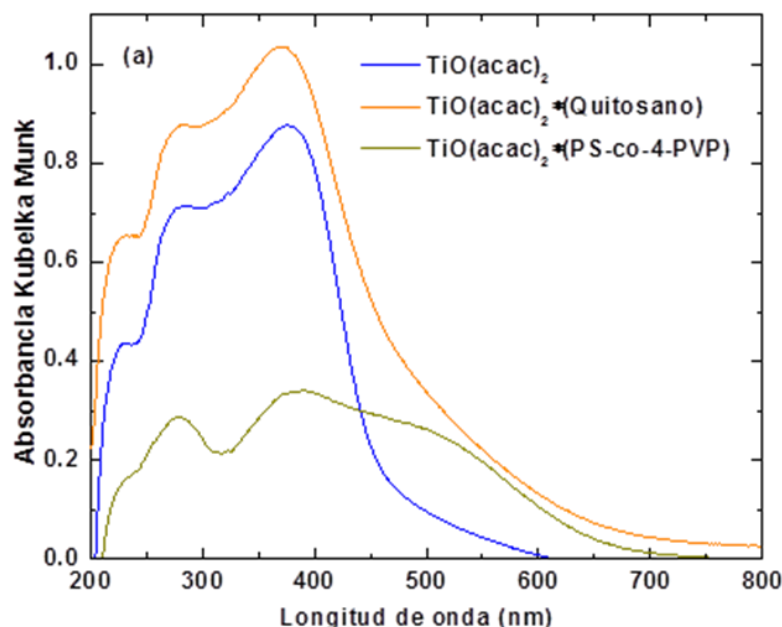
Esta técnica se puede emplear de forma cualitativa para comprobar la coordinación del precursor metálico en ambos polímeros. De los tres precursores metálicos, sólo dos de ellos presentan absorción en la zona visible, al igual que los complejos macromoleculares que contienen estos fragmentos.

El precursor organometálico  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  presenta bandas de absorción en la región visible 375 nm del espectro electromagnético, las cuales exhiben un corrimiento al formar los complejos  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (I) y  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (II) a una longitud de onda de 400 nm, asimismo a los 560 nm, se puede observar una banda tanto para el precursor metálico, como en los complejos macromoleculares asociada al precursor metálico (**Figura 11**). Al realizar un análisis del espectro de absorción en la zona de 650-750 nm se puede evidenciar la presencia de una banda leve en los complejos macromoleculares que no está presente en el precursor metálico, atribuido a la formación del complejo. Este comportamiento se puede deber a transferencias de carga ligante-metal desde el anillo ciclopentadienil, (especie dadora de electrones), hacia el  $\text{Ti}^{4+}$  que actúa como un aceptor de electrones.<sup>124</sup>

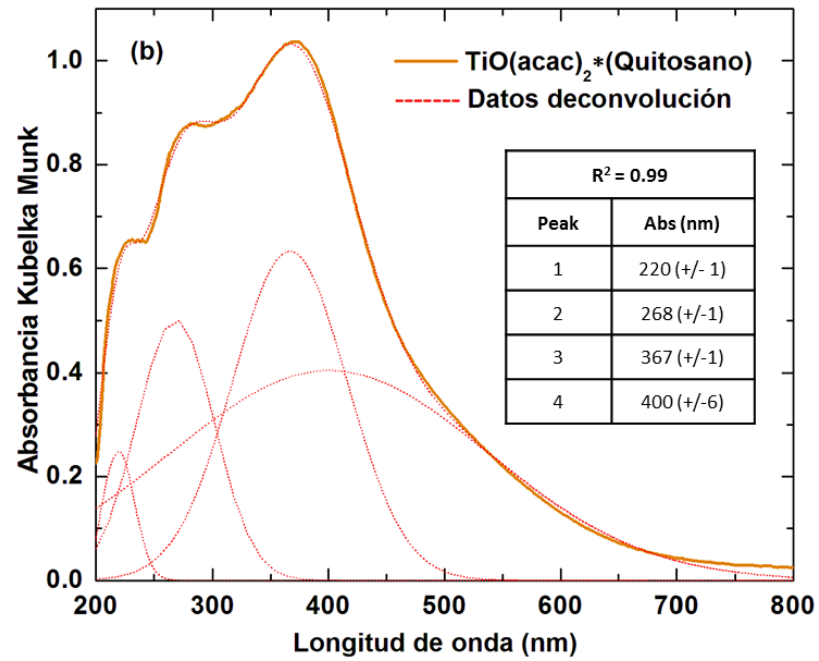


**Figura 11.** Espectro de absorción  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , complejos (I) y (II).

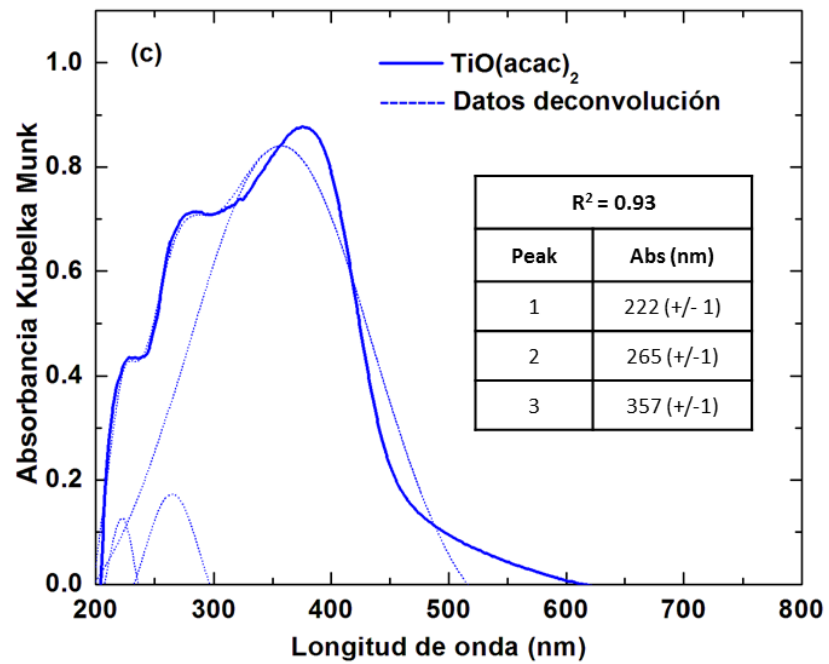
Otro precursor metálico utilizado es  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  que presenta tres bandas, siendo la banda absorción de mayor intensidad la que caracteriza a este precursor, con un máximo de absorción aproximadamente en los 380 nm. Al formarse los complejos macromoleculares  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (V) y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI) (ver **figura 12a**), se pueden observar las bandas características del precursor. Sin embargo, en la región de 530 nm aproximadamente aparece una absorción leve (hombro) en el complejo  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (V), y una absorción en el complejo  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI), que no están presentes en el espectro del precursor metálico (**figura 12a**), indicativo de la formación de los complejos macromoleculares. Se realiza una deconvolución (**figura 12b**) para el espectro del complejo  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (V), (naranja), confirmando la presencia de una banda en 400nm, que no está presente en el espectro de  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  (**Figura 12c**). Estas bandas de absorción se podrían atribuir a transferencias de carga ligante-metal ya que el precursor metálico acetilacetonato de titanilo presenta un grupo (acac), que es un dador de electrones y la especie  $\text{Ti}^{+4}$  actúa como un aceptor de electrones.



**Figura 12a.** Absorción  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ , complejos (V) y (VI).



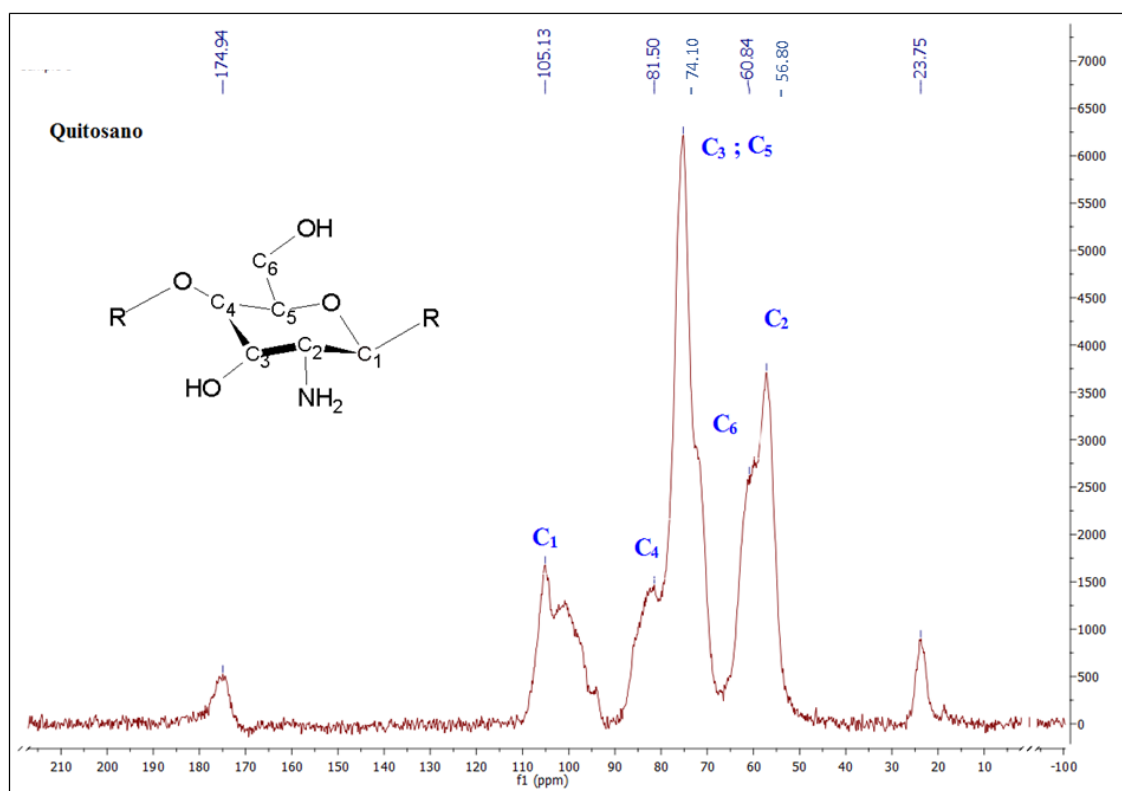
**Figura 12b.** Deconvolución complejo (V).



**Figura 12c.** Deconvolución  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ .

*c) Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido de Carbono (RMN-<sup>13</sup>C)*

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz. Esta técnica es muy útil para la elucidación de estructuras de especies químicas.<sup>125</sup>

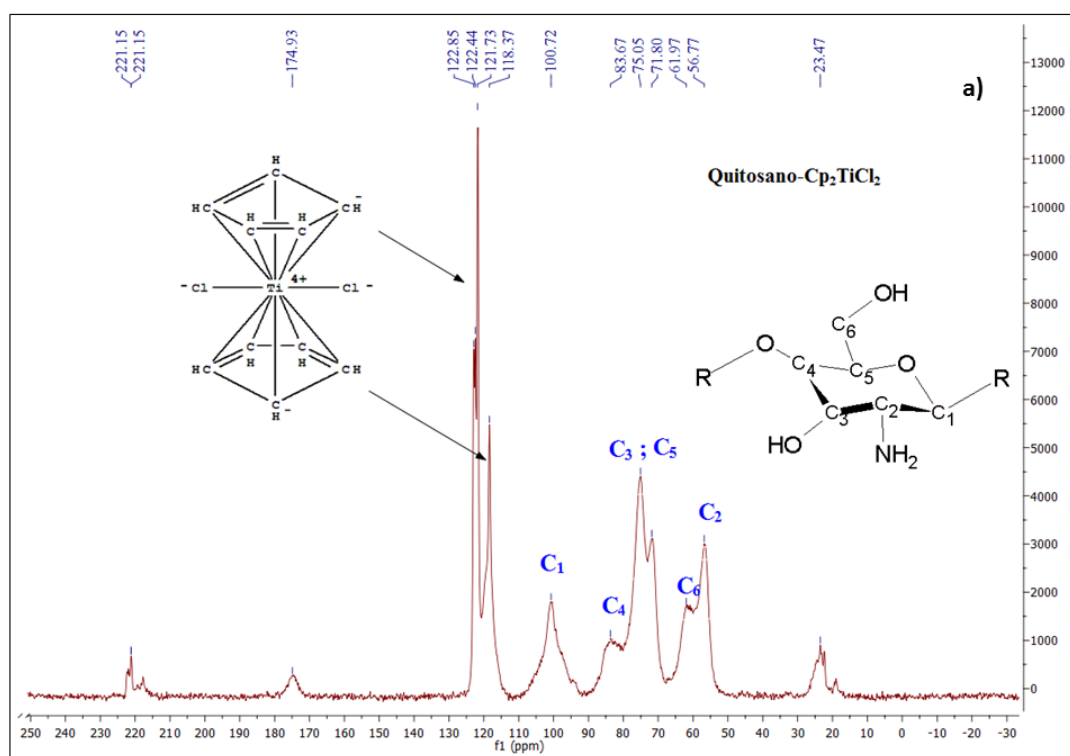


**Figura 13.** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de Quitosano.

En este trabajo los complejos macromoleculares son poco solubles o insolubles, es por eso que la Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup>C en estado sólido, es una herramienta adecuada, de carácter cualitativo, la cual sirve para determinar la formación de éstos macrocomplejos.

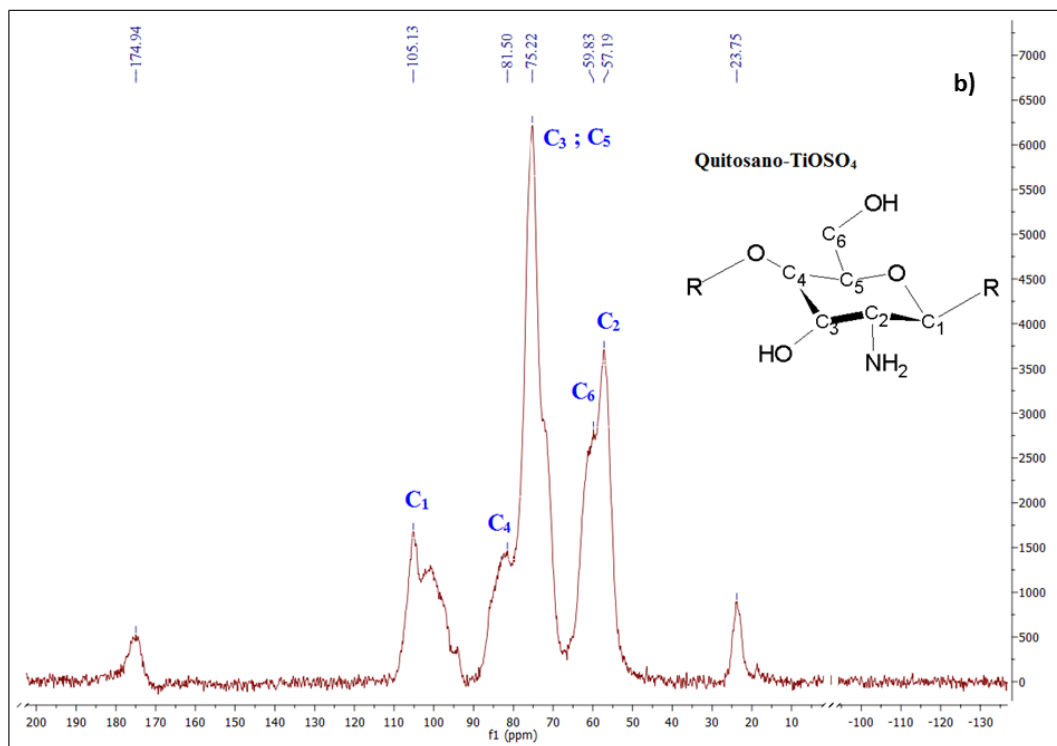
Tomando una muestra de los complejos macromoleculares  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (I),  $(\text{TiOSO}_4)\bullet(\text{Quitosano})$  (III) y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (V) para un análisis en estado sólido de RMN- $^{13}\text{C}$ , los espectros obtenidos se compararon con el espectro del polímero Quitosano representado en la **figura 13**, el cual se encuentra en concordancia con el informado en literatura.<sup>126,127</sup>

Observando la **figura 14** se puede identificar la presencia del polímero Quitosano en los complejos macromoleculares  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (I),  $(\text{TiOSO}_4)\bullet(\text{Quitosano})$  (III) y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{Quitosano})$  (V). Además para el complejo I (**figura 14a**) se observa la típica señal del fragmento organometálico  $\text{C}_5\text{H}_5$  en la zona 118.4-122.4 ppm.<sup>128</sup> Asimismo para el complejo III, (**figura 14b**) se ve un ensanchamiento de las señales del Quitosano, típicas de los espectros en estado sólido. Finalmente, para el complejo V, (**figura 14c**) se observan las señales de acetilacetonato  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  a 192.14 ppm y a 26.59 ppm que confirman la presencia del precursor metálico.

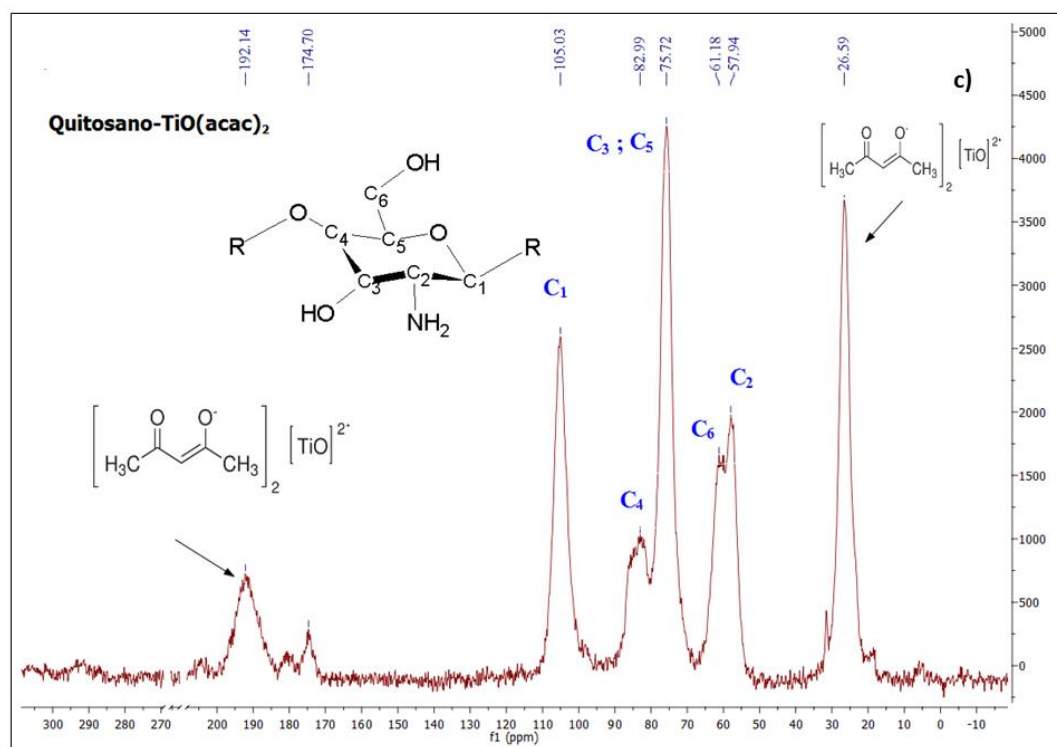


**Figura 14a.** Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  de complejo macromolecular (I).





**Figura 14b.** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de complejo macromolecular (III).



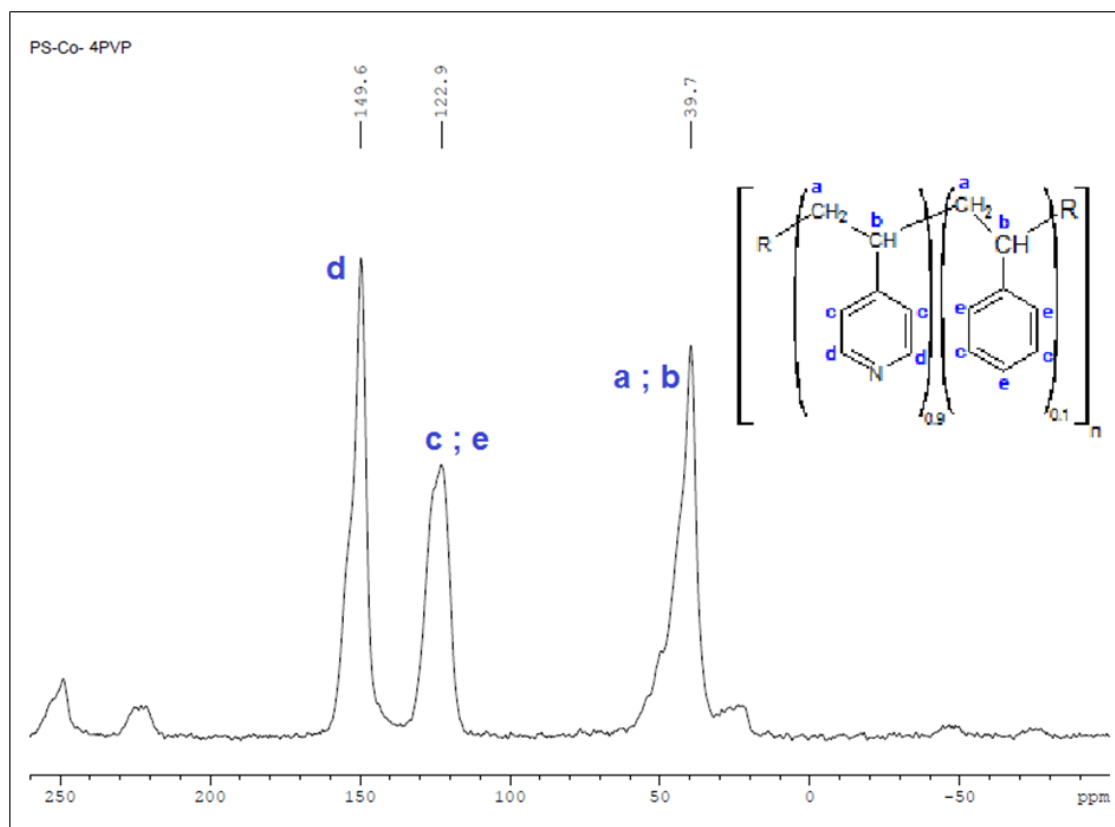
**Figura 14c.** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de complejo macromolecular (V).

Adicionalmente, en literatura se han informado espectros RMN-<sup>13</sup>C de complejos (Quitosano)•(PdCl<sub>2</sub>),<sup>129</sup> se observa que la señal del Quitosano C2, correspondiente al sitio de coordinación con el grupo NH<sub>2</sub>, varía levemente corroborando su coordinación. Este desplazamiento químico, se observa también en los complejos macromoleculares (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I), (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III) y (TiO(acac)<sub>2</sub>)•(Quitosano) (V), en las señales C2-NH<sub>2</sub>, C3-OH y C6-OH (ver **Tabla 2**). Si bien los corrimientos mostrados en ppm pueden considerarse que no son significativos, por ser sistemas en estado sólido y de acuerdo a lo reportado, si son significativos para la coordinación. También se puede hacer el análisis en términos de la frecuencia (Hz), y ahí se exhibe una diferencia considerable lo que permite confirmar la coordinación del Titanio al polímero. Esto se debe a que la relación giromagnética para la técnica RMN-<sup>13</sup>C es el cuarto de la técnica RMN-<sup>1</sup>H, por lo tanto, la frecuencia de resonancia de RMN-<sup>13</sup>C es ¼ de la frecuencia de RMN-<sup>1</sup>H.

**Tabla 2.** Desplazamientos químicos de C2-NH<sub>2</sub>, C3-OH y C6-OH en el polímero Quitosano y los complejos (I), (III) y (V).

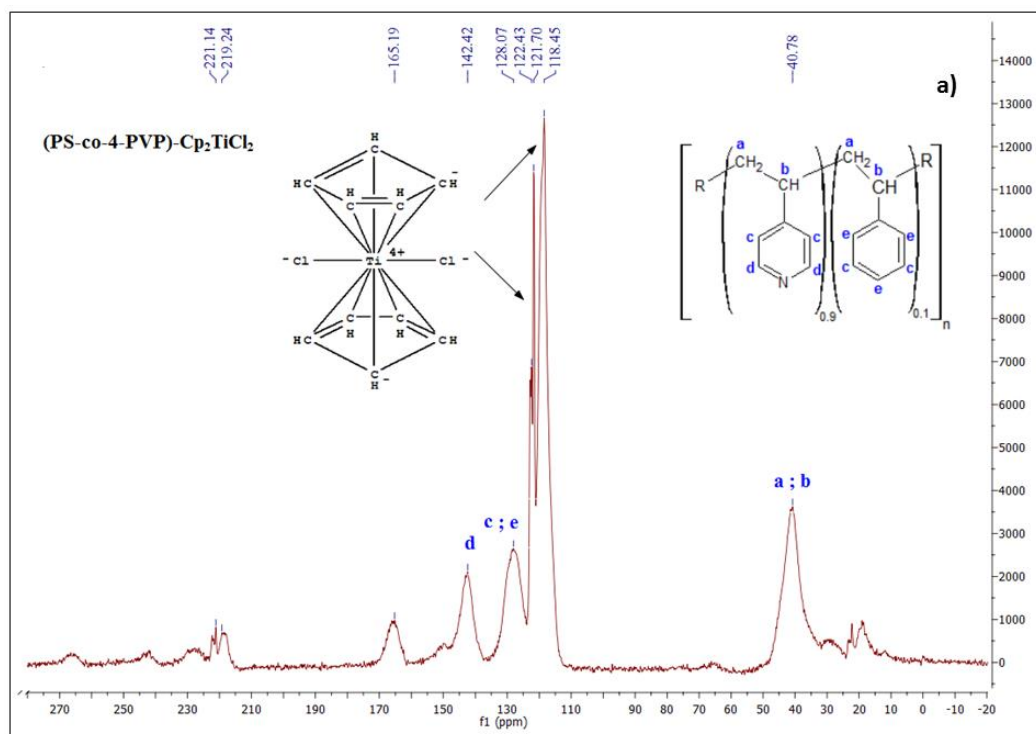
Compuesto	C2-NH <sub>2</sub>			C3-OH			C6-OH		
	δ ppm	δ Hz	Δδ	δ ppm	δ Hz	Δδ	δ ppm	δ Hz	Δδ
<i>Quitosano</i>	56.80	5680	0	74.10	7410	0	59.60	5960	0
<i>Complejo I</i>	56.77	5677	3	75.05	7505	-95	61.72	6172	-212
<i>Complejo III</i>	57.19	5719	-39	75.22	7522	-112	59.83	5983	-23
<i>Complejo V</i>	57.94	5794	-114	75.72	7572	-162	61.18	6118	-158

Asimismo, se asignan los carbonos correspondientes a la parte piridina y estireno del polímero PS-co-4-PVP, confirmando lo reportado en literatura<sup>130</sup> (ver **figura 15**). Éste se compara con los espectros RMN-<sup>13</sup>C en estado sólido, de los complejos macromoleculares II, IV y VI.

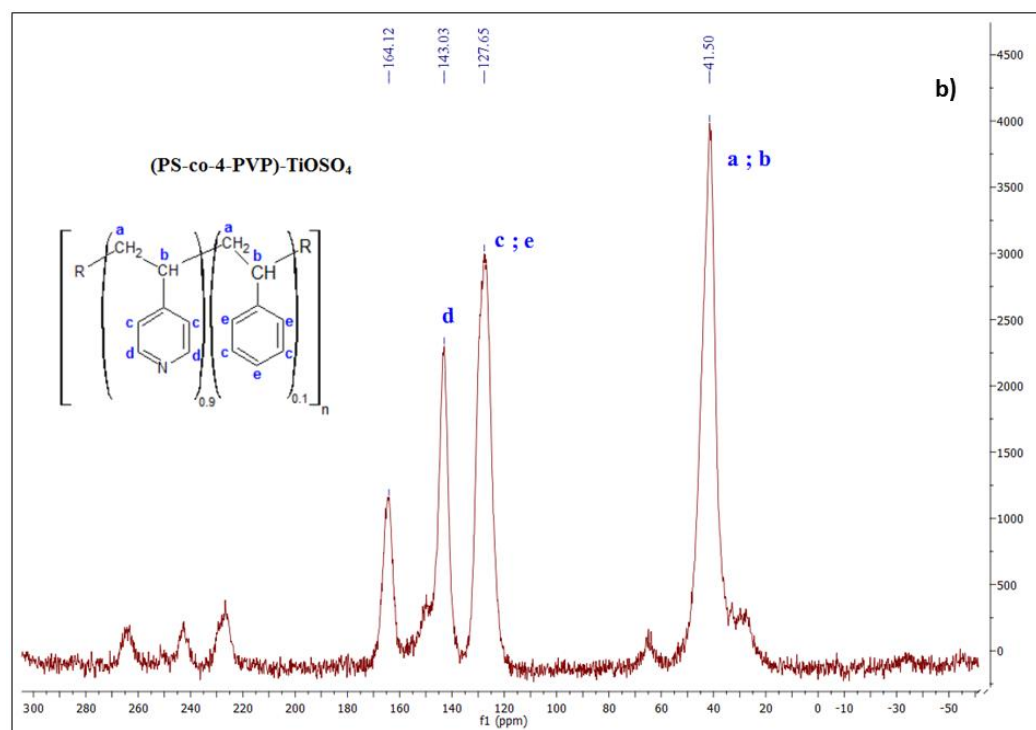


**Figura 15.** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de PS-co-4-PVP.

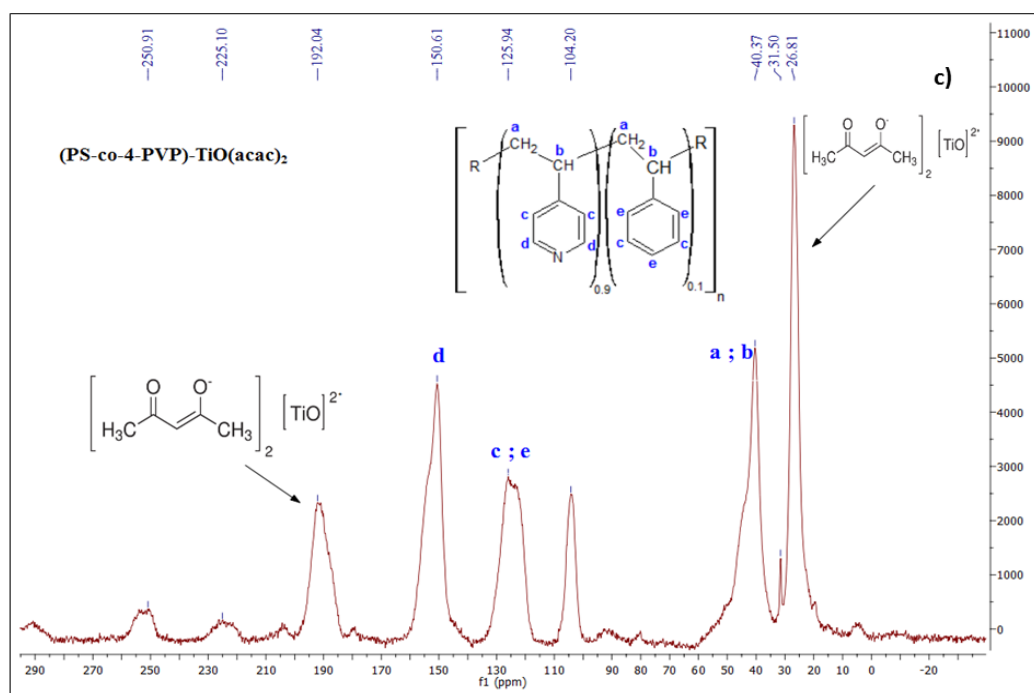
En la **figura 16**, se confirma la presencia del polímero en los complejos  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (II),  $(\text{TiOSO}_4)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV) y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI). Además se observan las señales típicas del fragmento organometálico  $\text{C}_5\text{H}_5$  en la zona 118.4-122.4 ppm para el complejo II (**figura 16a**), también en el complejo IV (**figura 16b**) se distingue un ensanchamiento y desplazamiento de las señales. Finalmente, para el complejo VI (**figura 16c**) se observan las señales del precursor acetilacetato (acac) en 25.8 ppm y 192 ppm.



**Figura 16a.** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de complejo (II).



**Figura 16b.** Espectro RMN-<sup>13</sup>C de complejo (IV).



**Figura 16c.** Espectro RMN- $^{13}\text{C}$  de complejo (VI).

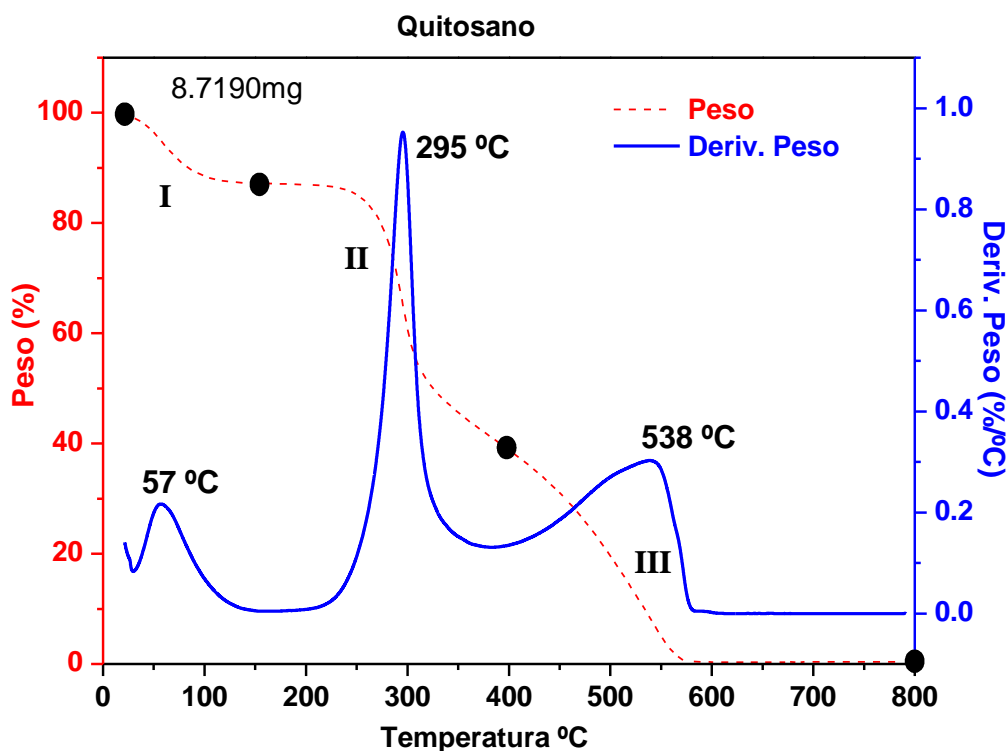
El mismo efecto discutido anteriormente se cumple para PS-co-4-PVP. En los espectros de los complejos macromoleculares, se observa un corrimiento de las señales del polímero, cuando se coordina un precursor metálico. La **tabla 3** compara los valores de los desplazamientos químicos del polímero y de los complejos  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (II),  $(\text{TiOSO}_4)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (IV) y  $(\text{TiO}(\text{acac})_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (VI). Se puede ver que la señal que más se desplaza es la señal D ya que corresponde a los carbonos adyacentes al nitrógeno donde se coordina el titanio, debido a que se encuentra más apantallado desplazándose a menores frecuencias (campo alto).

**Tabla 3.** Desplazamientos químicos de PS-co-4-PVP y los complejos (II), (IV) y (VI).

Compuesto	a:b			c:e			d		
	$\delta$ ppm	$\delta$ Hz	$\Delta\delta$	$\delta$ ppm	$\delta$ Hz	$\Delta\delta$	$\delta$ ppm	$\delta$ Hz	$\Delta\delta$
<i>PS-co-4-PVP</i>	39.70	3970	0	122.90	12290	0	149.60	14960	0
<i>Complejo II</i>	40.78	4078	-108	128.07	12807	-517	142.42	14242	718
<i>Complejo IV</i>	41.50	4150	-180	127.65	12765	-475	143.03	14303	657
<i>Complejo VI</i>	40.37	4037	-67	123.00	12300	-100	150.61	15061	-101

**d) Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)**

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado.<sup>131</sup> Las técnicas más importantes son la Termogravimetría (TGA) donde son los cambios en peso los que configuran su base, el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), donde son los cambios de energía los fundamentales.

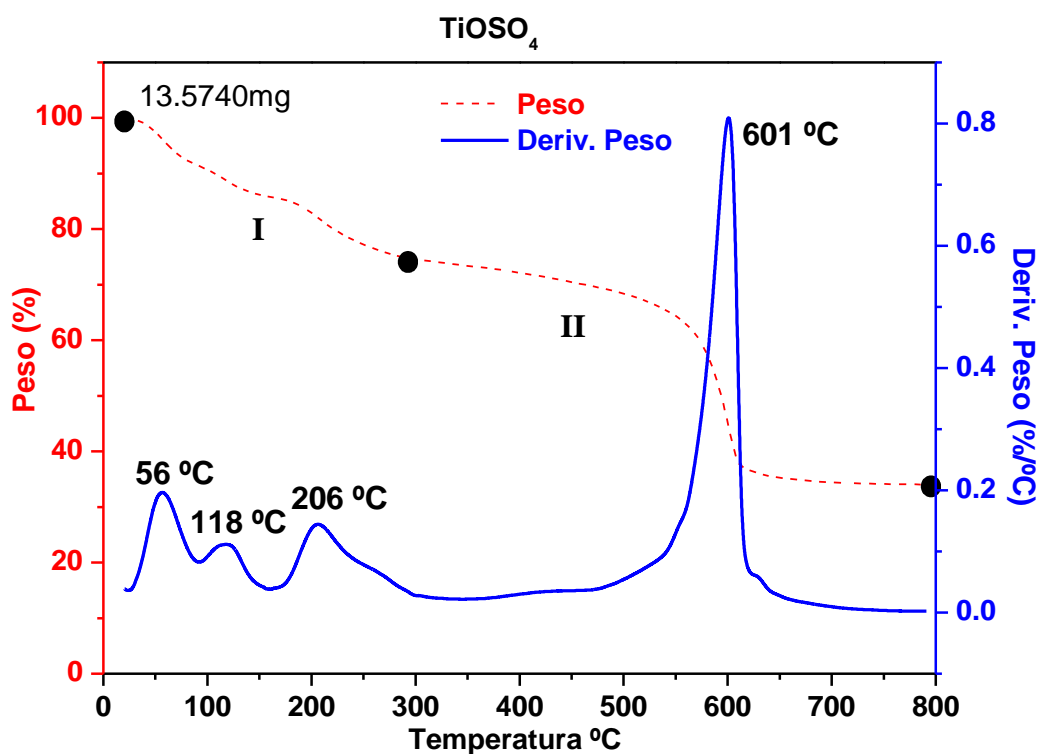


**Figura 17.** TGA/DTA de Quitosano.

Otra forma de evidenciar la coordinación del metal al polímero es realizando un análisis termogravimétrico, tanto de los complejos macromoleculares como del polímero y el precursor metálico por separado. La **figura 17** muestra el termograma de Quitosano, donde se observan 3 pérdidas de peso, la primera con un *peak* a 57 °C asignada a la salida de moléculas de agua presentes en la matriz polimérica, la segunda

pérdida con un *peak* a 295 °C se puede atribuir a la descomposición de los carbonos donde se encuentran las especies NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OH y OH, finalmente la tercera pérdida con un *peak* a 538 °C corresponde a la carbonización de la materia orgánica equivalente al anillo central del Quitosano.

El termograma de TiOSO<sub>4</sub> (**figura 18**) muestra dos pérdidas de peso, la primera pérdida se puede asignar a la salida de moléculas de agua presentes en el precursor metálico, y la segunda pérdida de peso, con un *peak* a 601 °C se puede atribuir a la descomposición del grupo sulfato y salida de la especie SO<sub>2</sub>.

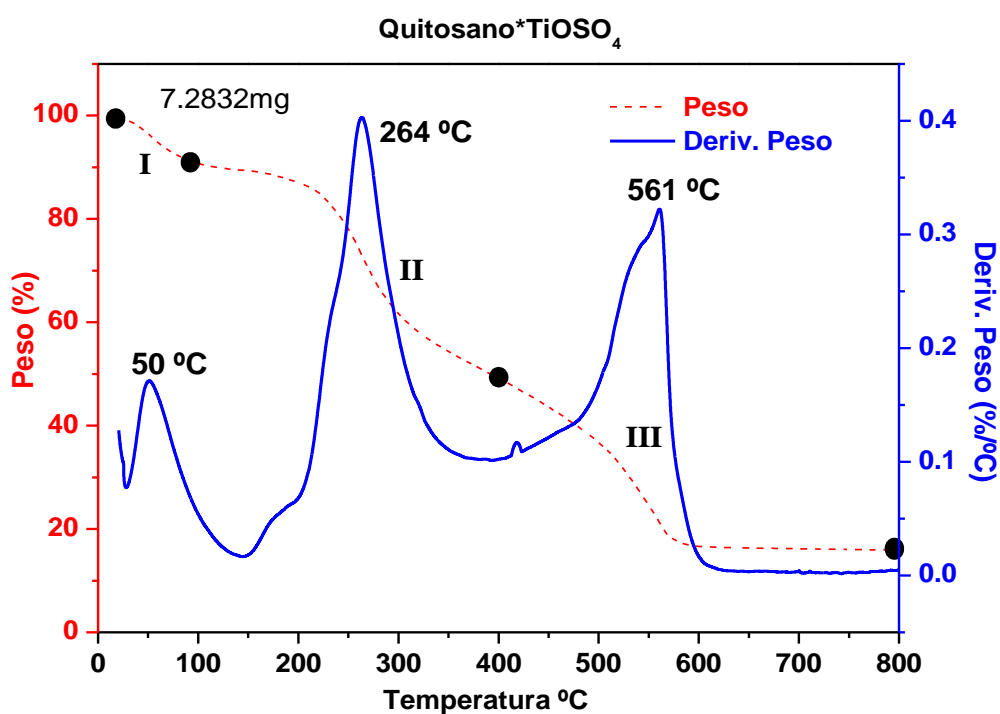


**Figura 18.** TGA/DTA del precursor metálico TiOSO<sub>4</sub>.

Al observar ahora el termograma del complejo macromolecular (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III) (**figura 19**), se exhiben 3 pérdidas de peso. La primera pérdida correspondiente al 10 % con un *peak* a los 50 °C, se puede asignar a la salida de solvente diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), así como también a las moléculas de agua del complejo macromolecular. La segunda pérdida de peso con un *peak* 264 °C (41 %), se debe a la descomposición de los carbonos donde se encuentran las especies NH<sub>2</sub>,



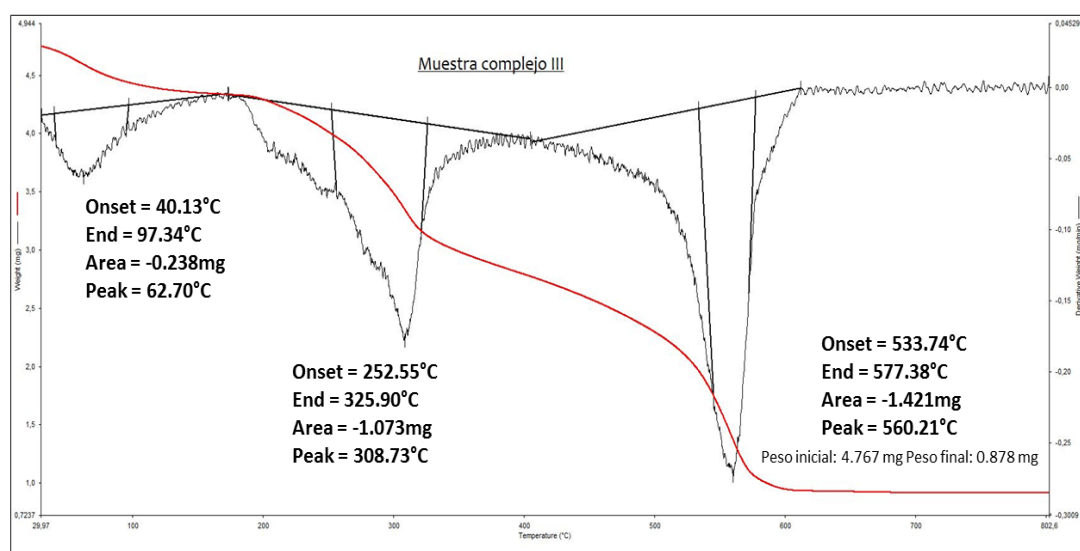
CH<sub>2</sub>OH y OH. Finalmente, la tercera pérdida de peso, la cual presenta un *peak* a 561 °C (33 %) se debe a la carbonización de la materia orgánica equivalente al anillo central del Quitosano. El desplazamiento de los *peak* con respecto a los termogramas del Quitosano libre y el precursor metálico, se debe a que al estar coordinado el metal a la cadena polimérica, éste último se descompone a menor temperatura, confirmando que existe una interacción química entre TiOSO<sub>4</sub> y Quitosano.



**Figura 19.** TGA/DTA del complejo (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III).

Cuando solo ocurre una interacción física, en los termogramas aparecen mezclas de pérdidas de peso correspondiente a una competencia de descomposición del precursor metálico y del polímero, observándose un *peak* ancho debido a que existen más etapas de descomposición y más ruido. La **figura 20** muestra el termograma de una interacción física de Quitosano y TiOSO<sub>4</sub> mezclada manualmente. Se distingue un *peak* a 560 °C equivalente a la descomposición del anillo central del Quitosano, sin embargo, el *peak* observado a 309 °C se desplaza a una temperatura mayor a la del Quitosano libre (295 °C), lo que implica un aumento en la temperatura de descomposición, debido a la competencia con la descomposición de TiOSO<sub>4</sub>. En

cambio, en la **figura 19**, el desplazamiento del *peak* es mayor y a temperaturas menores (264 °C), porque la interacción química entre el metal y la cadena polimérica favorecen la carbonización de la materia orgánica.\*



**Figura 20.** TGA/DTA de una interacción física entre Quitosano y  $\text{TiOSO}_4$ .

Por otra parte, el termograma de Poli (estireno-co-4-vinilpiridina), (PS-co-4-PVP) muestra en la **figura 21**, la estabilidad que tiene el polímero hasta los 300 °C aproximadamente, con un leve *peak* a 60 °C debido a la salida de moléculas de agua en la matriz polimérica. A partir de esta temperatura y hasta 800 °C, exhibe una segunda pérdida de peso con un *peak* a 388 °C equivalente a la descomposición del grupo piridina y luego un *peak* a los 513 °C, la tercera pérdida de peso, la cual se debe a la carbonización del grupo estireno.

\* Colaboración Dra. María Luisa Valenzuela Universidad Autónoma, Chile

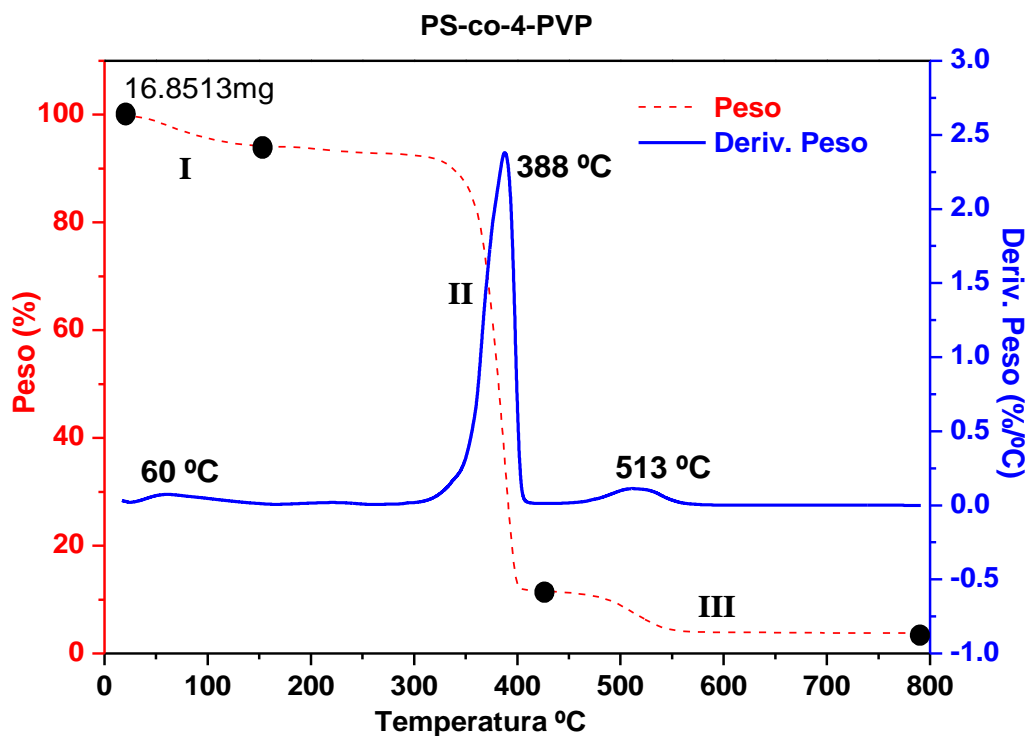


Figura 21. TGA/DTA de PS-co-4-PVP.

El termograma de la **figura 22** representa el complejo macromolecular  $(\text{TiOSO}_4) \cdot (\text{PS-co-4-PVP})$  (IV), el cual muestra una primera pérdida de peso en 62 °C (17 %), atribuido a la salida de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), así como a moléculas de agua presentes en el complejo macromolecular. Además, se observa una segunda pérdida de peso en la región desde 184 °C a 396 °C (34 %), que evidencia un desplazamiento del *peak* de PS-co-4-PVP a 297 °C y 396 °C, asignados a la descomposición del grupo piridina, confirmando la coordinación del titanio a la cadena polimérica. La aparición de dos *peak*, se podría deber a la combustión del grupo piridina coordinado al precursor metálico  $\text{TiOSO}_4$  (297 °C), mientras que a los 325 °C ocurre la calcinación del grupo piridina sin coordinar. Finalmente, la tercera pérdida de peso, que se exhibe en la región de 396 °C a 800 °C, presenta dos *peak* a 500 °C y 518 °C (30 %) los cuales corresponden respectivamente a la carbonización del grupo estireno en el polímero y del grupo sulfato en el precursor metálico (salida de  $\text{SO}_2$ ). Todos estos desplazamientos confirman la coordinación de  $\text{TiOSO}_4$  a la matriz polimérica PS-co-4-PVP, formando un complejo macromolecular que se descompone a menor temperatura que sus precursores.

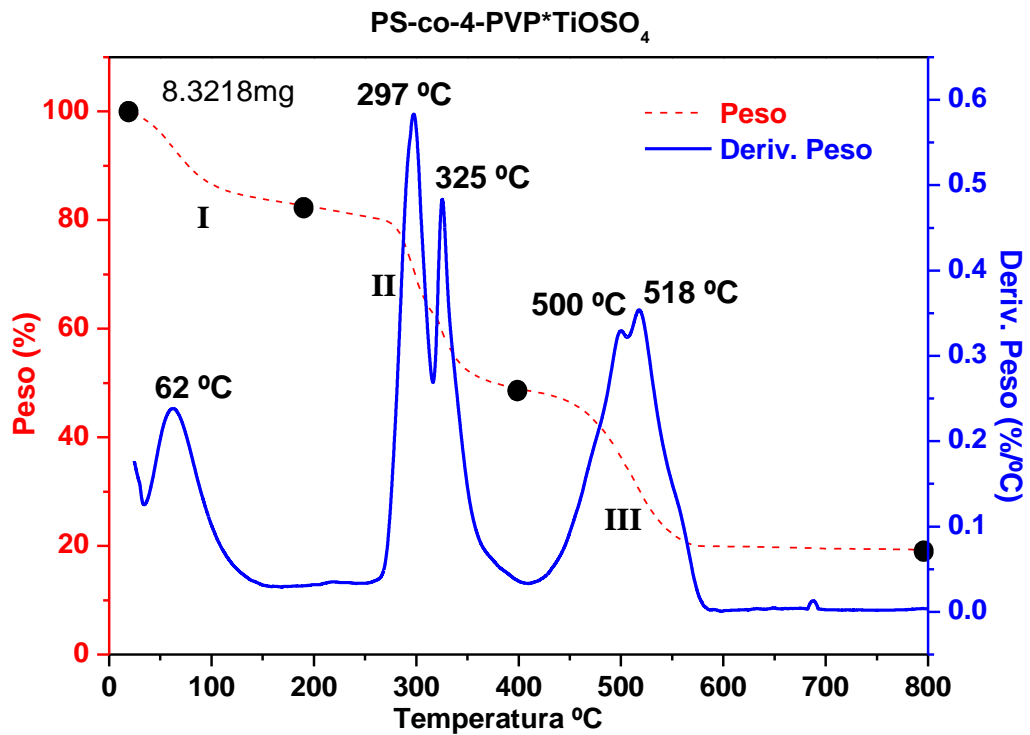


Figura 22. TGA/DTA complejo (TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV).

La **tabla 4** informa las pérdidas de peso en porcentaje de los polímeros, precursores metálicos y los seis complejos macromoleculares sintetizados. Termogramas de los complejos macromoleculares (I), (II), (V) y (VI) se encuentran en la **figura 3 del Anexo**.

**Tabla 4.** Resumen de las pérdidas de peso obtenidas por TGA.

TGA/DTA	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Residuo (mg)
<i>Quitosano</i>	21-151	13	7.6041
	151-389	47	3.5110
	389-800	40	0.0333
<i>PS-co-4-PVP</i>	20-150	7	15.8972
	150-425	83	1.9570
	425-800	8	0.6357
TGA/DTA	Temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Residuo (mg)

$Cp_2TiCl_2$	23-299	17	2.0558
	299-392	20	7.3530
	392-800	36	3.0775
$TiOSO_4$	23-307	27	10.0965
	307-800	54	4.6206
$TiO(acac)_2$	20-405	63	4.6225
	405-800	4	4.0682
<b>TGA/DTA</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Pérdida de masa (%)</b>	<b>Residuo (mg)</b>
$(Cp_2TiCl_2) \cdot (Quitosano)$ (I)p	20-150	11	7.4640
	150-300	35	4.4865
	300-800	47	0.5627
$(Cp_2TiCl_2) \cdot (PS-co-4-PVP)$ (II)p	24-130	11	9.1650
	130-280	19	7.1913
	280-382	15	5.6906
	382-800	38	1.8105
$(TiOSO_4) \cdot (Quitosano)$ (III)p	20-129	10	6.5334
	129-401	41	3.5703
	401-800	33	1.1557
$(TiOSO_4) \cdot (PS-co-4-PVP)$ (IV)p	24-184	17	6.9001
	184-396	34	4.0828
	396-800	30	1.6039
$(TiO(acac)_2) \cdot (Quitosano)$ (V)p	20-128	3	12.0945
	128-236	31	8.2591
	236-407	29	4.6175
	407-800	10	3.3446
$(TiO(acac)_2) \cdot (PS-co-4-PVP)$ (VI)p	21-121	6	14.8421
	121-275	10	1.5557
	275-404	22	9.8536
	404-800	30	5.0607

El análisis termogravimétrico para los complejos macromoleculares exhibe una pérdida de peso diferente a la del polímero y al precursor metálico, evidenciando la coordinación del titanio a la cadena polimérica. Sin embargo, el peso final correspondiente al residuo, en general fue menor al calculado para  $TiO_2$ , debido a que existe un menor grado de coordinación que el 100 %. A través de este análisis se estimó la cantidad de metal que queda coordinado al polímero. El porcentaje de coordinación de titanio en los seis complejos macromoleculares fue calculado a partir de los residuos obtenidos por Termogravimetría los cuales corresponden a  $TiO_2$  y se resume en la **Tabla 5**.

**Tabla 5.** Porcentaje de coordinación de Titanio al polímero.

<b>Complejo Macromolecular</b>	<b>% Coordinación</b>
<i>(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I)</i>	34
<i>(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II)</i>	52
<i>(TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III)</i>	71
<i>(TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV)</i>	57
<i>(TiO(acac)<sub>2</sub>)•(Quitosano) (V)</i>	68
<i>(TiO(acac)<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (VI)</i>	65

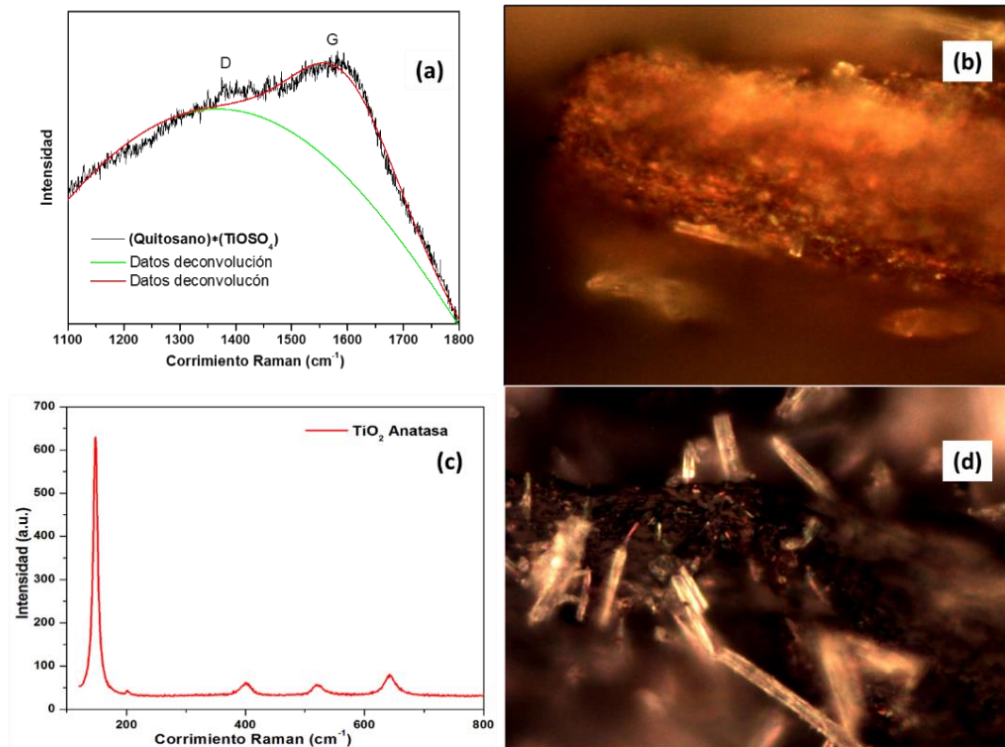
### *e) Espectroscopia Raman*

La formación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en el proceso de pirólisis se puede visualizar en dos etapas, una primera etapa de calentamiento donde se formarían materiales carbonaceos, y una segunda etapa donde se termina de descomponer el resto de materia orgánica quedando solamente TiO<sub>2</sub> en sus fases anatasa, rutilo o una mezcla de ellas.

En este trabajo, los complejos macromoleculares fueron pirolizados a las temperaturas de 200 °C y 400 °C registrando sus espectros Raman.\* Los espectros muestran que en la mayoría de los precursores, en la etapa de calentamiento, la presencia de las bandas D y G características de compuestos carbonaceos como el grafito.<sup>132,133</sup> La observación de estas bandas D y G en los espectros RAMAN, es evidencia directa de que el proceso de descomposición implica la formación de intermediarios carbonaceos, que contienen grafito y que actúan como centros de nucleación donde crecerán las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>. Esta combustión incompleta se puede apreciar en un microscopio, por ejemplo para el complejo (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III), se exhiben granos marrón (**figura 23b**) correspondiente al material carbonaceo aun sin descomponerse, mientras que las agujas o microfibras, vistas por SEM (**figura 23d**), corresponden a TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (**figura 23c**).

---

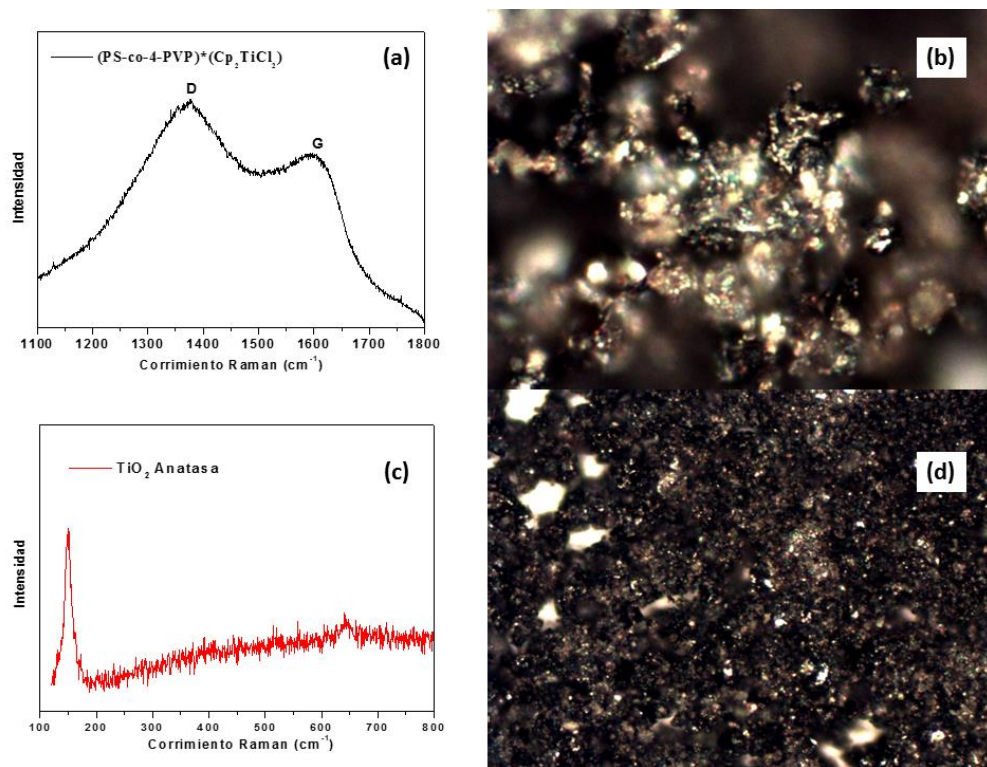
\* Colaboración Dra. Alodia Orera, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, UNIZAR-CSIC.



**Figura 23.** Espectro Raman complejo  $(\text{TiOSO}_4)\bullet(\text{Quitosano})$  (III) a  $400^\circ\text{C}$ .

Otro caso es el complejo  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\bullet(\text{PS-co-4-PVP})$  (II), que de acuerdo a la **figura 24a**, se distinguen las bandas D y G de la zona oscura (**figura 24b**), y de las zonas claras (**figura 24d**), se identifica el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (**figura 24c**).





**Figura 24.** Espectro Raman complejo (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II) a 400°C.

La observación de las características bandas D y G<sup>134</sup> en todos los espectros Raman es evidencia directa de que el proceso de descomposición implica la formación de intermediarios carbonaceos que contienen grafito en forma de capas<sup>135</sup>. Estos restos orgánicos son típicos de un paso incompleto de la carbonización de la materia orgánica. La banda G, que por lo general se produce en 1580 cm<sup>-1</sup> aproximadamente, se asigna a un fonón de grafito asociado a una capa de grafeno. La banda D<sup>136</sup> generada alrededor de 1400 cm<sup>-1</sup> es un fonón asociado a los defectos de la red.<sup>137,138</sup>

La **tabla 6** resume lo observado en los espectros Raman de los 6 complejos macromoleculares, pirolizados a 200 °C y 400 °C, determinando la presencia de las bandas D y G en cada uno de los precursores. En algunos casos no se logra apreciar de forma clara las bandas D y G, lo que posiblemente se debe a que la formación de la capa de grafito, se ve enmascarada por la materia orgánica de la cadena polimérica aún sin descomponer. La **figura 4 del Anexo**, muestra los espectros Raman y las imágenes tomadas con un microscopio de los complejos (I), (IV), (V) y (VI).

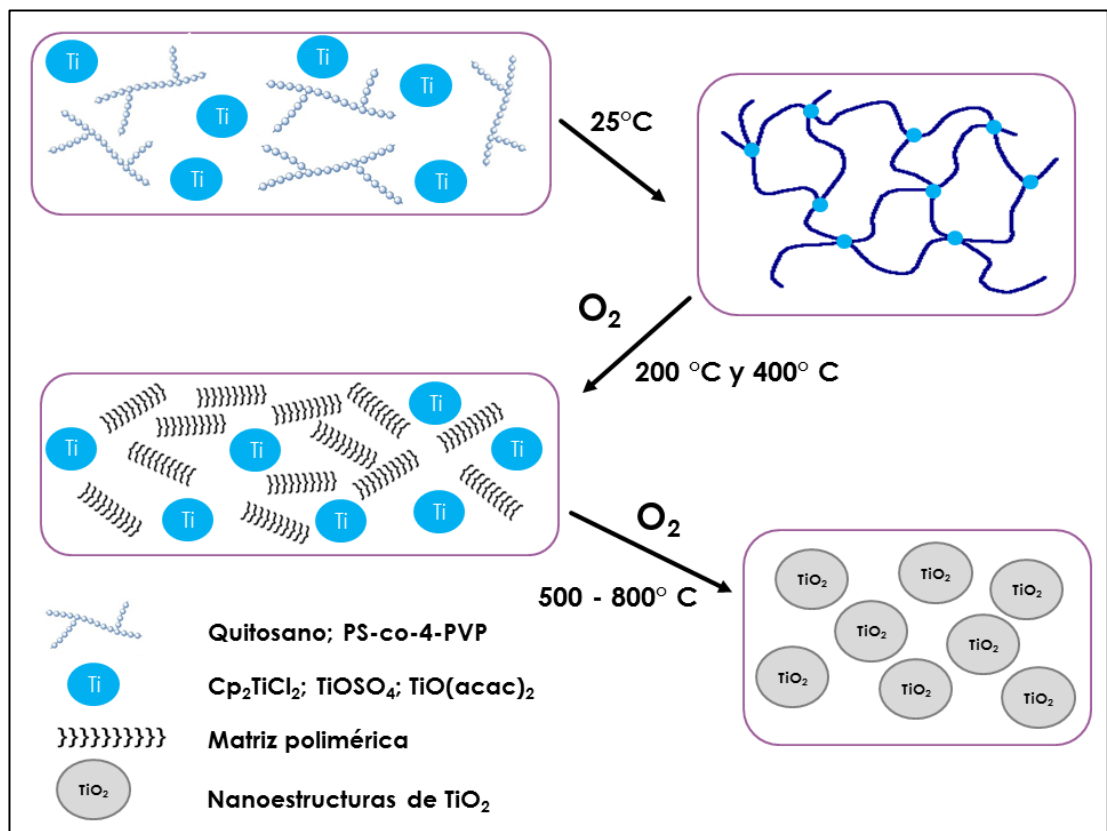
**Tabla 6.** Resumen de las bandas D y G de los complejos macromoleculares.

Complejo	200°C	400°C
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)$ (I)	Banda G	Bandas D y G
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)$ (II)	-----	Bandas D y G
$(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)$ (III)	-----	Bandas D y G
$(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)$ (IV)	-----	Bandas D y G
$(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)$ (V)	-----	Bandas D y G
$(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)$ (VI)	-----	Bandas D y G

### *f) Mecanismo de formación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>*

Aunque la formación de nanopartículas cristalinas de una sola fase en solución es bien conocida bajo una variedad de condiciones<sup>139</sup>, el mecanismo de formación en estado sólido es deficiente<sup>140</sup> y su desarrollo es importante para los materiales que son sensibles a entornos de líquidos/solventes o que requiere de un proceso de cristalización que influye en la porosidad de estos materiales.

De acuerdo a lo observado por Espectroscopia Raman, además de lo reportado en literatura,<sup>135</sup> se puede desarrollar un posible mecanismo de formación de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> (ver **figura 25**). El cual consiste en una primera etapa, en la formación del complejo macromolecular como una red 3D a temperatura ambiente. Posteriormente en el proceso de pirólisis, se inicia la carbonización de los compuestos orgánicos, formándose agujeros que permiten la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre una superficie de grafito. Mediante Espectroscopia Raman se detecta la presencia de carbono gráfico, que actúa como plantilla donde crecen las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> y cristalizan en sus respectivas morfologías. Finalmente, en la segunda etapa de pirólisis ocurre la combustión completa del resto de la materia orgánica, esta plantilla de grafito se descompone totalmente formando un residuo de carbono.

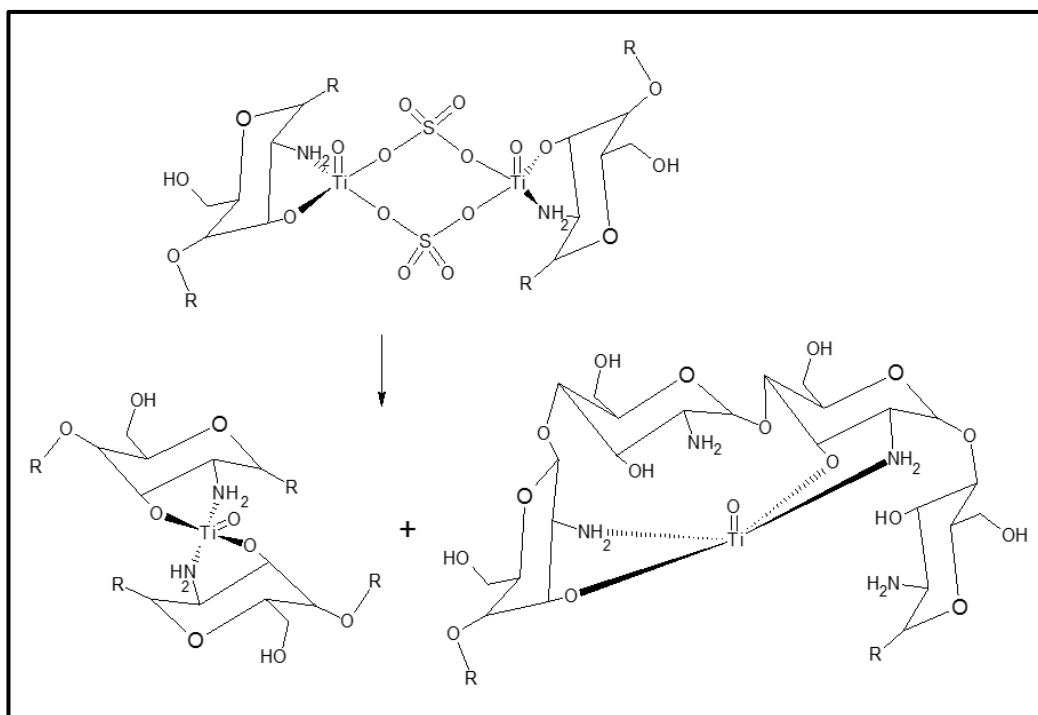


**Figura 25.** Esquema del posible mecanismo de formación de nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.

### g) Modelo de coordinación simple

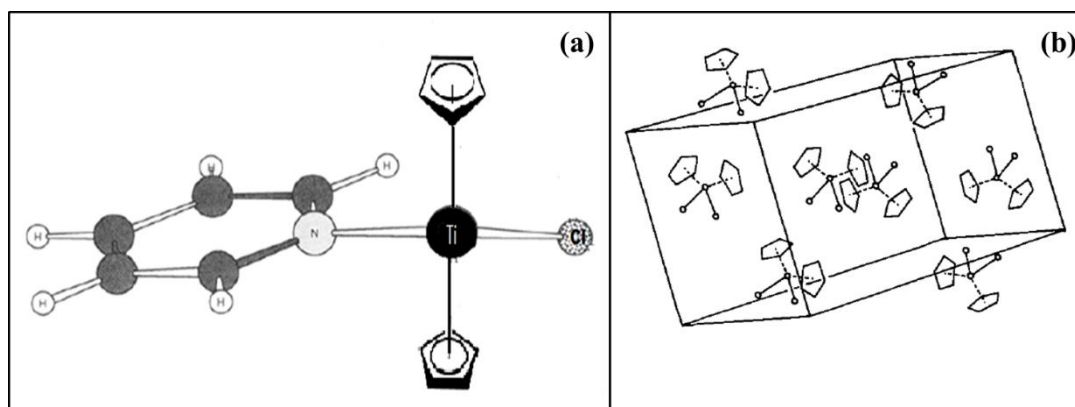
De acuerdo al modelo de formación desarrollado, al análisis por RMN-<sup>13</sup>C y apoyado por lo informado en literatura,<sup>63,141</sup> se propone un modelo de coordinación simple, el cual consiste en la formación de una matriz 3D, térmicamente estable, que contiene enlaces O-Ti-O y H<sub>2</sub>N-Ti-NH<sub>2</sub> para los complejos (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I), (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III), y (TiO(acac)<sub>2</sub>)•(Quitosano) (V). Enlaces (piridina)N-Ti-N(piridina) para los complejos (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II), (TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV), y (TiO(acac)<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (VI). Posteriormente en la etapa de calentamiento se produce un entrecruzamiento del complejo macromolecular generando la ruptura y formación de enlaces.

Un modelo propuesto para el complejo (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III) se propone en la **figura 26**, donde se coordina el precursor metálico al polímero generando una red 3D. La posterior calcinación provoca la ruptura de enlaces, sustituyendo especies más lábiles como sulfato (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), por otro monómero de Quitosano.



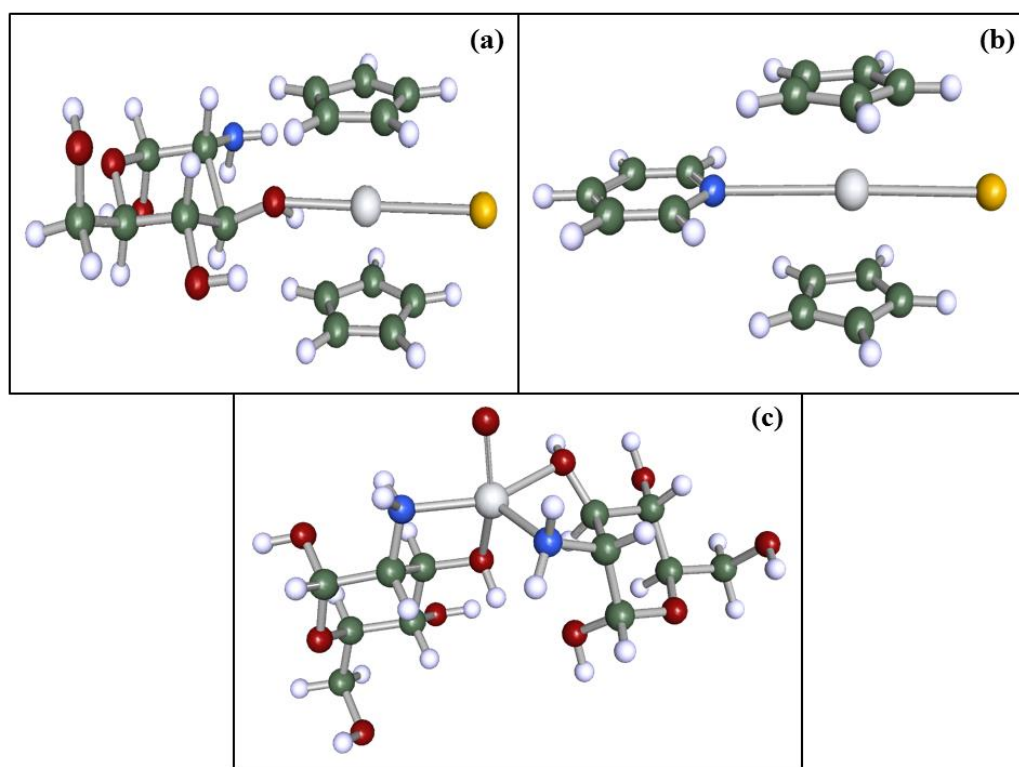
**Figura 26.** Representación esquemática de la posible coordinación de (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III).

Otro modelo de coordinación simple propuesto para el complejo  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II) (ver **figura 27a**), consiste en la coordinación del titanio del precursor organometálico, sustituyendo un átomo de Cloro (especie lábil), por el nitrógeno de la piridina, en un monómero del PS-co-4-PVP. Un estudio de la estructura de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  reporta<sup>142</sup> que existe un apilamiento  $\pi$ -stacking en los anillos ciclopentadienilos (**figura 27b**), lo que genera un impedimento estérico al momento de coordinarse con la matriz polimérica. Este comportamiento se corrobora con los porcentajes de coordinación de la **tabla 5**, siendo los complejos  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{Quitosano})$  (I) y  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II), quienes presentan el menor grado de coordinación, debido al impedimento estérico generado por el precursor organometálico con el polímero.



**Figura 27.** (a) Representación esquemática de la posible coordinación de  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II) y (b) apilamiento  $\pi$ -stacking.

Otra representación de los modelos de coordinación simple, de algunos complejos se muestra en la figura 28 para a)  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{Quitoso})$  (I), b)  $(\text{Cp}_2\text{TiCl}_2)\cdot(\text{PS-co-4-PVP})$  (II) y c)  $(\text{TiOSO}_4)\cdot(\text{Quitoso})$  (III). Ver **figura 28**.



**Figura 28.** Complejos (a) I, (b) II y (c) III. Titanio (blanco), Carbono (verde oscuro), Oxígeno (rojo), Nitrógeno (azul), Cloro (amarillo), Hidrógeno (blanco).

## 2. CARACTERIZACIÓN DE TiO<sub>2</sub> NANOESTRUCTURADO

### a) Difracción de Rayos X en muestras de polvo policristalino (DRX)

El análisis por Difracción de Rayos X permite identificar las fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> de una muestra independiente de su tamaño y de su forma,<sup>143</sup> estas son anatasa, rutilo, broquita y Bronce-β.

Se sabe que la transformación de fase anatasa a rutilo depende significativamente de las condiciones de síntesis y de temperatura que se utilicen, reportándose temperaturas de transición de fase que varían en el rango de 400 °C a 1200 °C.<sup>144,145</sup> Las fases obtenidas de los difractogramas de Rayos-X de polvo policristalino, de cada una de estas nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> se resumen en la **tabla 7**, donde se destaca el efecto de la temperatura sobre la fase cristalina. Se observan casos en que existe una única fase o en otros una mezcla de ellas. El TiO<sub>2</sub> nanoestructurado obtenido de la pirólisis del complejo (Quitosano)•(TiOSO<sub>4</sub>) (III)p posee una fase cristalina correspondiente únicamente a anatasa, independiente de la temperatura de pirólisis.

**Tabla 7.** Fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> a partir de una relación molar 1:1.

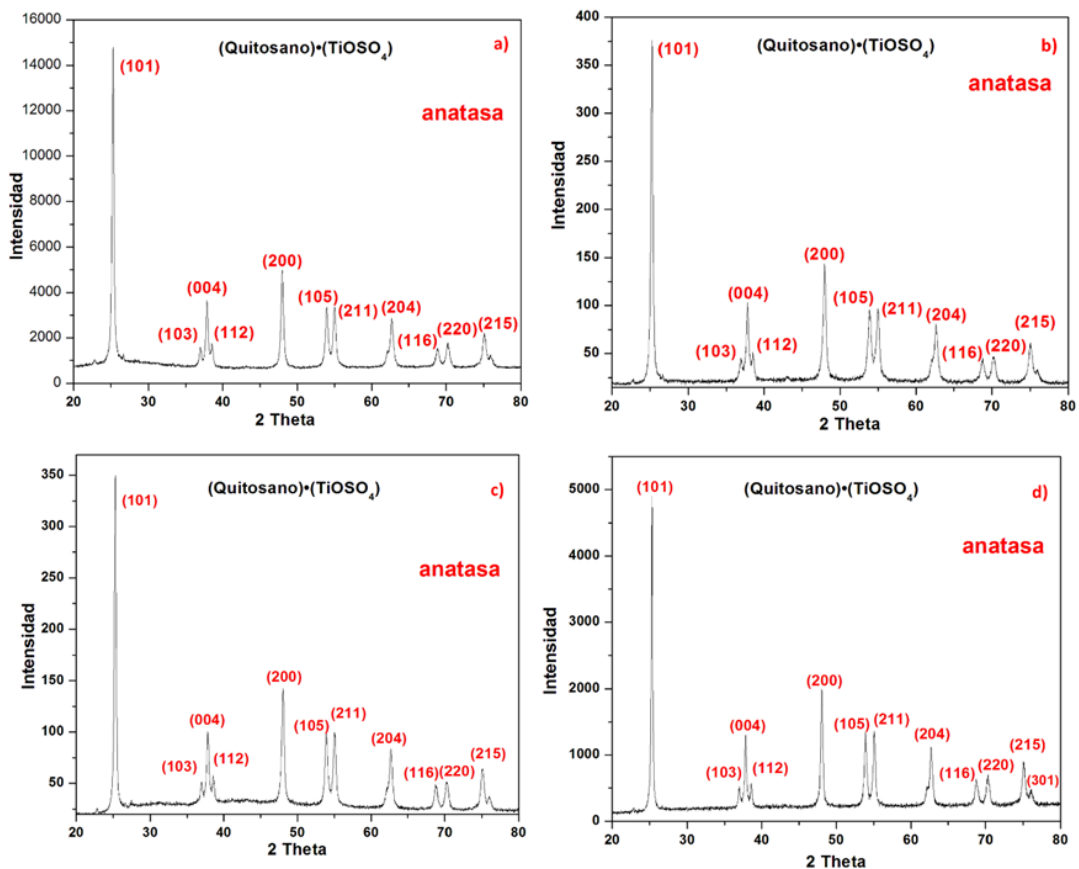
Producto pirolítico	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)(I)$	Anatasa	Mezcla	Mezcla	Rutilo
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)(II)$	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Mezcla
$(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)(III)$	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa
$(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)(IV)$	Anatasa	Anatasa	Mezcla	Mezcla
$(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)(V)$	Anatasa	Anatasa	Mezcla	Mezcla
$(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)(VI)$	Anatasa	Mezcla	Mezcla	Rutilo



En el producto pirolítico del complejo macromolecular **(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I)**, **figura 5 del Anexo**, se puede observar una transformación de fase a medida que aumenta la temperatura de pirólisis. Partiendo a 500 °C las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> con una única fase anatasa, se transforman en una mezcla de fases cristalinas a 600 °C y 700 °C, que finalmente van desapareciendo hasta que al pirolizar a 800 °C solo está presente la fase rutilo.

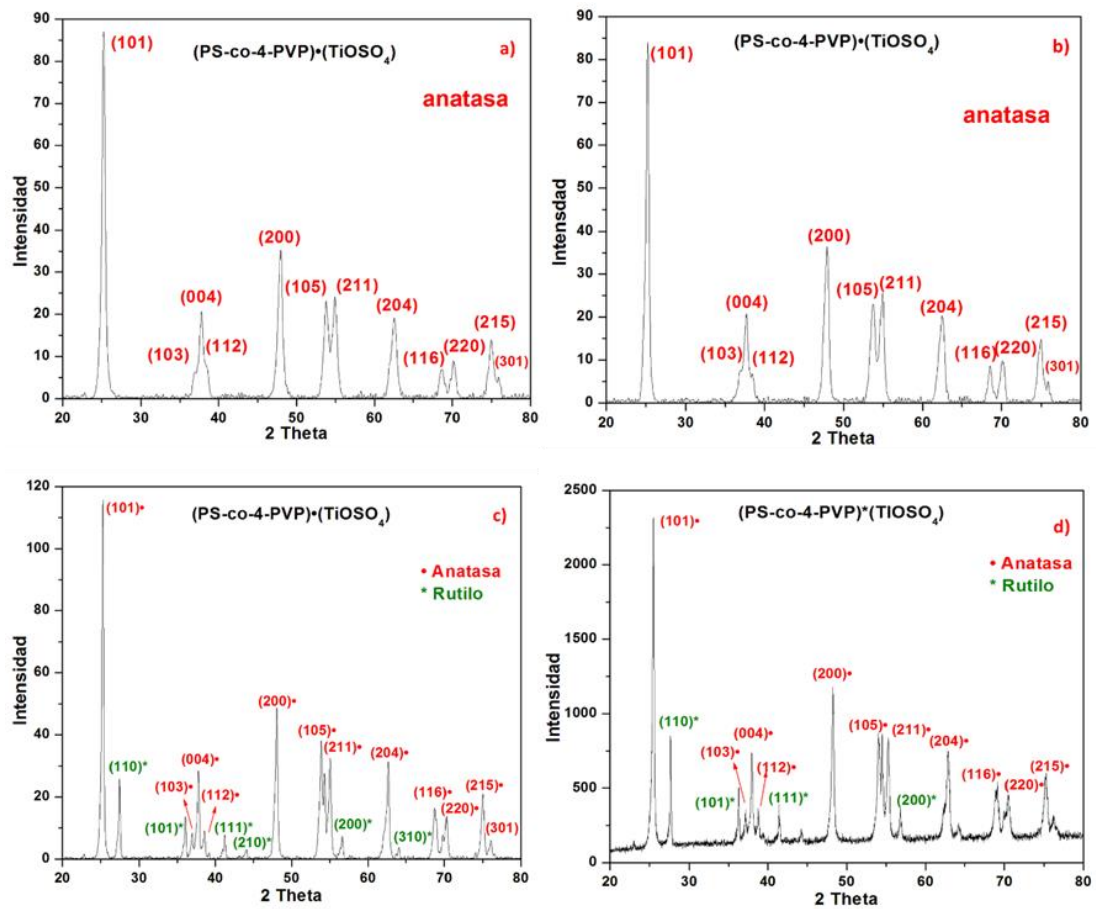
Para el producto pirolítico del complejo macromolecular **(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II)** se obtiene a 500 °C un difractograma donde está presente la fase cristalina anatasa, la cual se mantiene al aumentar la temperatura de pirólisis a 600 °C y 700 °C. Sin embargo, cuando se alcanzan los 800 °C de pirólisis se presentan nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> con una mezcla de fases cristalinas donde predomina anatasa.

Un resultado de particular interés es el producto pirolítico que se obtiene del complejo macromolecular **(TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III)**, el cual independiente de la temperatura de pirólisis, las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> presentan únicamente la fase anatasa. Este hecho es inédito, debido a que a 800 °C la fase cristalina termodinámicamente estable de TiO<sub>2</sub>, sintetizado por métodos en estado sólido, es rutilo.<sup>146,147</sup> (**Figura. 29**). Este comportamiento se puede atribuir, a que el complejo macromolecular **(III)** es una estructura ordenada, por lo que no se favorece la entropía, evitando la transformación a rutilo.



**Figura 29.** Patrones DRX para el producto pirolítico (III)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

A partir de la pirólisis a 500 °C del complejo macromolecular (TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV) se obtienen nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> solo en su fase anatasa la cual se mantiene hasta a 600 °C, sin embargo, al aumentar la temperatura a 700 °C u 800 °C el difractograma muestra la aparición de señales correspondientes a la fase rutilo logrando nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> con una mezcla de fases cristalinas. Ver **Figura 30**.

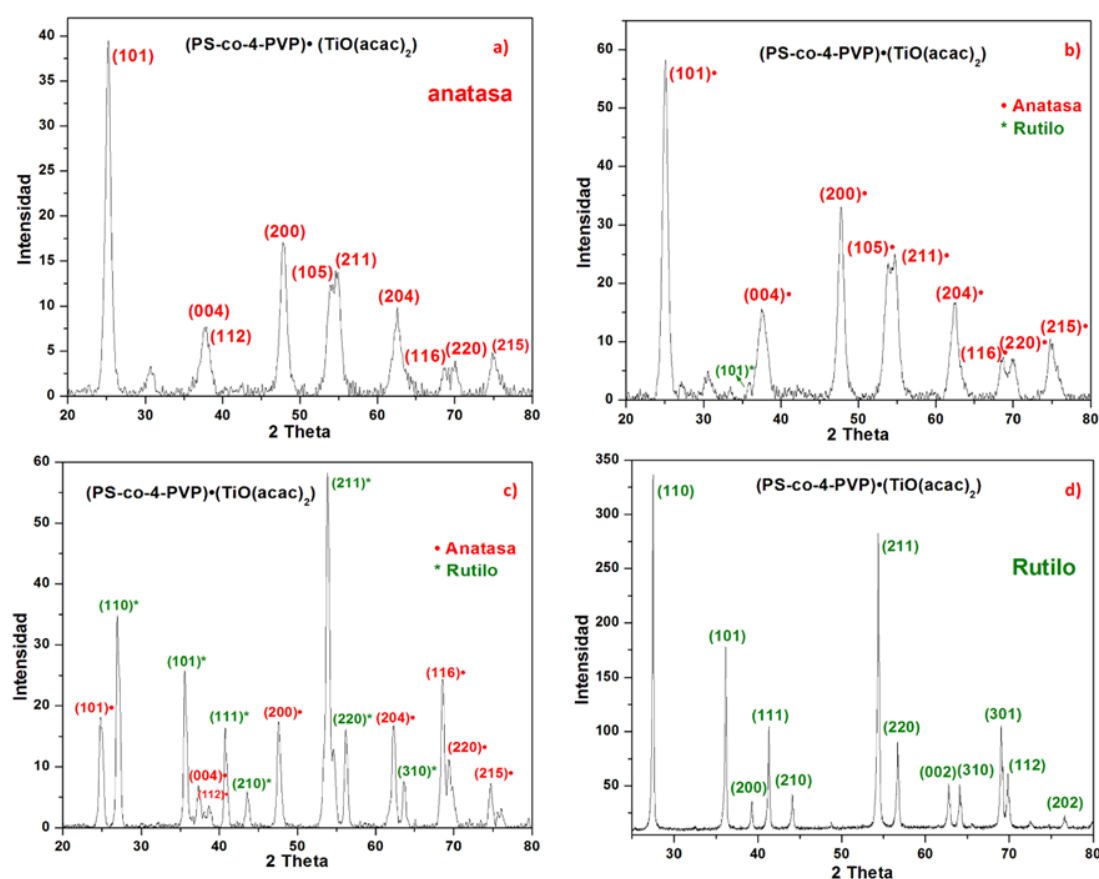


**Figura 30.** Patrones DRX para el producto pirolítico (IV)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

De acuerdo a la pirólisis realizada a 500 °C del complejo macromolecular  $(\text{TiO}(\text{acac})_2) \bullet (\text{Qitosano})$  (V) el difractograma muestra sólo señales correspondientes a la fase cristalina anatasa la cual se mantiene cuando se llega a los 600 °C. No obstante, al alcanzar una temperatura de calcinación de 700 °C hay nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  que transforman su fase cristalina a rutilo obteniéndose así una mezcla de fases. Éste efecto se mantiene cuando se aumenta la temperatura a 800 °C (**Figura 6 del Anexo**).

El producto pirolítico  $(\text{TiO}(\text{acac})_2) \bullet (\text{PS-co-4-PVP})$  (VI)p calcinado a 500 °C presenta un difractograma que contiene únicamente señales de  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa, sin embargo, al pirolizar a 600 °C se generan nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  con mezclas de fases cristalinas anatasa y rutilo, ésta última con señales de menor intensidad, las

cuales comienzan a aumentar proporcionalmente a medida que avanza la temperatura de pirólisis, finalmente cuando se alcanzan los 800 °C se obtienen nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> únicamente en su fase rutilo (**Figura. 31**).



**Figura 31.** Patrones DRX para el producto pirolítico (VI)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

La generación de fases de TiO<sub>2</sub> depende significativamente de los parámetros de síntesis, que a su vez afectan al producto. La cinética de este proceso es considerada típicamente en términos de temperatura y tiempo. Sobre el primero, se considera que la anatasa pura comienza a transformarse irreversiblemente a rutilo en aire a 600 °C aproximadamente.<sup>145,148</sup> Para el caso de este estudio, coincide con lo reportado en literatura, evidenciando que la mayoría de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> a 600 °C siguen este efecto de transición de fase, el cual varía con la temperatura de pirólisis, donde algunos tienen una transformación más leve que otras como por ejemplo (II)p, en la

cual se llega solo a una mezcla y no rutilo puro. Sin embargo, el producto pirolítico **(III)p** muestra un resultado diferente donde se obtiene solo la fase anatasa en forma pura, independiente de la temperatura de calcinación. Este es un resultado inédito pues no se conocen informes de formación de anatasa a 800 °C por métodos de síntesis en estado sólido. Este interesante efecto se podría atribuir, al grupo sulfato que presenta la característica de formar puentes (**Figura 26**), que no la tiene el precursor organometálico ni el acetilacetato. Esto genera una estructura más rígida y ordenada, como es el caso del complejo **(TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III)**, lo que de alguna forma, que aún no está claro, podría llevar a la formación de la fase anatasa a esa temperatura.

El caso de **(II)p** sigue una tendencia regular de transformación de fase anatasa a rutilo con la temperatura. El caso de **(I)p** y **(VI)p** resulta particularmente interesante pues se observa una transición de fase gradual pasando por una fase en que co-existe la mezcla anatasa/rutilo, para luego llegar a rutilo puro a 800 °C. La transformación anatasa a rutilo no es instantánea, es dependiente del tiempo porque es reconstructiva, es decir, es un proceso de nucleación y crecimiento.<sup>149</sup>

En los casos **(II)p** y **(IV)p** el efecto de temperatura tiende a dirigir la transformación anatasa a rutilo, pero el efecto del precursor metálico o del polímero tiende a influir en la transición de fase en ambos casos, generando una mezcla de ellas.

Por otra parte, de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a partir de una relación molar 1:5 precursor metálico y polímero respectivamente, se obtuvieron las fases cristalinas que se resumen en la **tabla 8**, observándose la misma tendencia que con relación molar 1:1. Los patrones de DRX se muestran en la **figura 7 del Anexo**.

**Tabla 8.** Fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> a partir de una relación molar 1:5.

Producto pirolítico	800 °C	Producto pirolítico	800 °C
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)$ (I) <sub>5p</sub>	Mezcla	$(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)$ (II) <sub>5p</sub>	Mezcla
$(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)$ (III) <sub>5p</sub>	Anatasa	$(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)$ (IV) <sub>5p</sub>	Mezcla
$(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)$ (V) <sub>5p</sub>	Mezcla	$(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)$ (VI) <sub>5p</sub>	Rutilo

Otra observación interesante es la transformación parcial de anatasa a rutilo para los precursores **(II)**, **(IV)** y **(V)**. La cuantificación de mezcla de fase se estimó a partir de la ecuación<sup>150</sup>, donde I<sub>R</sub> é I<sub>A</sub> son la intensidad máxima de los difractogramas de la fase rutilo y anatasa respectivamente, los valores se muestran en la **tabla 1** del **Anexo**.

$$f = \frac{1}{1 + 1.26 \frac{I_R}{I_A}}$$

Las transformaciones de anatasa a rutilo se producen para la pirólisis de los precursores **(I)** y **(VI)** en 600 °C. Además, puede observarse que entre 500 °C – 600 °C para todos los precursores **(I)-(VI)**, el producto pirolítico es anatasa. También se observó un efecto pequeño de la fase con la naturaleza del precursor metálico unido a la cadena polimérica con temperatura fija. Por ejemplo, a 800 °C el único precursor que contiene las sales TiOSO<sub>4</sub> vinculados a Quitosano da la fase anatasa mientras que tanto el precursor **(I)** y **(VI)** induce la fase rutilo. Como se ha mencionado anteriormente, esto se puede deber, a que las estructuras con mayor entropía favorecen la formación de la fase rutilo, mientras que las de menor entropía, favorecen la fase anatasa.

### ***b) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

Esta técnica se utiliza principalmente para estudiar la morfología de un material nanoestructurado, para el caso de este trabajo, el estudio morfológico de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>. Ésta última puede presentar diferentes morfologías, ya sea nanotubos<sup>151,152</sup> nanoalambres<sup>153</sup> nanovarillas<sup>154,155</sup> estructuras porosas,<sup>156,157</sup> etc. La diversidad de formas está relacionada con el tipo de reactivos utilizado, las condiciones, el método de síntesis empleado, entre otras. Es por eso, que en esta investigación se estudia la variación de la morfología de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> con respecto a la naturaleza del precursor, ya sea utilizando una sal inorgánica de titanio (TiOSO<sub>4</sub> y TiO(acac)<sub>2</sub>) o una sal de titanio organometálica (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>), y a la naturaleza del polímero empleado como molde/estabilizante. También se espera que la temperatura de pirólisis influya en la morfología que adquieren las nanoestructuras.

**Tabla 9.** Resumen de morfologías obtenidas por SEM.

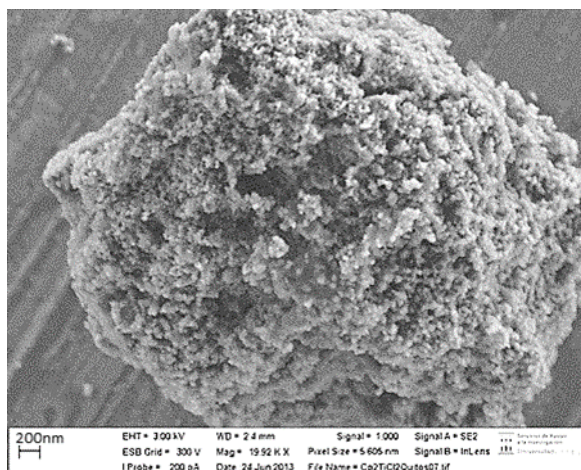
<b>Producto pirolítico</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
<i>(I)p</i>	Láminas	Láminas	Porosas con capas y otras lisas	Altamente porosas
<i>(II)p</i>	Porosas y láminas	Granulares	Porosas y granulares	Porosas y láminas
<i>(III)p</i>	Microfibras formadas por NPs fusionadas	Microfibras formadas por NPs fusionadas	Microfibras formadas por NPs fusionadas	Microfibras formadas por NPs fusionadas
<i>(IV)p</i>	Porosas irregulares y microfibras	Porosas irregulares y microfibras	Microfibras formadas por NPs fusionadas	Microfibras formadas por NPs fusionadas
<i>(V)p</i>	Mayormente porosas	Porosas irregulares y láminas	Porosas irregulares y láminas	Mayormente lisas

(VI)p	Porosas irregulares	Porosas irregulares	Altamente porosas	Porosas irregulares y láminas
-------	------------------------	------------------------	----------------------	-------------------------------------

Si se analizan las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por la pirólisis a diferentes temperaturas de los complejos macromoleculares, podemos concluir que existe una dependencia de la forma que poseen éstas con la naturaleza del precursor utilizado, generando  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado con superficies porosas, con forma de láminas, granulares, microfibras, y otras interesantes que en su contorno son estructuras lisas y en su interior son porosas. La **tabla 9** resume las diversas morfologías de  $\text{TiO}_2$  obtenidas.

La **Figura 8** del **Anexo** corresponde a las imágenes SEM del  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado obtenido por la pirólisis del complejo macromolecular

**(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I)** y muestra que a 500 °C presenta una morfología con sedimentos o láminas que se mantiene al aumentar la temperatura a 600 °C, sin embargo, cuando se alcanzan los 700 °C la



**Figura 32.** FE- SEM  $\text{TiO}_2$ -Rutilo-(I)p(800).

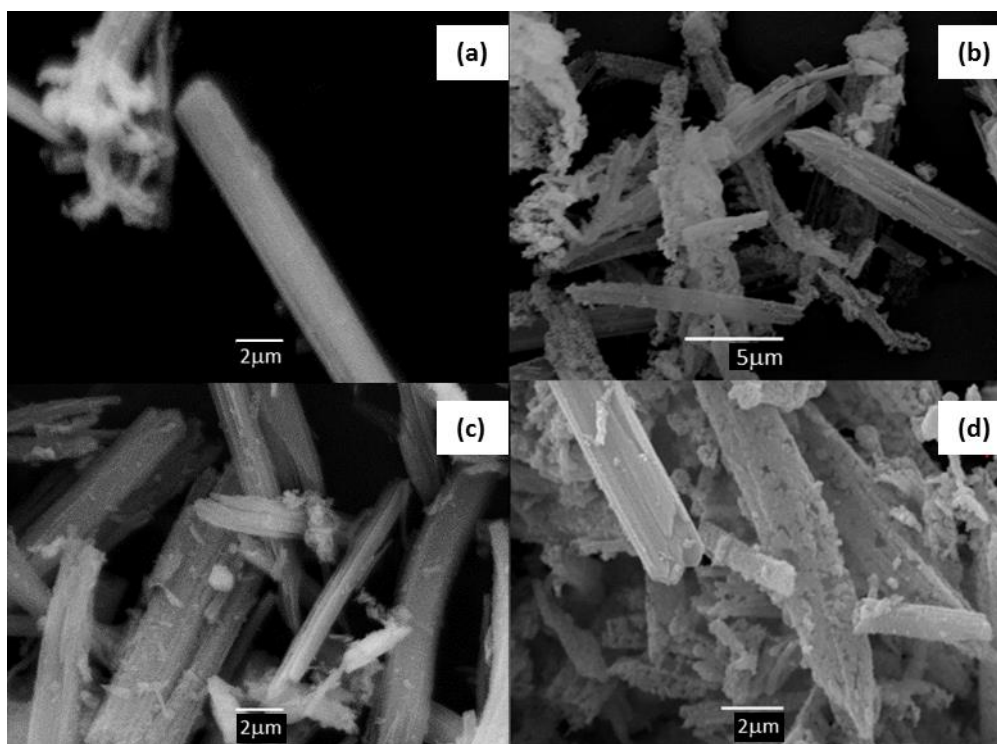
mayoría de las nanoestructuras adquieren una superficie bastante porosa, éste efecto se aumenta al llegar a los 800 °C del proceso de calcinación. Un análisis SEM de mayor resolución permite observar la alta porosidad de  $\text{TiO}_2$  en la superficie como se ve en la **figura 32**. Un análisis EDS (**figura 9** del **Anexo**) confirma la presencia de titanio y oxígeno en los productos pirolíticos.

Al observar el producto pirolítico **(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II)p**, se identifican nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  porosas y otras laminares a los 500 °C (Análisis EDS, **figura 10** del **Anexo**), y con superficie granular unidas entre sí cuando la temperatura de



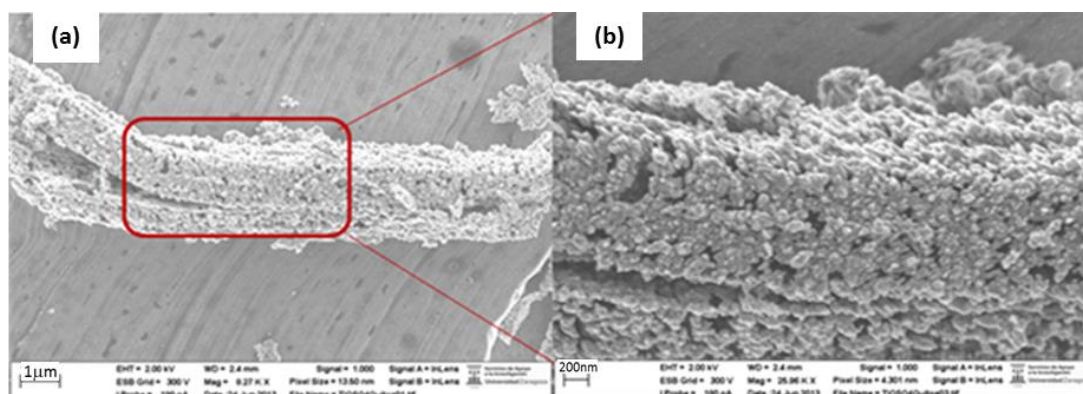
pirólisis es de 600 °C, pero si se aumenta ésta a 700 °C la superficie de las nanoestructuras se vuelve porosa. Finalmente, al llegar a 800 °C se pueden ver estructuras de superficie porosa y otras laminares (imágenes SEM, **figura 11** del **Anexo**).

Las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a partir de la pirólisis del complejo macromolecular (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III) presentan una morfología bastante porosa. Como se observa en la **figura 33**, en las cuatro temperaturas de pirólisis estudiadas se obtienen estructuras con forma de microfibras (Análisis EDS, **figura 12** del **Anexo**).



**Figura 33.** Imágenes SEM de TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

Para caracterizar la estructura superficial del material anteriormente estudiado por SEM de baja resolución, se llevan a cabo estudios de SEM con emisión de campo (FE-SEM\*), técnica que permite analizar las muestras con una mayor resolución. Se determina que estas estructuras presentan pequeñas partículas de TiO<sub>2</sub> fusionadas alrededor de las microfibras presentando porosidad adicional, lo que implica una mayor área de superficie entre las nanopartículas, y por lo tanto una mayor reactividad química del sistema. La mayoría de estas nanopartículas, como se observa por FE-SEM (**figura 34a y 34b**) están en el rango de 7 nm a 32 nm.



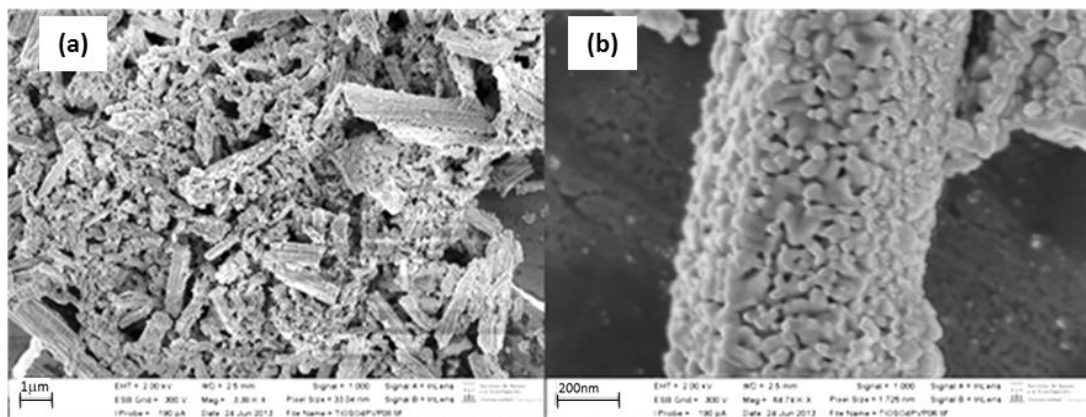
**Figura 34.** Imágenes FE-SEM de TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>.

Como se muestra en la **figura 13** del **Anexo**, similares morfologías con aspecto de microfibras presentan las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> obtenidas del complejo macromolecular (TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV), las cuales incrementan proporcionalmente con la temperatura de pirólisis.

A una temperatura específica, 800 °C por ejemplo, se observó una fuerte dependencia de la morfología de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> con la naturaleza del precursor, resumido en la **tabla 9**. Curiosamente, la presencia de TiOSO<sub>4</sub> vinculada a la cadena polimérica induce la formación de microfibras, como las obtenidas para el producto pirolítico (IV)p (**figura 35a y 35b**). En este caso, la temperatura de calcinación juega un papel importante en la formación de estructuras microfibras porosas, formadas por

\* Colaboración Dr. Miguel A. Laguna ICMA, UNIZAR-CSIC

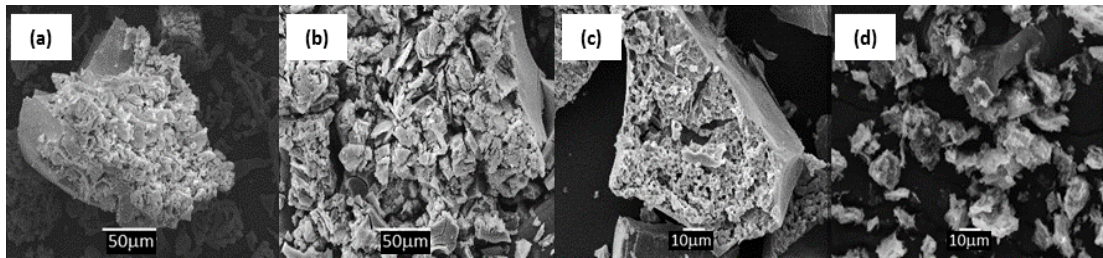
nanopartículas fusionadas. Además, la naturaleza del polímero también influye en la morfología a una temperatura fija.



**Figura 35.** Imágenes FE-SEM de  $\text{TiO}_2$ -Mezcla-(IV) $p_{(800)}$ .

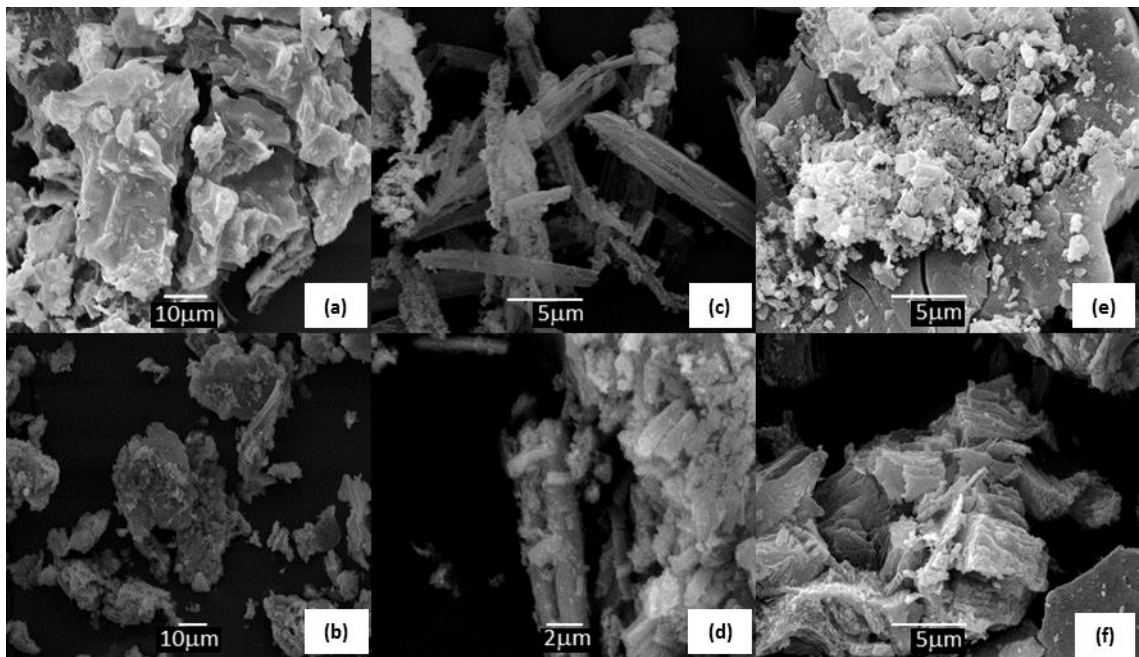
La pirólisis a 500 °C del complejo macromolecular  $(\text{TiO}(\text{acac})_2) \cdot (\text{Quitano})$  (V) se obtienen nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  con aspecto mayoritariamente porosas, algunas de éstas adquieren morfologías laminares cuando la temperatura de pirólisis aumenta a 600 °C. Este tipo de estructuras con superficies laminares se mantienen calcinando a 700 °C, y finalmente cuando se alcanzan los 800 °C se tienen nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  mayoritariamente lisas (Ver **figura 14** del **anexo**).

Aglomerados de mayor tamaño, formados por un contorno liso y en su interior poroso, son las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por la pirólisis del complejo macromolecular  $(\text{TiO}(\text{acac})_2) \cdot (\text{PS-co-4-PVP})$  (VI). Éste tipo de superficie se mantiene hasta los 600 °C, obteniendo morfologías altamente porosas a los 700 °C, no obstante a 800 °C se aprecian algunas estructuras porosas y laminares, como se muestra en la **figura 36**, atribuido al incremento del tamaño asociado a una mayor temperatura de calcinación. Un aumento en la temperatura de pirólisis provoca un mayor entrecruzamiento de la matriz polimérica lo que implica la aglomeración de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 36.** Imágenes SEM de  $\text{TiO}_2\text{-(VI)p}$  a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

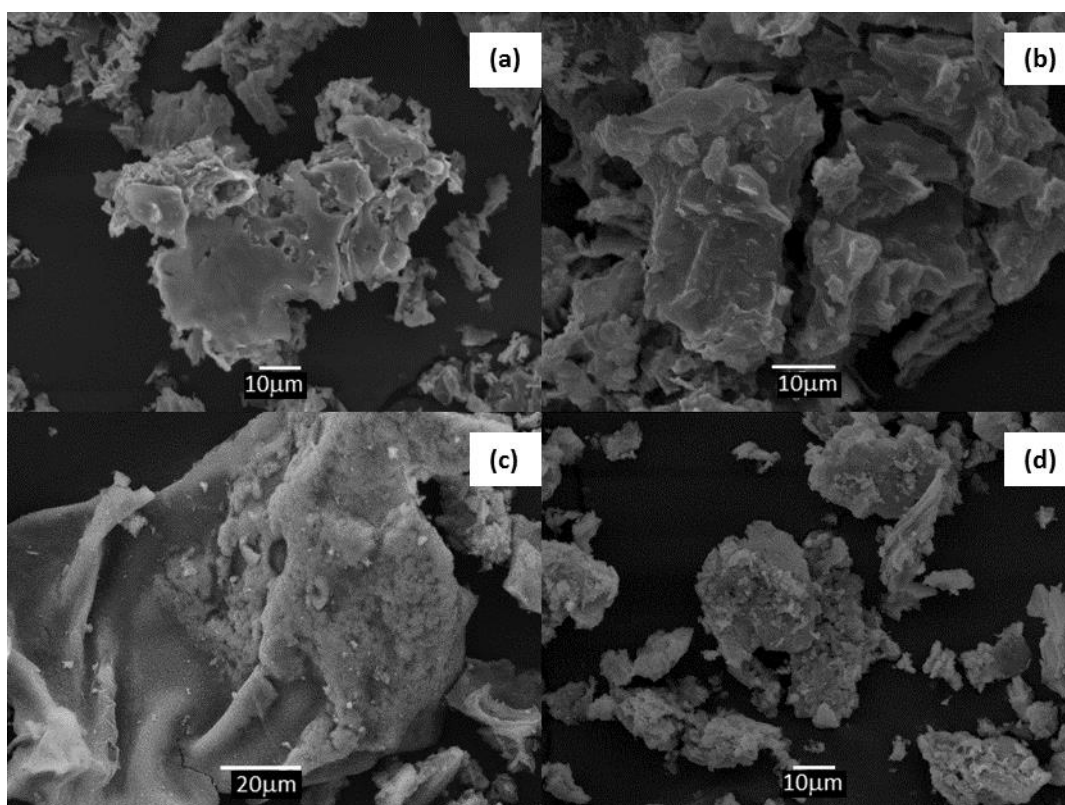
Por otra parte se puede estudiar también el efecto del precursor, y como la morfología de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  se modifica de acuerdo al precursor metálico y/o polímero utilizado. La **figura 37** muestra las imágenes SEM de los 6 productos pirolíticos sintetizados a 600 °C, observando diferentes formas tales como láminas para (I)p y (II)p, microfibras para (III)p y (IV)p, estructuras porosas para (V)p Y (VI)p. Esto da cuenta de que la morfología que adquieren las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  depende fuertemente de la naturaleza de precursor más allá de la temperatura de pirólisis empleada.



**Figura 37.** Imágenes SEM para los productos pirolíticos a) (I)p, b) (II)p, c) (III)p, d) (IV)p, e) (V)p y f) (VI)p pirolizados a 600 °C.



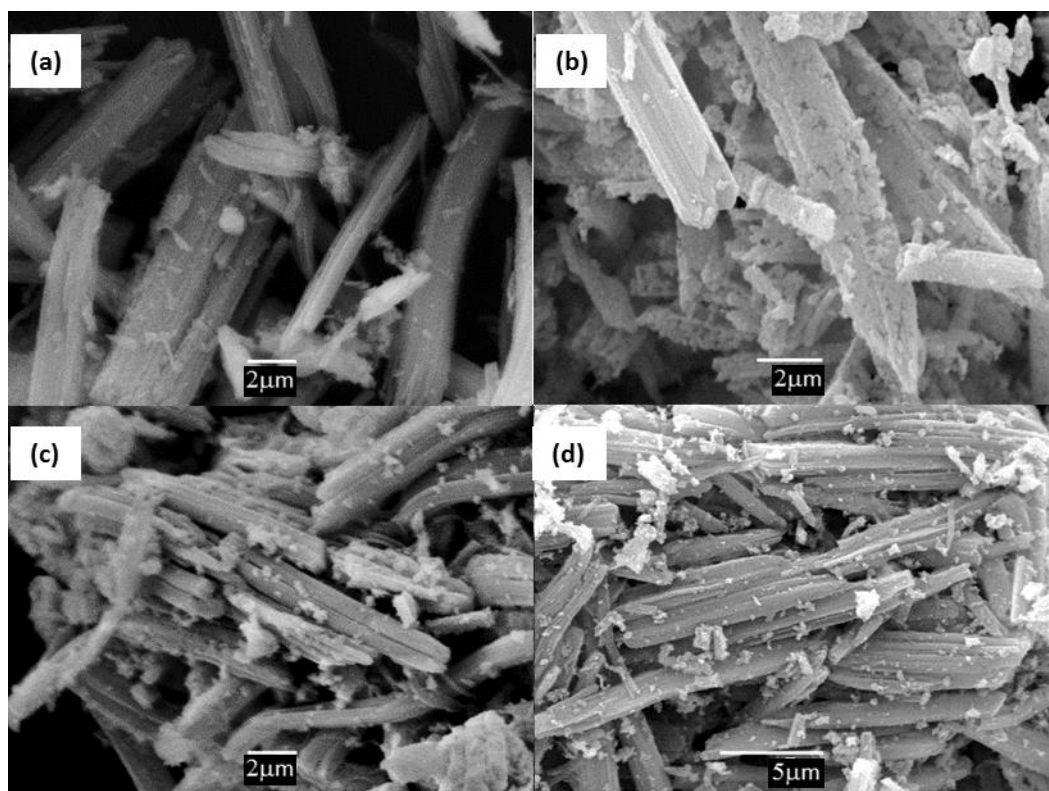
Asimismo, a partir de los productos pirolíticos que utilizan como precursor el compuesto organometálico  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , se observa la formación de estructuras laminares para **TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(I)p** a 500 °C y **TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p** a 600 °C (**figura 38a** y **38b** respectivamente). En cambio, para **TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p** se obtienen estructuras porosas a 500 °C (**figura 38c**) y granulares para **TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p** a 600 °C (**figura 38d**).



**Figura 38.** Imágenes SEM para a)  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(I)p<sub>(500)</sub>, b)  $\text{TiO}_2$ -Mezcla-(I)p<sub>(600)</sub>, c)  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(II)p<sub>(500)</sub>, d)  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(II)p<sub>(600)</sub>.

Este efecto se puede atribuir a la influencia que ejerce la naturaleza del polímero en la morfología de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , por sobre la naturaleza del precursor organometálico. Es decir, se puede dirigir la formación de estructuras más lisas, con forma de láminas cuando se utiliza Quitosano como precursor. Mientras que la presencia de PS-co-4-PVP, influye en la formación de estructuras aisladas, con una superficie más porosa que favorecerán el desempeño fotocatalítico de  $\text{TiO}_2$ .

Para el caso de los productos pirolíticos **(III)p** y **(IV)p** el compuesto metálico  $\text{TiOSO}_4$  utilizado como precursor, influye fuertemente en la morfología de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  bastante porosas (**figura 39**). Las microfibras obtenidas correspondientes a nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fusionadas, se consiguen independiente de la temperatura de pirólisis, variando la cantidad de acuerdo a la naturaleza del polímero, favorecidas en los casos en que el Quitosano actúa como molde/estabilizante (**figura 15 del Anexo**). Este efecto se debe a que existe una mejor coordinación de  $\text{TiOSO}_4$  con Quitosano que con PS-co-4-PVP, confirmado por los análisis de RMN- $^{13}\text{C}$ .

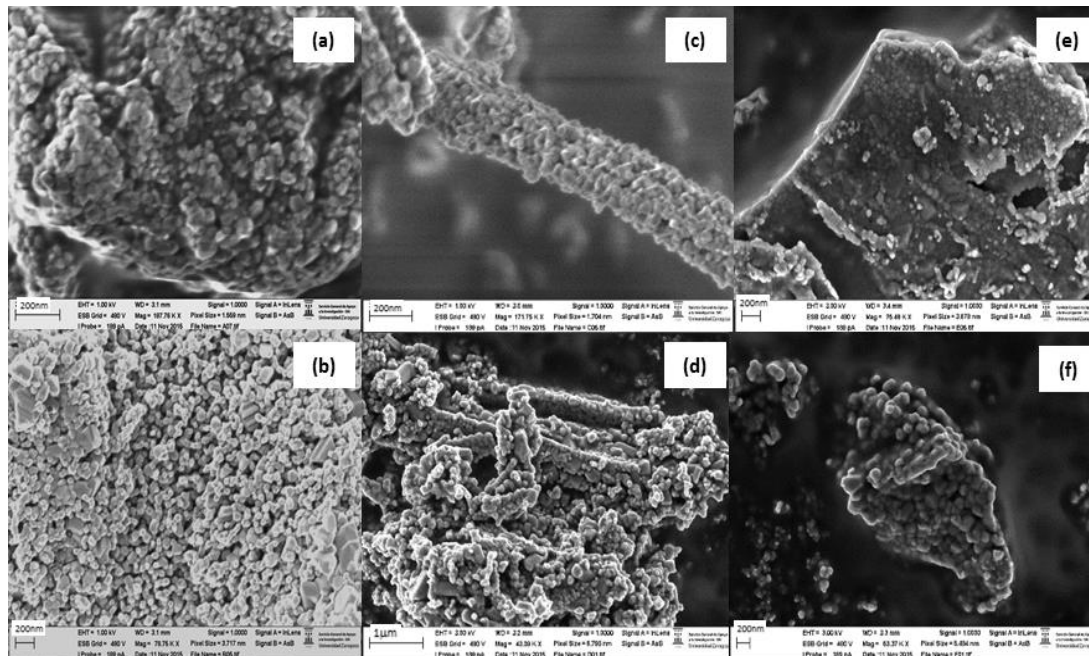


**Figura 39.** Imágenes SEM de a)  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(III)p<sub>(700)</sub>, b)  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>, c)  $\text{TiO}_2$ -Mezcla-(IV)p<sub>(700)</sub>, d)  $\text{TiO}_2$ -Mezcla-(IV)p<sub>(800)</sub>.

Por otra parte, la morfología de las nanoestructuras de  $TiO_2$  a partir de la relación molar 1:5 se resumen en la **tabla 10**. Se observa que no existe un cambio en la forma que adoptan las estructuras al aumentar la cantidad de polímero, manteniendo lo obtenido para el producto pirolítico con relación molar 1:1 (**Figura 40**).

**Tabla 10.** Tabla resumen morfologías producto pirolítico relación molar 1:5.

Producto pirolítico	Morfología
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (Quitosano)(I)_{5p}$	Altamente porosas
$(Cp_2TiCl_2) \bullet (PS-co-4-PVP)(II)_{5p}$	Porosas y láminas
$(TiOSO_4) \bullet (Quitosano)(III)_{5p}$	Microfibras formadas por NPs fusionadas
$(TiOSO_4) \bullet (PS-co-4-PVP)(IV)_{5p}$	Microfibras formadas por NPs fusionadas
$(TiO(acac)_2) \bullet (Quitosano)(V)_{5p}$	Mayormente lisas
$(TiO(acac)_2) \bullet (PS-co-4-PVP)(VI)_{5p}$	Porosas irregulares y láminas



**Figura 40.** Imágenes SEM para los productos pirolíticos a) (I)<sub>5p</sub>, b) (II)<sub>5p</sub>, c) (III)<sub>5p</sub>, d) (IV)<sub>5p</sub>, e) (V)<sub>5p</sub> y f) (VI)<sub>5p</sub> pirolizados a 800 °C.

### *c) Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)*

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica que permite analizar los diámetros promedios, dispersiones de tamaños y la estructura de la muestra. Como se mencionó anteriormente la naturaleza del precursor y temperatura utilizados influye directamente también en el tamaño de la partícula. Realizando una búsqueda en el estado del arte podemos encontrar diferentes nanoestructuras sintetizadas por un método en solución tales como, nanopartículas entre 7 nm y 50 nm<sup>158,159</sup> nanobarras entre 12 nm y 30 nm<sup>160</sup>, nanoalambres<sup>161</sup> de 30 nm de ancho, entre otras.

Por otra parte, son pocos los trabajos informados que utilizan métodos en estado sólido para sintetizar nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, debido a que los tamaños de éstas superan los obtenidos por métodos en solución, tales como nanopartículas de 70 nm<sup>54</sup> y 100 nm<sup>55</sup> aproximadamente. En contraposición a los resultados obtenidos por el método de síntesis propuesto en este trabajo de investigación, puesto que nos permite sintetizar nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> de menor tamaño que las ya reportadas para los métodos en solución, permitiendo el control de los factores principales que gobiernan el desempeño fotocatalítico del semiconductor utilizado, tales como controlar la morfología, tamaño y fase cristalina, por medio de la temperatura de pirólisis y el complejo macromolecular empleados.

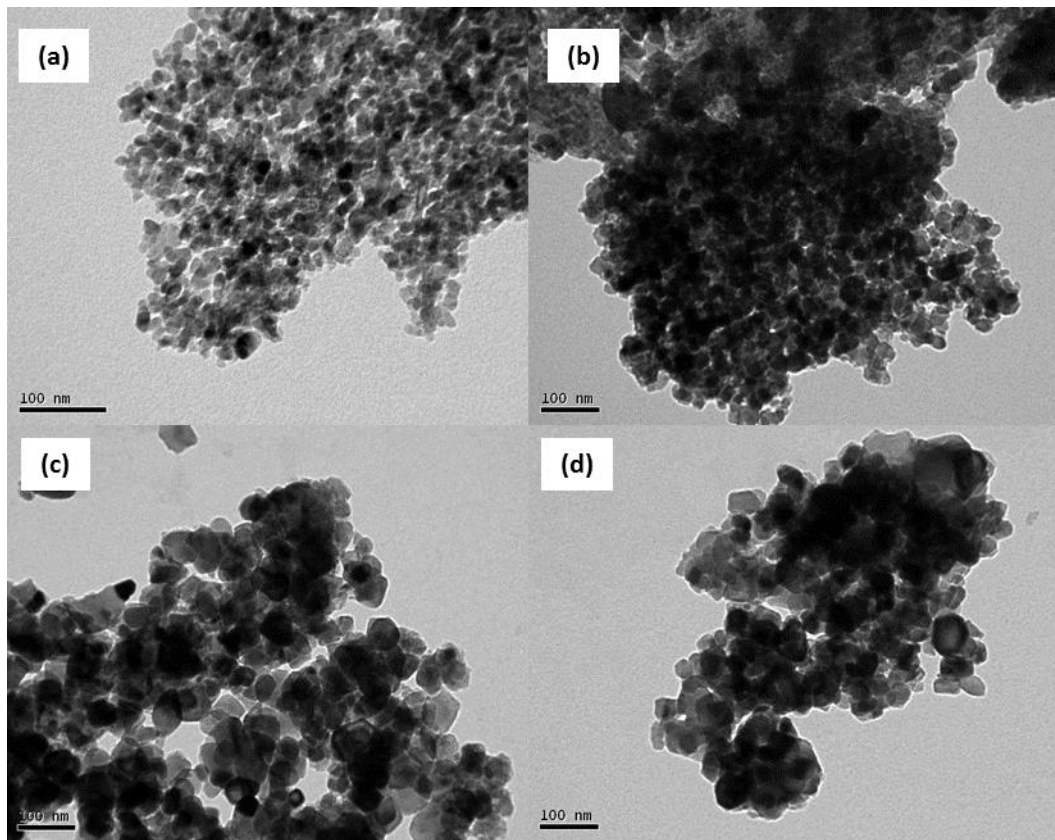


**Tabla 11.** Resumen tamaños “promedios” productos pirolíticos relación molar 1:1.

<b>Producto pirolítico</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
<i>(I)p</i>	11 nm (+/- 1)	13 nm (+/- 1)	11 nm (+/- 1)	24 nm (+/- 2)
<i>(II)p</i>	13 nm (+/- 1)	25 nm (+/- 9)	32 nm (+/- 3)	33 nm (+/- 2)
<i>(III)p</i>	27 nm (+/- 1)	17 nm (+/- 5)	32 nm (+/- 2)	7 nm / 32 nm (+/- 1) (+/- 2)
<i>(IV)p</i>	11 nm (+/- 1)	20 nm (+/- 1)	35 nm (+/- 1)	30 nm (+/- 1)
<i>(V)p</i>	12 nm (+/- 1)	14 nm (+/- 1)	25 nm (+/- 1)	18 nm (+/- 1)
<i>(VI)p</i>	8 nm (+/- 1)	11 nm (+/- 1)	39 nm (+/- 3)	62 nm (+/- 2)

La **tabla 11** resume los “tamaños medios” obtenidos a partir de los histogramas de las diferentes nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, donde se puede observar podemos que el producto pirolítico **TiO<sub>2</sub>-(I)p** presenta tamaños de 12 nm aproximadamente, excepto a los 800 °C en donde el tamaño de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> aumenta y predominan estructuras de 24 nm (Ver **figura 16** del **Anexo**).

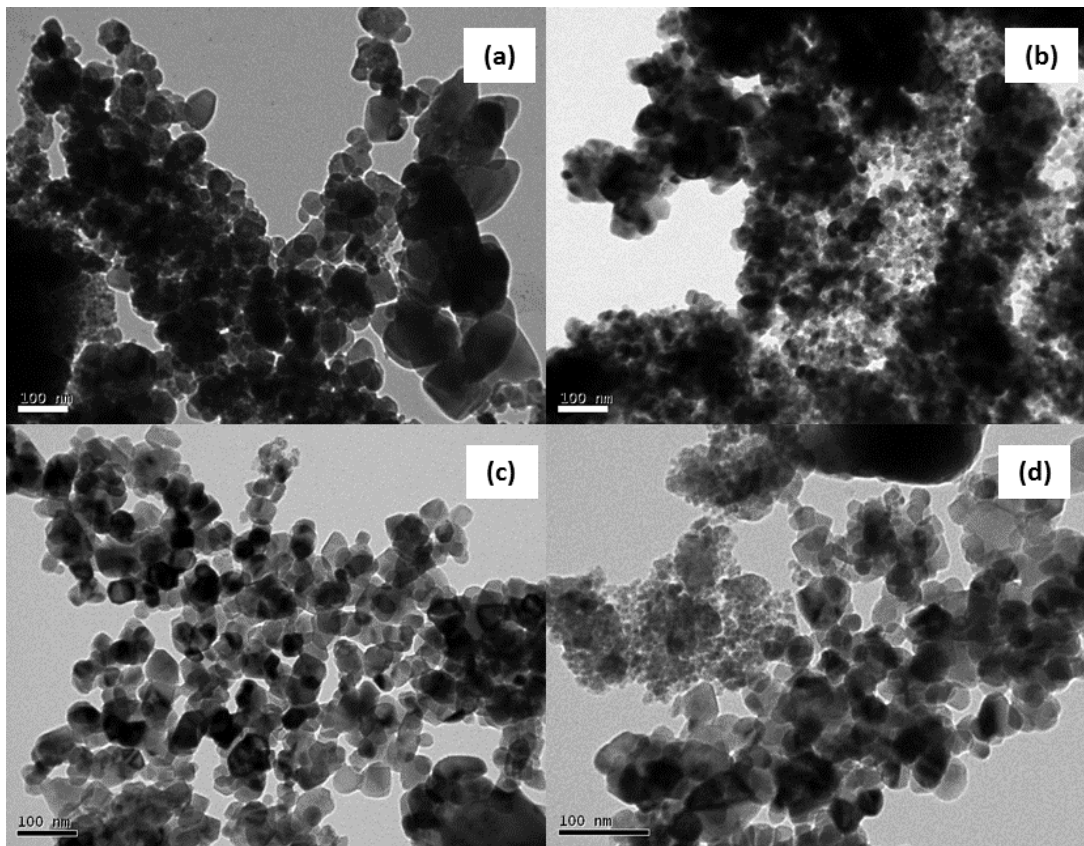
Por otra parte, hay casos en que se observa un aumento progresivo del tamaño de partícula, al incrementar la temperatura de pirólisis, que van desde los 13 nm a 33 nm para **TiO<sub>2</sub>-(II)p** y de 8 nm a 62 nm para **TiO<sub>2</sub>-(VI)p**. La **figura 41** muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre el tamaño nanoestructura de TiO<sub>2</sub> para **TiO<sub>2</sub>-(II)p**. Estos casos siguen la tendencia normal informada en la literatura del efecto sobre el tamaño de la temperatura.<sup>162,163</sup>



**Figura 41.** Imágenes TEM para a)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(II)p}_{(500)}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(II)p}_{(600)}$ , c)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(II)p}_{(700)}$ , d)  $\text{TiO}_2\text{-Mezcla-(II)p}_{(800)}$ .

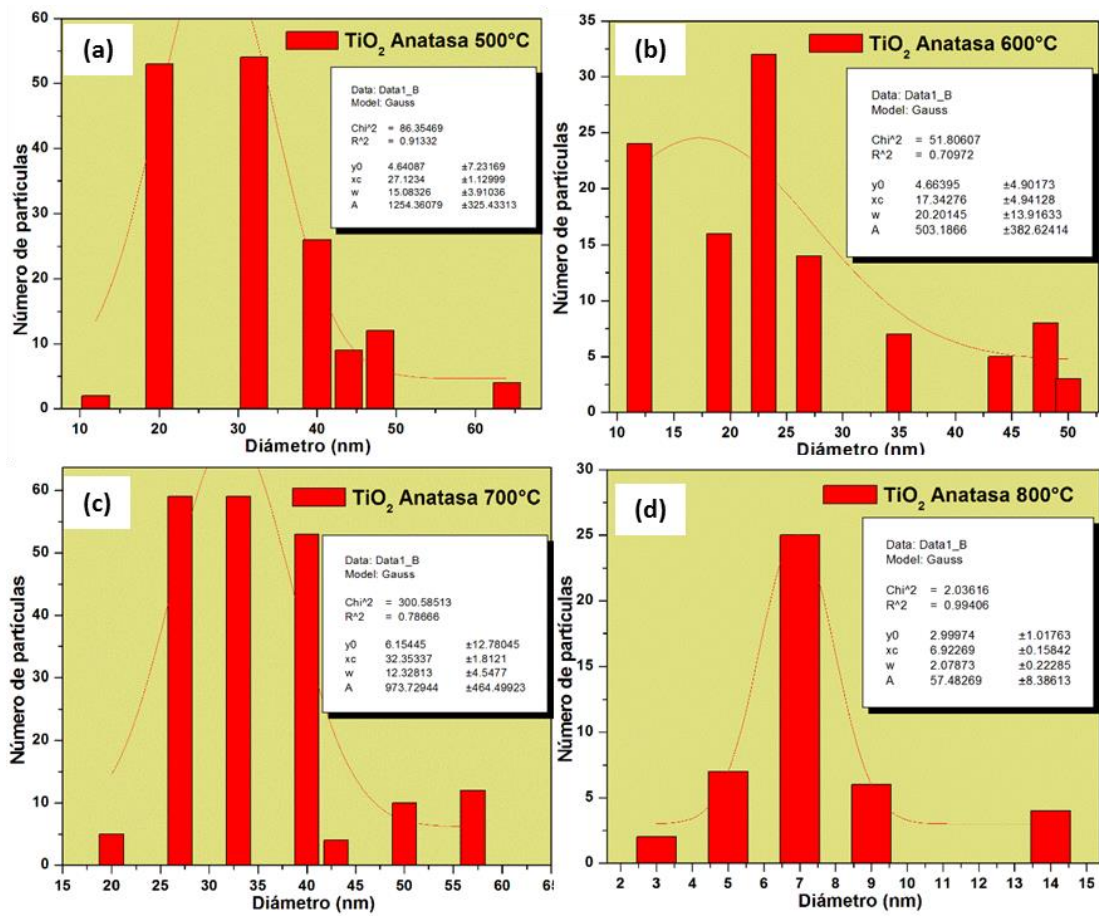
Asimismo, los casos  $\text{TiO}_2\text{-(IV)p}$  y  $\text{TiO}_2\text{-(V)p}$  tienen la tendencia de aumentar el tamaño de nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  a medida que se incrementa la temperatura de pirólisis, no obstante, a los 700 °C, eso no ocurre ya que disminuye el tamaño. (**Figura 17 y 18 del Anexo**).

Otro caso interesante es el  $\text{TiO}_2\text{-(III)p}$  que presenta una alta dispersión de tamaños, sin embargo, se logró sintetizar nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  bastante pequeñas de hasta 7 nm a 800 °C y con una única fase cristalina anatasa, aunque con una distribución bimodal. Este resultado es inédito y promisorio pensando en el desempeño fotocatalítico que pueda alcanzar este  $\text{TiO}_2$  (**figura 42**).



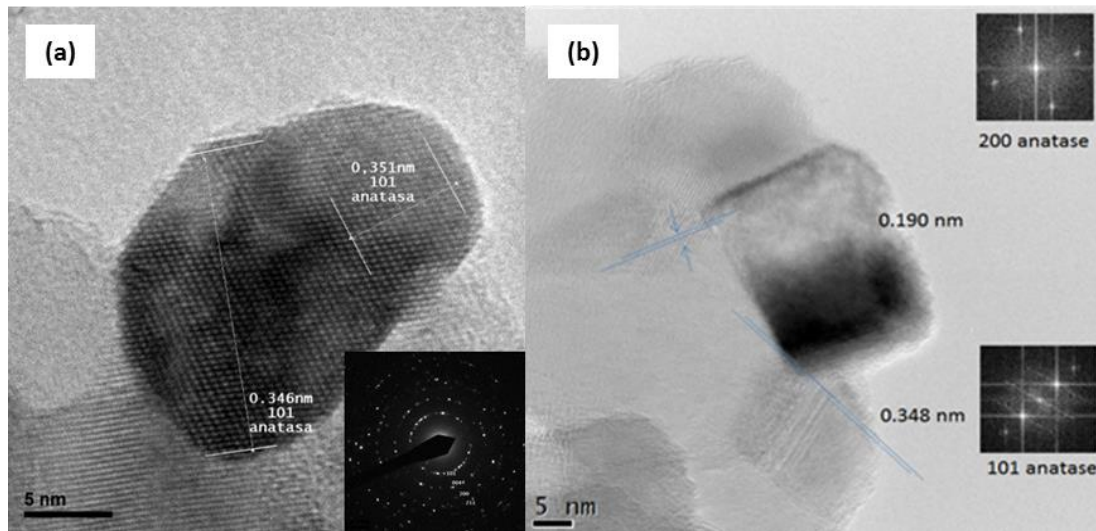
**Figura 42.** Imágenes TEM para a)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p}_{(500)}$ , b)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p}_{(600)}$ , c)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p}_{(700)}$ , d)  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p}_{(800)}$ .

Lo anteriormente planteado devela que solo en algunos casos se cumple la tendencia de mayor temperatura, mayor tamaño de partículas como se informa en literatura.<sup>164,165</sup> Este efecto se podría deber, a que cuando ocurre el entrecruzamiento del complejo macromolecular, las partículas de  $\text{TiO}_2$  quedan cercanas, provocando una aglomeración, al momento de ocurrir la calcinación. Sin embargo, a pesar de alta dispersión de tamaños que se observa en general en los histogramas de la **figura 43**, se pudo demostrar que la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por medio de este método en estado sólido, logra obtener nanopartículas con tamaños pequeños, lo cual es difícil y escaso encontrar en la literatura, usando éstos métodos en estado sólido.

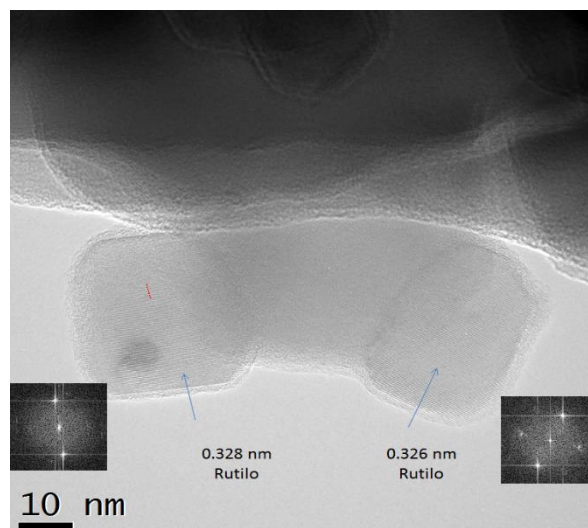


**Figura 43.** Histogramas de a) TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(500)</sub>, b) TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(600)</sub>, c) TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(700)</sub>, d) TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>.

Estudios de HR-TEM\* confirmaron la formación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con fase única anatasa para TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(600)</sub> (Ver **figura 44a**) y para TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub> (Ver **figura 44b**). Además, la presencia de TiO<sub>2</sub> con fase rutilo se confirmó para TiO<sub>2</sub>-Rutilo-(I)p<sub>(800)</sub> (**figura 45**).



**Figura 44.** Imagen HR-TEM de a) TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(600)</sub> y b) TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>.

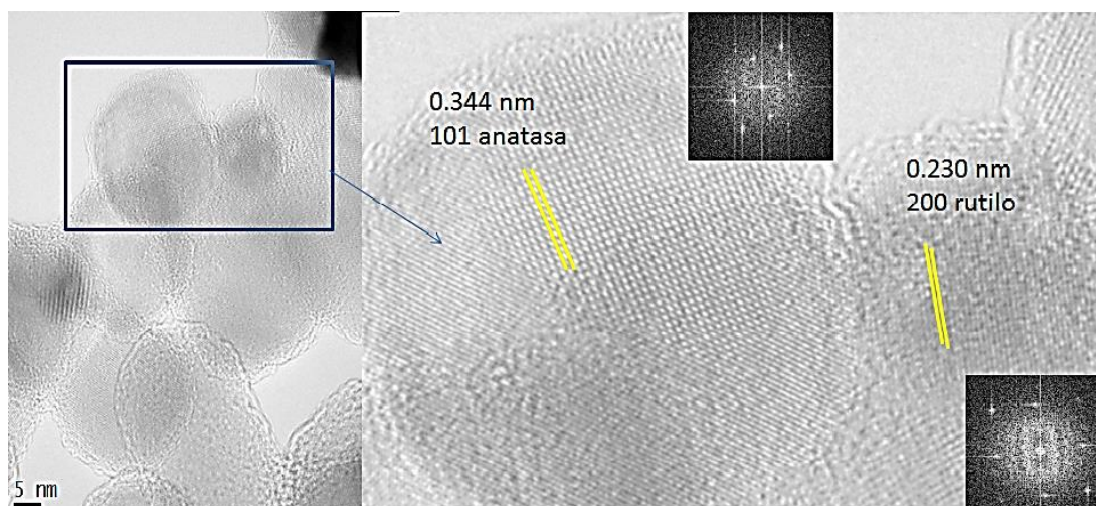


**Figura 45.** Imagen HR-TEM de TiO<sub>2</sub>-Rutilo-(I)p<sub>(800)</sub>.

\* Colaboración Dr. Miguel A. Laguna UNIZAR-CSIC



Por otra parte, la presencia de una mezcla de TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo de la pirólisis de los precursores **(II)** y **(IV)** se confirmó mediante HR-TEM (Ver la **figura 46**).



**Figura 46.** Imagen HR-TEM de TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(IV)p<sub>(800)</sub>.

Estudios de HR-TEM de los productos pirolíticos **(II)p** **(III)p** y **(IV)p**, se pueden observar en el **Anexo (figuras 19-23)** los cuales confirman las fases cristalinas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado. Es evidente que los polímeros precursores juegan un papel importante durante la nucleación de la TiO<sub>2</sub> en forma de anatasa o fase rutilo. Es muy interesante la formación de la fase anatasa para el precursor **(III)** en todas las condiciones estudiadas, siendo esta muy promisorio para sus propiedades fotocatalíticas.

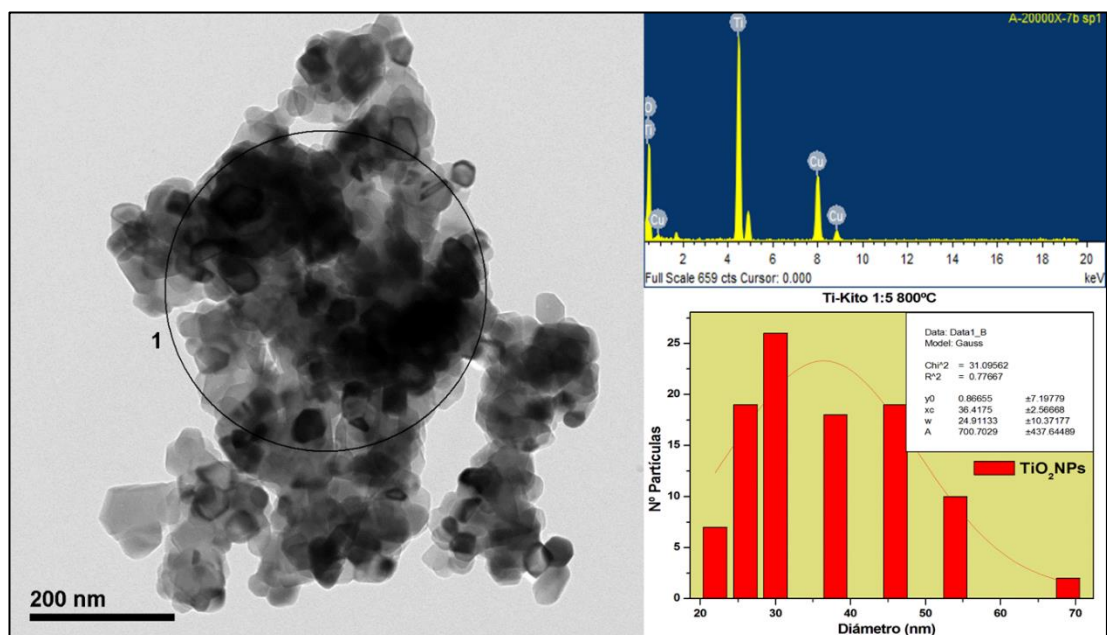
Además, la Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED) en la **figura 44**, concuerda con lo visto por DRX (**figura 29d**), confirmando los planos cristalinos (101), (004), (200) y (211) de la fase anatasa en TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>. Asimismo para el caso de TiO<sub>2</sub>-Rutilo-(I)p<sub>(800)</sub>, en la **figura 45**, los valores de las distancias interplanares confirman la presencia de la fase rutilo en las dos zonas analizadas.

Por otra parte, un estudio de los tamaños promedios de los productos pirolíticos con relación molar 1:5, mediante TEM, se resume en la **tabla 12**. Los resultados obtenidos, muestran un aumento considerable en el tamaño promedio de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, comparado con las sintetizadas en relación molar 1:1. Esto se podría deber a que el aumento del polímero en la síntesis del complejo macromolecular, provoca un mayor número de sitios de coordinación en la matriz polimérica, disponible para el precursor metálico. Finalmente, en la etapa de calcinación el macrocomplejo se enrolla y entrecruza generando mayor aglomeración de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.

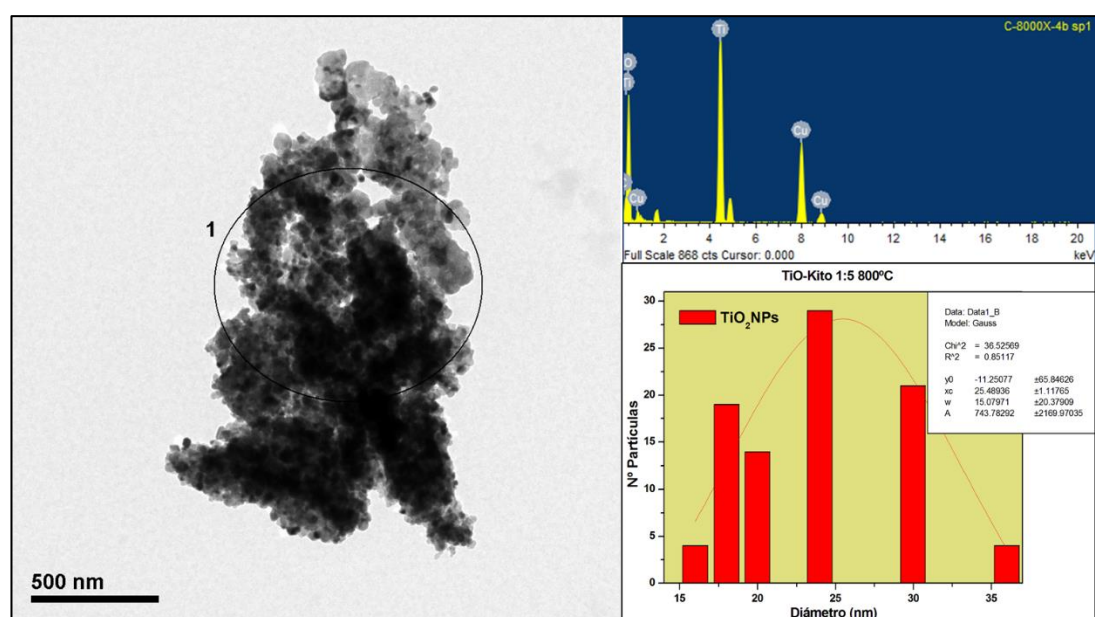
**Tabla 12.** Resumen tamaños “promedios” productos pirolíticos relación molar 1:5.

<b>Producto pirolítico</b>	<b>Tamaño (nm)</b>
<i>(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano)(I)<sub>5p</sub></i>	36 (+/- 3)
<i>(Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP)(II)<sub>5p</sub></i>	57 (+/- 1)
<i>(TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano)(III)<sub>5p</sub></i>	26 (+/- 1)
<i>(TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP)(IV)<sub>5p</sub></i>	47 (+/- 2)
<i>(TiO(acac)<sub>2</sub>)•(Quitosano)(V)<sub>5p</sub></i>	29 (+/- 1)
<i>(TiO(acac)<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP)(VI)<sub>5p</sub></i>	92 (+/- 2)

La **figura 47** muestra las partículas de TiO<sub>2</sub> de (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano)(I)<sub>5p</sub>, analizadas por TEM, con su respectivo histograma, confirmando su composición mediante análisis EDS. Asimismo la **figura 48**, exhibe el análisis microscópico de las nanoestructuras a partir de (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano)(III)<sub>5p</sub>, obteniendo las partículas con menor tamaño alcanzando los 26 nm. El estudio de los productos pirolíticos (II)<sub>5p</sub>, (IV)<sub>5p</sub>, (V)<sub>5p</sub> y (VI)<sub>5p</sub> se presenta en las **figuras 24-27** del **Anexo**.



**Figura 47.** Imagen TEM, análisis EDS e histograma de TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)<sub>5p(800)</sub>.



**Figura 48.** Imagen TEM, análisis EDS e histograma de TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)<sub>5p(800)</sub>.

Para un mejor análisis de los resultados obtenidos, se presenta a continuación la **tabla 13**, que resume la fase cristalina, tamaño y morfología de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> en relación molar 1:1.



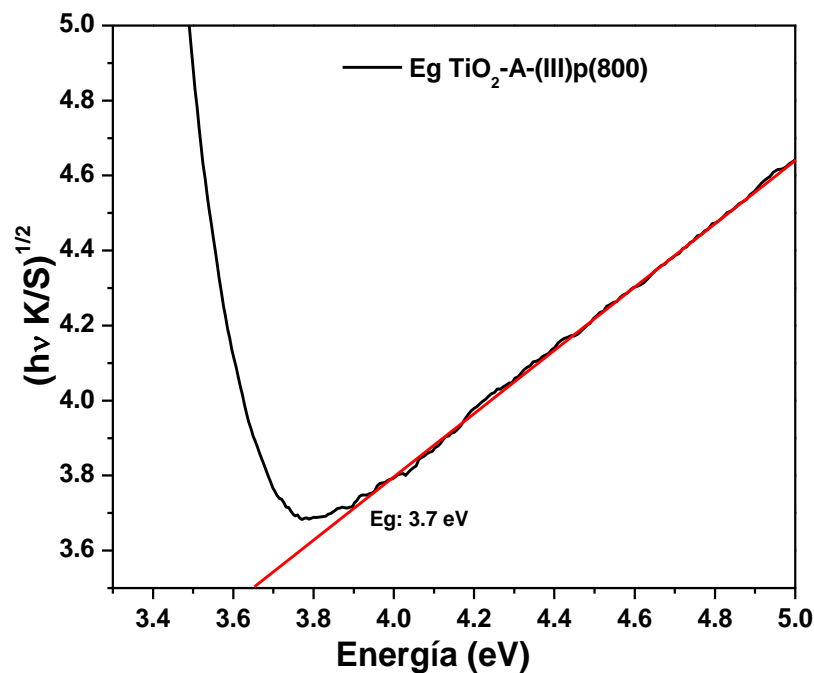
**Tabla 13.** Resumen de fase, tamaño y morfología de los productos pirolíticos relación molar 1:1.

<b>Producto pirolítico (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(Quitosano) (I)<sub>1p</sub> / TiO<sub>2</sub>-(I) p</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b>Dispersión</b>	<b>Morfología</b>
500	Anatasa	11	+/- 1	Láminas
600	Mezcla	13	+/- 1	Láminas
700	Mezcla	11	+/- 1	Porosas con capas y otras lisas
800	Rutilo	24	+/- 2	Altamente porosas
<b>Producto pirolítico (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>)•(PS-co-4-PVP) (II)<sub>1p</sub> / TiO<sub>2</sub>-(II)p</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b>Dispersión</b>	<b>Morfología</b>
500	Anatasa	13	+/- 1	Porosas y láminas
600	Anatasa	25	+/- 9	Granulares
700	Anatasa	32	+/- 3	Porosas y granulares
800	Mezcla	33	+/- 2	Porosas y láminas
<b>Producto pirolítico (TiOSO<sub>4</sub>)•(Quitosano) (III)<sub>1p</sub> / TiO<sub>2</sub>-(III)p</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b>Dispersión</b>	<b>Morfología</b>
500	Anatasa	27	+/- 1	Microfibras formadas por NPs fusionadas
600	Anatasa	17	+/- 5	Microfibras formadas por NPs fusionadas
700	Anatasa	32	+/- 2	Microfibras formadas por NPs fusionadas
800	Anatasa	7 y 32	+/-1 y +/-2	Microfibras formadas por NPs fusionadas
<b>Producto pirolítico (TiOSO<sub>4</sub>)•(PS-co-4-PVP) (IV)<sub>1p</sub> / TiO<sub>2</sub>-(IV)p</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b>Dispersión</b>	<b>Morfología</b>
500	Anatasa	11	+/- 1	Porosas irregulares y microfibras
600	Anatasa	20	+/- 1	Porosas irregulares y microfibras
700	Mezcla	35	+/- 1	Microfibras formadas por NPs fusionadas
800	Mezcla	30	+/- 1	Microfibras formadas por NPs fusionadas

Producto pirolítico (TiO(acac) <sub>2</sub> )•(Quitosano) (V) <sub>1p</sub> / TiO <sub>2</sub> -(V)p				
Temperatura (°C)	Fase	Tamaño (nm)	Dispersión	Morfología
500	Anatasa	12	+/- 1	Mayormente porosas
600	Anatasa	14	+/- 1	Porosas irregulares y láminas
700	Mezcla	25	+/- 1	Porosas irregulares y láminas
800	Mezcla	18	+/- 1	Mayormente lisas
Producto pirolítico (TiO(acac) <sub>2</sub> )•(PS-co-4-PVP) (VI) <sub>1p</sub> / TiO <sub>2</sub> -(VI)p				
Temperatura (°C)	Fase	Tamaño (nm)	Dispersión	Morfología
500	Anatasa	8	+/- 1	Porosas irregulares
600	Mezcla	11	+/- 1	Porosas irregulares
700	Mezcla	39	+/- 3	Altamente porosas
800	Rutilo	62	+/- 2	Porosas irregulares y láminas

Por otra parte, la determinación del *Band gap* óptico en los materiales es importante para obtener información de las propiedades ópticas y electrónicas en fase sólida. El *Band gap* indica la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia llena de electrones y la parte inferior de la banda de conducción desprovista de electrones. Además, está relacionado con la conductividad eléctrica de los materiales semiconductores.

El diagrama de  $Tauc^{166}$  es un método ampliamente utilizado para la determinación del *Band gap* ( $E_g$ ), determinando por consiguiente información de la brecha energética de la fase anatasa y rutilo de 3,2 eV y 3,1 eV respectivamente. En este trabajo, se mide ésta diferencia de energía en todas las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>, a partir de la Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis, usando el diagrama de  $Tauc$ . La **figura 49**, muestra el cálculo del  $E_g$  para el fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>, con un valor de 3.6 eV.



**Figura 49.** Diagrama de *Tauc* fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p(800)}$ .

La **tabla 14** resume los valores de *Band gap* de todos los fotocatalizadores sintetizados en este trabajo, y sus diagramas de *Tauc* se observan en la **figura 28** del **Anexo**.

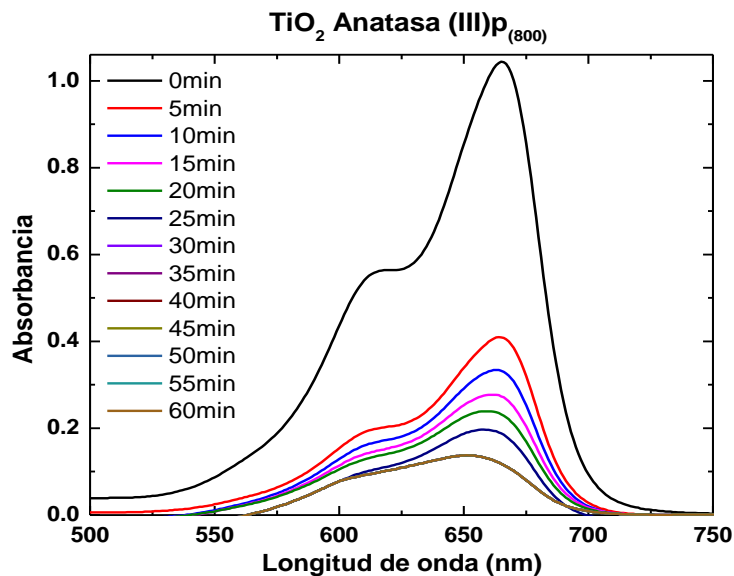
Se puede ver que la fase anatasa tiene un mayor *Band gap* que rutilo destacando los casos de  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p(800)}$  (3.7 eV) y  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(VI)p(500)}$  (3.7 eV). Por lo tanto, el par electrón-agujero generado, tiene una gran brecha de energía, dando una mayor capacidad de oxidación.<sup>167</sup> La superficie de la fase anatasa tiene una fuerte capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  y  $\bullet\text{OH}$ , dado que posee mayor número de sitios disponibles para adsorber estas especies, lo que es favorable para una alta actividad fotocatalítica.<sup>167</sup> No obstante, se deben considerar morfología, fase y tamaño, para determinar el fotocatalizador que presente el mayor desempeño.

**Tabla 14.** Resumen de los valores de *Band gap*.

<b>TiO<sub>2</sub>-(I)p</b>			<b>TiO<sub>2</sub>-(II)p</b>		
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>
500	Anatasa	3.7	500	Anatasa	3.4
600	Mezcla	3.4	600	Anatasa	3.3
700	Mezcla	3.6	700	Anatasa	3.2
800	Rutilo	3.4	800	Mezcla	3.3
<b>TiO<sub>2</sub>-(III)p</b>			<b>TiO<sub>2</sub>-(IV)p</b>		
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>
500	Anatasa	3.3	500	Anatasa	3.5
600	Anatasa	3.4	600	Anatasa	3.4
700	Anatasa	3.3	700	Mezcla	3.4
800	Anatasa	3.7	800	Mezcla	3.4
<b>TiO<sub>2</sub>-(V)p</b>			<b>TiO<sub>2</sub>-(VI)p</b>		
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Fase</b>	<b><i>Band gap</i> (eV)</b>
500	Anatasa	3.5	500	Anatasa	3.7
600	Anatasa	3.4	600	Mezcla	3.6
700	Mezcla	3.2	700	Mezcla	3.4
800	Mezcla	3.3	800	Rutilo	3.2

### 3. MEDIDAS DEL EFECTO FOTOCATALÍTICO DE $\text{TiO}_2$

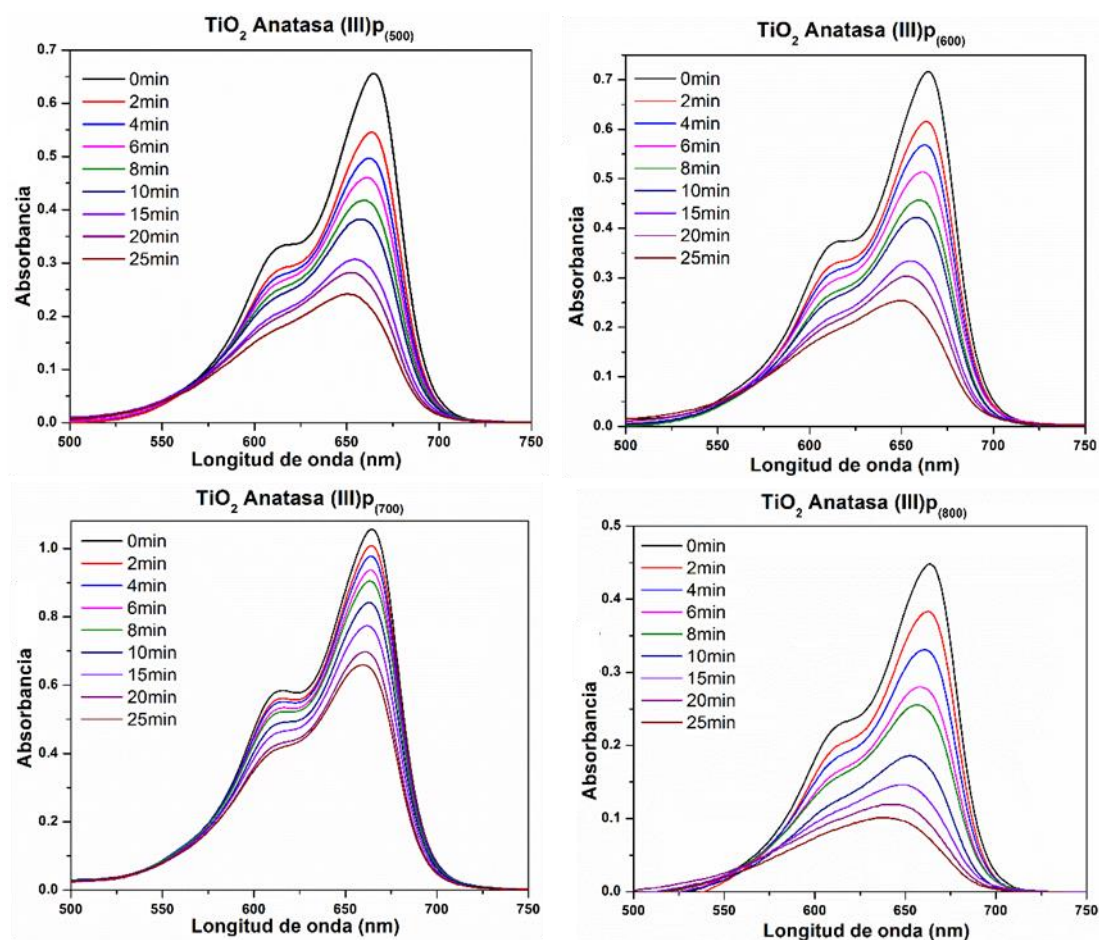
Para evaluar la capacidad de adsorción del material, se mide la disminución de la concentración de azul de metileno (AM) en oscuridad, tomando alícuotas de la solución cada 5 min, centrifugando y observando su comportamiento óptico en un espectrómetro de absorción UV-Vis. Para todos los fotocatalizadores, se logra determinar que hay una disminución de los máximos de absorción a 664 nm, alcanzando un valor constante a los 60 min, lo que implica que se ha alcanzado el equilibrio adsorción/desorción. Es importante establecer este equilibrio para no inducir a un error de la medida y obtener datos erróneos. Para solo medir el desempeño fotocatalítico de cada material, es necesario determinar previamente la máxima adsorción de AM sobre la superficie del fotocatalizador. La **figura 50** muestra la degradación de AM utilizando el fotocatalizador para determinar el equilibrio adsorción/desorción.



**Figura 50.** Degradación de AM usando como fotocatalizador  $\text{TiO}_2$ -Anatasa (III) a  $800^\circ\text{C}$ .

El comportamiento fotocatalítico de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , se estudia por el grado de decoloración de azul de metileno bajo iluminación UV (330-400 nm) y visible (400-700 nm), posteriormente al equilibrio establecido. Sin fotocatalizador, se observó que el AM tiene una ligera degradación ( $\sim 7\%$ ), lo que indica que la remediación del contaminante orgánico por luz UV-vis es escasa.

La **figura 51** muestra los gráficos de degradación AM utilizando como fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III) a diferentes temperaturas, dando cuenta que el aumento del tiempo de irradiación implica una disminución de la cantidad de tinte. Los gráficos de degradación para los demás sistemas se encuentran en la **figura 29** del anexo.



**Figura 51.** Curvas de degradación de AM usando como fotocatalizador TiO<sub>2</sub>-Anatasa (III) calcinada a diferentes temperaturas.

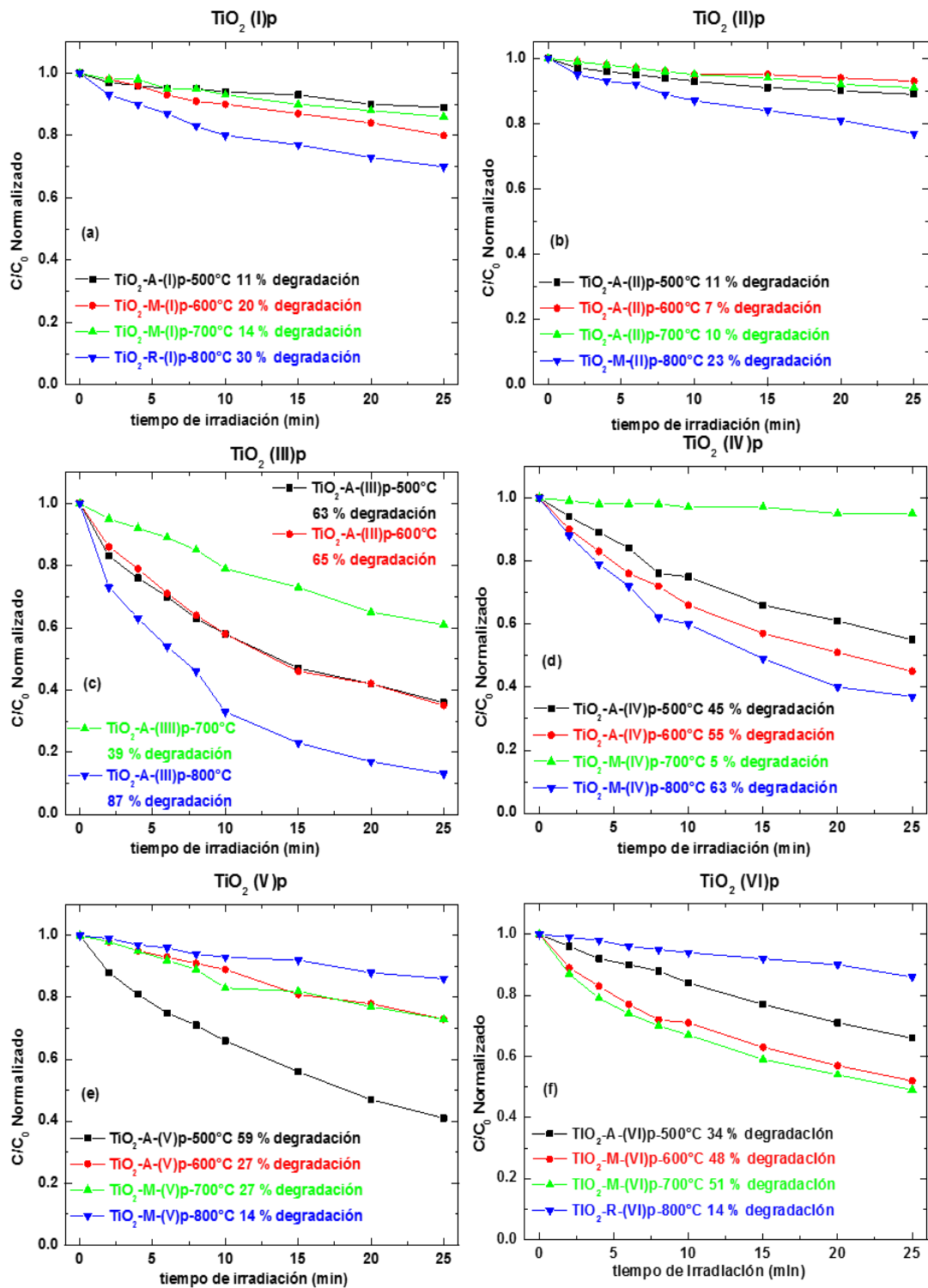
A partir de los máximos de absorción se calculan las concentraciones normalizadas de cada fotocatalizador para cada tiempo de irradiación, estos valores se resumen en la **tabla 15**. Utilizando estos datos se puede obtener el porcentaje de degradación mediante la expresión:<sup>168</sup>

$$\%Deg = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Donde C<sub>0</sub> es la concentración inicial y C es la concentración a un tiempo de irradiación determinado.

**Tabla 15.** Resumen de las concentraciones normalizadas de los fotocatalizadores por cada tiempo de irradiación.

<b>TiO<sub>2</sub>- (I)p</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>				<b>TiO<sub>2</sub>- (II)p</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>			
<b>Tiempo (min)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
0	1	1	1	1	0	1	1	1	1
2	0.97	0.98	0.98	0.93	2	0.97	0.99	0.99	0.95
4	0.96	0.96	0.98	0.9	4	0.96	0.98	0.98	0.93
6	0.95	0.93	0.95	0.87	6	0.95	0.97	0.97	0.92
8	0.95	0.91	0.95	0.83	8	0.94	0.96	0.96	0.89
10	0.94	0.90	0.93	0.80	10	0.93	0.95	0.95	0.87
15	0.93	0.87	0.90	0.77	15	0.91	0.95	0.94	0.84
20	0.90	0.84	0.88	0.73	20	0.90	0.94	0.92	0.81
25	0.89	0.80	0.86	0.70	25	0.89	0.93	0.91	0.77
<b>TiO<sub>2</sub>- (III)p</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>				<b>TiO<sub>2</sub>- (IV)p</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>			
<b>Tiempo (min)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
0	1	1	1	1	0	1	1	1	1
2	0.83	0.86	0.95	0.73	2	0.94	0.90	0.99	0.88
4	0.76	0.79	0.92	0.63	4	0.89	0.83	0.98	0.79
6	0.70	0.71	0.89	0.54	6	0.84	0.76	0.98	0.72
8	0.63	0.64	0.85	0.46	8	0.76	0.72	0.98	0.62
10	0.58	0.58	0.79	0.33	10	0.75	0.66	0.97	0.60
15	0.47	0.46	0.73	0.23	15	0.66	0.57	0.97	0.49
20	0.42	0.42	0.65	0.17	20	0.61	0.51	0.95	0.40
25	0.36	0.35	0.61	0.13	25	0.55	0.45	0.95	0.37
<b>TiO<sub>2</sub>- (V)p</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>				<b>TiO<sub>2</sub>- (VI)p</b>	<b>C/C<sub>0</sub></b>			
<b>Tiempo (min)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>	<b>Tiempo (min)</b>	<b>500 °C</b>	<b>600 °C</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>
0	1	1	1	1	0	1	1	1	1
2	0.88	0.98	0.98	0.99	2	0.96	0.89	0.87	0.99
4	0.81	0.95	0.95	0.97	4	0.92	0.83	0.79	0.98
6	0.75	0.93	0.92	0.96	6	0.9	0.77	0.74	0.96
8	0.71	0.91	0.89	0.94	8	0.88	0.72	0.7	0.95
10	0.66	0.89	0.83	0.93	10	0.84	0.71	0.67	0.94
15	0.56	0.81	0.82	0.92	15	0.77	0.63	0.59	0.92
20	0.47	0.78	0.77	0.88	20	0.71	0.57	0.54	0.9
25	0.41	0.73	0.73	0.86	25	0.66	0.52	0.49	0.86



**Figura 52.** Curvas desempeño fotocatalítico de cada material obtenidos a diferentes temperaturas a)  $\text{TiO}_2$ -(I)p, b)  $\text{TiO}_2$ -(II)p, c)  $\text{TiO}_2$ -(III)p, d)  $\text{TiO}_2$ -(IV)p, e)  $\text{TiO}_2$ -(V)p y f)  $\text{TiO}_2$ -(VI)p.



De esta manera, graficando la disminución de AM en función del tiempo de irradiación bajo luz UV-Vis, se obtienen las curvas que dan cuenta del desempeño fotocatalítico para cada una de las muestras. Las curvas típicas de degradación para los 24 fotocatalizadores se muestran en la **figura 52**, las cuales se encuentran clasificadas por producto pirolítico a sus respectivas temperaturas de pirólisis y en la misma escala para una mejor comparación del desempeño fotocatalítico. Los porcentajes de degradación se resumen en la **tabla 16**.

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  están fuertemente influenciadas por el tamaño de partícula, la cristalinidad, la morfología y el área superficial específica. Estos resultados demuestran que las estructuras con mejores rendimientos son las de morfología de microfibras, luego las estructuras porosas irregulares y finalmente las láminas, independientemente de los tamaños y fases de los sistemas. Estos resultados son atribuidos a la mayor superficie de contacto de las estructuras de microfibras compuestas de partículas fusionadas, lo que conduce a una mayor reactividad química.<sup>169</sup>

Relacionando el desempeño fotocatalítico con los valores calculados de *Band gap* a partir del modelo de Tauc (**Tabla 14**), se puede evidenciar tres fotocatalizadores con el mismo valor de brecha energética (3.7 eV) y que además presentan la misma fase cristalina pero con morfologías diferentes. El material con mayor actividad fotocatalítica presenta forma de microfibras ( $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)p}_{(800)}$ ), por sobre las estructuras porosas irregulares ( $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(VI)p}_{(500)}$ ) y a su vez por sobre las estructuras laminares ( $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(I)p}_{(500)}$ ). Estos resultados dejan en evidencia, que pese a que el factor electrónico del semiconductor es desfavorable por su ancho *bandgap*, y por consiguiente menor absorción de fotones para generar las reacciones fotoquímicas, existe un factor superficial que es la morfología favorable para alcanzar un eficiente desempeño fotocatalítico. Siendo este factor preponderante en la eficiencia del material para degradar el compuesto orgánico a partir de la absorción de luz. Se podría atribuir que la morfología de microfibra tiene una fuerte capacidad de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  y  $\bullet\text{OH}$ , dado que posee mayor número de sitios disponibles para adsorber estas especies, atribuido a su mayor área superficial, lo que

permite obtener mayores propiedades fotocatalíticas y por consiguiente mayor porcentaje de degradación del contaminante orgánico.

Analizando sistemas que tienen la misma morfología y tamaños similares, se puede encontrar una correlación, de cuánto influye la fase cristalina en el rendimiento fotocatalítico. Por ejemplo, al comparar *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(I)p<sub>(500)</sub>* y *TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p<sub>(600)</sub>*, ambos tienen la misma morfología y tamaños similares (11 nm y 13 nm, respectivamente), pero la fase cristalina es diferente. El fotocatalizador *TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p<sub>(600)</sub>* muestra un 20 % de decoloración comparativamente con un 11 % para *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(I)p<sub>(500)</sub>*. Los resultados permiten demostrar la influencia ejercida por la fase cristalina sobre el rendimiento fotocatalítico, siendo los siguientes: mezcla > anatasa > rutilo, que es concordante con lo reportado por *Bacsa* y colaboradores.<sup>170</sup> Esto se puede atribuir, a que una mezcla de fases posee una mayor separación de carga, en la cual los electrones quedan fuertemente retenidos en las bandas electrónicas de la fase rutilo, lo cual implica una disminución en la recombinación del par electrón-agujero.<sup>171,172</sup>

Al observar las muestras de *TiO<sub>2</sub>-(I)p*, el mejor fotocatalizador es el sintetizado a 800 °C debido a que posee estructuras altamente porosas, degradando en un 30 % al AM en un tiempo de 25 min. Este efecto de la morfología influye en el desempeño fotocatalítico de TiO<sub>2</sub>, por lo que superficies laminares para el caso de *TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p<sub>(600)</sub>* son más favorables que nanoestructuras lisas como para el caso de *TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p<sub>(700)</sub>*. Esto ocurre a pesar de que el fotocatalizador obtenido a 700 °C es de menor tamaño.

Las morfologías con superficies porosas y laminares, que presentan los fotocatalizadores obtenidos por la calcinación de *TiO<sub>2</sub>-(II)p* a 800 °C y 500 °C, tienen un mejor rendimiento fotocatalítico que las nanoestructuras con superficies granulares, como es el caso de *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p<sub>(700)</sub>* y *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p<sub>(600)</sub>*. Por lo tanto es **la morfología la variable preponderante en el desempeño de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.**

Si se comparan los tamaños de los sistemas cuando las fases cristalinas y morfologías son las mismas, se puede observar que el comportamiento de las actividades fotocatalíticas aumenta a medida que el tamaño disminuye. Estos resultados están de acuerdo con los descritos en literatura, que indican que la disminución de los tamaños aumenta la reactividad química y por lo tanto el rendimiento fotocatalítico es mayor.<sup>173</sup> En el caso de ***TiO<sub>2</sub>-(III)p***, todas las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> presentan una morfología con aspecto de microfibras, formadas por nanopartículas fusionadas, y con la misma fase cristalina anatasa. Por lo tanto, el desempeño fotocatalítico está gobernado tanto por el tamaño de partícula como por la morfología, siendo ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>*** el mejor fotocatalizador por tener nanopartículas con tamaño de hasta 7 nm. A partir de este último, se logró degradar en un 87 % el AM en 25 min.

Para las muestras de ***TiO<sub>2</sub>-(IV)p***, el mejor fotocatalizador es el obtenido a los 800 °C, ya que presenta estructuras con forma de microfibras, compuesta de nanopartículas fusionadas, muy efectiva en la degradación de la tinte. Esto comparado con las nanopartículas sintetizadas a 500 °C y 600 °C, que, a pesar de tener algunas estructuras con forma de microfibras, también poseen estructuras porosas irregulares aisladas. Si comparamos estas últimas, ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(IV)p<sub>(600)</sub>*** es más eficiente en la degradación de azul de metileno, aun cuando posee un tamaño menor de partícula. Este comportamiento se debe a que en la superficie de las nanoestructuras a 600 °C, presentan poros de mayor tamaño que ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(IV)p<sub>(500)</sub>***, favoreciendo el desempeño fotocatalítico.

El rendimiento fotocatalítico de ***TiO<sub>2</sub>-(V)p*** está influenciado directamente por la morfología, siendo el mejor fotocatalizador el sintetizado a 500 °C, el cual presenta nanoestructuras con superficie mayoritariamente porosa, logrando degradar AM en un 59 % en un tiempo de 25 min. Este tipo de estructuras es más eficiente que las demás nanoestructuras con formas laminares, como el caso de ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(V)p<sub>(600)</sub>*** y ***TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(V)p<sub>(700)</sub>***, o con superficies mayoritariamente lisas, como es el caso de ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(V)p<sub>(800)</sub>***.

En relación a la serie de  $\text{TiO}_2$  obtenida de  $(\text{TiO}(\text{acac})_2) \cdot (\text{PS-co-4-PVP})$  (VI), la morfología altamente porosa que presentan las nanoestructuras de *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(VI)p<sub>(700)</sub>*, lo hace el fotocatalizador con mejor desempeño degradando, un 51 % de AM en 25 min. Asimismo, si comparamos el rendimiento fotocatalítico de las nanoestructuras sintetizadas a 600 °C y 500 °C, como se muestra en la **tabla 15**, se observa que a 600 °C se degrada un 48 % del contaminante orgánico, mayor al 34 % de degradación obtenido con el fotocatalizador a 500 °C, a pesar de que ésta última tiene partículas de menor tamaño. Este efecto se debe a que, si bien ambas presentan nanoestructuras porosas irregulares, a 600 °C se tiene mayor cantidad de poros, favoreciendo probablemente el desempeño fotocatalítico.

**A partir del análisis de las diferentes morfologías, tamaños y fases cristalinas se puede correlacionar la influencia que estos factores ejercen en el desempeño fotocatalítico, teniendo el siguiente orden:**

**Morfología > Tamaño > Fase cristalina**

**Esto sugiere que para actuar como un fotocatalizador más eficiente se puede controlar su morfología y su fase cristalina, por medio del precursor metálico o del polímero utilizado.**

Los estudios de la actividad fotocatalítica de las 24 muestras de  $\text{TiO}_2$  en la degradación de AM, demuestran que el mejor fotocatalizador es *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>* logrando degradar un 87 % del contaminante orgánico catiónico en 25 min. Esto se debe a que posee, en un porcentaje importante, las nanopartículas más pequeñas alcanzando los 7 nm y su morfología con forma de microfibra porosa, compuesta de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fusionadas. La alta actividad fotocatalítica se debe al incremento en la superficie de contacto entre el fotocatalizador y el azul de metileno, permitiendo un aumento en los sitios disponibles para que ocurra la degradación de la tinte.

El proceso de fotodegradación puede ser interpretado además cuantitativamente a través del ajuste al modelo de reacción de Pseudo-primer orden (suponiendo que la concentración de fotocatalizador es constante), en el que la constante aparente ( $k$ ) de la fotodegradación de azul de metileno puede determinarse según la siguiente expresión: <sup>107</sup>

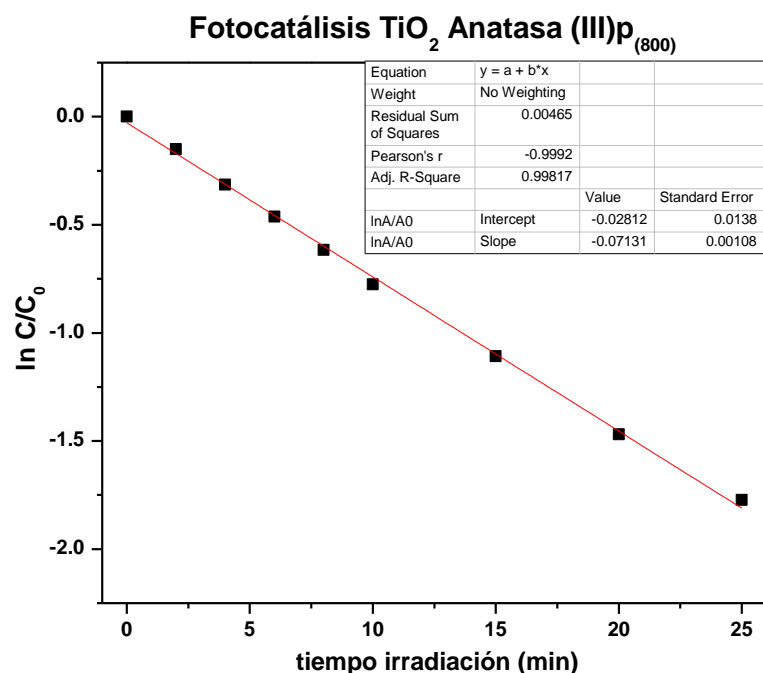
$$-\ln(C/C_0) = kt$$

Donde  $C_0$  y  $C$  son las concentraciones de AM al inicio y a un tiempo determinado de irradiación, y  $k$  es la pendiente del ajuste lineal. Las constantes de velocidad de pseudo-primer orden que se indican en la **tabla 16** revelan que el mejor fotocatalizador ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>*** proporciona una tasa de degradación 118 veces mayor que el sistema ***TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p<sub>(700)</sub>***. Los resultados normalizados resumidos en la **tabla 15** todavía muestran la misma tendencia en el rendimiento y confirman que ***TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>*** tiene la actividad fotocatalítica más eficiente. (**Figura 53**). Los valores de  $k$  y por lo tanto su velocidad de degradación, se presentan en la **tabla 15**, determinados por la medición del desempeño fotocatalítico a 25 min de tiempo de irradiación. Los gráficos de las constantes de velocidad de todos los fotocatalizadores se observan en la **figura 30** del **Anexo**.

**Tabla 16.** Datos cinéticos para la degradación de azul de metileno con TiO<sub>2</sub>.

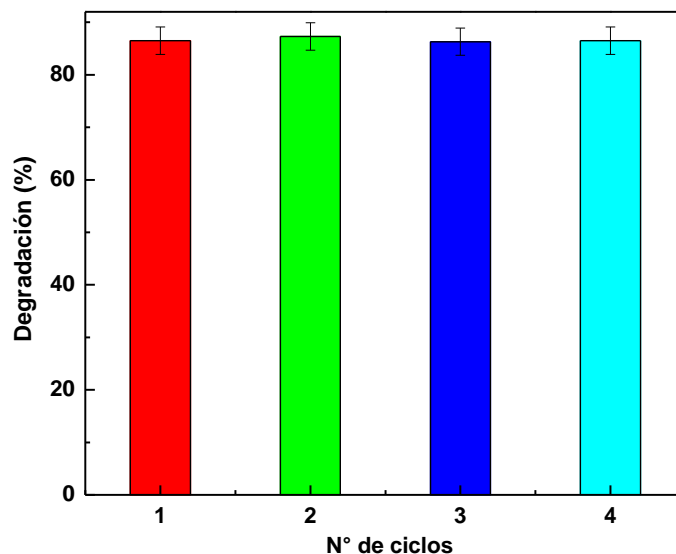
Muestra	Constante de velocidad aparente $k$ ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	Degradación $\eta$ (%)	R <sup>2</sup> (%)
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(I)p 500 °C</i>	0.40 ±0.04	11	93.9
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p 600 °C</i>	0.80 ±0.04	20	98.4
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(I)p 700 °C</i>	0.06 ±0.03	14	98.0
<i>TiO<sub>2</sub>-Rutilo-(I)p 800 °C</i>	1.30 ±0.10	30	93.8
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p 500 °C</i>	0.40 ±0.04	11	91.9
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p 600 °C</i>	0.33 ±0.03	7	88.8
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(II)p 700 °C</i>	0.40 ±0.02	10	97.6
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(II)p 800 °C</i>	1.00 ±0.06	23	97.2
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p 500 °C</i>	3.90 ±0.20	64	96.9
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p 600 °C</i>	4.10 ±0.20	65	97.4
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p 700 °C</i>	2.00 ±0.06	39	99.2
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p 800 °C</i>	7.13 ±0.01	87	99.8
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(IV)p 500 °C</i>	2.40 ±0.01	45	97.8
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(IV)p 600 °C</i>	3.10 ±0.01	55	98.0
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(IV)p 700 °C</i>	0.20 ±0.02	5	91.1
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(IV)p 800 °C</i>	4.00 ±0.20	63	97.1
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(V)p 500 °C</i>	3.40 ±0.10	59	99.1
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(V)p 600 °C</i>	1.30 ±0.04	27	99.2
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(V)p 700 °C</i>	1.30 ±0.09	27	96.4
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(V)p 800 °C</i>	0.60 ±0.03	14	98.0
<i>TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(VI)p 500 °C</i>	1.70 ±0.03	34	99.7
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(VI)p 600 °C</i>	2.40 ±0.02	48	95.9
<i>TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(VI)p 700 °C</i>	2.60 ±0.02	51	94.6
<i>TiO<sub>2</sub>-Rutilo-(VI)p 800 °C</i>	0.50 ±0.02	14	98.5

Además, las actividades catalíticas y la tendencia en el rendimiento medidas aquí son consistentes con las medidas en informes previos que destacan la calidad de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub> y sus diferentes fases.<sup>105,174</sup>



**Figura 53.** Constante de velocidad fotocatalizador  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)}p_{(800)}$ .

Otro aspecto importante a considerar para la aplicación práctica del fotocatalizador es su separación del agua tratada para su reutilización y escalabilidad. Estos aspectos fueron investigados por la eficiencia fotocatalítica de  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)}p_{(800)}$  durante varios ciclos. El fotocatalizador se separó por filtración de la dispersión después de la degradación de azul de metileno, se lavó con agua, etanol y se secó a temperatura ambiente. Posteriormente, se reutilizó para degradar fotoquímicamente una nueva solución de AM. Los resultados de la reutilización del fotocatalizador se muestran en la **figura 54**. Los cuatro ciclos llevados a cabo para la fotodegradación de AM mostraron que la eficiencia de  $\text{TiO}_2\text{-Anatasa-(III)}p_{(800)}$  permanece alta, el porcentaje de fotodegradación ( $\sim 86\%$ ) prácticamente no cambia en comparación con el primer uso.



**Figura 54.** Reutilización del fotocatalizador  $TiO_2$ -Anatasa-(III) $p_{(800)}$ .

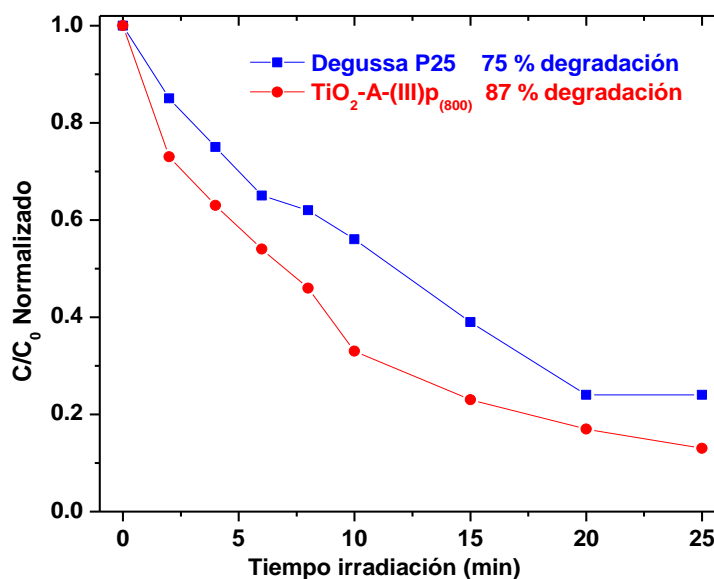
Este resultado es promisorio ya que, de acuerdo a nuestro conocimiento, corresponde a uno de los fotocatalizadores más eficientes encontrado en literatura<sup>175,176</sup> comparado con otros materiales de  $TiO_2$  de última generación (ver **tabla 17**). La comparación se realizó con fases de  $TiO_2$  puro, utilizando AM<sup>177,178</sup> dentro de diferentes fases cristalinas, morfologías, tamaños y su correlación con el rendimiento fotocatalítico para degradar los contaminantes del agua.<sup>179,180</sup> Este análisis se llevó a cabo considerando las principales condiciones que determinan la actividad fotocatalítica, discutidas anteriormente. A pesar del gran número de trabajos disponibles en la literatura relacionada con  $TiO_2$ , los tres factores antes mencionados no han sido controlados simultáneamente, y también su orden en importancia para controlar las reacciones fotoquímicas.



**Tabla 17.** Comparación fotocatalizadores comerciales de TiO<sub>2</sub> en la degradación de Azul de metileno.

<b>Tintura (concentración)</b>	<b>Fotocatalizador (concentración)</b>	<b>Degradación (n)</b>	<b>Tiempo irradiación</b>	<b>Observaciones</b>
AM (10 ppm)	Nanopartículas TiO <sub>2</sub> (2,5 g L <sup>-1</sup> )	71 %	60 min	Se obtienen partículas de anatasa y rutilo fusionadas con morfologías hexagonales y rectangulares mediante síntesis de bioinstrucción de fácil y de bajo costo. El diámetro medio es de 22 nm.
AM (50 ppm)	nanofibras TiO <sub>2</sub>	100 %	180 min	Las nanofibras de TiO <sub>2</sub> se sintetizan por método de electrospinning y luego se lleva a cabo un tratamiento de calcinación de 450 – 700 °C. Se estudia el impacto de la temperatura de calcinación en la respuesta fotocatalítica, encontrando que los principales factores implicados en una mejor degradación de AM son el tamaño de partículas de nanofibras y la densidad de defectos de anatasa.
AM (10 mg L <sup>-1</sup> )	nanotubos TiO <sub>2</sub> (0,16g L <sup>-1</sup> )	99 %	40 min	Se logra un área superficial aumentada, un band gap estrecho y portadores de carga separados en un nanotubo de TiO <sub>2</sub> defectuoso, mostrando una actividad fotocatalítica mejorada bajo irradiación visible.
AM (0.01 mM)	TiO <sub>2</sub> Mesoporoso (0.17g L <sup>-1</sup> )	85 %	60 min	TiO <sub>2</sub> en fase anatasa, con tamaños de 10-20 nm obtenidos mediante un método hidrotérmico fácil para fotodegradación eficiente de AM.
AM (0.75x10 <sup>-5</sup> M)	Microesferas de titanio (HTS)	53 %	90 min	Se controla el montaje jerárquico, la cristalinidad y la superficie química de los materiales TiO <sub>2</sub> . Especialmente, las caras expuestas {001} y la superficie química diseñada, se correlacionan con la degradación fotocatalítica de las moléculas azo.
AM (1 mM)	Nanopartículas TiO <sub>2</sub>	45 %	20 min	Determinación cuantitativa del tamaño de partícula y composición de fase de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sobre las propiedades fotocatalíticas.

Uno de los fotocatalizadores más utilizados a nivel comercial es el Degussa P25, que contiene una mezcla de fase anatasa/rutilo. Su comparación con *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>* se muestra en la **figura 55**, dando cuenta que el fotocatalizador sintetizado en este estudio, exhibe mayor eficiencia en la degradación de azul de metileno.



**Figura 55.** Degradación de AM con *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>* (rojo) y con Degussa P25 (azul).

La morfología, el tamaño de partícula y la fase cristalina se controlan mediante una ruta sintética nueva y versátil, usando un precursor apropiado y condiciones experimentales. Los resultados de este trabajo, sugieren que para lograr una degradación fotocatalítica más eficiente de azul de metileno, se debe utilizar un sistema que tenga fibras porosas elevadas formadas por nanopartículas fusionadas, con fase cristalina anatasa y tamaños de partículas pequeñas menores de 10 nm.

---

# CAPÍTULO V

# CONCLUSIONES

---

## CONCLUSIONES

El método de síntesis en estado sólido desarrollado en este trabajo, utilizando los siguientes complejos macromoleculares ( $Cp_2TiCl_2$ )•(Quitosano) (I), ( $Cp_2TiCl_2$ )•(PS-co-4-PVP) (II), ( $TiOSO_4$ )•(Quitosano) (III), ( $TiOSO_4$ )•(PS-co-4-PVP) (IV), ( $TiO(acac)_2$ )•(Quitosano) (V), y ( $TiO(acac)_2$ )•(PS-co-4-PVP) (VI), resulta ser adecuado para la formación de nanoestructuras de  $TiO_2$ , por lo que se puede regular su fase cristalina, morfología y tamaño, modificando la naturaleza del precursor.

El mecanismo de formación de nanoestructuras de  $TiO_2$ , consiste en la síntesis de un complejo macromolecular como una matriz 3D, posteriormente en el proceso de pirólisis, se inicia la carbonización de los compuestos orgánicos, formándose agujeros donde crecerían las nanopartículas de  $TiO_2$  sobre una superficie de grafito.

Fue posible controlar la fase cristalina de las nanoestructuras, en su fase anatasa independiente de la temperatura de pirólisis usando como precursor ( $TiOSO_4$ )•(Quitosano) (III). La obtención de  $TiO_2$ NPs a 800 °C en su fase anatasa es un hecho inédito puesto que a esta temperatura la fase termodinámicamente estable es rutilo, siendo este resultado un hito importante de esta investigación.

A pesar de la alta dispersión de tamaños, en algunos casos como el complejo macromolecular ( $TiOSO_4$ )•(Quitosano) (III) pirolizado a 800 °C, se logró sintetizar a partir de este método en estado sólido, nanoestructuras de  $TiO_2$  de tamaños pequeños. Se observa un comportamiento bimodal destacando la obtención de partículas de hasta 7 nm, tamaños no encontrados en literatura utilizando un método de síntesis en estado sólido.

Estudios de la actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de  $TiO_2$  en la degradación de azul de metileno como tintura contaminante sugieren que  $TiO_2$ -Anatasa-(III)<sub>p(800)</sub> es el mejor fotocatalizador, logrando un 87 % de degradación en un tiempo de 25 min. Este resultado es promisorio, ya que corresponde a uno de los fotocatalizadores más

eficientes y con menor tiempo de irradiación encontrado en literatura, sintetizado por un método en estado sólido.

A partir del análisis de las diferentes morfologías, tamaños y fases cristalinas se pudo correlacionar la influencia que ejercen en el desempeño fotocatalítico de estas, siendo el siguiente orden: **morfología > tamaño > fase cristalina**. La naturaleza del precursor metálico y del polímero utilizado permite controlar la morfología, tamaño y distribución de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, lo que permite modular y mejorar el rendimiento fotocatalítico. La influencia que ejerce principalmente la morfología, se puede atribuir al incremento de la superficie de contacto entre el fotocatalizador TiO<sub>2</sub> y el compuesto orgánico, permitiendo un aumento de los sitios disponibles para que ocurra la fotodegradación.

El fotocatalizador sintetizado en este estudio, *TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p<sub>(800)</sub>*, exhibe mayor eficiencia en la degradación de azul de metileno que el fotocatalizador más utilizado a nivel comercial, Degussa P25.

---

# CAPÍTULO VI

# REFERENCIAS

---

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> “*Application of Nanotechnology in Water Research*” A. K. Mishra, co published by Wiley and Scrivener Publishing, Massachusetts, 2014.
- <sup>2</sup> “*Encyclopedia of Ecology*” S.E. Jorgensen, B. Fath, Elsevier, Amsterdam, 2008
- <sup>3</sup> D. Wang, T. Silbaugh, R. Pfeffer, Y. Lin, *Powder Technol.*, 2010, **203**, 298-309.
- <sup>4</sup> D. Lin, Q. Zhao, L. Hu, B. Xing, *Chemosphere*, 2014, **103**, 188-196.
- <sup>5</sup> C. Wang, J. Li, X. Liang, Y. Zhang, G. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2831-2867.
- <sup>6</sup> G. Wang, L. Yang, F. Wu, N. Deng, *J Chem Technol Biotechnol.*, 2014, **89**, 297-304.
- <sup>7</sup> “*Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications*” A. S. Edelstein, R. Cammarata, J. W. Arrowsmith ltda, Bristol, 2000).
- <sup>8</sup> “*Nanoscale materials in Chemistry*” K. J. Klabunde John Wiley and Sons, New York, 2001, capítulo 8 página 263.
- <sup>9</sup> “*Nanoscale materials in Chemistry*” K. J. Klabunde John Wiley and Sons, New York, 2001, capítulo 7 página 223.
- <sup>10</sup> A. Roncoux, J. Shulz, H. Patin, *Chem, Rev.* 2002, **102**, 3757-3778.
- <sup>11</sup> A. Stephen, K. Hashmi, J. Hutchings, *Angew. Chem. Inter. Ed.* 2006, **45**, 7896-7936.
- <sup>12</sup> “*The Chemistry of nanomaterials*”, C. N. Rao, A. Muller, A. K. Cheetham Wiley-VCH Weinheim, 2004, capítulo 1, página 1.
- <sup>13</sup> “*Introduction to Sol-Gel Processing*” A. C. Pierre, L. K. Kluger, Academic Press Publisher 1998.
- <sup>14</sup> E. Matijević, P. Scheiner, *J. Colloid Interface. Science*, 1978, **63**, 509-524.
- <sup>15</sup> A. Vioux, *Chem Mater*, 1997, **9**, 2292-2299.
- <sup>16</sup> J. Rockenberg, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 11595-11596.
- <sup>17</sup> Tang, J. Fabbri, R. D. Robinson, Y. Zhu, I. P. Herman, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Chem Mater*, 2004, **16**, 1336-1342.
- <sup>18</sup> “*Metallic Nanostructures Using Oligo and Polyphosphazenes as Template or Stabilizer in Solid State*” C. Diaz, M. L. Valenzuela, In *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, H. S. Nalwa, (ed). American Scientific Publishers, 2010, Chapter 16.
- <sup>19</sup> A. E. Henkes, J. C. Bauer, A. K. Sra, K. Amandeep, R. D. Jhonson, D. Raiman, R. Cable, R. E. Schaak, *Chem, Mater*, 2006, **18**, 567-571.
- <sup>20</sup> Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, J. Liu. *J. Power Sources* 2009, **192**, 588–598.
- <sup>21</sup> U. Diebold, *Surf. Sci. Rep.* 2003, **48**, 53-229.
- <sup>22</sup> D. A. Hanaor, C Sorrell. *J Mater Sci* 2011, **46**, 855–874.
- <sup>23</sup> P. Gouma, M. Mills, *J Am Ceram Soc* 2001, **84**, 619-622.
- <sup>24</sup> R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* 1980, **15**, 1129-1133.
- <sup>25</sup> P. Kamat, *J. Phys. Chem C*, 2012, **116**, 11849-11851.
- <sup>26</sup> T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 1998, **14**, 3160-3163.
- <sup>27</sup> T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater*, 1999, **11**, 1307-1311.

- 
- <sup>28</sup> G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Chem. Commun*, 2005, **19**, 2454-2456.
- <sup>29</sup> D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, *J. Mater. Chem*, 2004, **14**, 3370-3377.
- <sup>30</sup> R. L. Dong, S. J. Jiang, Z. Li, Z. Y. Chen, H. P. Zhang, C. C. Jin, *Mater. Lett*, 2015, **152**, 151-154.
- <sup>31</sup> B. Liu, E. S. Aydil, *J. Am. Chem. Soc*, 2009, **131**, 3985-3990.
- <sup>32</sup> Y. B. Xie, C. Xia, H. X. Du, W. Wang, *J. Power Sources*, 2015, **286**, 561-570.
- <sup>33</sup> J. Y. Liao, B. X. Lei, H. Y. Chen, D. B. Kuang, C. Y. Su, *Energy Environ. Sci*, 2012, **5**, 5750-5757.
- <sup>34</sup> C. T. Nam, J. L. Falconer, L. M. Du, W. D. Yang, *Mater. Res. Bull*, 2014, **51**, 49-55.
- <sup>35</sup> P. F. Wang, Y. H. Ao, C. Wang, J. Hou, J. Qian, *Mater. Lett*, 2013, **101**, 41-43.
- <sup>36</sup> N. T. Q. Hoa, D. N. Huyen, *J. Mater. Sci*, 2013, **24**, 793-798.
- <sup>37</sup> Y. J. Chen, G. H. Tian, Z. Y. Ren, C. G. Tian, K. Pan, W. Zhou, H. G. Fu, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2011, **5**, 754-760.
- <sup>38</sup> M. Assefpourdezfuly, C. Vlachos, E. H. Andrews, *J. Mater. Sci*, 1984, **19**, 3626-3639.
- <sup>39</sup> V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M. Y. Perrin, M. Aucouturier, *Surf. Interface Anal*, 1999, **27**, 629-637.
- <sup>40</sup> M. Z. Ge, S. H. Li, J. Y. Huang, K. Q. Zhang, S. S. Al-Deyab, Y. K. Lai, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 3491-3499.
- <sup>41</sup> M. D. Ye, J. J. Gong, Y. K. Lai, C. J. Lin, Z. Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc*, 2012, **134**, 15720-15723.
- <sup>42</sup> J. Du, X. Gu, H. Z. Guo, J. Liu, Q. Wu, J. G. Zou, *J. Cryst. Growth*, 2015, **427**, 54-59.
- <sup>43</sup> C. A. Chen, Y. M. Chen, A. Korotcov, Y. S. Huang, D. S. Tsai, K. K. Tiong, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 075611.
- <sup>44</sup> N. T. Q. Hoa, E. T. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett*, 2008, **11**, K1-K3.
- <sup>45</sup> M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp, *Adv. Mater*, 2004, **16**, 2052-2057.
- <sup>46</sup> J. Joo, S. G. Kwon, T. Yu, M. Cho, J. Lee, J. Yoon, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 15297-15302.
- <sup>47</sup> D. Li, Y. N. Xia, *Nano Lett*, 2003, **3**, 555-560.
- <sup>48</sup> T. Nakamura, E. Matsubara, N. Sato, A. Muramatsu, H. Takahashi. *Mater. Trans.*, 2004, **45**, 2068-2072.
- <sup>49</sup> V. Khiannok, V. Mekla, S. Porntheerapat, *Adv. Mater. Research*, 2013, **634-638**, 2311-2313.
- <sup>50</sup> P. Wang, F. He, J. Wang, H. Yu, L. Zhao. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **358**, 175-180.
- <sup>51</sup> H. Liu, Y. Zhang, R. Li, M. Cai, X. Sun. *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **367**, 115-119.
- <sup>52</sup> Y. Qiao, X. Hu, Y. Huang, *J Nanopart Res*, 2012, **14**, 684-690.
- <sup>53</sup> S. Samal, D. Kim, K. Kim, D. Park, *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, **90**, 1074-1081.
- <sup>54</sup> A. Dodd, A. McKinley, T. Tsuzuki, M. Saunders. *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, **68**, 2341-2348.
- <sup>55</sup> S. Perera, N. Zelenski, E. Gillan, *Chem. Mater.* 2006, **18**, 2381-2388.



- 
- <sup>56</sup> C. Diaz, M. L. Valenzuela, C. O'Dwyer, *J Inorg Organomet Polym*, 2009, **19**, 507-520.
- <sup>57</sup> D. Fattakova-Rohlfing, A. Zaleska, T. Bein. *Chem. Rev.* 2014, **114**, 9487-9558.
- <sup>58</sup> S. G. Kumar, K.S. Koteswara, *Nanoscale*. 2014, **5**, 11574-11632.
- <sup>59</sup> K. Desai, K. Kit, J. Jiajie, S. Zivanovic, *Biomacromolecules* 2008, **9**, 1000-1006.
- <sup>60</sup> Q. Li, E.T. Dunn, E.W. Grandmaison, M. F. A. Goosen, *J. Bioact. Compat. Polym.* 1992, **7**, 370-397.
- <sup>61</sup> I. Aranaz, M. Mengibar, R. Harris, I. Paños, B. Miralles, N. Acosta, G. Galed, A. Heras. *Curr. Chem. Biol.* 2009, **3**, 203-230.
- <sup>62</sup> E. Taboada, G. Cabrera and G. Cardenas, *J. Chil. Chem. Soc.* 2003, **48**, 007-012.
- <sup>63</sup> R. B. Hernandez, O. Reyes, A. L. Ramalho, *J. Braz. Chem. Soc.* 2007, **18**, 1388-1396.
- <sup>64</sup> I.S. Lima, C. Airoidi, *Thermochim. Acta* 2004, **421**, 133-139.
- <sup>65</sup> J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Arguelles-Monal, J. Desbrieres, M. Rinaudo, *Polymer* 2001, **42**, 3569-3580.
- <sup>66</sup> H. Huang, X. Yang, *Carbohydr. Res.* 2004, **339**, 2627-2631.
- <sup>67</sup> Y. Ding, X.H. Xia, C. Zhang, *Nanotechnology* 2006, **17**, 4156-4162.
- <sup>68</sup> L. Ding, Ch. Hao, Y. Xue, H. Ju, *Biomacromolecules* 2007, **8**, 1341-1346.
- <sup>69</sup> Y. Du, X.L. Luo, J. J. Xu, H. Y. Chen, *Bioelectrochemistry* 2007, **70**, 342-347.
- <sup>70</sup> X. L. Luo, J. J. Xu, Q. Zhang, G. J. Yang, H. Y. Chen, *Biosen. Bioelectron.* 2005, **21**, 190-196.
- <sup>71</sup> E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.* 2005, **30**, 71-109.
- <sup>72</sup> C. V. Franco, M. M. da SilvaPaula, G. Goulart, L. F. De Lima, L. K. Noda, N. S. Goncalves, *Mater. Letters* 2006, **60**, 2549-2553.
- <sup>73</sup> M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* 1995, **7**, 1000-1005.
- <sup>74</sup> F. Wen, W. Zhang, G. Wei, Y. Wang, J. Zhang, M. Zhang, L. Shi, *Chem. Mater.* 2008, **20**, 2144-2150.
- <sup>75</sup> P. Zheng, X. Jiang, X. Zhang, L. Shi, *Langmuir* 2006, **22**, 9393-9396.
- <sup>76</sup> C. Díaz, M.L. Valenzuela, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2016, **61**, 3273-3276.
- <sup>77</sup> C. Díaz, M.L. Valenzuela, *J. Nanomater.*, 2015, **2015**, 1-13.
- <sup>78</sup> L.A. Belfiore, A. T. Pires, Y. Wang, H. Graham, E. Ueda, *Macromolecules* 1993, **25**, 1411-1419.
- <sup>79</sup> C. Díaz, M. L. Valenzuela, K. Mendoza, D. O. Peña, C. O'Dwyer, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **377**, 5-13.
- <sup>80</sup> Xiaobo Chen, Samuel S. Mao. *Chem. Rev.* 2007, **107**, 2891-2959.
- <sup>81</sup> M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humpbry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 6382-6390.
- <sup>82</sup> M. K. Nazeeruddin, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, T. A. Kaden, y M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 4542-4547.
- <sup>83</sup> W. Teoh, J. Scott, R. Amal, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 629-639.
- <sup>84</sup> P. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 663-672.
- <sup>85</sup> K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* 2010, **1**, 2655-2661.
- <sup>86</sup> M. Alvarez, T. Lopez, J. Odriozola, M. Centeno, M. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D. Aguilar, R. González. *App. Catal. B: Environmental* 2007, **73**, 34-41.
- <sup>87</sup> "Application of Nanotechnology in Water Research", A. Kumar Mishra, Scrivener Publishing and Wiley, 2014.

- <sup>88</sup> “Water treatment by heterogeneous photocatalysis”, J.M. Herrmann, F. Jansen, R.A. van Santen (Eds.), Environmental Catalysis, Catalytic Science Series, Vol. 1, Imperial College Press, London, 1999, Chapter 9, 171-194.
- <sup>89</sup> “Photocatalysis and Environment. Trends and Applications”, M. Schiavello (Ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.
- <sup>90</sup> A. Houas, H Lachheb, *Appl. Catal. B: Environmental* 2001, **31**, 145-157.
- <sup>91</sup> S. Lakshmi, R. Renganathan. *J. Photochem. Photobiol.*, 1995, **88**, 163-167.
- <sup>92</sup> H. Zollinger. “Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments”, 2nd revised Edition, VCH, 1991.
- <sup>93</sup> C.H. Wu, J.M. Chern, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 6450-6457.
- <sup>94</sup> H. Gnaser, M. Savina. *Int. J. Mass*, 2005, **245**, 61-67.
- <sup>95</sup> H. Lachheb. E. Puzenat. A. Houas. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2002, **39**, 75-90.
- <sup>96</sup> C. Han, R. Luque, D. D. Dionysiou, *Chem. Commun*, 2012, **48**, 1860-1862.
- <sup>97</sup> T. Ichijo, S. Sato, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6786-6789.
- <sup>98</sup> M. Pagliaro, G. Palmisano, R. Ciriminna, V. Loddo, *Energy Environ. Sci.*, 2009, **2**, 838-844.
- <sup>99</sup> I. Djerdj, D. Arcon, Z. Jaglicic, M. Niederberger *J. Solid State Chem*, 2008, **181**, 1571-1581.
- <sup>100</sup> A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, **63**, 515-582.
- <sup>101</sup> G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6763-6783.
- <sup>102</sup> P.S. Kumar, J. Sundaramurthy, S. Sundarraja, V.J. Babu, G. Singh, S.I. Allakhverdiev, S. Ramakrishna, *Energy Environ Sci.*, 2014, **7**, 3192-3222.
- <sup>103</sup> D. Chen, R.A. Caruso, *Adv Funct Mater.*, 2013, **23**, 1356-1374.
- <sup>104</sup> G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R.C. Fitzmorris, C. Wang, J.Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 3026-3033.
- <sup>105</sup> R. Li, Y. Weng, X. Zhou, X. Wang, Y. M. Chong, H. Han, C. Li, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 2377-2382.
- <sup>106</sup> Y. Wang, Q. Wang, X. Zhan, F. Wang, M. Safdar, J. He, *Nanoscale*, 2013, **5**, 8326-8339.
- <sup>107</sup> Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han, C. Li, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 9987-10043.
- <sup>108</sup> Y. K. Kho, A. Iwase, W. Y. Teoh, L. Maedler, A. Kudo, R. Amal, *J. Phys. Chem. C* 2010, **114**, 2821-2829.
- <sup>109</sup> A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 735-758.
- <sup>110</sup> P. V. Bakre, P. S. Volvoikar, A. A. Vernekar, S. G. Tilve, *J. Colloid Interface Sci.*, 2016, **474**, 58-67.
- <sup>111</sup> C. Li, Z. Sun, Y. Xue, G. Yao, S. Zheng, *Adv Powder Technol.*, 2016, **27**, 330-337.
- <sup>112</sup> W. Chen. *Int. J. Photoenergy.*, 2015, **2015**, 1-7.
- <sup>113</sup> “Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices Properties, Synthesis, Characterization, Modelling and Applications”, J. Lei, H. Li, J. Zhang, M. Anpo. Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- <sup>114</sup> J. Hu, W. Sun, H. Liu, J. Li. *RSC advances*, 2015, **5**, 513-520.
- <sup>115</sup> Z. Li, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Shi, Z. Feng, C. Li. *Appl. surface sci.*, 2016, **370**, 312-319.
- <sup>116</sup> A. Stoyanova, N. Ivanova, A. Bachvarova-Nedelcheva, R. Iordanova. *Bulg. Chem. Commun.*, 2015, **47**, 330-335.
- <sup>117</sup> E. Baran, *J. Carbohydrate Polymers*, 2008, **74**, 704-706.

- 
- <sup>118</sup> X. Wang, Y Du, H. Liu. *Carbohydr. Polym.*, 2004, **56**, 21-26.
- <sup>119</sup> N. Kramareva, A. Stakheev, O. Tkachenko, K. Klementiev, W. Grünert, E. Finashina, L. Kustov. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **209**, 97-106.
- <sup>120</sup> K. Byrappa, A. Jain. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, **13**, 1430-1433.
- <sup>121</sup> C. Díaz, M. L. Valenzuela, *Macromolecules*, 2006, **39**, 103-111.
- <sup>122</sup> T. Gerasimova, S. Katsyuba. *J. Organomet. Chem.*, 2015, **776**, 30-34.
- <sup>123</sup> E. Fedorova, V. Rybakov, V. Senyavin, A. Anisimov, L. Aslanov. *Crystallogr. Rep.*, 2005, **50**, 224-229.
- <sup>124</sup> A. Vogler, H. Kunkely, *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1998, **53**, 224-226.
- <sup>125</sup> "Principios de análisis instrumental" Skoog, Holler, Nieman, Madrid, 2001, Capítulo 19, página 481.
- <sup>126</sup> H. Saito, R. Tabeta, K. Ogawa. *Macromolecules*, 1987, **20**, 2424-2430.
- <sup>127</sup> L. Heux, J. Brugnerotto, J. Desbrières, M.-F. Versali, M. Rinaudo. *Biomacromolecules*, 2000, **1**, 746-751.
- <sup>128</sup> K. Bryliakov, E. Talsi, M. Bochmann, *Organometallics*, 2004, **23**, 149-152.
- <sup>129</sup> J. Duus, T. Skrydstrup. *Inorg. Chem*, 2007, **46**, 4326-4335.
- <sup>130</sup> C. Shih-Chien, K. Shiao-Wei, C. Feng-Chih, *Langmuir*, 2011, **27**, 10197-10205.
- <sup>131</sup> R. C. Mackenzie, *Thermochim. Acta*, 1979, **28**, 1-6.
- <sup>132</sup> M. Endo, K. Nishimura, Y. A. Kim, K. Hakamada, T. Matushita, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *J. Mater. Res.* 1999, **14**, 4474-4477.
- <sup>133</sup> R. Nemanich, S. Solin, *Phys. Rev. B*, 1979, **20**, 392-401.
- <sup>134</sup> J. Campos-Delgado, H. Farhat, Y. A. Kim, A. Reina, J. Kong, M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Small* 2009, **5**, 2698-2702.
- <sup>135</sup> C. O'Dwyer, C. Díaz, M.L. Valenzuela, V. Lavayen. *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 6228-6236.
- <sup>136</sup> C. Tang, K. Wooley, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, **43**, 2783-2787.
- <sup>137</sup> K. Lee, X. Ji, M. Rault, L. Nazar, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, **48**, 5661-5665.
- <sup>138</sup> M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. S. Filho, M. A. Pimenta, R. A. Saito, *Chem. Res.* 2002, **35**, 1070-1078.
- <sup>139</sup> F. Wang, V. N. Richard, S. P. Shieds, W. E. Buhro, *Chem. Mater*, 2014, **26**, 5-21.
- <sup>140</sup> E. Finney, R. Finke, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317**, 351-374.
- <sup>141</sup> M. Tynan, D. Johnson, B. Dobson, K. Coleman *Nanoscale*, 2016, **8**, 13303-13310.
- <sup>142</sup> A. Clearfield, D. Warner, C. Saldarriaga-Molina, R. Ropal. Clearfield. *Can. J. Chem.* 1975, **53**, 1622-1629.
- <sup>143</sup> Z. Zhang, X. Zhong, S. Liu, D. Li, M. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, **44**, 3466-3470.
- <sup>144</sup> O. Carp, C. Huisman, A. Reller. *Prog Solid State Chem.* 2004, **21**, 33-177.
- <sup>145</sup> M. Hirano, N. Nakahara, K. Ota, O. Tanaike, N. Inagaki, *J Solid State Chem.* 2003, **170**, 39-47.
- <sup>146</sup> A. Teleki, S.E. Pratsinis, K. Kalyanasundaram, P.I. Gouma, *Sens Actuators B*, 2006, **119**, 683-690.
- <sup>147</sup> K. Kumar. *Appl. Catal. A Gen.*, 1994, **119**, 163-183.
- <sup>148</sup> T. Ghosh, S. Dhabal, A. Datta, *J Appl Phys*, 2003, **94**, 4577-4582.
- <sup>149</sup> R. Shannon, J. Pask. *J Am Ceram Soc*, 1965, **48**, 391-398.
- <sup>150</sup> R. Spurr, H. Myers. *Anal Chem.* 1957, **29**, 760-762.

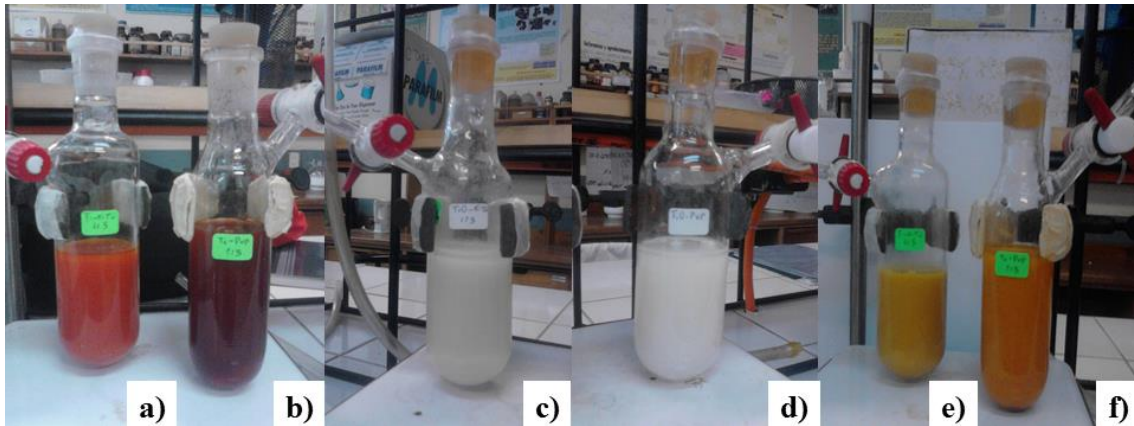
- 
- <sup>151</sup> S. Liu, L. Gan, L. Liu, W. Zhang, H. Zeng. *Chem. Mater.* 2002, **14**, 1391-1397.
- <sup>152</sup> J. J. Qiu, W. D. Yu, X. D. Gao, X. M. Li, *Nanotechnology*. 2006, **17**, 4695-4698.
- <sup>153</sup> Y. Zhang, G. Li, Y. Jin, Y. Zhang, J. Zhang, L. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 2002, **365**, 300-304.
- <sup>154</sup> J. Wu, C. Yu. *J. Cryst. Growth*. 2004, **269**, 347-355.
- <sup>155</sup> J. Wu, C. Yu, *J. Phys. Chem. B*. 2004, **108**, 3377-3379.
- <sup>156</sup> C. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, **80**, 3157-3171.
- <sup>157</sup> Z. Zhu, L. Tsung, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 15945-15949.
- <sup>158</sup> H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 2073-2076.
- <sup>159</sup> H. Zhang, J. F. Banfield, *Chem. Mater.* 2005, **17**, 3421-3425.
- <sup>160</sup> Z. Zhang, X. Zhong, S. Liu, D. Li, M. Han, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, **44**, 3466-3470.
- <sup>161</sup> B. Wen, C. Liu, Y. Liu, *New J. Chem.* 2005, **29**, 969-971.
- <sup>162</sup> W. Lee, S. Kim, *Chem. Mater.* 2003, **15**, 3326-3331.
- <sup>163</sup> S. Yanagida, S. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 8607-8611.
- <sup>164</sup> S. Mahshid, M. Askari, M. Ghamsari. *J. Mater. Process. Technol.* 2007, **189**, 296-300.
- <sup>165</sup> M. Hadavi, S. Sharifi, S. Jafari, *Soft Nanoscience Letters*, 2012, **2**, 77-80.
- <sup>166</sup> J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, 1966, **15**, 627-637.
- <sup>167</sup> R. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. Lees, L. Palmisano, R. Tilley, *J. Solid State Chem.* 1991, **92**, 178-190.
- <sup>168</sup> C. Xu, G. P. Rangaiah, and X. S. Zhao *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, **53**, 14641-14649.
- <sup>169</sup> C. Díaz, L. Barrientos, D. Carrillo, J. Valdebenito, M. L. Valenzuela P. Allende, H. Geaney, C. O'Dwyer. *New J. Chem.*, 2016, **40**, 6768-6776.
- <sup>170</sup> R.R. Bacsa, J. Kiwi, *Appl. Catal. B*. 1998, **16**, 19-29.
- <sup>171</sup> M. Batzill, E. Morales, U. Diebold. *Phys Rev Lett.* 2006, **96**, 26103-26106.
- <sup>172</sup> D. Hurum, A. Agrios, K. Gray, T. Rajh, M. Thurnauer. *J Phys Chem B*. 2003, **107**, 4545-4549.
- <sup>173</sup> N. Xu, Z. Shi, Y. Fan, J. Dong, J. Shi, M. Hu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, **38**, 373-379.
- <sup>174</sup> R. Li, Y. Weng, X. Zhou, X. Wang, Y. M. Chong, H. Han, C. Li, *Energy Environ. Sci.* 2015, **8**, 2377-2382.
- <sup>175</sup> T. Sreekanth, J. Shim, Y. Lee. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, 2017, **169**, 90-95.
- <sup>176</sup> S. Topcu, G. Jodhani, P. Gouma. *Front. Mater.* 2016, **3**, 1-9.
- <sup>177</sup> B. Choudhury, S. Bayan, A. Choudhury, P. Chakraborty. *J. Colloid. Interface Sci.*, 2016, **465**, 1-10.
- <sup>178</sup> I. Chowdhury, S. Ghosh, Milan. Naskar. *Ceram. Int.*, 2016, **42**, 2488-2496.
- <sup>179</sup> S Liu, J. Yu, M. Jaroniec. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 11914-11916.
- <sup>180</sup> H. Jang, S. Kim, S. Kim. *J. Nanopart. Res.*, 2001, **3**, 141-147.

---

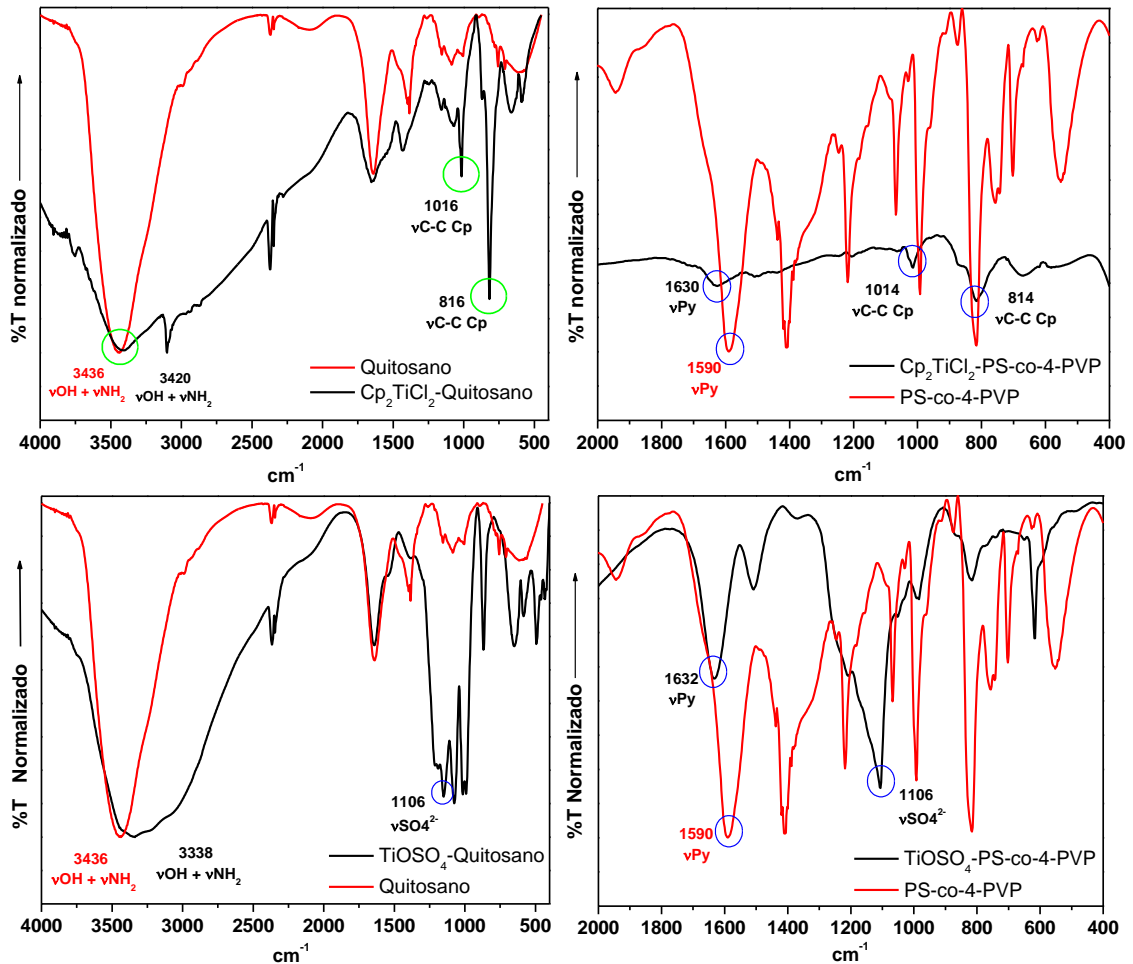
# ANEXOS

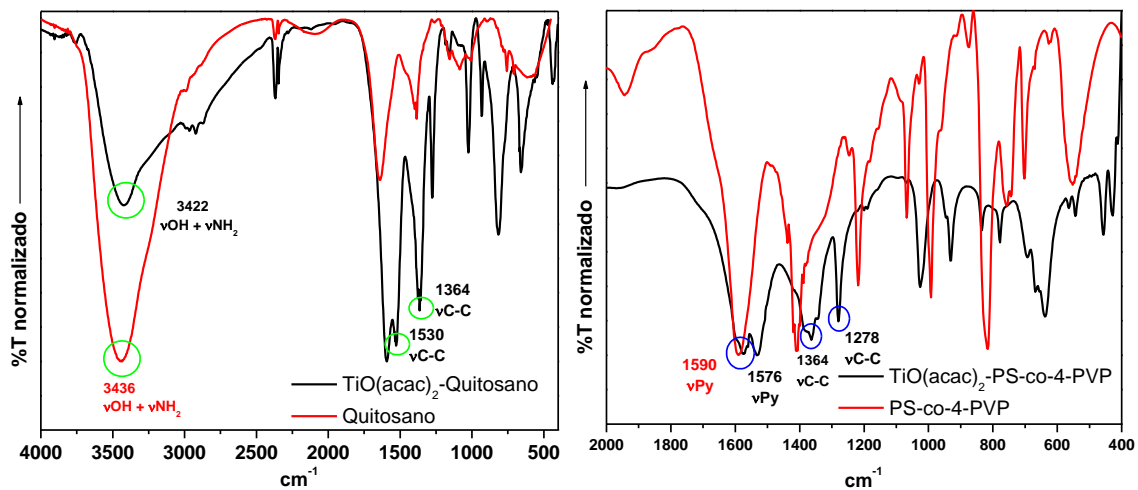
---

**Figura 1.** Complejos macromoleculares en relación molar 1:5 a) I, b) II, c) III, d) IV, e) V, f) VI.

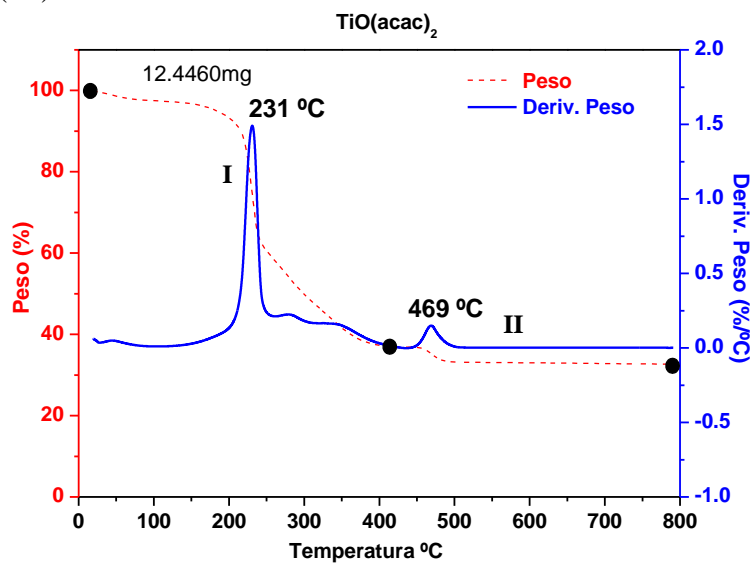


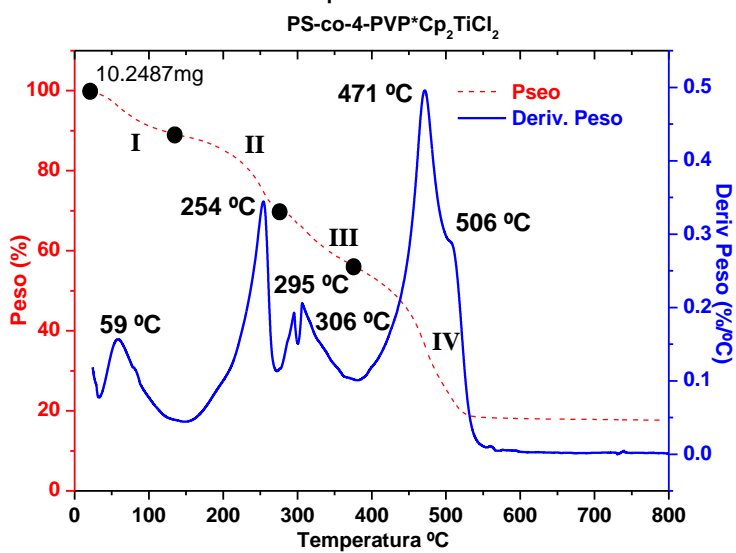
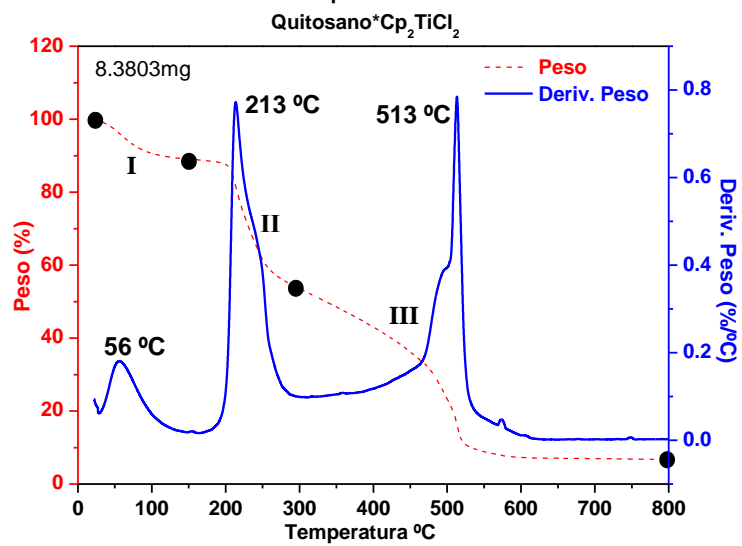
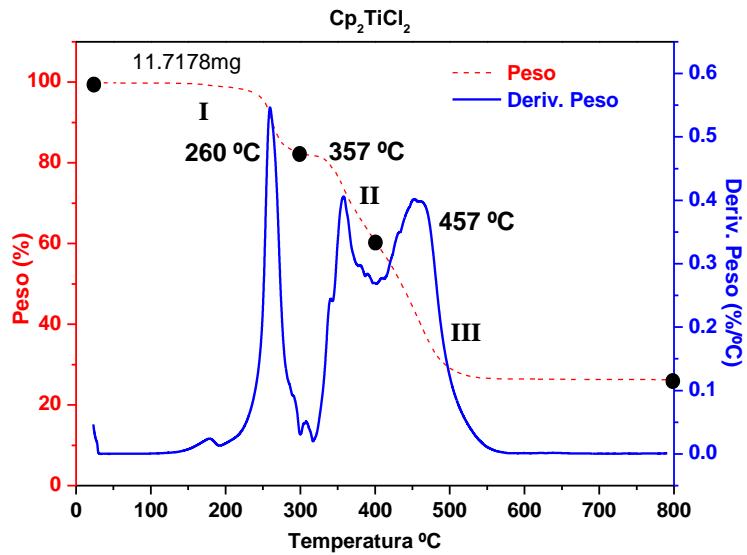
**Figura 2.** Espectros infrarrojos comparativos de los polímeros Quitosano o PS-co-4-PVP y los complejos macromoleculares (I)-(VI).



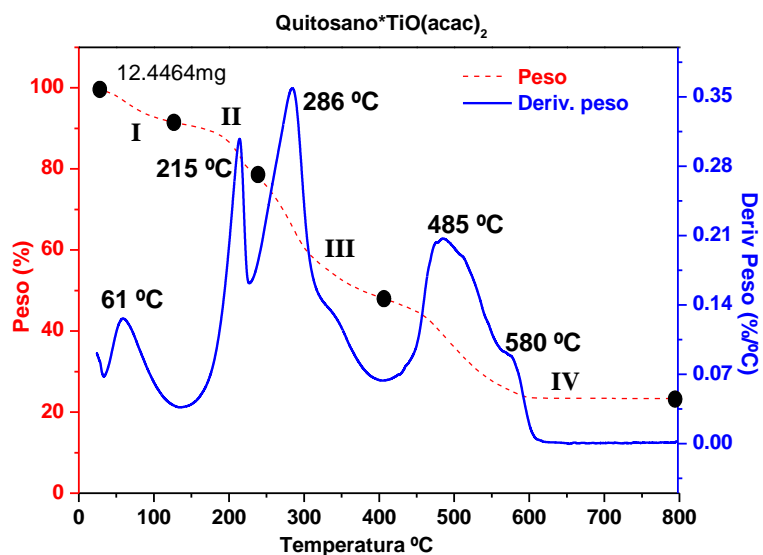


**Figura 3.** Termogramas de  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  y de los complejos macromoleculares (I), (II), (V) y (VI)

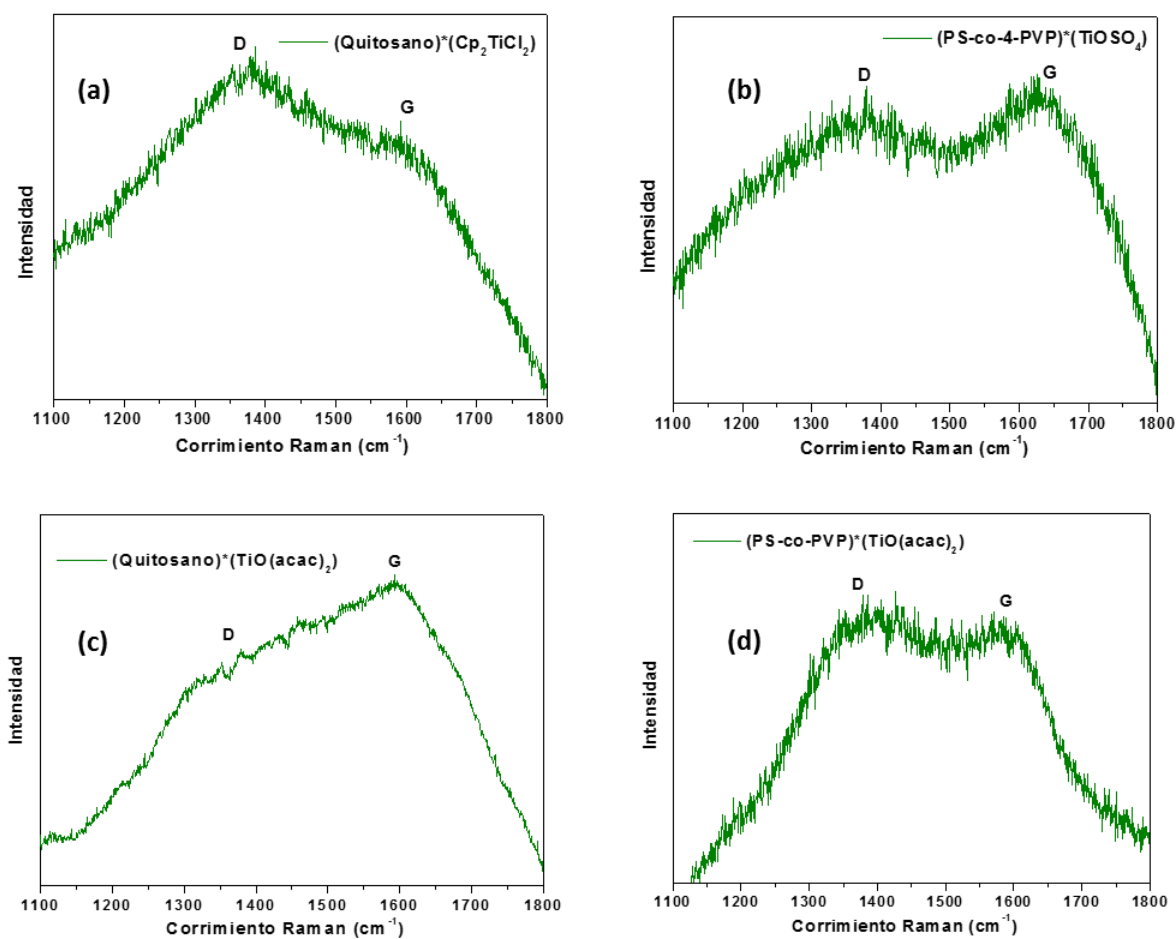




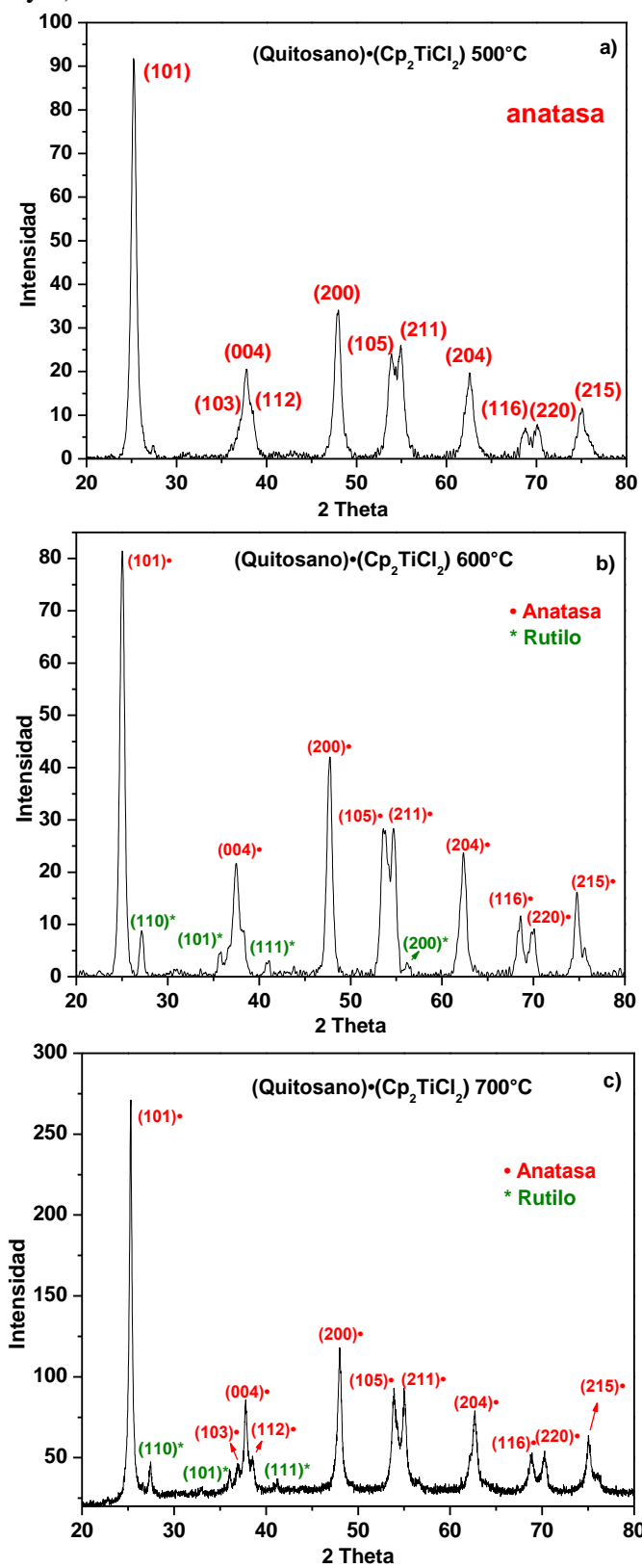


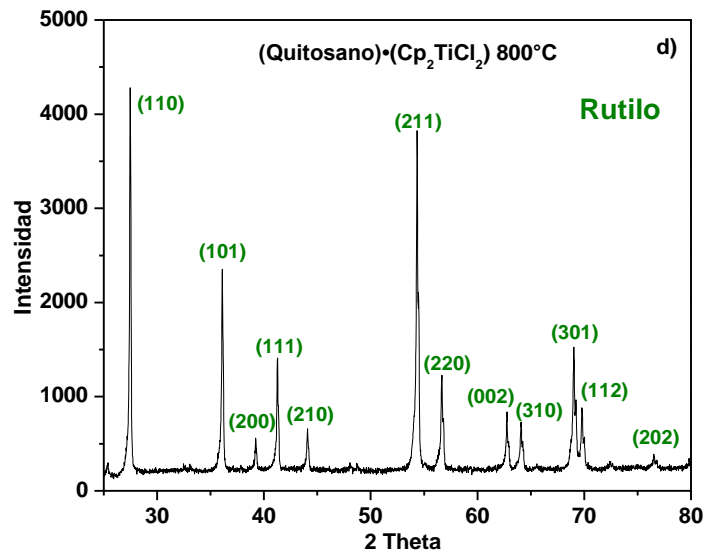


**Figura 4.** Espectros Raman de los complejos (I), (IV), (V) y (VI).

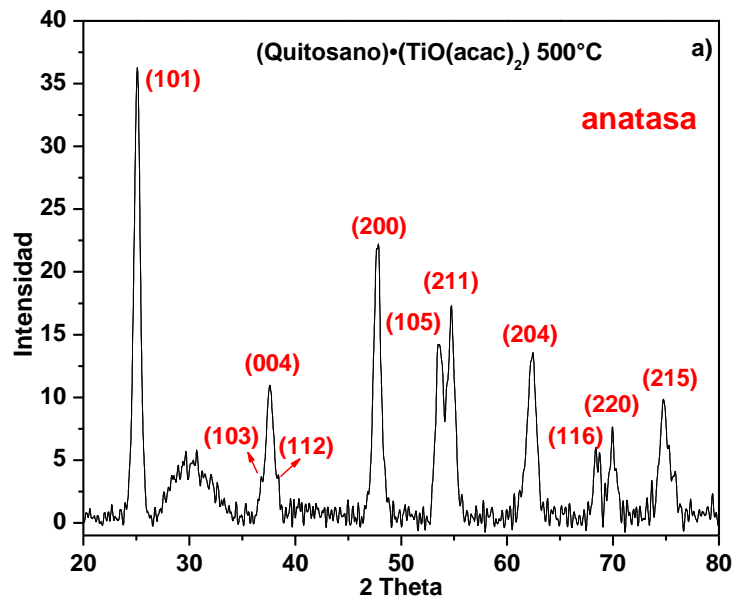


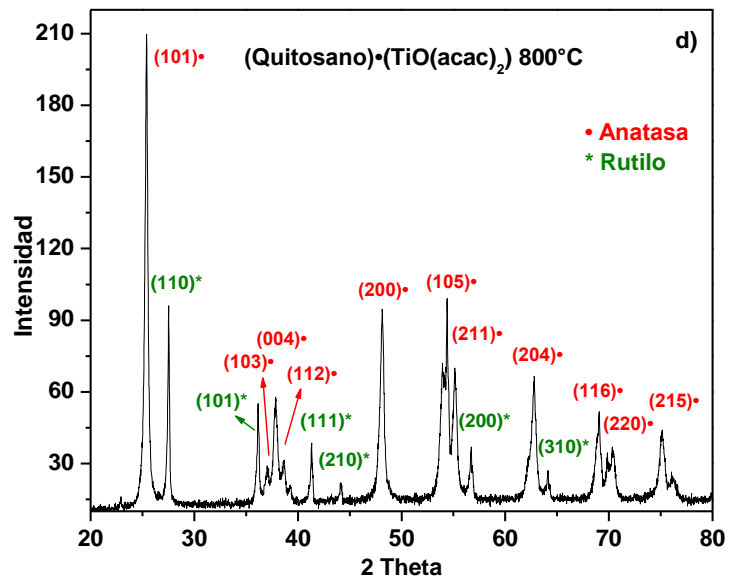
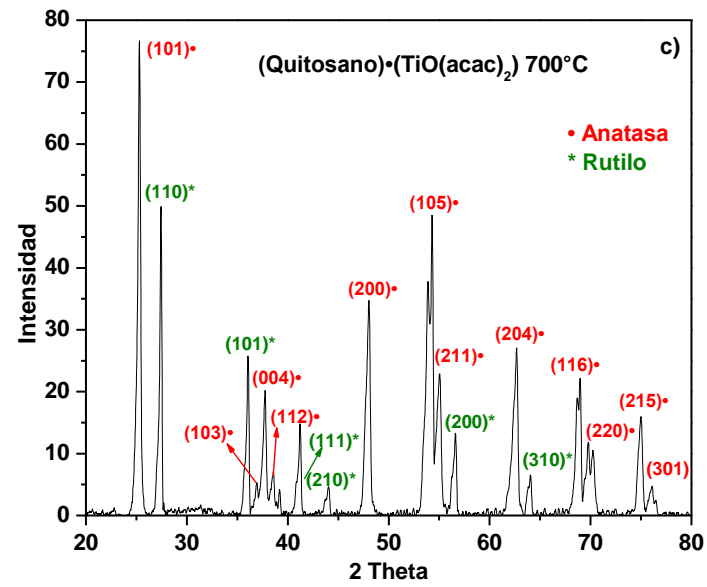
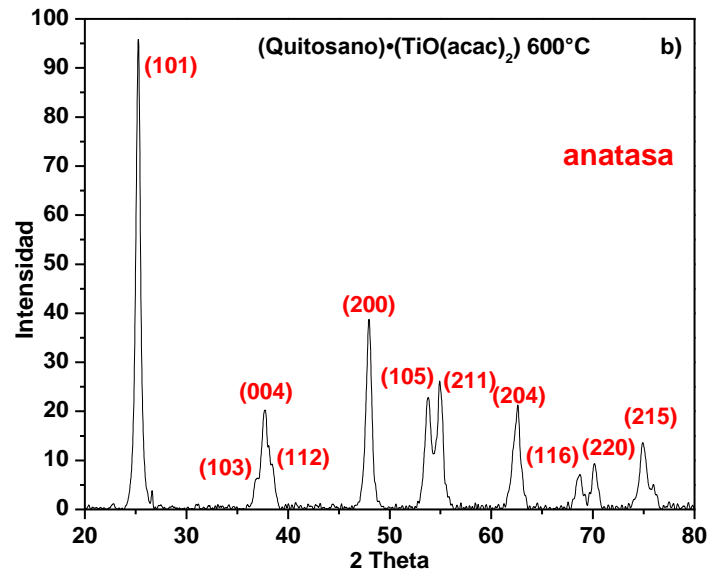
**Figura 5.** Patrones DRX para el producto pirolítico (Ip) a las temperaturas a)500 °C, b)600 °C, c)700 °C y d)800 °C.



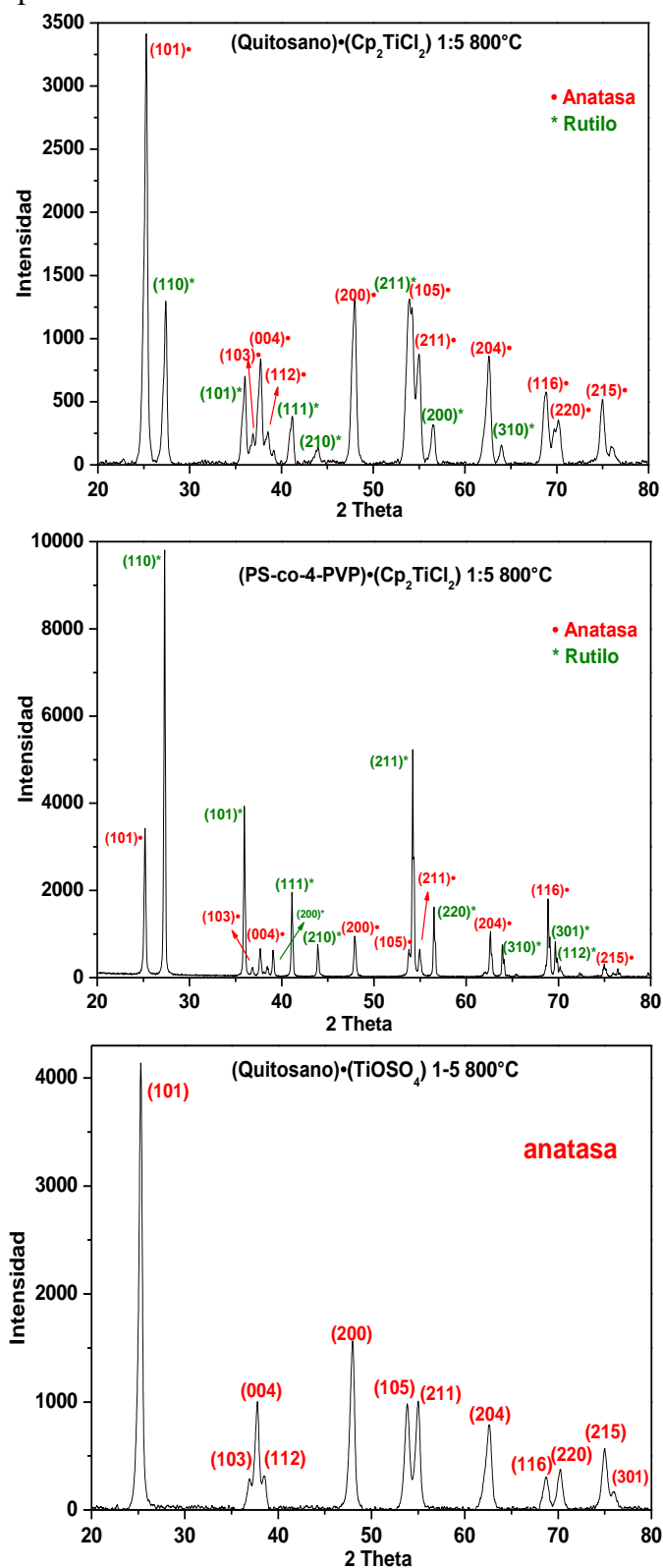


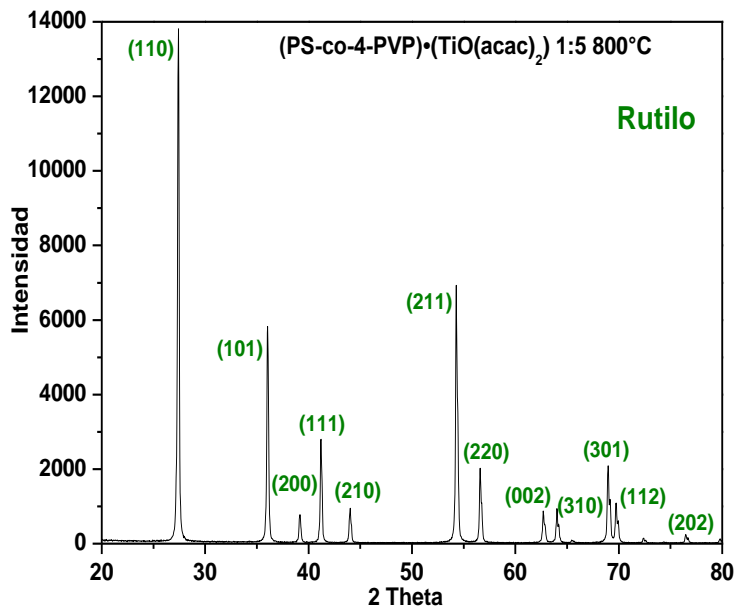
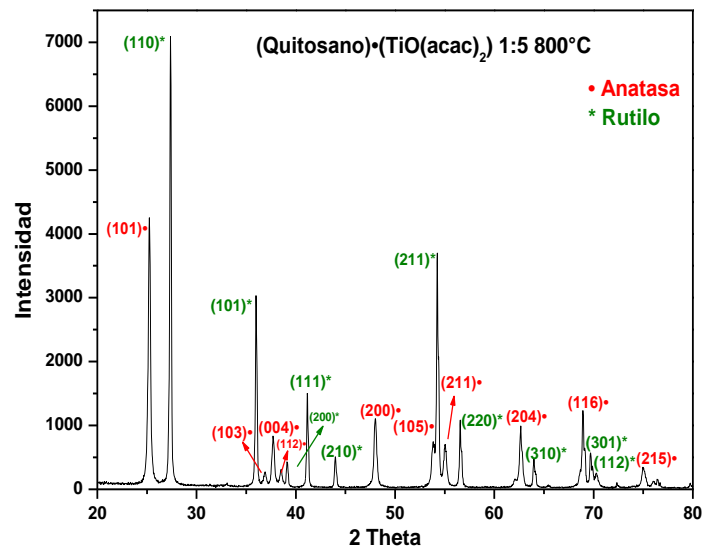
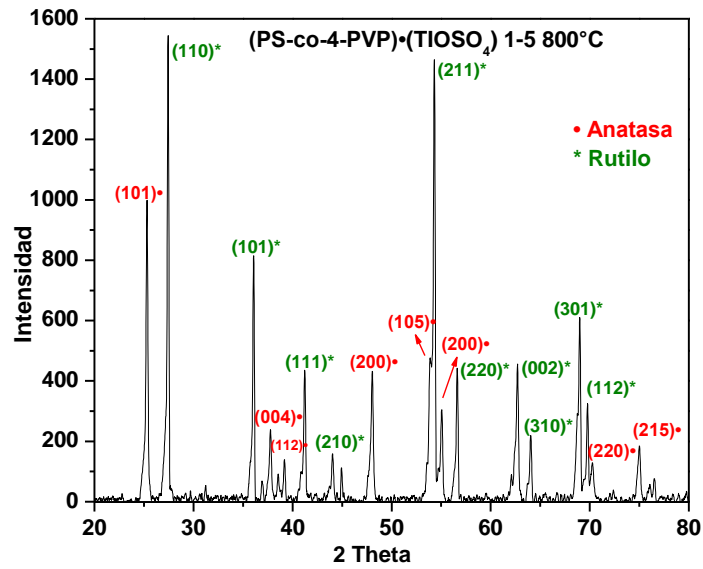
**Figura 6.** Patrones DRX para el producto pirolítico (V)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.





**Figura 7.** Patrones DRX para los productos pirolíticos de los complejos macromoleculares pirolizados a 800 °C en relación molar 1:5.

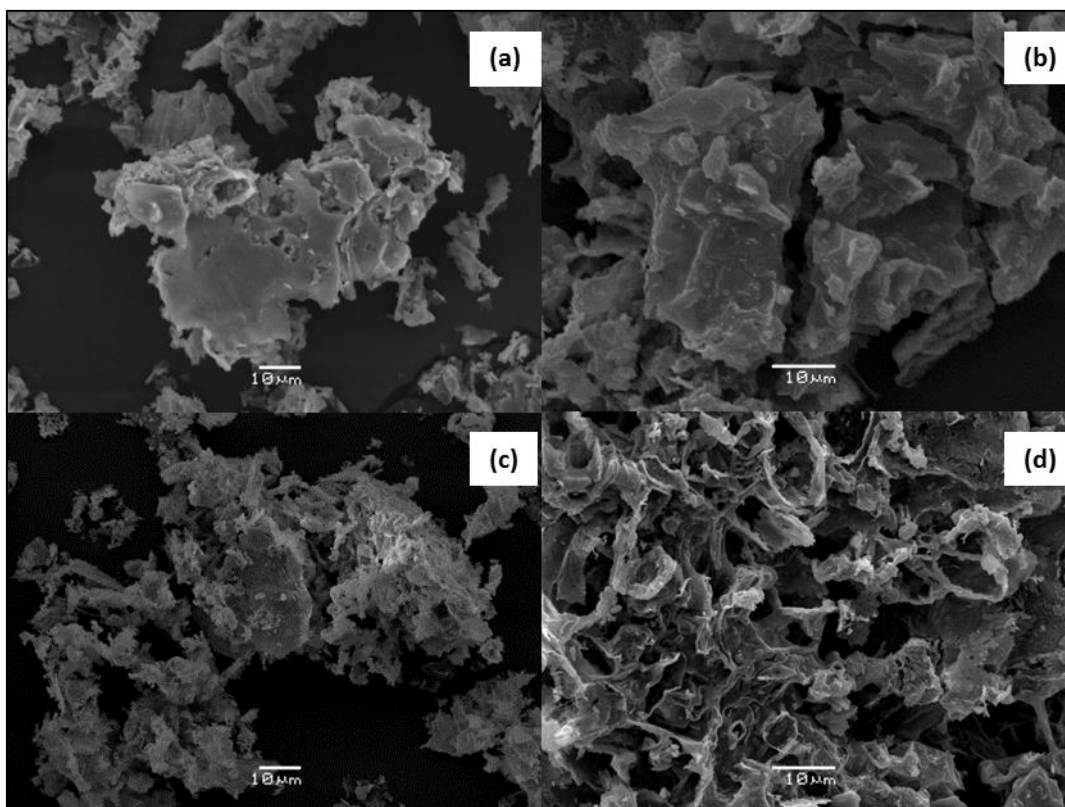




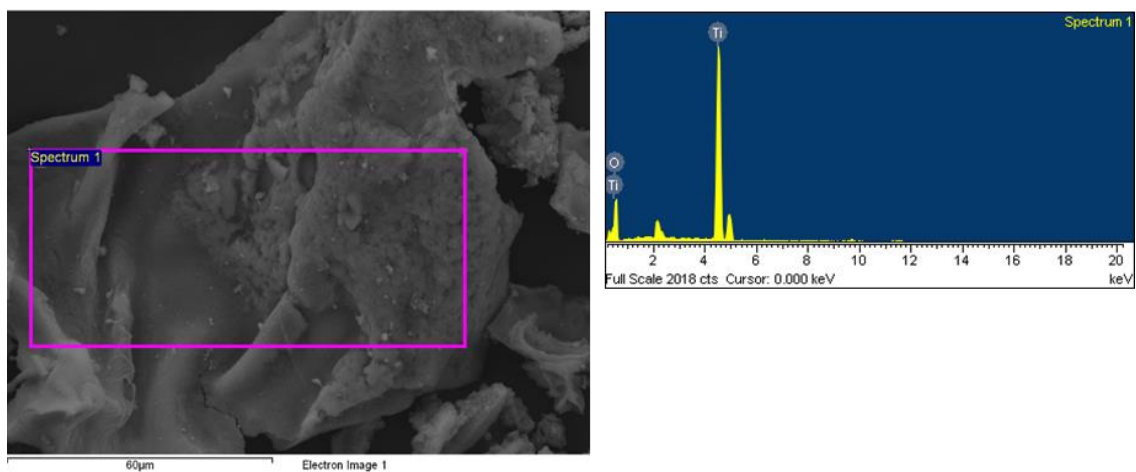
**Tabla 1.** Cuantificación de mezcla de fase anatasa/rutilo

Producto pirolítico	Temperatura (°C)	% ANATASA	% RUTILO
(Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> )•(Quitosano)(I)p	600	88	12
(Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> )•(Quitosano)(I)p	700	83	17
(Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> )•(PS-co-4-PVP)(II)p	800	64	36
(TiOSO <sub>4</sub> )•(PS-co-4-PVP)(IV)p	700	78	22
(TiOSO <sub>4</sub> )•(PS-co-4-PVP)(IV)p	800	68	32
(TiO(acac) <sub>2</sub> )•(Quitosano)(V)p	700	55	45
(TiO(acac) <sub>2</sub> )•(Quitosano)(V)p	800	63	37
(TiO(acac) <sub>2</sub> )•(PS-co-4-PVP)(VI)p	600	94	6.
(TiO(acac) <sub>2</sub> )•(PS-co-4-PVP)(VI)p	700	34	66

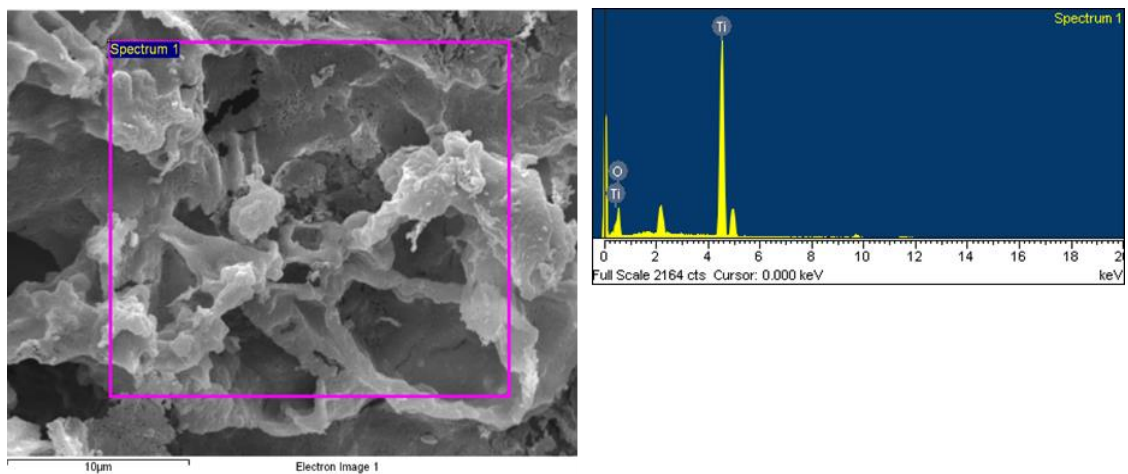
**Figura 8.** Imágenes SEM del producto pirolítico (I)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C



**Figura 9.** Análisis EDS del producto pirolítico (Ip) a 800 °C.

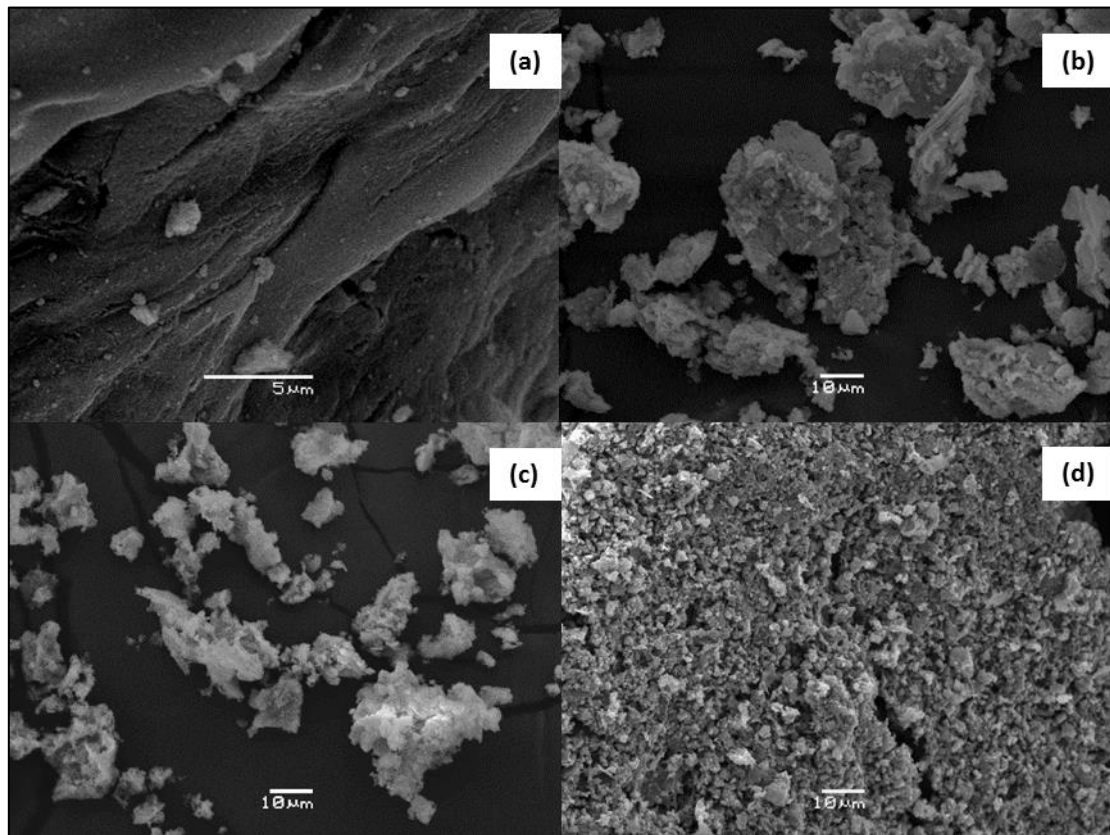


**Figura 10.** Análisis EDS del producto pirolítico (II)p a 500 °C.

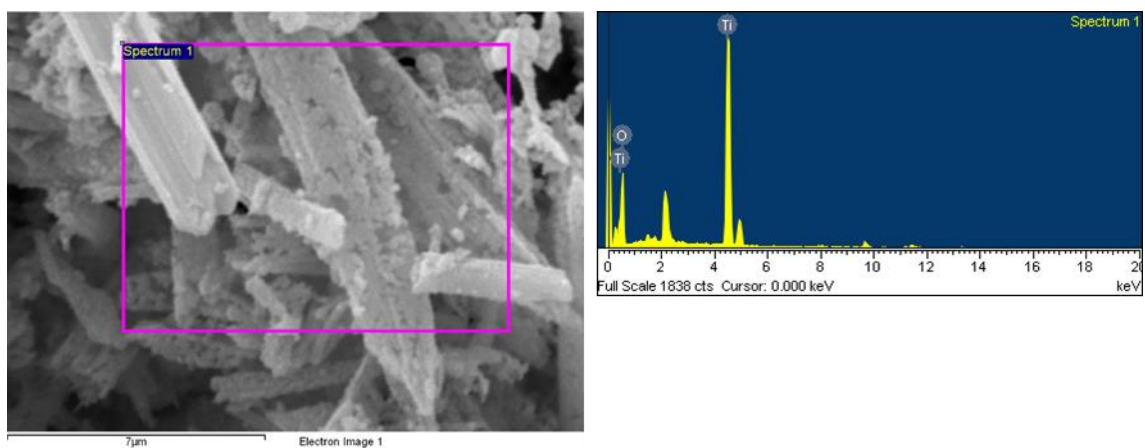




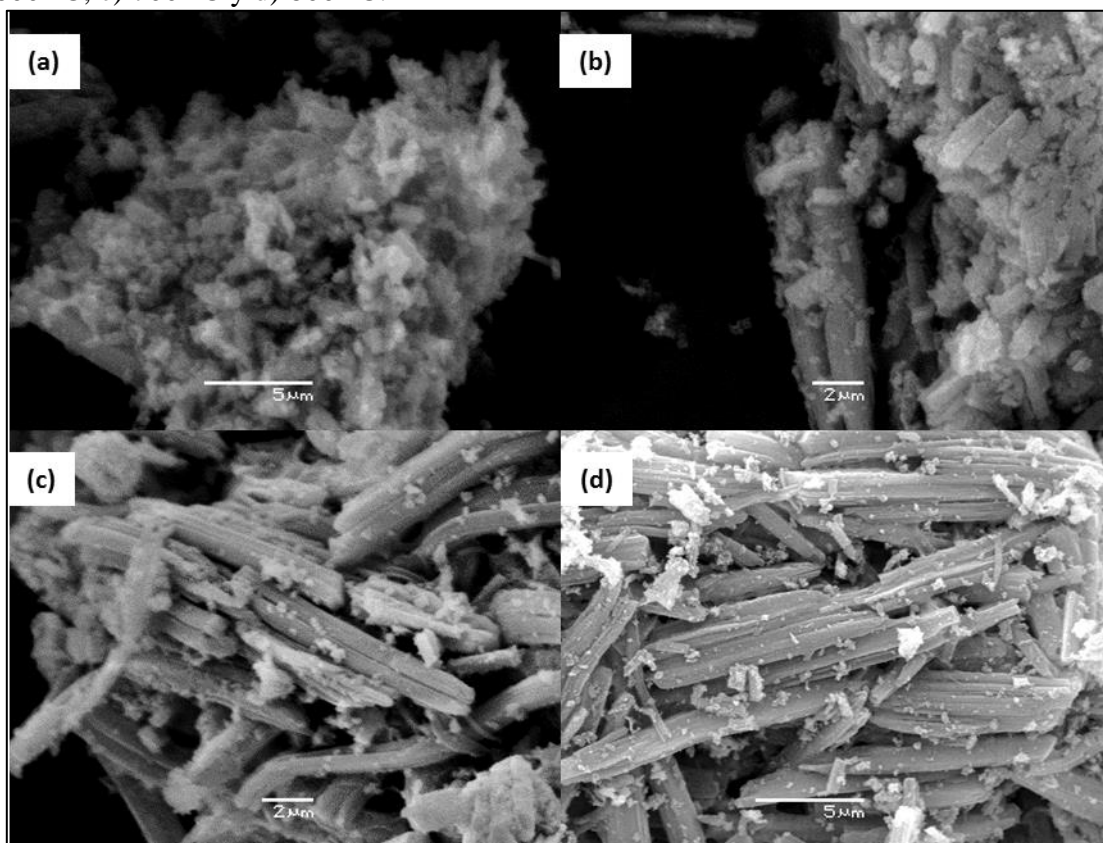
**Figura 11.** Imágenes SEM del producto pirolítico (II)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.



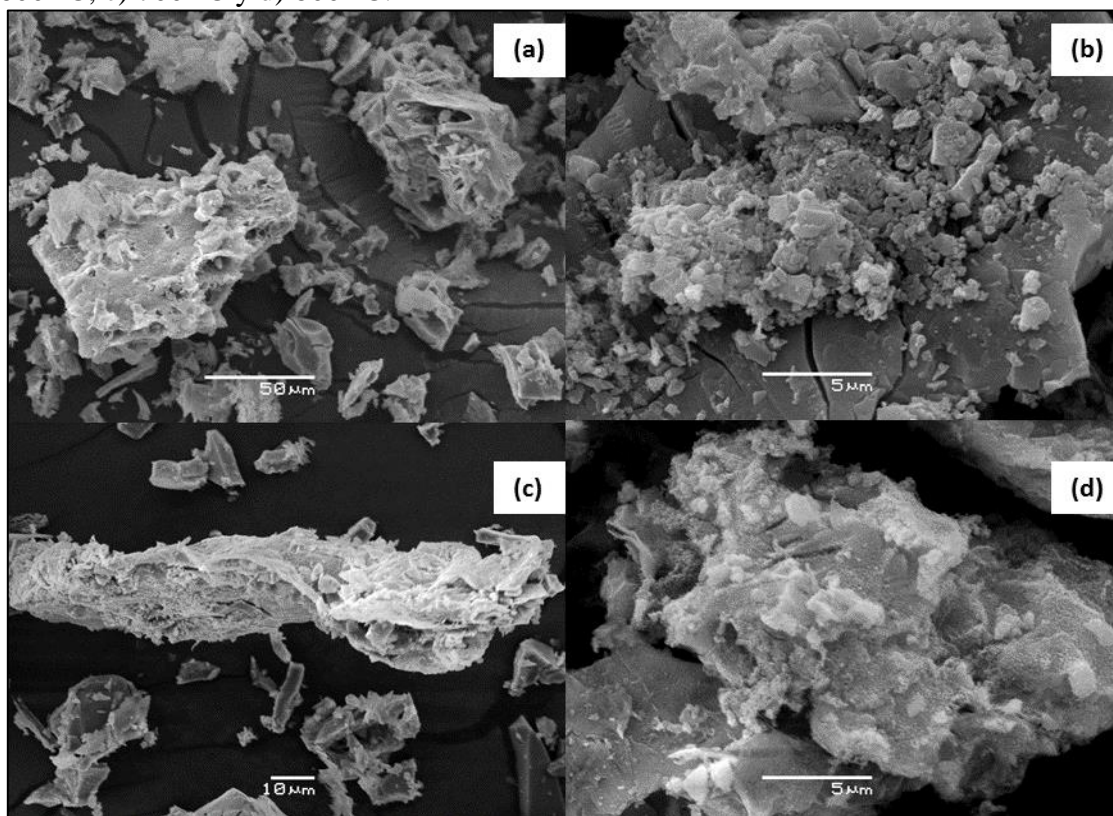
**Figura 12.** Análisis EDS del producto pirolítico (III)p a 800 °C.



**Figura 13.** Imágenes SEM del producto pirolítico (IV)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

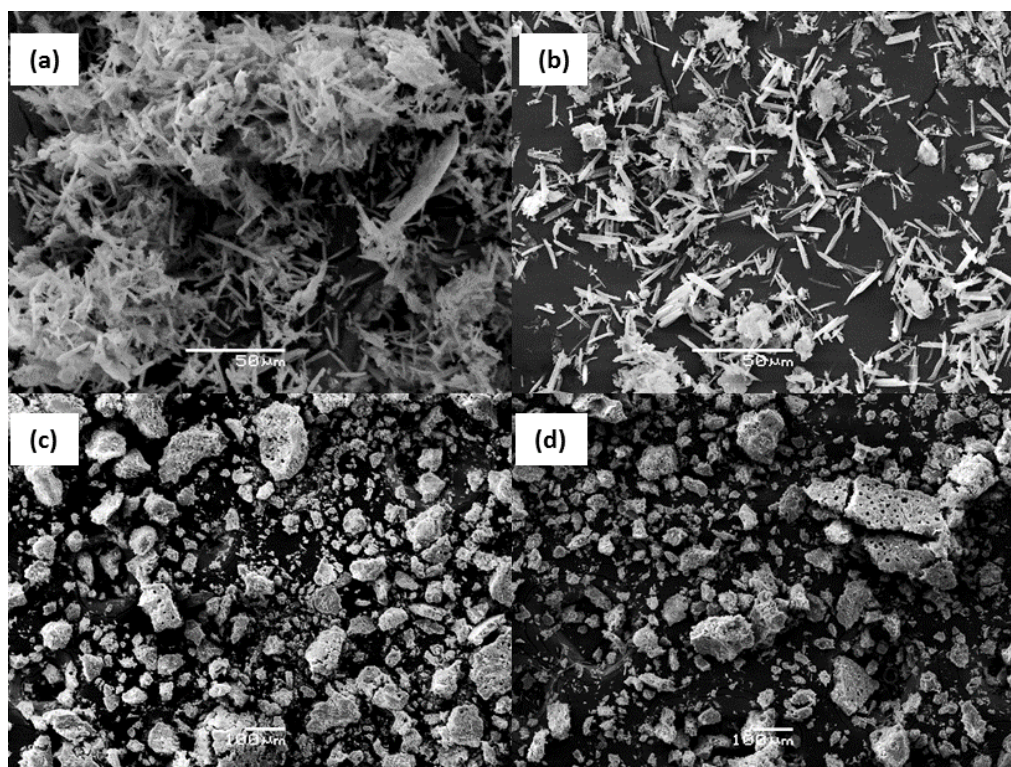


**Figura 14.** Imágenes SEM del producto pirolítico (V)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

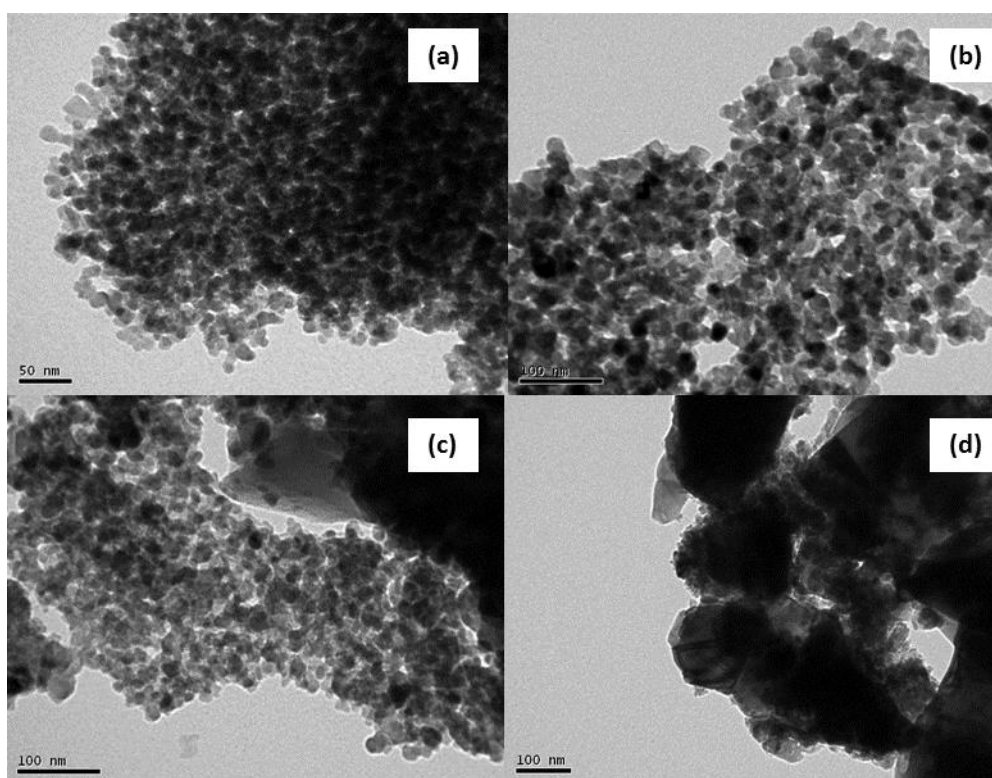




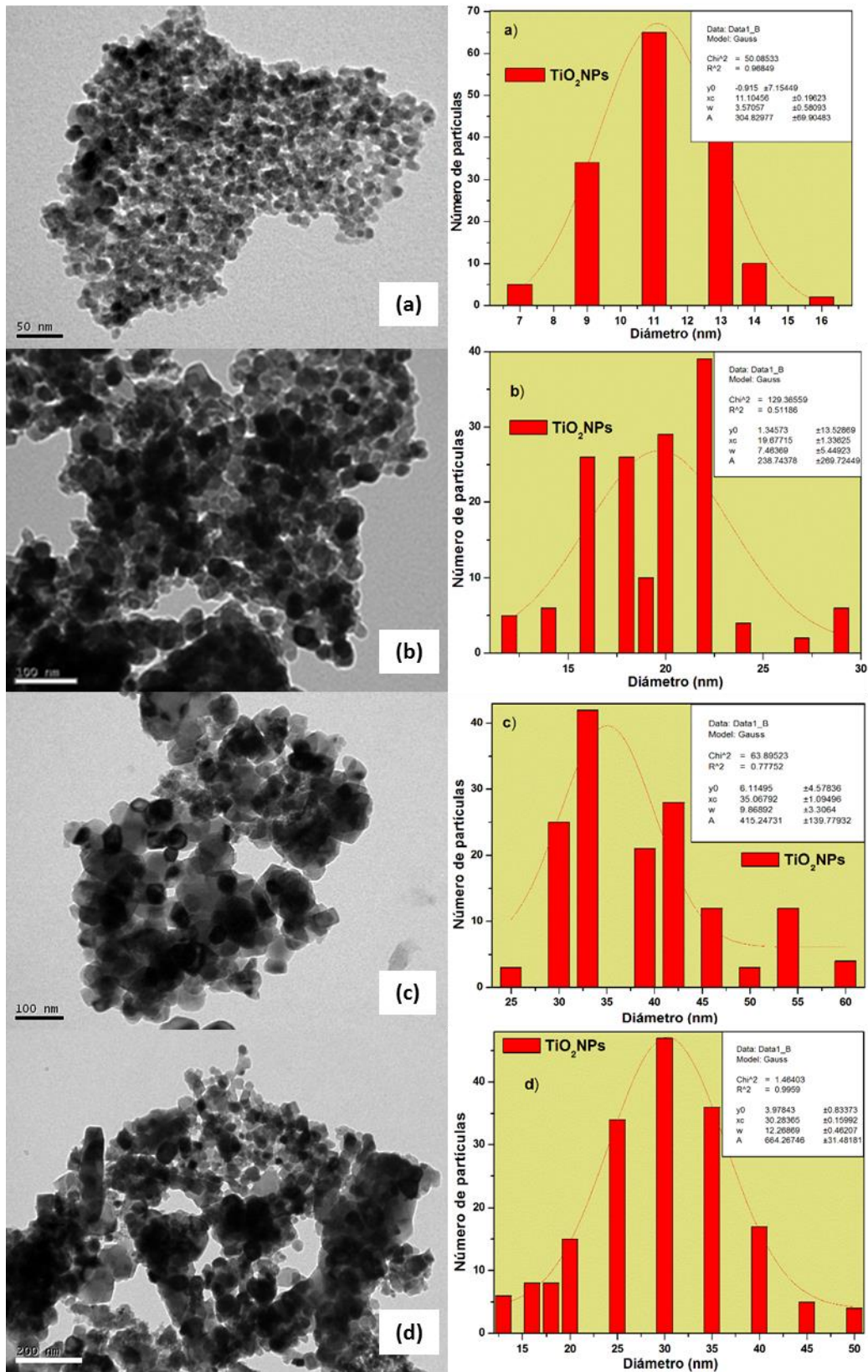
**Figura 15.** Imágenes SEM de **a)**  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(III)p<sub>(500)</sub>, **b)**  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(III)p<sub>(600)</sub>, **c)**  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(IV)p<sub>(500)</sub>, **d)**  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(IV)p<sub>(600)</sub>.



**Figura 16.** Imágenes TEM del producto pirolítico (Ip) a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

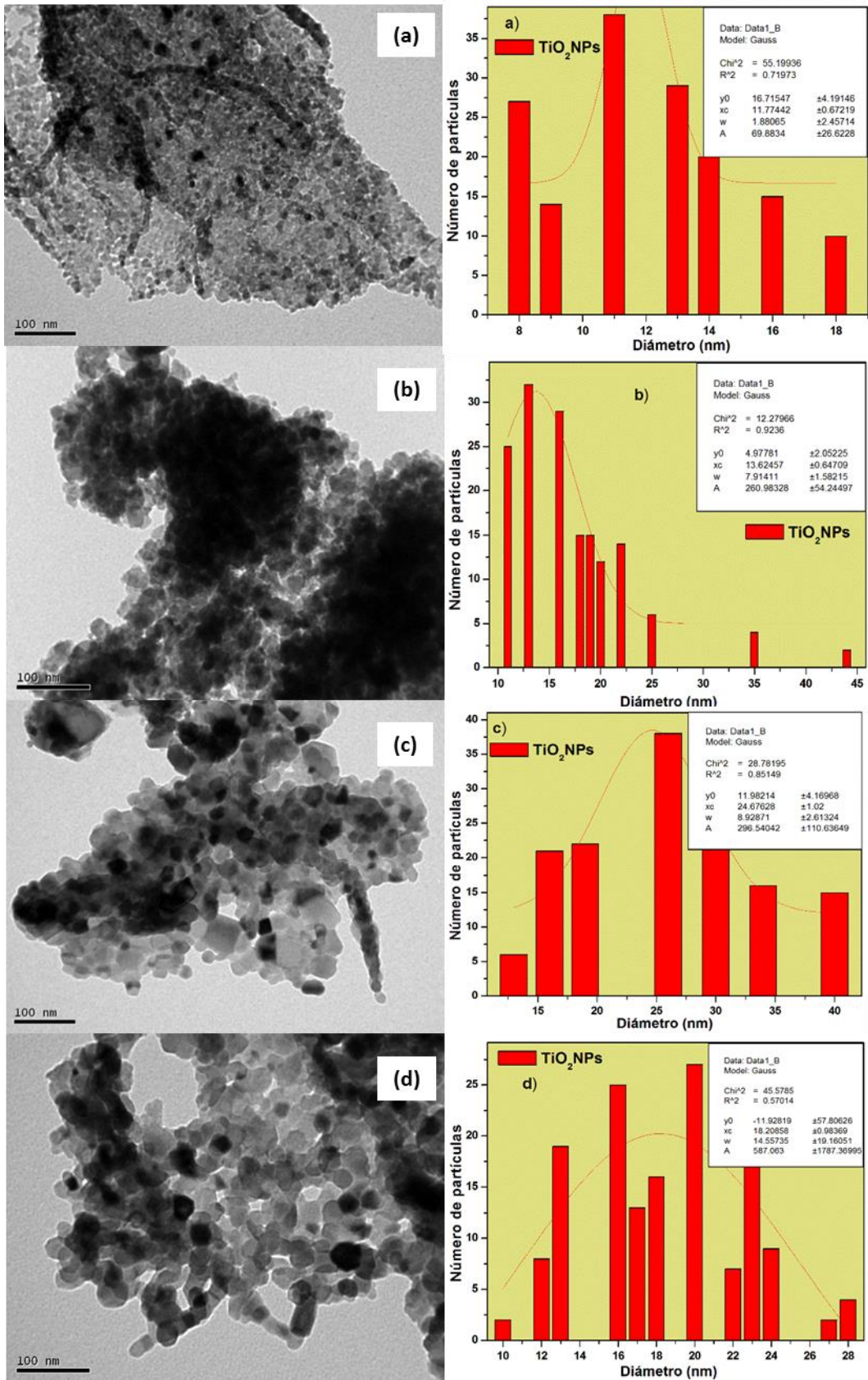


**Figura 17.** Imágenes TEM del producto pirolítico (IV)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.

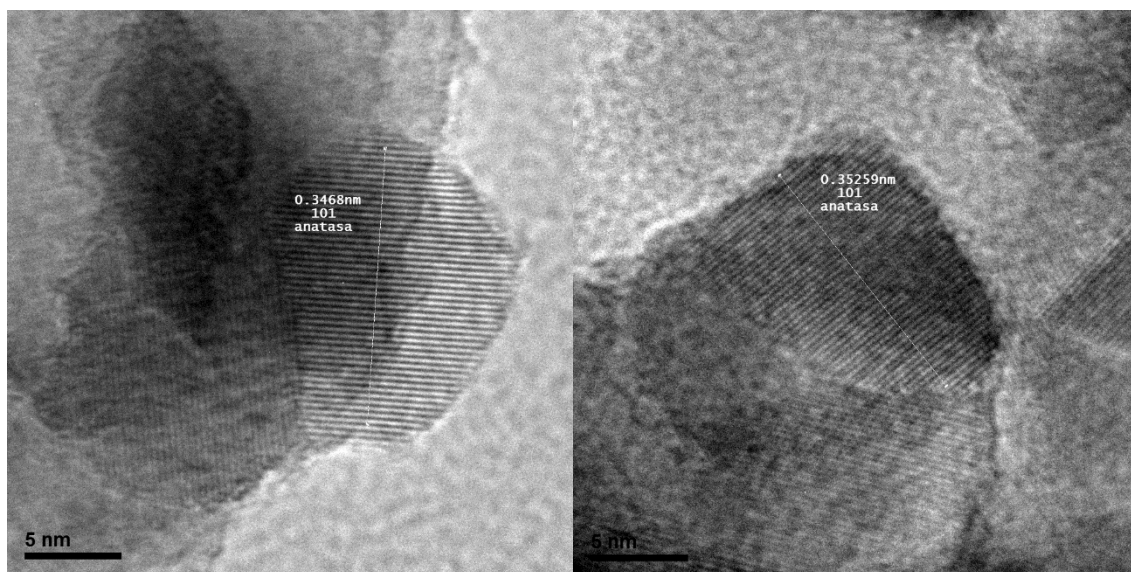




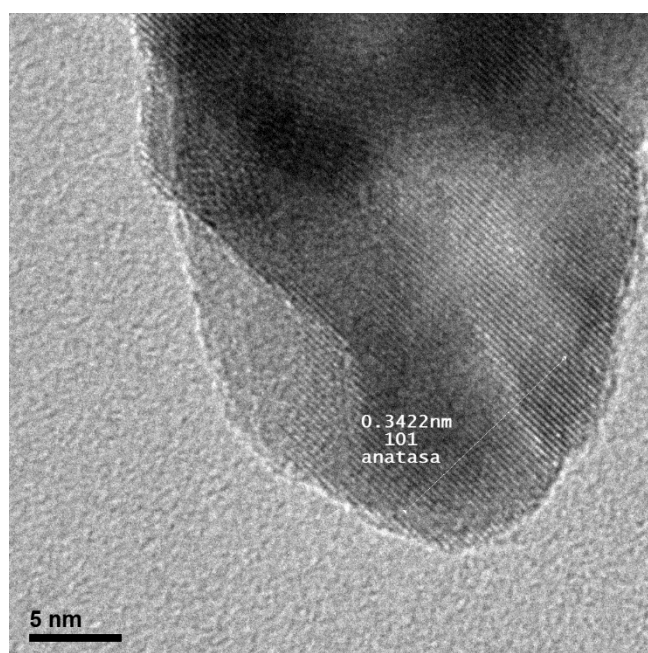
**Figura 18.** Imágenes TEM e histogramas del producto pirolítico (V)p a las temperaturas a) 500 °C, b) 600 °C, c) 700 °C y d) 800 °C.



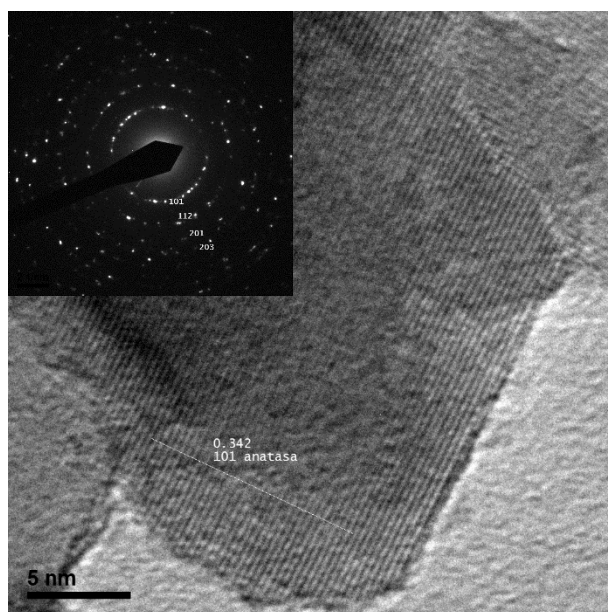
**Figura 19.** Imagen TEM-HR de  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(II)p<sub>(600)</sub>.



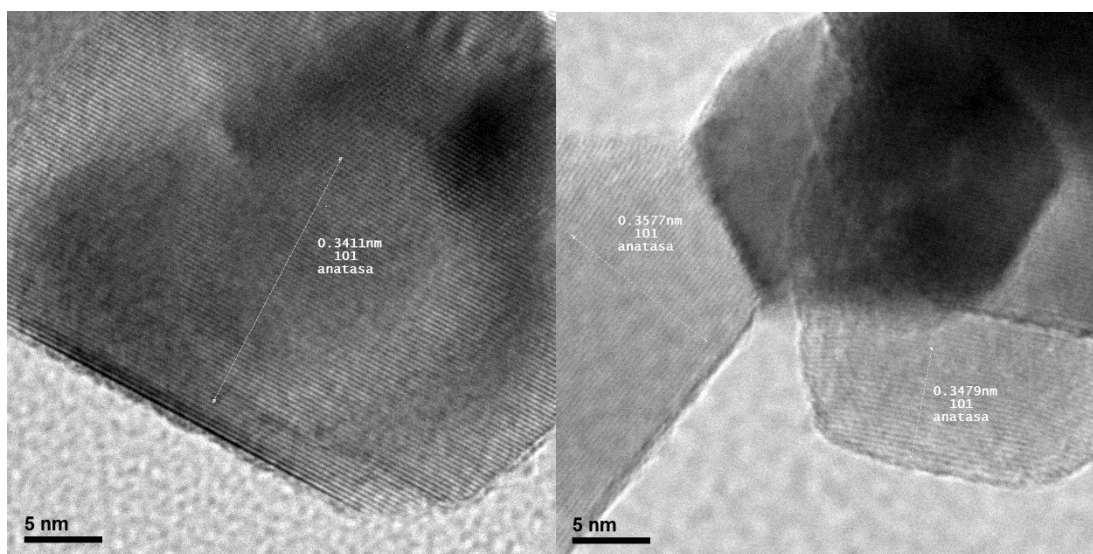
**Figura 20.** Imagen TEM-HR de  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(III)p<sub>(500)</sub>.



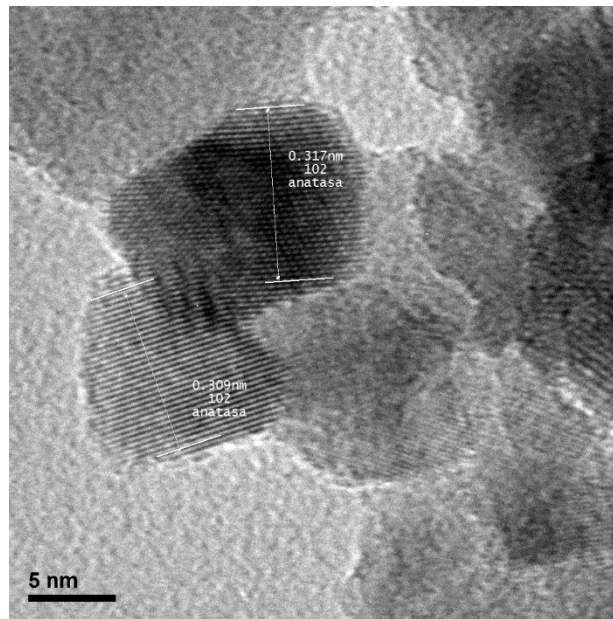
**Figura 21.** Imagen TEM-HR de TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p(600).



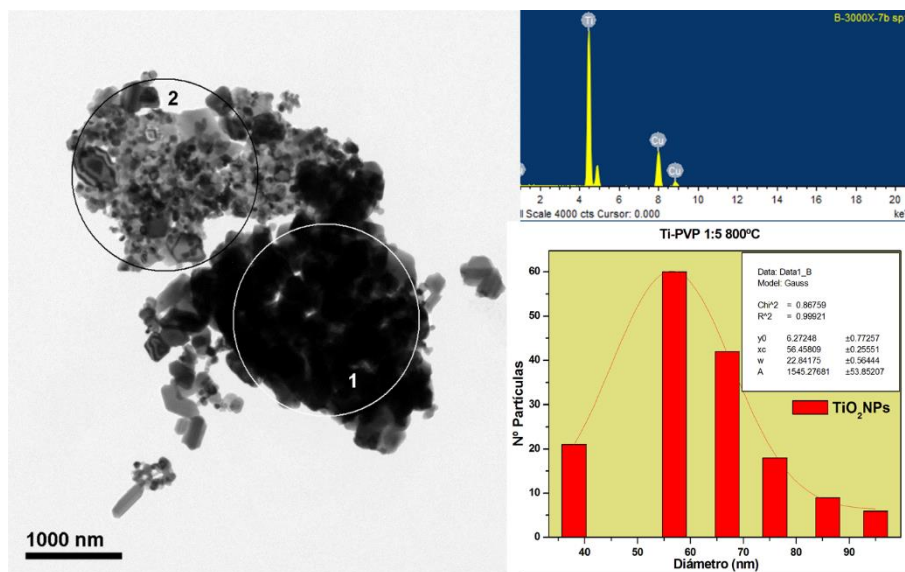
**Figura 22.** Imagen TEM-HR de TiO<sub>2</sub>-Anatasa-(III)p(700).



**Figura 23.** Imagen TEM-HR de  $\text{TiO}_2$ -Anatasa-(IV)p(500).

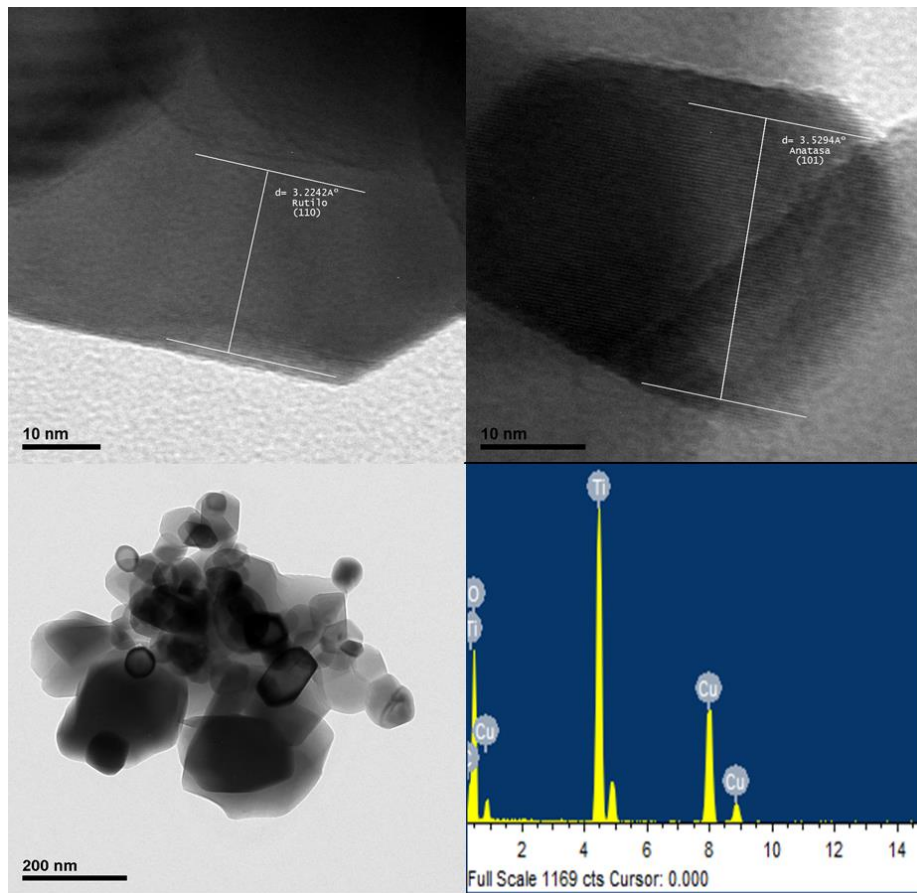


**Figura 24.** Imagen TEM, análisis EDS e histograma de  $\text{TiO}_2$ -Mezcla-(II)<sub>sp</sub>(800).

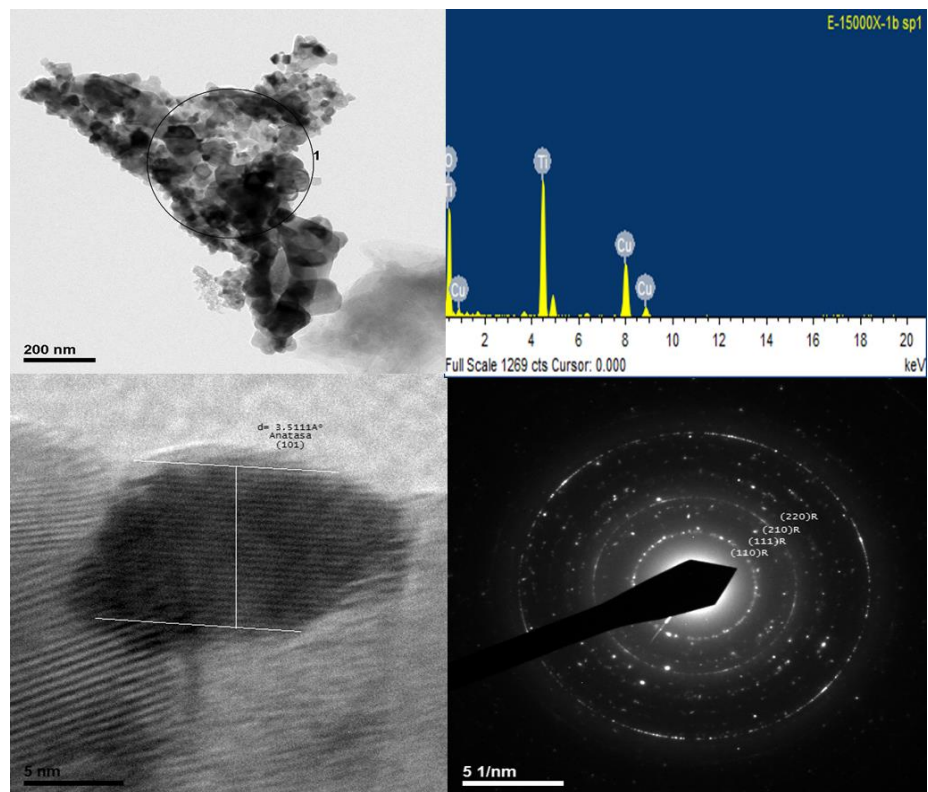




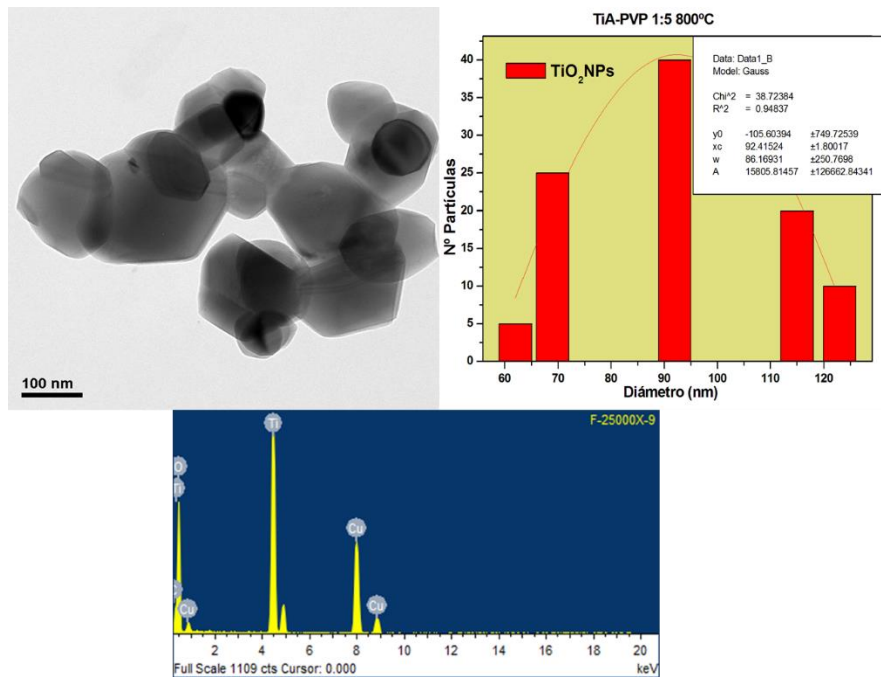
**Figura 25.** Imagen HR-TEM y análisis EDS de TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(IV)<sub>5p(800)</sub>.



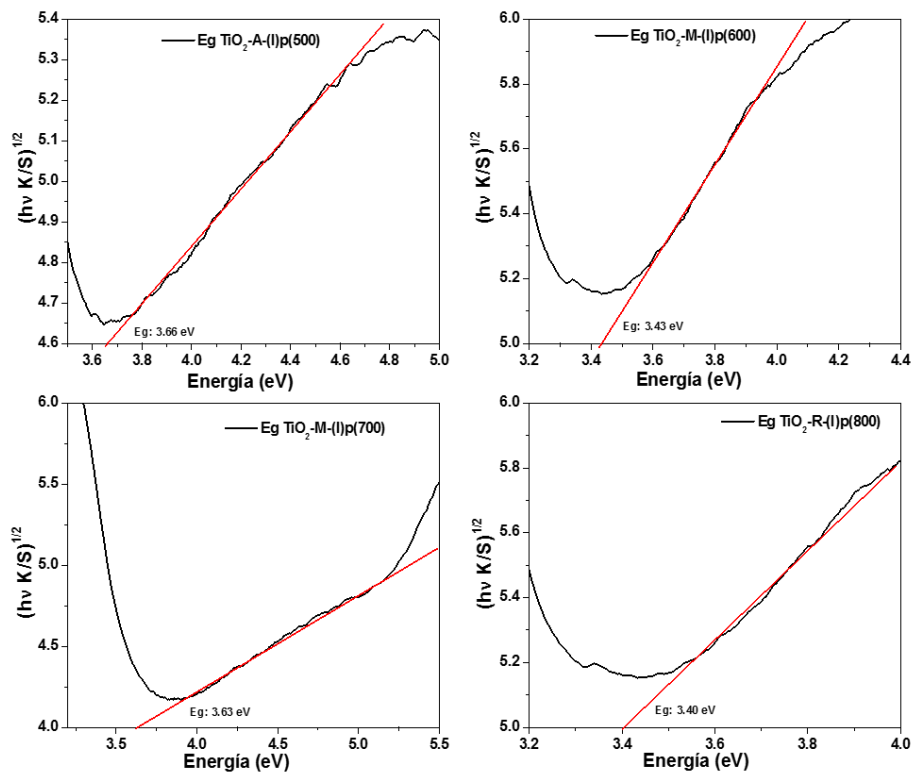
**Figura 26.** Imagen HR-TEM y análisis EDS de TiO<sub>2</sub>-Mezcla-(V)<sub>5p(800)</sub>.

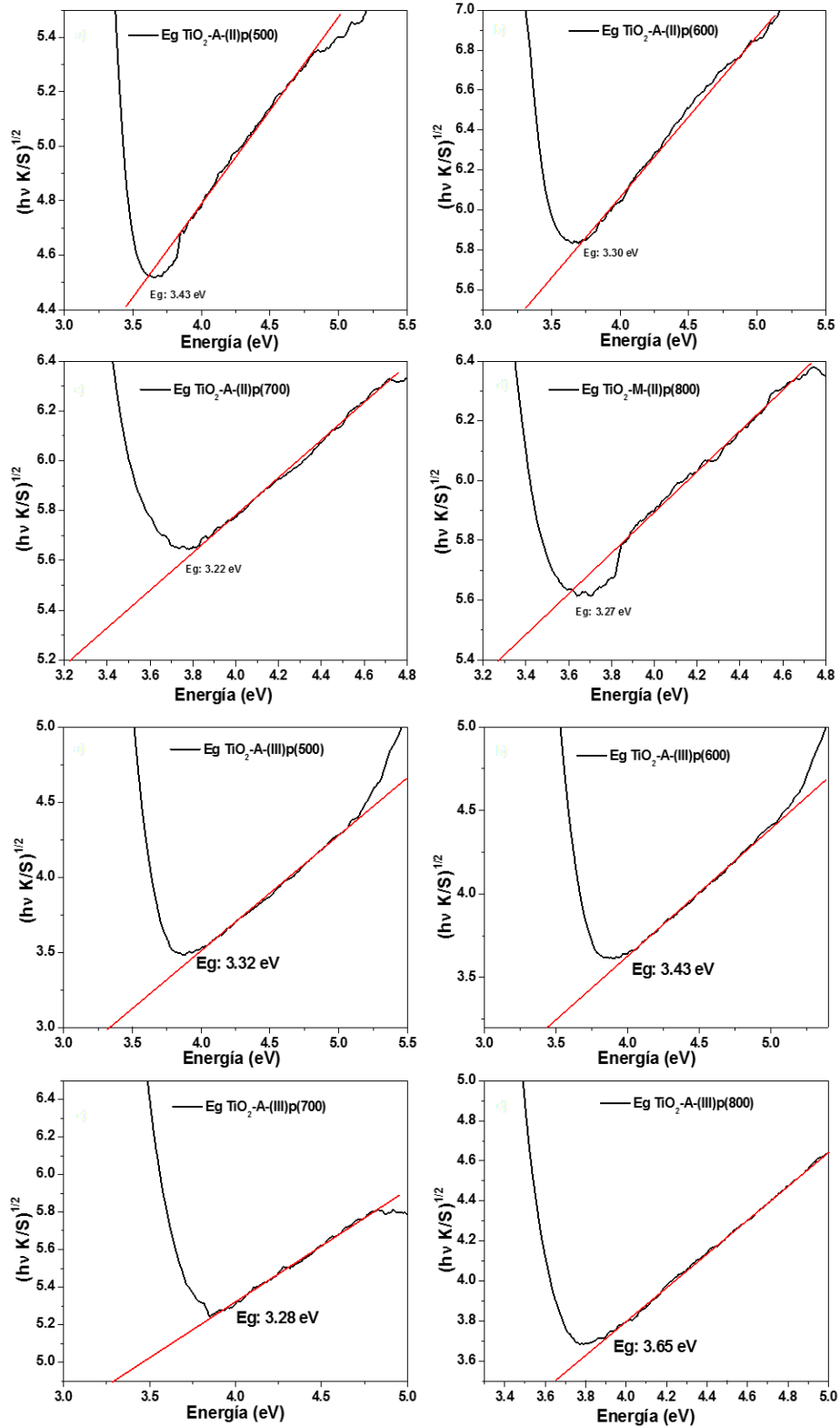


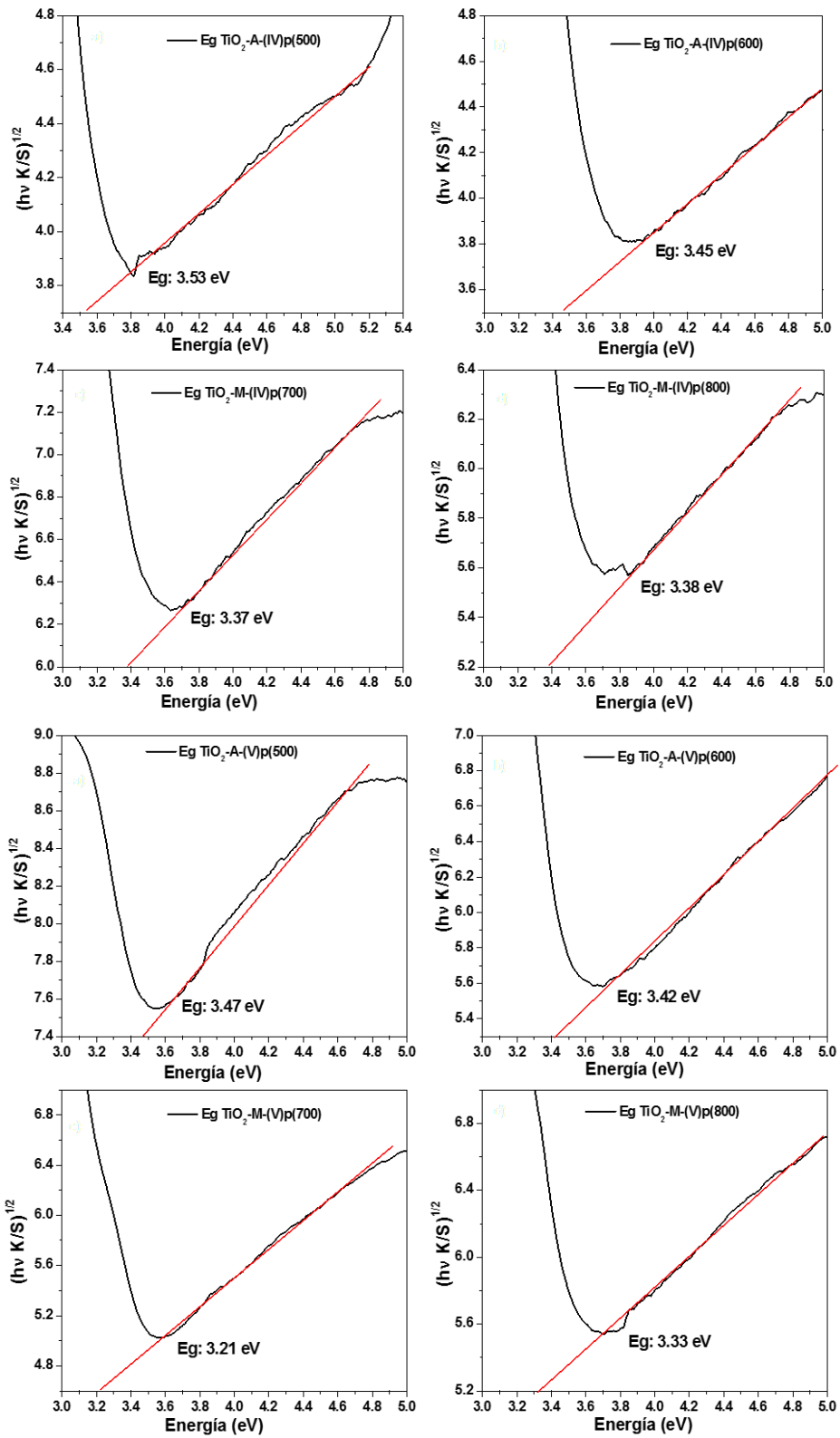
**Figura 27.** Imagen TEM, histograma y análisis EDS de TiO<sub>2</sub>-Rutilo-(VI)<sub>5p(800)</sub>.

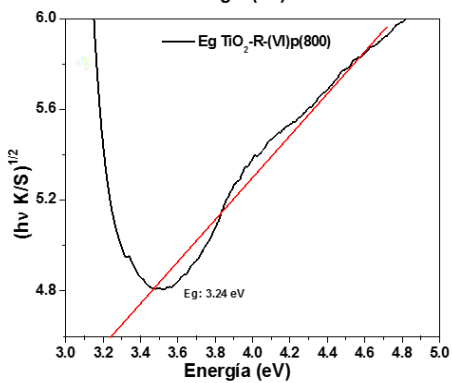
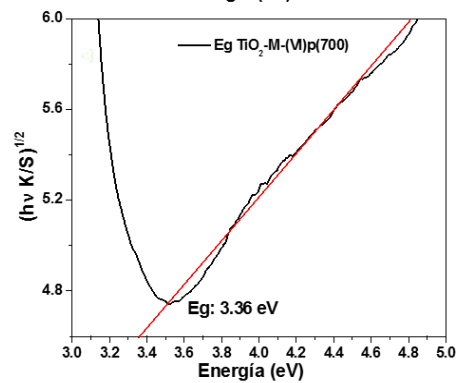
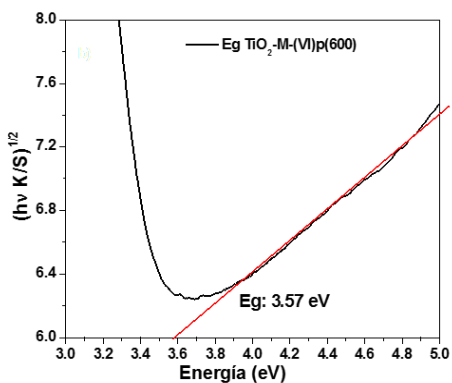
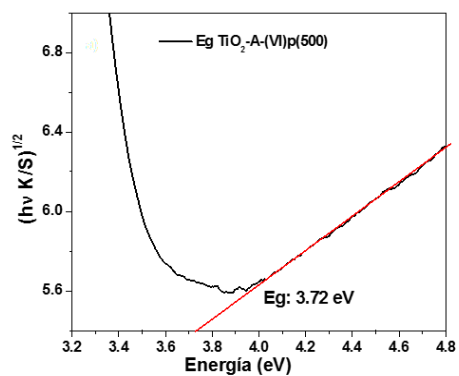


**Figura 28.** Diagrama Tauc de las nanoestructuras de TiO<sub>2</sub>.

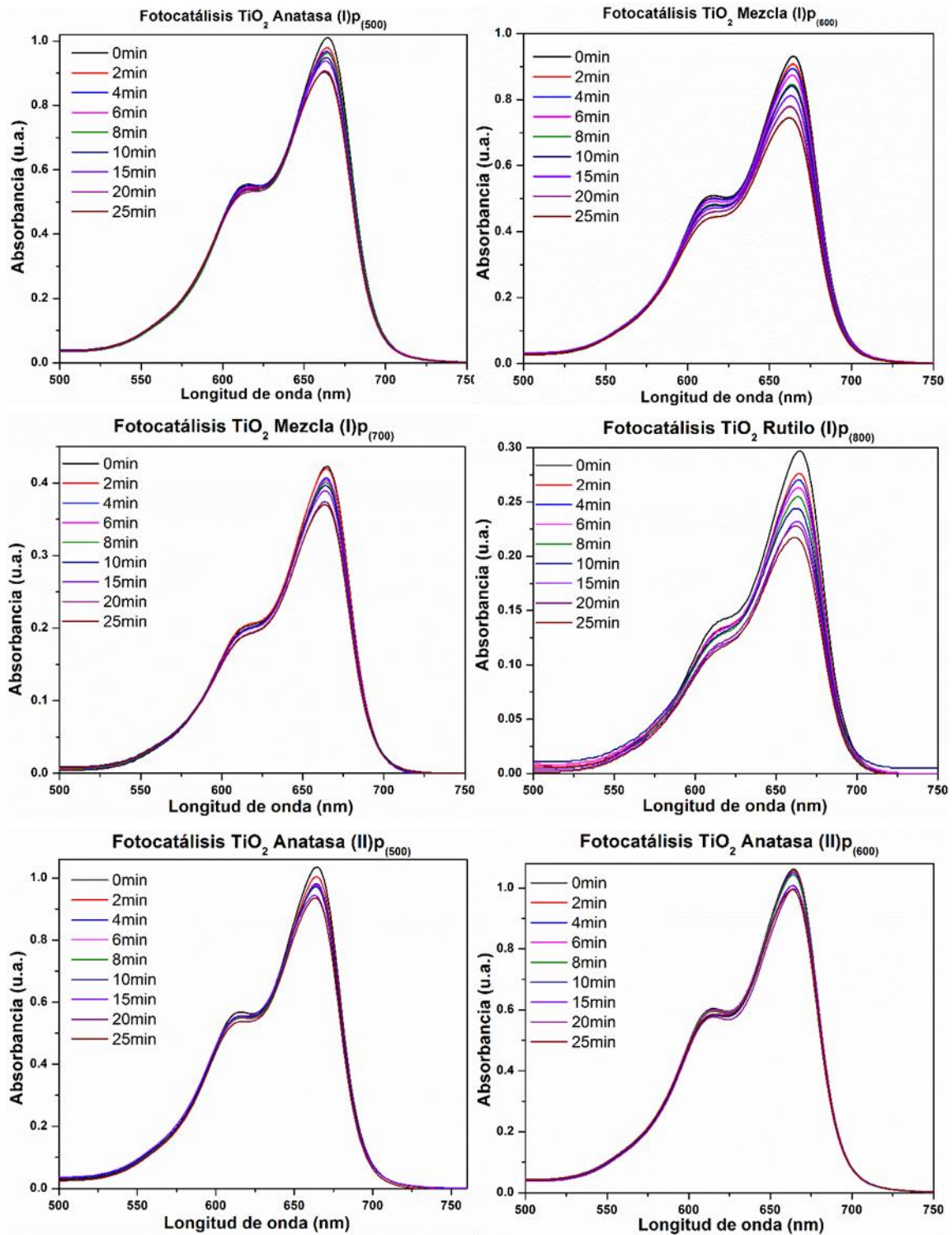




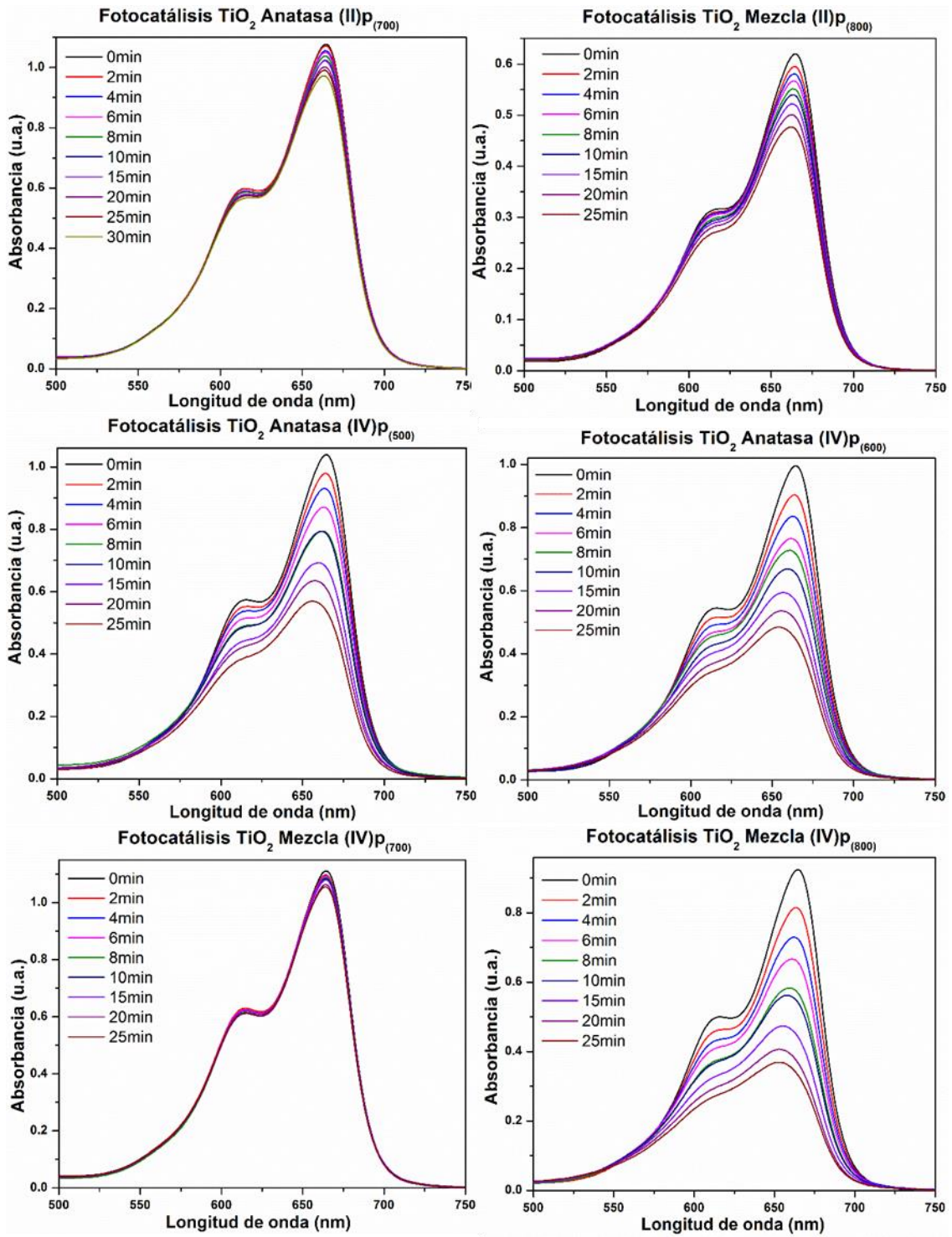


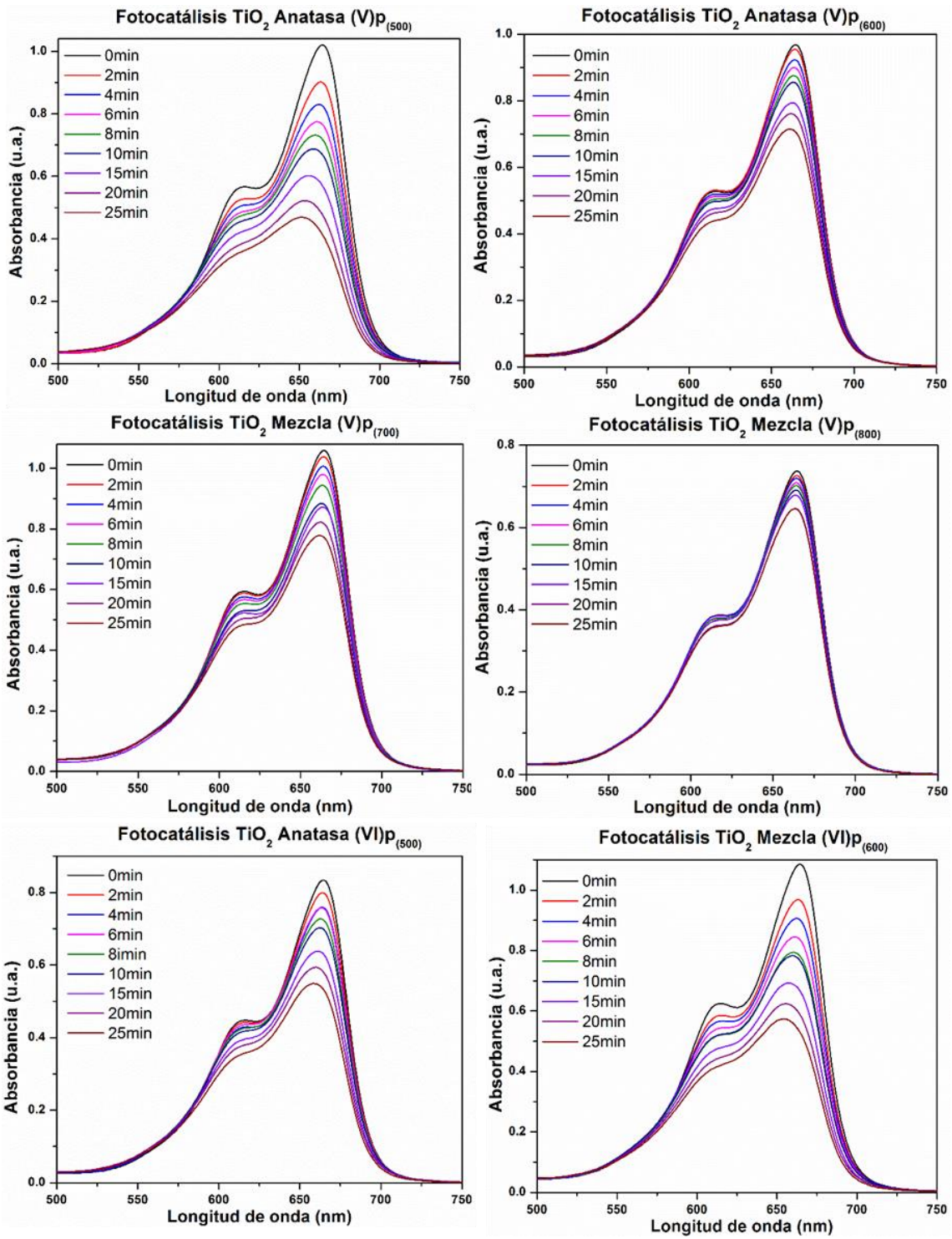


**Figura 29.** Actividad fotocatalítica de las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ .











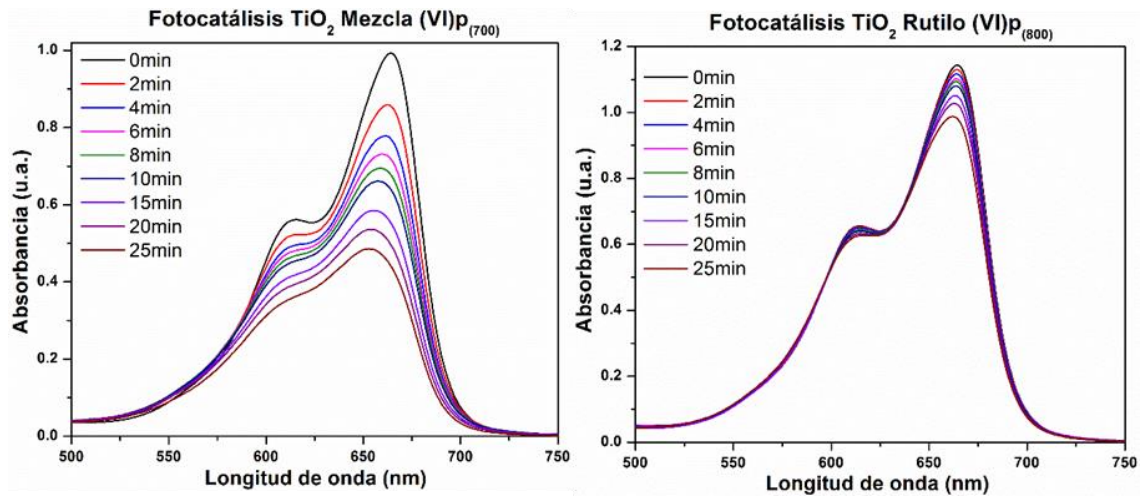


Figura 30. Constante de velocidad aparente de pseudo primer orden de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$ .

