

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON TITANIA, ZIRCONIA E HIDROXIAPATITA PARA DIVERSAS APLICACIONES**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Sarmiento M., Yaquelin.  
Para optar al Título  
Ingeniera Química.

Caracas, 2011.

## **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

# **OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON TITANIA, ZIRCONIA E HIDROXIAPATITA PARA DIVERSAS APLICACIONES.**

TUTOR ACADÉMICO: Profa. Carmen Albano.

TUTOR INDUSTRIAL: Dra. Gema González.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Sarmiento M., Yaquelin.  
Para optar al Título  
Ingeniera Química.

Caracas, 2011.

Caracas, abril 2011

## ACTA DE APROBACIÓN

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Sarmiento M., Yaquelin, titulado:

**“Síntesis y Caracterización de Sistemas Nanoestructurados Basados en Nanotubos de Carbono Recubiertos con Titania, Zirconia e Hidroxiapatita para Diversas Aplicaciones”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniera Química, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**.

Prof. Sonia Camero

Jurado

Prof. José Jorge

Jurado



Prof. Carmen Albano

Tutora Académico

Dra. Gemma González

Tutora Industrial



Facultad de Ingeniería



Universidad Central de Venezuela

## ACTA MENCIÓN HONORÍFICA

Los abajo firmantes, miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado de la Bachiller: **Yaquelin Sarmiento Montilla, CI: 18.068.980**, cuyo título es: **“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO RECUBIERTOS CON TITANIA, ZIRCONIA E HIDROXIAPATITA PARA DIVERSAS APLICACIONES”** queremos dejar constancia del nivel del trabajo realizado, ya que el mismo en cuanto a su ejecución, presentación y utilidad de los resultados ameritó que se le asignara la nota máxima obtenible en estos casos: **Veinte puntos (20)**. Así mismo, hemos decidido concederle **Mención Honorífica** como un reconocimiento a la excelencia del trabajo realizado y por su significativo aporte en el área del Nanociencia, en particular en el desarrollo de Nuevos Materiales Nanoestructurados, a base de Nanotubos de Carbono y con gran potencial de aplicaciones en Fotocatálisis.

Dado en Caracas, a los quince días del mes de abril del año dos mil once.

Prof. Sonia Camero  
Jurado Principal

Prof. Gema González  
Coordinadora del Jurado

Prof. José Jorge  
Jurado Principal



“Hacia los 50° Aniversario del Aula Magna de la UCV”

---

---

## DEDICATORIA

*A Dios por acompañarme en cada en cada instante de mi vida, darme fuerzas y cuidarme siempre. A mis padres por su cariño y apoyo incondicional. A mi hermano Henry por ser mi mejor amigo y mi soporte en todo momento.*

---

---

## AGRADECIMIENTOS

- *A la Universidad Central de Venezuela, por ser mi segunda casa durante mis estudios de pregrado y por sus numerosas ayudas a través de OBE, que han hecho posible el logro de esta carrera.*
- *A la Escuela de Ingeniería Química, por haber implantado los pilares para mi desarrollo profesional y a sus profesores por su apreciada colaboración y amistad. Especialmente al profesor Humberto Kum.*
- *Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por haberme brindado la oportunidad de desempeñar este Trabajo Especial de Grado en sus instalaciones.*
- *A las Dras. Carmen Albano y Gema González, por ofrecerme la oportunidad de desarrollar este trabajo, así como por su colaboración durante todas las etapas del mismo.*
- *A las estudiantes del Laboratorio de Polímeros del IVIC (Bárbara, Iruhaní, Vanessa y Wendy), por su valiosa colaboración y amistad. ¡Las voy a extrañar!*
- *A todo el personal de Ingeniería III del IVIC, por su colaboración en los distintos análisis y experimentos realizados en el presente trabajo, así como por su amistad. Especialmente a Lisbeth y a la Dra. Gema González.*
- *Al Sr. Alberto Fuentes, a Ligia y a Liz, por la colaboración prestada en la ejecución de los ensayos de FTIR, así como por su amistad.*
- *A Jordana Palacio, por su ayuda en la ejecución de los análisis de TGA y colaboración en el laboratorio.*
- *A Tamara y al personal del Laboratorio de Fotoquímica del IVIC, por su valiosa colaboración en la realización de los análisis UV-Visible.*
- *Al personal del Laboratorio de Analítica del IVIC. Especialmente al Sr. Columbo, por su colaboración y amistad.*
- *Al personal del Laboratorio de Bioinorganica del IVIC, por su colaboración en el préstamo de la centrífuga.*

- 
- 
- *Al personal de la Planta Experimental de Tratamiento de Aguas (PETA) de la Universidad Central de Venezuela (Profa Rosario, Alejandro, Reina, Cristian, Jackson, Esperanza y Jimena), por su colaboración en la realización de las pruebas fotocatalíticas y por su apreciada amistad.*
  - *A la profesora María Rodríguez, por su colaboración en el préstamo del tamiz y por su amistad, así como preocuparse por que nuestra educación fuese más allá de las aulas.*
  - *Al personal y estudiantes del IVIC (María Cristina, Paola, Ángel, Yokoy, Daniel, Claudio, Karina, Saidi y Paola), por su colaboración y amistad.*
  - *A mi hermano Henry, quien ha sido mi mejor amigo, mi soporte, mi guía y mi ejemplo a seguir. ¡GRACIAS POR EXISTIR!*
  - *A toda mi familia, por su apoyo y los gratos momentos que me han brindado. Especialmente a mis primas: Marisol, Melbis, Norbelys y Luisana; mis tías: Elena, y Rita; mi sobrino Carlos Jesús y ahijado(a)s Eliezer y Kimberlyn.*
  - *A mi padrino y madrina por su apoyo y colaboración.*
  - *A mis hermanos postizos: Tamis y José, por su amistad incondicional, por los bellos momentos que me han brindado, por apoyarme y cuidarme cuando más lo necesite.*
  - *A mi mamá Carmen, por recibirme en su casa y portarse como una madre.*
  - *A María José Covis, por su gran amistad y ayuda incondicional, su confianza y por ser digna de mi admiración.*
  - *A mis amigas: Eddinth, Lessa, Betty y Anggy, por ser mis pañitos de lagrimas, por su confianza y colaboración, sus consejos y gran amistad. ¡Las Quiero!*
  - *A mi amiga Jules, por su confianza, gran amistad, colaboración y por recibirme en su casa. ¡Gracias amiga!*
  - *A mis amigo(a)s y amistades de la universidad: Anaya, Alvaro, Yirvida, Saul, Mayerling, Daniela, Julia T., Carmen H., María R., Jorge P., Nathalie, Roselis, Carla T., Mildred, Diana H., Diana C., Luisana, Emily, Moisés, Karina, Mariela, Luis Daniel, Andrea, Karla, Yolanda, Wilmer, Belen, Nora, Luis Fernando, Patricia, Peter, Usbel, Luis Orellana, Keino, Wendy, Sorely, Mariangel, Gabriel M., Sergio,*

---

---

*Veronica, Josmary, Anyenaily, Giovanni J., Vanesa R., Meyire, Ivan, Chuo, Yordano, David M., Eninson, Howard, Santiago, Rubén, Leonardo, David, Alexandra, Dayana, María J., Xuxangela, Andrea, Ramón L., Richard, Dayenni, Gabo, Gonzalo, Jean Carlos, Karen, Egleni, Ronald B., Francisco, Vanesa G., Willy, Yanina y Fung, por todos los momentos que compartimos en el transcurso de la carrera y por su amistad.*

- *A mis amigas de la residencia: Yessy, Keren, Andryus, Zuleima, Lourdes, Mili, Aridia, Carla y Marya, por su apoyo, colaboración y gran amistad, que hicieron que mi estadía en ese lugar fuera más amena.*

- *A mis amigas del liceo: Deycar, Anyela, Crismer, Dayana, Mailed, María, Rosiela, Yetsys y Yuleima, por los gratos momentos compartidos y por seguir conservando esa amistad. ¡Las Quiero!*

- *A mis amigos Luis Monserrate y Luis Pimiento, por estar siempre pendientes de mí y por su apreciada amistad.*

- *A todas las personas que de alguna forma son partícipes de este gran sueño. ¡Gracias!*



---

---

Sarmiento M., Yaquelin

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS  
NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN NANOTUBOS DE  
CARBONO RECUBIERTOS CON TITANIA, ZIRCONIA E  
HIDROXIAPATITA PARA DIVERSAS APLICACIONES.**

**Tutor Académico: Profa. Carmen Albano. Tutor Industrial: Dra. Gema González.  
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año  
2011, 195 p.**

**Palabras claves:** Nanotubos de carbonos, hidroxiapatita, titania, zirconia, sistemas compuestos nanoestructurados.

**Resumen:** Debido a las excelentes propiedades que exhiben los nanomateriales, ha surgido la necesidad de sintetizar diferentes materiales nanoestructurados para encontrar nuevas o mejores propiedades que puedan ser útiles en aplicaciones específicas. En base a esto, en el presente trabajo se sintetizaron sistemas compuestos nanoestructurados basados en el recubrimiento de nanotubos de carbono (NTC) con titania ( $\text{TiO}_2$ ), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), hidroxiapatita (HAp) y sus combinaciones, utilizando los métodos sol-gel y precipitación química y cambiando distintas variables de síntesis (calcinación, concentración de los NTC y tiempo de envejecimiento del gel), también se evaluó el efecto de estas variables en las propiedades de tales sistemas. Además, se sintetizaron nanoestructuras de nanopartículas de Plata (Ag) y Níquel (Ni) soportadas sobre estos sistemas, utilizando los métodos poliol e impregnación, con el fin de utilizarlas en pruebas preliminares de actividad fotocatalítica. Los sistemas nanoestructurados compuestos por NTC y óxidos metálicos dieron nanopartículas de óxido con tamaños menores de 8 nm, independiente de las variables de síntesis y un mejor recubrimiento de los NTC se obtuvo con un tiempo de envejecimiento del gel de 20 días. También, se obtuvieron nanopartículas de HAp en forma de barra bien dispersas sobre los compuestos NTCf/ $\text{MO}_2$  cuando se usó el surfactante SDS y un tiempo de agitación de los reactantes de 1 hora, las cuales aumentan la estabilidad térmica de estos compuestos. Además, nanopartículas de níquel sintetizadas por el método poliol consiguieron aumentar ligeramente la capacidad de absorción de radiación UV y visible de los soportes NTCf/ $\text{MO}_2$ . Por otra parte, los sistemas nanoestructurados sintetizados no tuvieron actividad fotocatalítica en la degradación de bacterias coliformes de un agua residual, cuando se empleó una concentración del fotocatalizador de 0,1 g/L y radiación solar.

---

---

## ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN .....	1
CAPÍTULO I: FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	3
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	3
1.2 ANTECEDENTES .....	4
1.3 OBJETIVOS .....	7
1.3.1 Objetivo General.....	7
1.3.2 Objetivos Específicos.....	7
CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO .....	8
2.1 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS .....	8
2.2 NANOTUBOS DE CARBONO .....	9
2.2.1 Definición.....	9
2.2.2 Clasificación .....	9
2.2.3 Propiedades .....	10
2.2.4 Aplicaciones .....	11
2.2.5 Toxicidad y Biocompatibilidad .....	12
2.2.6 Funcionalización.....	13
2.2.7 Funcionalización Oxidativa de los Nanotubos de Carbono .....	13
2.3 HIDROXIAPATITA .....	14
2.3.1 Definición.....	14
2.3.2 Propiedades .....	15
2.3.3 Aplicaciones .....	16
2.3.4 Métodos de Síntesis .....	17
2.3.5 Método de Precipitación para la Obtención de HAp Nanométrica .....	18
2.4 DIÓXIDO DE TITANIO.....	19
2.4.1 Definición.....	19
2.4.2 Propiedades .....	19
2.4.3 Aplicaciones .....	21
2.4.4 Métodos de Síntesis .....	22
2.5 DIÓXIDO DE ZIRCONIO.....	22

2.5.1 Definición.....	22
2.5.2 Estructuras Cristalinas .....	23
2.5.3 Propiedades y Aplicaciones.....	24
2.6 ÓXIDOS MIXTOS: TITANIA Y ZIRCONIA.....	25
2.6.1 Aplicaciones y Propiedades.....	25
2.6.2 Métodos de Síntesis .....	25
2.7 MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS.....	26
2.7.1 Materiales Nanoestructurados Compuestos de NTC y Óxidos de Metálicos.....	26
2.7.2 Materiales Nanoestructurados Compuestos de NTC e Hidroxiapatita .....	27
Método de Precipitación .....	28
Método SBF (Simulated Body Fluid).....	29
2.8 MÉTODO SOL-GEL .....	30
2.9 FOTOCATÁLISIS .....	31
2.9.1 Definición y Aplicaciones .....	31
2.9.2 Ventajas.....	31
2.9.3 Mecanismo de Fotocatálisis .....	32
2.9.4 La Titania como Fotocatalizador .....	34
2.9.5 Aumento de la Eficiencia Fotocatalítica de la Titania .....	35
2.9.6 Técnicas para Deposición de Partículas Metálicas sobre Soportes .....	36
Método de Impregnación Húmeda .....	37
Método Poliol.....	37
2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	38
2.10.1 Análisis Estructural.....	38
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....	38
Difracción de Rayos X (DRX).....	40
Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (EDS) .....	42
Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible) .....	44
2.10.2 Análisis Térmico.....	45
Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	45
2.10.3 Análisis Morfológico .....	46
Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	46

Adsorción y Desorción de N <sub>2</sub> .....	48
Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET) .....	51
CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO .....	53
3.1 FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	56
3.1.1 Prefuncionalización .....	56
3.1.2 Funcionalización.....	57
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PURAS .....	58
3.2.1 Síntesis de la Hidroxiapatita.....	58
3.2.2 Síntesis del Óxido de Titanio y Óxido de Zirconio .....	59
3.3 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO <sub>2</sub> .....	61
3.4 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp Y NTCf/HAp .....	63
3.4.1 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp y NTCf/HAp por el Método de Precipitación Química.....	64
3.4.2 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp y NTCf/HAp por SBF.....	66
3.5 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO <sub>2</sub> /Ag Y NTCf/MO <sub>2</sub> /Ni .....	69
3.5.1 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /Ag y NTCf/MO <sub>2</sub> /Ni por el Método de Impregnación Húmeda .....	69
3.5.2 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /Ag y NTCf/MO <sub>2</sub> /Ni por el Método Poliol.....	72
3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS.....	73
3.7 PRUEBAS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....	73
3.7.1 Pruebas para Determinar las Condiciones a Emplear en los Ensayos .....	74
3.7.2 Realización de los Ensayos .....	77
3.8 REACTIVOS Y SOLVENTES .....	78
3.9 CONDICIONES DE ANÁLISIS .....	79
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	82
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PURAS .....	82
4.1.1 Nanotubos de Carbono.....	82
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_NTC.....	82
Difracción de Rayos X _NTC .....	84
Microscopía Electrónica de Transmisión_NTC.....	87

4.1.2 Hidroxiapatita .....	89
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier _HAp .....	89
Difracción de Rayos X _HAp .....	91
Microscopía Electrónica de Transmisión_HAp .....	93
Análisis Termogravimétrico _HAp .....	94
4.1.3 Dióxido de Titanio .....	95
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_TiO <sub>2</sub> .....	95
Difracción de Rayos X (DRX)_TiO <sub>2</sub> .....	96
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)_TiO <sub>2</sub> .....	98
Análisis Termogravimétrico (TGA)_TiO <sub>2</sub> .....	99
4.1.4 Dióxido de Zirconio .....	101
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_ZrO <sub>2</sub> .....	101
Difracción de Rayos X_ZrO <sub>2</sub> .....	102
Microscopía Electrónica de Transmisión_ZrO <sub>2</sub> .....	104
Análisis Termogravimétrico_ZrO <sub>2</sub> .....	105
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO <sub>2</sub> 107	
4.2.1 Sistemas nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	108
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	108
Difracción de Rayos X_NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	110
Espectroscopia Ultravioleta Visible _NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	112
Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución_NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	114
Análisis Termogravimétrico_NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	118
Adsorción y Desorción de N <sub>2</sub> y Área BET_NTCf/TiO <sub>2</sub> .....	121
4.2.2 Sistemas nanoestructurados NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	123
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	123
Difracción de Rayos X _NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	124
Espectroscopia Ultravioleta Visible_NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	127
Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución_NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	129
Análisis Termogravimétrico_NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	132
Adsorción y Desorción de N <sub>2</sub> y Área BET_NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	135
4.2.3 Sistemas nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	136

Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_ NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	136
Difracción de Rayos X_ NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	138
Espectroscopia Ultravioleta Visible_ NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	140
Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución_ NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	141
Análisis Termogravimétrico_ NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	142
Área BET_ NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> .....	144
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp .....</b>	<b>145</b>
<b>4.3.1 Sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp sintetizados por el método de precipitación química .....</b>	<b>145</b>
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp .....	146
Difracción de Rayos X_ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp.....	149
Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía_ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp ...	150
Espectroscopia Ultravioleta Visible_ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp .....	151
Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución _ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp .....	152
Análisis Termogravimétrico_ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp.....	154
Área BET_ NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp .....	158
<b>4.3.2 Sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp sintetizados usando una solución SBF concentrada en calcio.....</b>	<b>158</b>
Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier_ NTCf/MO <sub>2</sub> /SBFCa..	159
Difracción de Rayos X_ NTCf/SBFCa .....	162
Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía _ NTCf/MO <sub>2</sub> /SBFCa	162
Microscopía Electrónica de Transmisión_ NTCf/MO <sub>2</sub> /SBFCa.....	164
<b>4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni .....</b>	<b>166</b>
Espectroscopia Ultravioleta Visible_ NTCf/MO <sub>2</sub> /M .....	166
Microscopía Electrónica de Transmisión_ NTCf/MO <sub>2</sub> /M.....	173
Análisis Termogravimétrico_ NTCf/MO <sub>2</sub> /M.....	174
Área BET_ NTCf/MO <sub>2</sub> /M .....	177
<b>4.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA.....</b>	<b>178</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>182</b>
<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>186</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>188</b>

---



---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Propiedades generales de los nanotubos de carbono de pared simple.....	11
<b>Tabla 2.</b> Características generales de la hidroxiapatita sintética .....	16
<b>Tabla 3.</b> Principales características de las estructuras cristalinas de la titania.....	19
<b>Tabla 4.</b> Concentración de iones del SBF y del plasma sanguíneo humano .....	29
<b>Tabla 5.</b> Bandas de absorción de algunos grupos funcionales.....	40
<b>Tabla 6.</b> Cantidades de reactivos empleados para prepara 2,50 g. de HAp.....	59
<b>Tabla 7.</b> Cantidades de reactivos empleados para prepara 2,0 g. de titania.....	60
<b>Tabla 8.</b> Cantidades de reactivos empleados para prepara 1,0 g. de zirconia.....	61
<b>Tabla 9.</b> Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de los compuestos nanoestructurados	
NTCf/MO <sub>2</sub> .....	63
<b>Tabla 10.</b> Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp y NTCf/HAp sin empleo de surfactante. ....	65
<b>Tabla 11.</b> Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp usando SDS como surfactante. ....	66
<b>Tabla 12.</b> Cantidades de reactivos utilizados para preparar una solución de SBFCa .....	68
<b>Tabla 13.</b> Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /M por el método de impregnación húmeda.....	70
<b>Tabla 14.</b> Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /M por el método de impregnación modificado. ....	71
<b>Tabla 15.</b> Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /M por el método poliol.....	72
<b>Tabla 16.</b> Concentración de coliformes según el número de diluciones .....	75
<b>Tabla 17.</b> Concentración de coliformes en los ensayos según el número de diluciones. ....	77
<b>Tabla 18.</b> Datos de DRX característicos del grafito hexagonal.....	86
<b>Tabla 19.</b> Parámetros de DRX de los NTC.....	86
<b>Tabla 20.</b> Diámetro de los NTC.....	88
<b>Tabla 21.</b> Reflexiones observadas en DRX de la hidroxiapatita estequiométrica. ....	92
<b>Tabla 22.</b> Reflexiones de los patrones de DRX de DCPC, α-TCP y β_TCP.....	93
<b>Tabla 23.</b> Reflexiones observadas en DRX del TiO <sub>2</sub> .....	97
<b>Tabla 24.</b> Tamaño de cristal del TiO <sub>2</sub> calcinado. ....	98
<b>Tabla 25.</b> Tamaño de partícula del TiO <sub>2</sub> calcinado.....	99
<b>Tabla 26.</b> Análisis Termogravimétrico del TiO <sub>2</sub> sin calcinar en atmósfera de aire. ....	100
<b>Tabla 27.</b> Reflexiones observadas en DRX del ZrO <sub>2</sub> . ....	103

---

---

<b>Tabla 28.</b> Análisis Termogravimétrico del $ZrO_2$ . .....	107
<b>Tabla 29.</b> Reflexiones observadas en DRX de los compuestos NTCf/ $TiO_2$ .....	112
<b>Tabla 30.</b> Tamaño del cristal de los compuestos NTCf/ $TiO_2$ calcinado. ....	112
<b>Tabla 31.</b> Valores de uv-visible de los compuestos NTCf/ $TiO_2$ , $TiO_2$ y NTCf.....	114
<b>Tabla 32.</b> Tamaño de partícula de los compuestos NTC/ $TiO_2$ calcinados.....	115
<b>Tabla 33.</b> Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/ $TiO_2$ .....	120
<b>Tabla 34.</b> Área BET de los compuestos NTCf/ $TiO_2$ y los NTCf. ....	123
<b>Tabla 35.</b> Reflexiones observadas en DRX de los compuestos NTCf/ $ZrO_2$ .....	127
<b>Tabla 36.</b> Tamaño del cristal de los compuestos NTCf/ $ZrO_2$ calcinado. ....	127
<b>Tabla 37.</b> Valores de uv-visible de los compuestos NTCf/ $ZrO_2$ , $ZrO_2$ y NTCf. ....	128
<b>Tabla 38.</b> Tamaño de partícula de los compuestos NTC/ $ZrO_2$ calcinados.....	130
<b>Tabla 39.</b> Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/ $ZrO_2$ . ....	134
<b>Tabla 40.</b> Área BET de los compuestos NTCf/ $ZrO_2$ y los NTCf. ....	136
<b>Tabla 41.</b> Bandas FTIR del compuestos $ZrO_2$ _80°C y NTCf/ $ZrO_2$ (36)_80°C.tr .....	137
<b>Tabla 42.</b> Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/ $MO_2$ .....	144
<b>Tabla 43.</b> Área BET de los compuestos NTCf/ $MO_2$ . ....	144
<b>Tabla 44.</b> Bandas FTIR de la HAp y los sistemas NTCf/HAp .....	147
<b>Tabla 45.</b> Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/ $MO_2$ /HAp.....	157
<b>Tabla 46.</b> Área BET de los compuestos NTCf/ $MO_2$ /HAp.....	158
<b>Tabla 47.</b> Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/ $MO_2$ /HAp.....	176
<b>Tabla 48.</b> Área BET de los sistemas NTCf/ $TiO_2$ (36)_500°C/M.p .....	178



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Imágenes de NTCPS.....	9
<b>Figura 2.</b> Imagen de nanotubo de carbono de pared múltiple .....	10
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de fagocitosis en relación de la longitud de los NTCPM.....	12
<b>Figura 4.</b> Sección de un NTCPS oxidado .....	14
<b>Figura 5.</b> Estructura Cristalina de la HAp.....	15
<b>Figura 6.</b> Estructura de la Anatasa .....	20
<b>Figura 7.</b> Estructura del Rutilo.....	21
<b>Figura 8.</b> Esquema del crecimiento de HAp en NTC. ....	28
<b>Figura 9.</b> Mecanismo de fotocatalisis en una partícula de titania.....	32
<b>Figura 10.</b> Muerte fotocatalítica de una bacteria.....	34
<b>Figura 11.</b> Espectro Infrarrojo de una molécula de isopentanol. ....	39
<b>Figura 12.</b> Difracción por planos sucesivos de átomos.....	41
<b>Figura 13.</b> DRX de Ioduro de Potasio.....	42
<b>Figura 14.</b> Imagen de un espectro EDS. ....	43
<b>Figura 15.</b> Espectro UV-Visible de varias muestras .....	44
<b>Figura 16.</b> Imagen de un Termograma de NTCPM .....	46
<b>Figura 17.</b> Esquema de un Microscopio Electrónico de Trasmisión .....	47
<b>Figura 18.</b> Tipos de isoterma de adsorción de la clasificación de la IUPAC. ....	49
<b>Figura 19.</b> Tipo de histéresis de acuerdo a la clasificación de la IUPAC .....	50
<b>Figura 20.</b> Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de las sustancias puras.....	53
<b>Figura 21.</b> Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de los diferentes compuestos nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> .....	54
<b>Figura 22.</b> Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de los diferentes compuestos nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp.....	54
<b>Figura 23.</b> Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de los diferentes compuestos nanoestructurados: NTCf/MO <sub>2</sub> /M.....	55
<b>Figura 24.</b> Esquema sobre la metodología de las pruebas preliminares de actividad fotocatalítica en bacterias coliformes.....	55
<b>Figura 25.</b> Espectros FTIR de los NTC. ....	83
<b>Figura 26.</b> Espectros FTIR de los NTC. ....	83
<b>Figura 27.</b> Patrones DRX de los NTC. ....	85
<b>Figura 28.</b> Imágenes de MET de los NTC. ....	89

<b>Figura 29.</b> Espectro FTIR de la HAp sintetizada .....	90
<b>Figura 30.</b> Difractograma de la HAp sintetizada. ....	91
<b>Figura 32.</b> Termograma de la HAp sintetizada. ....	95
<b>Figura 33.</b> Espectros FTIR del TiO <sub>2</sub> .....	96
<b>Figura 34.</b> Patrones DRX del TiO <sub>2</sub> . ....	97
<b>Figura 35.</b> Imágenes de MET del TiO <sub>2</sub> . ....	98
<b>Figura 36.</b> Termograma de la titania sin calcinar en atmósfera de aire. ....	100
<b>Figura 37.</b> Espectros FTIR del ZrO <sub>2</sub> .....	102
<b>Figura 38.</b> Patrones DRX del ZrO <sub>2</sub> .....	103
<b>Figura 39.</b> Imágenes de MET del ZrO <sub>2</sub> . ....	104
<b>Figura 40.</b> Termograma de la zirconia sintetizada. ....	105
<b>Figura 41.</b> Espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> . ....	109
<b>Figura 42.</b> Patrones DRX de los compuestos NTCf/TiO <sub>2</sub> sin calcinar. ....	110
<b>Figura 43.</b> Patrones DRX de los compuestos NTCf/TiO <sub>2</sub> calcinados. ....	110
<b>Figura 44.</b> Espectros UV-Visible de los compuestos NTCf/TiO <sub>2</sub> . ....	113
<b>Figura 45.</b> Imágenes del NTCf/TiO <sub>2</sub> (100)_500°C.1 .....	116
<b>Figura 46.</b> Imágenes del NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.1 .....	117
<b>Figura 47.</b> Imágenes de TEM de los compuestos NTCf/TiO <sub>2</sub> (100)_500°C.20 y NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.20. ....	117
<b>Figura 48.</b> Termogramas de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> . ....	120
<b>Figura 49.</b> Isotermas de Adsorción de N <sub>2</sub> de los compuestos NTCf/TiO <sub>2</sub> . ....	122
<b>Figura 50.</b> Espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	124
<b>Figura 51.</b> Patrones DRX de los compuestos NTCf/ZrO <sub>2</sub> sin calcinar .....	125
<b>Figura 52.</b> Patrones DRX de los compuestos NTCf/ZrO <sub>2</sub> calcinados .....	125
<b>Figura 53.</b> Espectros UV-Visible de los compuestos NTCf/ZrO <sub>2</sub> .....	128
<b>Figura 54.</b> Imagen de METAR del NTCf/ZrO <sub>2</sub> (100)_500°C.1 .....	130
<b>Figura 55.</b> Imágenes del NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C.1 .....	131
<b>Figura 56.</b> Imágenes de MET del NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C.20. ....	131
<b>Figura 57.</b> Termogramas de los compuestos nanoestructurados NTCf/ZrO <sub>2</sub> . ....	133
<b>Figura 58.</b> Isotermas de Adsorción de N <sub>2</sub> de los compuestos NTCf/ZrO <sub>2</sub> . ....	136
<b>Figura 59.</b> Espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> . ....	138
<b>Figura 60.</b> Patrones DRX de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> sin calcinar .....	139
<b>Figura 61.</b> Patrones DRX de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> calcinados .....	139
<b>Figura 62.</b> Espectros UV-Visible de los compuestos NTCf/MO <sub>2</sub> . ....	141

<b>Figura 63.</b> Imágenes de METAR del NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C.1 .....	142
<b>Figura 64.</b> Imágenes de MET del NTCf/TiO <sub>2</sub> .ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C.20.....	142
<b>Figura 65.</b> Termogramas de los compuestos NTCf/MO <sub>2</sub> (36)_500°C.20.....	143
<b>Figura 66.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/HAp.....	146
<b>Figura 67.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/HAp .....	148
<b>Figura 68.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp .....	148
<b>Figura 69.</b> Patrones DRX de los sistemas NTCf/HAp.....	149
<b>Figura 70.</b> Patrones DRX de los compuestos NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.20, HAp y NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/HAp_Ta.30.SDS. ....	149
<b>Figura 71.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/HAp_0°C.60.SDS .....	151
<b>Figura 72.</b> Espectros UV-Visible de los sistemas NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp, los NTCf, la HAp y los compuestos NTCf/MO <sub>2</sub> .....	152
<b>Figura 73.</b> Imágenes de METAR del sistema NTCf/HAp(36) .....	153
<b>Figura 74.</b> Imágenes de METAR del sistema NTCf/HAp(100) .....	153
<b>Figura 75.</b> Imagen de METAR del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/HAp_Ta.30.SDS..	154
<b>Figura 77.</b> Termogramas de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp y NTCf/HAp y sus constituyentes.....	162
<b>Figura 78.</b> Termogramas de los sistemas NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp y NTCf/HAp.....	156
<b>Figura 79.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/SBFCa.....	159
<b>Figura 80.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/TiO <sub>2</sub> /SBFCa .....	160
<b>Figura 81.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/ZrO <sub>2</sub> /SBFCa.....	161
<b>Figura 82.</b> Espectros FTIR de los sistemas NTCf/MO <sub>2</sub> /SBFCa .....	161
<b>Figura 83.</b> Patrones DRX del sistema NTCf/SBFCa_10d y los NTCf .....	162
<b>Figura 84.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/SBFCa_10d .....	163
<b>Figura 85.</b> Imágenes de MET del sistema NTCf/SBFCa_5d.....	165
<b>Figura 86.</b> Imágenes de MET del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/SBFCa_5d .....	165
<b>Figura 87.</b> Imágenes de MET del sistema NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/SBFCa_5d.....	165
<b>Figura 88.</b> Espectros UV-Visible de los sistemas NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/M. ....	168
<b>Figura 89.</b> Espectros UV-Visible de los sistemas NTCf/TiO <sub>2</sub> (100)_500°C /M. ....	168
<b>Figura 90.</b> Espectros UV-Visible de los sistemas NTCf/MO <sub>2</sub> /M y los NTCf .....	169
<b>Figura 91.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p.....	170
<b>Figura 92.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ni.p.....	171
<b>Figura 93.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/TiO <sub>2</sub> (100)_500°C/Ag.p.....	171
<b>Figura 94.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p.....	172
<b>Figura 95.</b> Análisis de EDS del sistema NTCf/ TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p.....	172
<b>Figura 96.</b> Imagen de MEB del sistema NTCf/ TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p.....	173

---

---

<b>Figura 97.</b> Imágenes de MET del sistema NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.i .....	173
<b>Figura 98.</b> Termogramas de los sistemas NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p .....	175
<b>Figura 99.</b> Termogramas de los sistemas NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p .....	175
<b>Figura 100.</b> Termogramas de los sistemas NTCf/TiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p .....	176
<b>Figura 101.</b> Actividad fotocatalítica del catalizador NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p. ....	178
<b>Figura 102.</b> Actividad fotocatalítica de los distintos fotocatalizadores .....	179

## INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales son estructuras con dimensión entre 1 y 100 nanómetros, cuya importancia está en su tamaño que puede dar lugar a nuevas o mejores propiedades con respecto a los materiales convencionales (Palacio, 2009).

Los nanotubos de carbono consisten en láminas de grafeno enrolladas con diámetros en el orden de los nanómetros y longitudes en el orden de micras que exhiben excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y químicas, por lo que han sido usados como soporte de numerosos materiales en miras a mejorar sus propiedades funcionales (Chen y colaboradores, 2009). Así, se han sintetizado diferentes materiales nanoestructurados compuestos por nanotubos de carbono (NTC) y óxidos metálicos, con el fin de mejorar algunas propiedades del óxido (Jitianu y colaboradores, 2004). En este sentido, materiales compuestos por dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$  o titania) y NTC se han elaborado para conseguir mejores resultados en la descontaminación fotocatalítica de aire y agua, evolución de hidrógeno, conversión de CO y almacenamiento de energía electroquímica (Chen y colaboradores, 2009). También, se han fabricado materiales compuestos por dióxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$  o zirconia) y NTC para obtener estabilización de la fase cúbica a bajas temperaturas, tamaños de cristales nanométricos y mejorar la resistencia mecánica de este óxido (Zhu y colaboradores, 2008). Por otra parte, en el área de la biomedicina se han sintetizado materiales compuestos por NTC e Hidroxiapatita (HAp) en miras de ser utilizados como refuerzo óseo (White & Best, 2007).

Otro ejemplo donde los nanomateriales exhiben propiedades mejoradas con respecto a los micrométricos, lo indican Kokubo & Takadama (2006), quienes obtuvieron que partículas nanométricas de óxidos metálicos como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  presentan actividad biológica cuando son sumergidos en una solución de SBF (de sus siglas en inglés Simulated Body Fluid).

Aparte de las excelentes propiedades que pueden presentar los materiales compuestos nanoestructurados, el recubrimiento uniforme de un material por el otro posiblemente permite una interacción homogénea entre ambos, lo cual daría factiblemente lugar a propiedades sinérgicas.

Considerando lo expuesto, en el presente Trabajo Especial de Grado se sintetizaron y caracterizaron sistemas nanoestructurados basados en el recubrimiento de NTC con los materiales  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , HAp y sus combinaciones, cambiando distintas variables de síntesis como calcinación, concentración de los NTC y tiempo de envejecimiento del gel, con el fin de encontrar las condiciones adecuadas para lograr el recubrimiento más uniforme de los NTC con estos materiales; además se evaluó el efecto de estas variables en las propiedades estructurales, morfológicas y térmicas de tales sistemas nanoestructurados. También, se sintetizaron y caracterizaron nanoestructuras compuestas por nanopartículas de Ag y Ni soportadas sobre estos sistemas, con miras a ser utilizados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos usando radiación solar, para lo cual se realizaron pruebas preliminares en esta área.

## **CAPÍTULO I**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Debido a las excelentes propiedades que exhiben los nanomateriales, ha surgido la necesidad de sintetizar diferentes materiales nanoestructurados para encontrar nuevas propiedades o mejorar las existentes que puedan ser útiles en aplicaciones específicas; como es el caso de materiales compuestos a base de NTC y  $\text{TiO}_2$ , en los cuales los NTC han sido empleados para mejorar la eficiencia fotocatalítica de la titania. También, materiales compuestos por NTC y  $\text{ZrO}_2$  y NTC y HAp han sido sintetizados, los cuales exhiben mejor resistencia mecánica que la que presenta la  $\text{ZrO}_2$  y la HAp. Sin embargo, la síntesis de sistemas nanoestructurados que permita un recubrimiento uniforme de los NTC por estas nanopartículas es un proceso complejo y difícil de alcanzar, por lo que se requiere un tratamiento adecuado de la superficie de los NTC, así como el control de diferentes variables del método de síntesis de las nanopartículas sobre los NTC.

En base lo anterior, en el presente trabajo se realizó el estudio detallado y riguroso del efecto de diferentes variables de síntesis como calcinación, concentración de los NTC, tiempo de envejecimiento del gel y método de síntesis, en las propiedades estructurales, morfológicas y térmicas de los sistemas nanoestructurados compuestos por NTC y  $\text{TiO}_2$ ; NTC y  $\text{ZrO}_2$ ; NTC y  $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ ; NTC,  $\text{TiO}_2$  y HAp; NTC,  $\text{ZrO}_2$  y HAp; NTC,  $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  y HAp; NTC,  $\text{TiO}_2$  y Ag; NTC,  $\text{ZrO}_2$  y Ag; NTC,  $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  y Ag; NTC,  $\text{TiO}_2$  y Ni; NTC,  $\text{ZrO}_2$  y Ni y NTC,  $\text{TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2$  y Ni. Por otra parte, se realizó un estudio preliminar para probar la actividad fotocatalítica de estos sistemas en aguas residuales.

Muchos de estos sistemas son nuevos materiales que hasta el momento no han sido encontrados reportados en la literatura, lo cual constituye un aporte importante al conocimiento de quienes deseen realizar trabajos referente a perfeccionar las técnicas de síntesis o aplicarlos en áreas como catálisis, fotocátalisis, almacenamiento de energía y biomedicina, entre otras.

## **1.2 ANTECEDENTES**

Diversos trabajos sobre la síntesis y aplicación de materiales nanoestructurados han sido reportados, donde las técnicas de procesamiento y resultados obtenidos se han tomado como referencia en la presente investigación, los cuales se mencionan a continuación:

- Covis (2009) usó tres métodos para la funcionalización de los nanotubos de carbono y obtuvo que el método que permitió la adición de mayor cantidad de grupos funcionales y menor destrucción de las paredes de los nanotubos, consiste en un proceso de prefuncionalización con una mezcla suave de ácidos nítrico y sulfúrico y un posterior proceso de funcionalización con ácido nítrico concentrado.
  
- Wang y colaboradores (2009) prepararon compuestos basados en nanotubos de carbono de pared múltiple recubiertos con titania por el método sol-gel, para ser usados como fotocatalizadores en la degradación del 2,6-dinitro-p-cresol (DNPC). Un desplazamiento de la banda de absorción a la región visible y una completa degradación del DNPC en 150 minutos bajo radiación solar se obtuvo con estos compuestos comparados con la titania pura, donde la banda de absorción se encontró en la región uv y el tiempo de degradación fue superior a 150 min.



- Lin y colaboradores (2009) sintetizaron un híbrido de nanotubos de carbono de pared múltiple, titania y plata (NTCPM/TiO<sub>2</sub>/Pt) por la combinación de los métodos sol-gel y polirol. Además, evaluaron la eficiencia catalítica de este compuesto en la conversión de CO a CO<sub>2</sub>. Los resultados mostraron partículas de Pt bien dispersas en la paredes del híbrido NTCPM/TiO<sub>2</sub> y mayor conversión de CO a CO<sub>2</sub> que la obtenida con el híbrido TiO<sub>2</sub>/Pt.
  
- Lu y colaboradores (2009) compararon los métodos polirol e impregnación húmeda usados en la preparación de un catalizador de cobre soportado en nanotubos de carbono y evaluaron la eficiencia de este catalizador en la oxidación del monóxido de carbono. Obteniendo que ambos métodos dieron una fase activa de tamaño nanométrico, siendo esta menor en el método de impregnación, por lo cual el catalizador preparado por impregnación obtuvo mayor eficiencia en la oxidación del CO.
  
- Kubaca y colaboradores (2008) investigaron la eficiencia de la titania cargada con distintas cantidades de plata en la desinfección de la *Escherichia coli*, usando el método de impregnación húmeda y el método de fotodeposición para cargar las partículas de plata. Los resultados arrojaron que una carga de 1% de plata fue óptima para la degradación fotocatalítica del 70% de *Escherichia coli* en 30 minutos bajo radiación ultravioleta, independientemente del método de síntesis.
  
- Pratap y colaboradores (2007) sintetizaron un compuesto de titania con 1% de plata soportado en hidroxiapatita y lo probaron en la desinfección fotocatalítica de *Escherichia coli* bajo radiación ultravioleta. Ellos obtuvieron con este compuesto la completa remoción de 10<sup>7</sup> UFC/mL (Unidades Formadoras de Colonia por mL de muestra) en un tiempo de 2 minutos, mucho menor a los

encontrados para la titania y la hidroxiapatita, los cuales fueron 65 minutos y 180 minutos, respectivamente.

- Aryal y colaboradores (2006) obtuvieron cristales nanométricos de HAp bien formados sobre los NTCPM, sintetizando *in situ* la HAp sobre los NTC por el método de precipitación química, usando cloruro de calcio y fosfato monoácido de sodio como precursores.

- Luo y colaboradores (2004) obtuvieron dióxido de zirconio con un tamaño de partícula de 10 nm y fase cúbica estable a bajas temperaturas por adición de NTC en el proceso de hidrólisis del  $ZrO(NO_3)_2$ .

- Wan y colaboradores (2004) evaluaron el efecto de distintas concentraciones de precursores en el área superficial de los óxidos mixtos titania y zirconia. La máxima área superficial ( $387 \text{ m}^2/\text{g}$ ) se obtuvo cuando la concentración del precursor de zirconia fue 50%.

- Haro y colaboradores (1994) estudiaron la influencia de la cantidad de solvente empleado en la síntesis de la titania en el tamaño de partícula. Ellos emplearon isopropóxido de titanio como precursor, isopropanol como solvente y agua destilada libre de  $CO_2$ . Los resultados arrojaron que una concentración de 1:120 (moles de precursor: mol de isopropanol) es óptima para generar partículas con tamaño de 8 nm.

- Doeuff y colaboradores (1987) investigaron el efecto de la concentración de cada uno de los reactivos en el tiempo de formación del gel de titania. Ellos encontraron que concentraciones de: 0,8 mol/L (mol de Ti por litro de solución), 1,5  $CH_3COOH/Ti$  (mol/mol) y 4  $H_2O/Ti$  (mol/mol) son óptimas para la formación de geles en aproximadamente media hora. Siendo Ti el isobutóxido de titanio.

### **1.3 OBJETIVOS**

#### **1.3.1 Objetivo General**

Obtener y caracterizar sistemas nanoestructurados basados en nanotubos de carbono recubiertos con titania, zirconia e hidroxiapatita, con y sin inclusión de partículas de níquel y plata, para diversas aplicaciones.

#### **1.3.2 Objetivos Específicos**

1. Funcionalizar los nanotubos de carbono usando un método oxidativo.
2. Caracterizar térmica, morfológica y estructuralmente las sustancias puras nanotubos de carbono, hidroxiapatita, titania y zirconia.
3. Obtener materiales compuestos nanoestructurados mediante el recubrimiento de los nanotubos de carbono con titania y zirconia, a dos concentraciones máxicas del nanotubo de carbono, dos tiempos de envejecimiento del gel, con y sin tratamiento térmico.
4. Recubrir con hidroxiapatita los materiales nanoestructurados compuestos por nanotubos de carbono recubiertos con titania y zirconia, usando el método de precipitación química y mediante inmersión en una solución de SBF.
5. Insertar partículas de níquel y plata en los materiales nanoestructurados basados en nanotubos de carbono recubierto con titania y zirconia, usando el método de impregnación húmeda y el método poliol.
6. Caracterizar térmica, morfológica y estructuralmente los sistemas nanoestructurados obtenidos.
7. Determinar el efecto de la concentración del nanotubo de carbono, el tiempo de envejecimiento del gel y del tratamiento térmico en las propiedades térmicas, morfológicas y estructurales de los diferentes compuestos obtenidos.
8. Realizar pruebas preliminares de actividad fotocatalítica en la eliminación de bacterias del grupo coliforme en muestras de agua residuales.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

Los materiales nanoestructurados hacen referencia a materiales cuyas partículas o granos son menores a 100 nanómetros (Nanotecnología, 2009). Las dimensiones de estos materiales permiten que exhiban nuevas o mejores propiedades, tales como mayor resistencia, tenacidad, ductilidad, conductividad eléctrica, reactividad química, menor densidad y conductividad térmica, que los hacen valiosos para su utilización en distintos campos (Ocampo, 2008).

Numerosas aplicaciones se han encontrado donde se utilizan materiales nanoestructurados. Así, se han desarrollado cerámicas nanoestructuradas para bioimplantes, magnesio y titanio nanocristalino como catalizadores, zeolitas nanométricas para almacenamiento de hidrógeno, entre otros (Palacio, 2009). Por otra parte, la empresa *Nanophase Technologies and Corporation* fabrica y comercializa una línea de producción a escala nanométrica que abarca actualmente materiales abrasivos, catalizadores, cosméticos, pigmentos, componentes electrónicos y cerámicas estructurales (Ocampo, 2008). Otro material nanoestructurado que ha tenido auge en diversas aplicaciones por sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y químicas, son los nanotubos de carbono (Chen y colaboradores, 2009).

## 2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

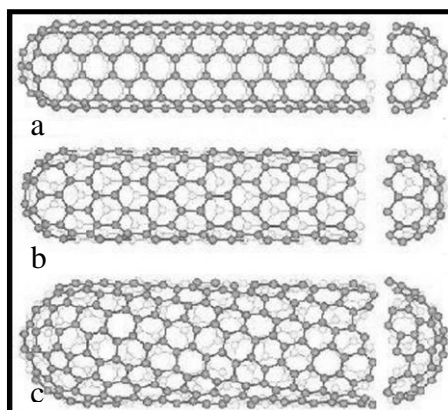
### 2.2.1 Definición

Los *nanotubos de carbono* consisten en láminas de grafeno enrolladas con diámetros en el orden de los nanómetros y longitudes en el orden de micras, cuya estructura está formada por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica (Rivas y colaboradores, 2007).

### 2.2.2 Clasificación

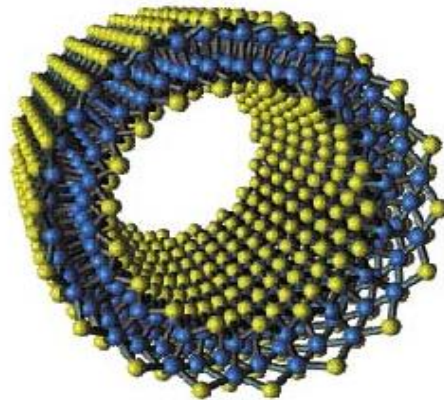
Los nanotubos de carbono pueden clasificarse según el número de paredes en nanotubos de carbono de pared simple o múltiple.

- Nanotubos de Carbono de Pared Simple (NTCPS): está formado por una sola lámina de grafeno enrollada que puede terminar o no con media molécula de fullereno al final, cuyo diámetro está alrededor de 0,7 a 2 nm (White & Best, 2007). Según la forma que se enrolle la lámina estos nanotubos pueden ser armchair, zigzag y quiral (Paradise & Goswami, 2007). La figura 1 muestra la imagen de estos tres tipos de nanotubos de carbono de pared simple.



**Figura 1.** Imágenes de NTCPS a) Armchair, b) Zigzag y c) Quiral (Sinha y Yeow 2005).

- Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple (NTCPM): están formados por láminas de grafeno enrolladas concéntricamente, las cuales están separadas por una distancia de aproximadamente 0,34 nm. Su diámetro generalmente se encuentra entre 2 y 100 nm (White & Best, 2007). En la figura 2 se muestra la imagen de un nanotubo de carbono de pared múltiple.



**Figura 2.** Imagen de nanotubo de carbono de pared múltiple (Tagüeña y del Río, 2009).

### **2.2.3 Propiedades**

Las propiedades de los nanotubos de carbono varían con el número de capas concéntricas, la manera en que es enrollado, el diámetro y el número de impurezas o defectos en las paredes de los tubos (Sinha & Yeow, 2005). Las distintas propiedades y características generales de los NTC se pueden observar en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades generales de los nanotubos de carbono de pared simple.

Propiedad	Característica
<b>Estructura y Estabilidad Química</b>	Formados por unidades de carbón $sp^2$ , tienen tendencia a formar bultos y poseen alta relación de aspecto L/d. Son químicamente inertes.
<b>Densidad</b>	1,3 g/cm <sup>3</sup>
<b>Mecánica</b>	Modulo de Young's alrededor de 1TPa parecido al del diamante que es 1,2 TPa, lo que demuestra su gran dureza.
	Resistencia a la tracción entre 11 y 63 GPa, este valor indica la gran fortaleza de los nanotubos; mientras que las aleaciones de acero de alta resistencia es de 2GPa.
	Son flexibles en direcciones perpendiculares al eje y su flexibilidad disminuye con el aumento del diámetro.
<b>Térmica</b>	Conductividad térmica mayor a 3000 W/mK en dirección a eje, que es 100 veces mayor que la conductividad de los alambres de cobre. Estables a 2800 °C en vacío y 750 °C en el aire.
<b>Eléctrica</b>	Pueden ser metálicos o semiconductores, NTC semiconductores tienen una banda gap de 1,8 eV aproximadamente.
	Pueden transportar densidades de corrientes por encima de los 100 mA/cm <sup>2</sup> por lo que transportan bien la corriente eléctrica.

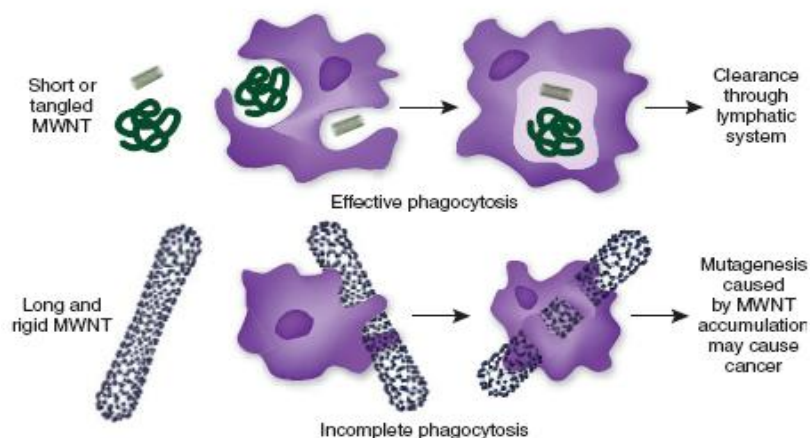
Fuentes: Sinha y Yeow (2005); Alca (2008).

### 2.2.4 Aplicaciones

Entre las aplicaciones de los nanotubos de carbono, se tiene que se pueden utilizar como ánodos de batería de ión litio, refuerzo de materiales para aumentar sus propiedades mecánicas, pantallas planas que utilizan nanotubos como emisores de campo, sensores biológicos y químicos para detectar sustancia contaminantes, almacenamiento de hidrógeno, soportes catalíticos, entre otras. (Rivas y colaboradores, 2007).

### 2.2.5 Toxicidad y Biocompatibilidad

**Toxicidad:** estudios recientes han evaluado el efecto de los NTC en la región pulmonar y en células de la piel, mostrando que promueven la aglomeración de estas partículas en los órganos implicados y circundantes, inflamación y formación de fibrosis. Sin embargo, los resultados de estos estudios son preliminares y no pueden ser considerados argumentos para declarar la toxicidad de los NTC (Smart y colaboradores, 2006). Entre los parámetros que pueden ayudar a inducir toxicidad están: la presencia de catalizador (partículas metálicas), la longitud y la dispersión de los nanotubos. En base a esto, NTC con partículas de catalizador pueden inducir la formación de cáncer, NTC funcionalizados ayudan a su dispersión en medio acuoso facilitando su excreción en el cuerpo, NTC con longitudes mayores a 10  $\mu\text{m}$  pueden ser difícilmente procesados por macrófagos ayudando a su biopersistencia en el cuerpo e induciendo formación de fibrosis (Kostarelos, 2008), como se puede evidenciar en la figura 3.



**Figura 3.** Mecanismo de fagocitosis en relación de la longitud de los NTCPM (Kostarelos, 2008).

**Biocompatibilidad:** a pesar de los resultados de las pruebas citotóxicas de los NTC, numerosos estudios se han publicado que demuestran la biocompatibilidad de estos materiales sin evidencias de efectos citotóxicos, como crecimiento neuronal, proliferación de osteoblastos y vehículos liberadores de droga (Smart y otros, 2006).



### 2.2.6 Funcionalización

Los NTC en su forma original tienen problemas de dispersión, disolución y son extremadamente resistentes a la humedad, lo cual dificulta su manejo y la realización de diversas aplicaciones. Por lo tanto, la funcionalización de los nanotubos ó adición de grupos químicos a su esqueleto, es deseable cuando se pretende eliminar estos problemas. Existen dos métodos para agregar grupos funcionales a las paredes de los NTC, llamados *funcionalización covalente* y *funcionalización no covalente* (Hirsch & Vostrowsky, 2005).

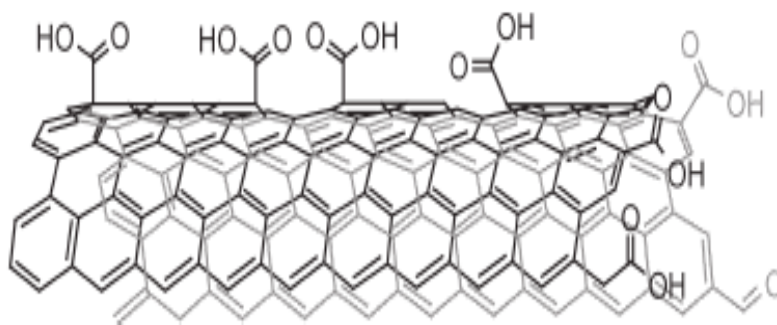
- Funcionalización Covalente: consiste en la unión covalente de grupos funcionales a la pared ó defectos del nanotubo de carbono. Entre los diferentes tipos de funcionalización covalente están: funcionalización oxidativa o purificación, amidación, halogenación, hidrogenación, nitración y adición de radicales (Hirsch & Vostrowsky, 2005).

- Funcionalización no Covalente: está basada en la unión de complejos supramoleculares al NTC usando fuerzas como las de Van der Waals (Hirsch & Vostrowsky, 2005).

### 2.2.7 Funcionalización Oxidativa de los Nanotubos de Carbono

La funcionalización oxidativa consiste en agregar grupos carboxílicos, hidróxidos, carbonilos y ésteres a la pared del tubo ó a los defectos de fabricación, con esto se eliminan las impurezas carbonosas y partículas metálicas del material catalítico (Hirsch y Vostrowsky, 2005). Este tipo de funcionalización es la más común, ya que grupos que contienen oxígeno facilitan la dispersión y solubilidad de los NTC en medio polar (Datsyuk y colaboradores, 2008). La funcionalización oxidativa puede ser en fase líquida o en fase gas. La oxidación en fase utiliza

generalmente aire,  $O_2$ ,  $Cl_2$  y/o  $H_2O$  y aunque causa pocos daños a la pared de los NTC no es eficiente en la eliminación de partículas metálicas; mientras que la oxidación en fase líquida que consiste en tratamientos ácidos de  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  y/o  $KMnO_4$ , elimina impurezas carbonosas y partículas metálicas completamente, pero puede destruir las capas y acortar los NTC. Por otra parte, la estabilidad oxidativa depende del diámetro, los procesos de síntesis y el tipo de NTC (Hou y colaboradores, 2008). En la figura 4 se muestra un ejemplo de grupos que contienen oxígeno unidos a la pared de un nanotubo de carbono.



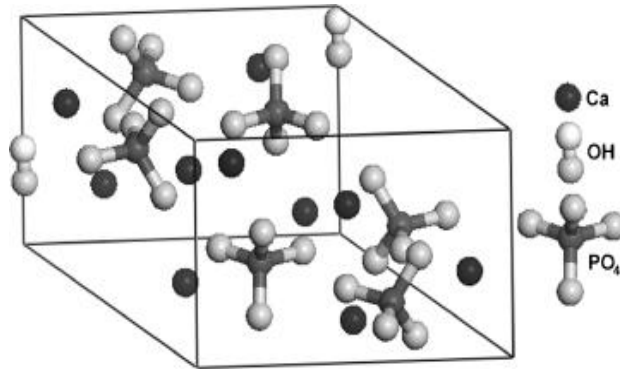
**Figura 4.** Sección de un NTCPS oxidado (Hirsch y Vostrowsky, 2005).

## 2.3 HIDROXIAPATITA

### 2.3.1 Definición

La hidroxiapatita es una cerámica de fosfato de calcio biológicamente activa, cuya fórmula química es  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  y tiene una relación molar Ca/P de 1,67 (White & Best, 2007).

La HAp puede obtenerse de forma natural por extracción del hueso vivo o por tratamiento hidrotérmal del carbonato de calcio de los corales escleroactiniformes y de forma sintética por la unión química de compuestos de calcio y fosforo (Hidroxiapatita, 2009). La estructura del cristal de la HAp se muestra en la figura 5.



**Figura 5.** Estructura Cristalina de la HAp (Whitey Best, 2007).

### 2.3.2 Propiedades de la HAp

Santos y colaboradores (2004) exponen que las propiedades de la HAp sintética varían de acuerdo a la cristalinidad, composición y estructura, que depende de los parámetros y los métodos de síntesis. En la tabla 2 se muestran las propiedades de la HAp sintética.

Tabla 2. Características generales de la hidroxiapatita sintética.

Propiedad	Característica
<b>Estructura, Densidad y Estabilidad Química</b>	Su densidad es de 3,22 g/cm <sup>3</sup> , tiene una estructura cristalina hexagonal y es una cerámica dura con un punto de fusión sobre los 1500 °C (Londoño y colaboradores, 2006). Es resistente al ataque microbial, a cambios de pH y a cambios de temperatura (Kalita y colaboradores 2007).
<b>Bioactividad, Biocompatibilidad y Toxicidad</b>	Es bioactiva, ya que forma una unión química con el tejido óseo. Es biocompatible con el tejido óseo, la piel y el tejido muscular, porque al ser implantada en vivo, no genera efectos tóxicos ni inflamatorios en estos tejidos. Su falta de toxicidad se debe a su naturaleza química, la cual es similar al material inorgánico que constituye los huesos y dientes (Hidroxiapatita, 2009).
<b>Biodegradación</b>	Su biodegradabilidad es menor que la de otros fosfatos cálcicos. Sin embargo, el grado de degradación de la misma depende de su composición química, cristalinidad (entre más cristalina menos biodegradable), estructura física (a mayor porosidad mayor degradación) y el ambiente (la acides del medio aumenta su biodegradabilidad). Por otra parte, estudios han demostrados que la degradación de recubrimientos de HAp es aproximadamente 20% anual (Hidroxiapatita, 2009).
<b>Mecánica</b>	Estas propiedades son menores comparadas con la de los huesos y dientes. La HAp tiene una fuerza a la fractura menor a 1 MPa.m <sup>1/2</sup> , mientras que la del hueso humano es (2-12 MPa.m <sup>1/2</sup> ); el módulo de Weibull (medida de resistencia la fatiga) para la HAp es de 5-12 en ambientes húmedos y para implantes óseos se requiere un valor de 50-100 (Suchanek & Yoshimura, 1997). Sin embargo, estas propiedades varían notablemente según sus propiedades estructurales y los procesos de conformado. En general, las propiedades mecánicas disminuyen significativamente con el aumento de la fase amorfa, microporosidad y aumento del tamaño de grano (Kalita y colaboradores, 2007).

### 2.3.3 Aplicaciones de la HAp

La HAp sintética es de común interés en catálisis, como sensores de gas, en la industria de fertilizantes, productos farmacéuticos, cromatografía, procesos de tratamiento de agua y biomedicina (Koutsopoulos, 2002). Entre las aplicaciones

biomédicas para la HAp porosa se encuentran: como agente liberador de medicamentos, transportador de genes no virales, cubrimientos de prótesis metálicas, remplazo de pequeñas partes del hueso, relleno de cavidades en dientes y refuerzo para materiales compuestos (Londoño y colaboradores, 2006); mientras que la HAp densa se usa para artículos percutáneos, diálisis y monitoreo de la presión y azúcar sanguínea (Suchanek & Yoshimura, 1997). En el área de tratamiento de agua la HAp es usada por su potencial para la adsorción de diferentes bacterias, así como por mantener enlaces estables con distintos compuestos orgánicos (Barka y colaboradores, 2008).

En el campo de los materiales compuestos, la unión de HAp con reforzantes, como partículas, fibras, zirconia, metales y nanopartículas, ha sido realizada con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de la HAp (Suchanek & Yoshimura, 1997).

Entre las características de la HAp para su aplicación como implante óseo, se prefiere cristales de tamaño nanométrico, ya que estos mejoran la sinterabilidad y densificación de la misma, lo cual le proporciona mejores propiedades mecánicas. También, se espera que esta forma de HAp tenga mayor bioactividad, ya que el tamaño de la HAp del hueso es del orden de los nanómetros (Kalita y colaboradores, 2007).

#### **2.3.4 Métodos de Síntesis de la HAp**

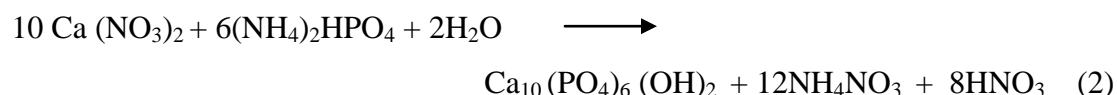
Existen numerosas técnicas para la síntesis de HAp y según la técnica empleada pueden obtenerse materiales con distintas morfologías, estequiometrias y grados de cristalización. Entre las técnicas empleadas para la síntesis de HAp se pueden nombrar: sol-gel, microemulsión, pirolisis de spray, co-precipitación, entre otras. El método más usado para la obtención de HAp nanométrica es el de precipitación, ya que con él se obtienen grandes cantidades de material de forma

económica y fácilmente reproducible, pero para ello se debe tener un control estricto del pH, la temperatura, el tiempo, la atmósfera de reacción y la relación Ca/P de los reactivos (Londoño y colaboradores, 2006).

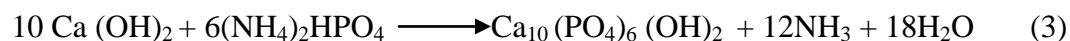
### 2.3.5 Método de Precipitación para la Obtención de HAp Nanométrica

La síntesis de HAp nanométrica mediante el proceso de precipitación consiste generalmente en la adición de un precursor de fósforo a una solución rica en iones de calcio, en condiciones alcalinas y conservando la relación Ca/P de 1,67 en los compuestos de partida. La síntesis de HAp mediante este tipo de reacciones permite obtener cristales nanométricos con formas de agujas, láminas o tubos. (Suchanek & Yoshimura, 1997).

Las principales rutas de precipitación química de HAp se basan en las reacciones 1 y 2 que se muestran a continuación:



Ambas reacciones requieren un control estricto y mantenimiento del pH por encima de 10 (Kumta y colaboradores, 2005). Además de estos métodos, se ha reportado otro basados en la reacción 3, que permite obtener un material cristalino, estequiométrico y de dimensiones nanométricas, sin la necesidad de controlar el pH de la mezcla reactante, tal como lo reportan Li y colaboradores (2005):



## 2.4 DIÓXIDO DE TITANIO

### 2.4.1 Definición

El dióxido de titanio es un pigmento blanco y opaco, conocido comúnmente como *titania*, cuya fórmula molecular es  $\text{TiO}_2$  (Lee, 2004).

### 2.4.2 Propiedades

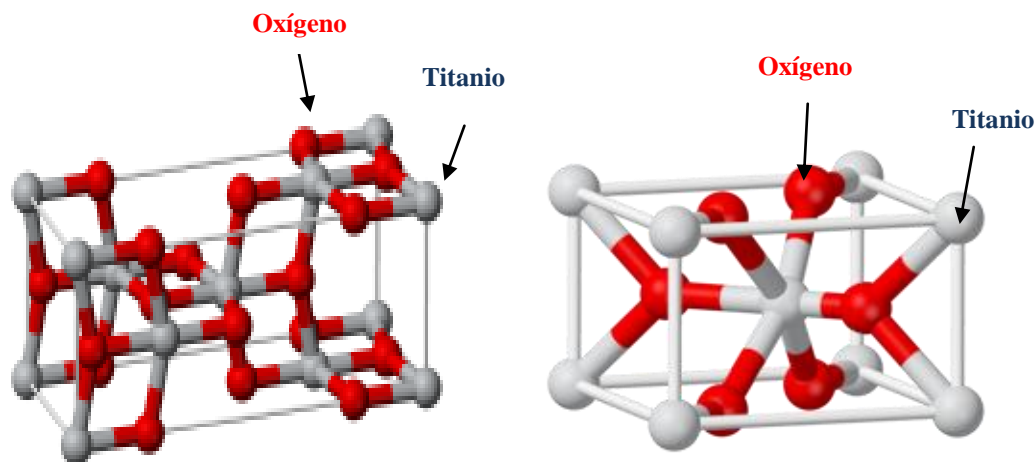
Lee (2004) menciona que las propiedades de este óxido dependen de su forma cristalina y estructura. La titania posee tres estructuras cristalinas (anatasa, rutilo y brookita), cuyas características principales son descritas en la tabla 3:

**Tabla 3.** Principales características de las estructuras cristalinas de la titania.

Propiedad	Anatasa	Rutilo	Brookita
Estructura Cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrónica
Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )	3,90	4,23	4,00
Estabilidad Termodinámica	Metaestable	Estable	Metaestable
Banda Prohibida de Energía (eV)	3,2	3,0	-
Dureza (escala de Mohs)	5,5-6	7,0-7,5	5,5-6
Índice de Reflexión	2,4	2,9	2,6
Constante Dieléctrica	30-40	90-100	-

Fuentes: Eder y otros (2006); Gutiérrez y otros (2009); Lee (2004).

En las figuras 6 y 7 muestran las formas de algunas estructuras cristalinas del dióxido de titanio:



**Figura 6.** Estructura de la Anatasa (Anatasa, 2009). **Figura 7.** Estructura del Rutilo (Rutilo, 2009).

La forma anatasa se encuentra a temperaturas inferiores a los 915°C, cuando la temperatura excede este valor se transforma en rutilo y a temperaturas mayores a los 1300 °C en brookita. Sin embargo, el rutilo puede transformarse o no en brookita antes de fundir a 1860 °C (Gutiérrez y colaboradores, 2009).

Las propiedades generales de la titania, mencionadas en el documento *Dióxido de Titanio* (2009) y por los autores Gutiérrez y colaboradores (2009) y Jiang y colaboradores (2006), se muestran a continuación:

- Posee un peso molecular de 79,9 g/mol, una densidad de 3,9-4,2 g/cm<sup>3</sup> y un punto de fusión de 1860 °C.
- Buena dispersión en solventes orgánicos.
- Estable químicamente, no es tóxico y es anfotérico.
- Semiconductor eléctrico, a ello se debe su propiedad fotocatalítica.
- Se disuelve en ácido sulfhídrico concentrado y en ácido fluorhídrico.
- Conductividad térmica en el orden de 2,5 a 5 W/mK.



- Posee un modulo de tracción de 250-300 GPa y una resistencia a la compresión en el rango de 800-1000 MPa, por lo que exhibe buen comportamiento frente a choques o vibraciones.

### **2.4.3 Aplicaciones**

Debido a su gran blancura, inercia química y reflexión de la radiación se usa como pigmento para la producción de pinturas, plásticos, papel, polvos cosméticos, cremas corporales, pasta de diente, papel de cigarro, cemento blanco, productos textiles y alimenticios (Admin, 2009). Por su propiedad fotocatalítica se emplea en la fabricación de cerámicas y vidrios autolimpiantes (*Titanium Dioxide: Enviromental White Knight?*, 2001). Además, Herrmann y colaboradores (1993) reportan su uso en la eliminación de contaminantes, ya que descompone una amplia gama de compuestos orgánicos e inorgánicos, como clorobenceno, fenoles, alcoholes, ácidos carboxílicos, tintes, compuestos organofosforados (insecticidas), compuestos halogenados, óxidos de nitrógeno, bacterias, virus y quistes, entre otros. Jokinen y colaboradores (1998) mencionan su aplicación en el área de biomedicina como cerámica bioactiva en el recubrimiento de metales para implantes óseos. Otros usos de este óxido es como soporte catalítico, fotoelectrodo y sensor de gas (Li y otros, 2002).

Zhang y colaboradores (1998) mencionan que para aplicaciones fotocatalíticas se desean partículas de tamaño nanométrico, ya que aumenta el área superficial de la estructura y con ello el número de sitios activos superficiales. Además, cambia el espectro de adsorción de radiación permitiendo absorber mayor cantidad del espectro visible (Tsai & Cheng, 1997).

#### **2.4.4 Métodos de Síntesis**

La titania puede ser preparada por combinación directa de titanio y oxígeno, por tratamiento de sales de titanio en solución acuosa, por la reacción de compuestos volátiles de titanio con oxígeno, oxidación o hidrólisis de compuestos orgánicos de titanio (Dióxido de Titanio: Generalidades, 2009). Entre los métodos más usados para la obtención de cerámicas con tamaño ultrafino se encuentran: precipitación, deposición química de vapor, pirolisis de espray y sol-gel (Haro y colaboradores, 1994).

El método sol-gel es uno de los más adecuados para sintetizar óxidos metálicos con tamaño de partícula a escala nanométrica, ya que es de fácil aplicación, tiene bajo costo en equipos, opera a bajas temperaturas, da un material altamente homogéneo, permite obtener un material con estructura y propiedades deseadas al cambiar algún parámetro de síntesis (tipo de solvente, pH, temperatura, precursor, dosis, entre otros), como lo expresa Balamurugan y colaboradores (2003).

### **2.5 DIÓXIDO DE ZIRCONIO**

#### **2.5.1 Definición**

El óxido de zirconio es un sólido blanco, cuya fórmula molecular es  $ZrO_2$ , también es nombrado como *zirconia* ó *circonia*. Se encuentra en la naturaleza como un mineral con estructura monoclinica cristalina, que recibe el nombre de *baddeleyita* ( $ZrO_2$ . Oxido de Circonio, 2009).

### 2.5.2 Estructuras Cristalinas

El óxido de zirconio exhibe tres formas cristalinas: monoclinica, tetragonal y cúbica.

**Fase monoclinica:** es una fase estable a temperaturas inferiores a 1170. Los cationes ( $Zr^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al eje “z” y separados por los planos de aniones ( $O^{2-}$ ). Cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano y tetraédricamente con los iones de oxígeno de otro plano (Berry y otros, 1999).

**Fase tetragonal:** es una fase estable a temperaturas que oscilan entre 1170 a 2370°C. Posee una estructura donde cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de 2.455Å y los otros cuatro a una distancia de 2.064Å (Berry y otros, 1999).

**Fase cúbica:** es una fase estable a una temperatura comprendida entre 2370°C y 2680°C. Tiene una estructura donde cada ión de  $Zr^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y a su vez cada ion de oxígeno está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de  $Zr^{4+}$  (Berry y otros, 1999).

Cuando la fase tetragonal se transforma a monoclinica a temperaturas menores de 900°C, ocurre un incremento del volumen de la red por el cambio brusco de la estructura, lo cual lleva a graves fracturas en el material y hace que la zirconia pura sea inútil para aplicaciones mecánicas o estructurales ( $ZrO_2$ . Oxido de Circonio, 2009). Sin embargo, esta transformación está influenciada por el tamaño de partícula. Se prefieren partículas de tamaño nanométrico para estabilizar las fases metaestables a bajas temperaturas (Berry y otros, 1999). Por otra parte, Bokhimi y colaboradores (2000) mencionan que las fases cúbica y tetragonal pueden ser estabilizadas por adición de átomos como: Y, La, Ca, Ce y Mg, en el proceso de síntesis de la zirconia.

### 2.5.3 Propiedades y Aplicaciones

La aplicación principal dada su alta dureza, tenacidad y carácter refractario, es en el campo de las cerámicas. Además, se puede clasificar este material en función de la distribución de la fase cúbica en tres tipos (ZrO<sub>2</sub>.Oxido de Circonio, 2009):

**Zirconia Parcialmente Estabilizada, ZPE:** se obtiene cuando la cantidad de dopante no es suficiente para la estabilización completa de la fase cúbica. Consiste en una mezcla de fases tetragonal y/o cúbica o monoclinica. Este material tiene la ventaja sobre la fase monoclinica de tener un menor coeficiente de dilatación térmica (asociado al cambio de volumen de la transformación tetragonal-monoclinica) y mayor tenacidad que la fases puras.

**Zirconia Totalmente Tetragonal, ZTT:** la microestructura está formada por granos de simetría tetragonal y se obtiene comúnmente por la estabilización de la zirconia con itrio y cerio. Las cerámicas que contienen esta fase se caracterizan por ser densas, con tamaño de grano pequeño, alta tenacidad y resistencia a la fractura, llegando a soportar tensiones a la fractura de 600 a 700 MPa, por lo que son de gran aplicación industrial como materiales resistentes al desgaste y a cortes.

**Zirconia Completamente Estabilizada, ZCE:** se obtienen cuando la cantidad de dopante es suficiente para dar cerámicas con un 100% de fase cúbica. La alta conductividad iónica hace que entre sus aplicaciones más destacadas se encuentren: sensores de oxígeno, conductores electrónicos y celdas eléctricas. También, se destaca su extendido uso en joyería, por tener monocristales de gran tamaño y perfección cristalina.

El ZrO<sub>2</sub> es muy empleado en el campo de la odontología y medicina, debido a su alta dureza y biocompatibilidad con los tejidos humanos. Así, se ha empleado en la fabricación de instrumentos médicos e implantes dentales (Balamurugan y colaboradores, 2003). Otra aplicación importante de este material es como soporte catalítico, que se debe a su alta estabilidad térmica, resistencia a atmósferas reducidas

y propiedades ácido-base, por ello se ha usado en reacciones de alquilación y deshidrogenación (Chuah y colaboradores, 1996). Por otra parte, Qu y colaboradores (2007) mencionan la propiedad de la zirconia como fotocatalizador.

Entre otras propiedades importantes del dióxido de zirconio están: masa molecular de 123, 22 g/mol y densidad de 5,8 g/cm<sup>3</sup>, insoluble en agua y soluble en HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y HCl calientes (ZrO<sub>2</sub>.Oxido de Circonio, 2009).

## **2.6 ÓXIDOS MIXTOS: TITANIA Y ZIRCONIA**

### **2.6.1 Aplicaciones y Propiedades**

En los últimos años se ha venido incrementando el desarrollo de soportes catalíticos a base de óxidos mixtos de metales de transición, ya que los materiales resultantes exhiben propiedades sinérgicas de los óxidos constituyentes (Gutiérrez y colaboradores, 2009). En este caso, Weissman (1993) consiguió que los soportes compuestos por la mezcla de óxidos de titania y zirconia obtuvieron un área superficial de dos a cinco veces mayor que la de los óxidos puros y mayor cantidad de sitios ácidos. Entre las aplicaciones que han tenido esta mezcla de óxidos reportada por varios autores, como Gutiérrez y colaboradores (2009), Wan y colaboradores (2004), Kitiyanan y colaboradores (2006) están: como soporte catalítico para reacciones cíclicas, de aromatización, de hidrogenación y de hidrodesulfuración y como fotoelectrodo en celdas solares.

### **2.6.2 Métodos de Síntesis**

Diferentes métodos han sido desarrollados para preparar materiales compuestos de titania y zirconia, entre los más comunes se encuentran: el método sol-gel, cristalización hidrotérmica e hidrólisis. Siendo el más utilizado el método sol-gel,

por su fácil control y proporcionar materiales con tamaño de partícula que van desde algunos micrómetros hasta nanómetros (Wan y colaboradores, 2004).

## **2.7 MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS**

Se consideran materiales compuestos nanoestructurados a aquellos formados por dos o más materiales diferentes, los cuales tienen partículas o granos de tamaño nanométrico (Cazallas, 2007), cuya interacción se establece para obtener un nuevo nanomaterial que presente un efecto sinérgico, con el cual se pueden conseguir mejores propiedades que las que presentan los componentes.

Existe un gran número de materiales compuestos nanoestructurados que se han desarrollado para distintas aplicaciones, entre los cuales podemos mencionar: dióxido de zirconio depositado sobre alúmina nanométrica, con el fin de aumentar el límite de tensión de la alúmina para prótesis de huesos que necesiten alta resistencia; nanopartículas de níquel depositadas en soportes, para aumentar su actividad catalítica (Cazallas, 2007); matrices poliméricas cargadas con nanotubos de carbono, para mejorar propiedades mecánicas y térmicas de la matriz (nanoRoad, 2004).

### **2.7.1 Materiales Nanoestructurados Compuestos de NTC y Óxidos de Metales de Transición**

Debido a la influencia que tienen algunas propiedades de los óxidos de los metales de transición, como el tamaño de partícula, porosidad, área superficial, resistencia mecánica, térmica y química en distintas aplicaciones, se han estado desarrollando en los últimos años diferentes técnicas para obtener óxidos de metales de transición con partículas de tamaño nanométrico, mayor área superficial y

resistencia mecánica, entre otras características. En este sentido, los nanotubos de carbono exhiben gran ventaja para mejorar estas propiedades.

En el caso del dióxido de zirconio, los NTC han sido empleados para preparar nanotubos de zirconia y estabilizar la fase cúbica a bajas temperaturas, tal como lo reportan Rao y colaboradores (1997) y Luo y colaboradores (2004) en sus trabajos, respectivamente.

Los materiales compuestos por NTC y dióxido de titanio, se han utilizado mayormente para mejorar la actividad fotocatalítica de este material, ya que eleva su área superficial, reduce su tamaño de partícula a la escala nanométrica, disminuye su tasa de recombinación y cambia su absorción de radiación a la región visible, como es reportado por diferentes autores como: Lin y otros (2009), Yu y colaboradores (2005), Lee (2004) y Gao y colaboradores (2008). Este último, reporta que estos materiales compuestos se pueden usar en la producción de hidrógeno, celdas solares y sensores.

Los materiales compuestos de NTC y óxidos de los metales de transición ( $MO_2$ ) pueden fabricarse por diferentes métodos, como mezcla mecánica de NTC y  $MO_2$ , método sol-gel, método electro-spinning y deposición química de vapor. Sin embargo, por su simplicidad el método sol-gel es el más usado, aunque no se alcanzan recubrimientos muy uniformes del óxido sobre el nanotubo comparado con otros métodos como el de electro-spinning y la deposición química de vapor (Gao y otros, 2008).

### **2.7.2 Materiales Nanoestructurados Compuestos de NTC e Hidroxiapatita**

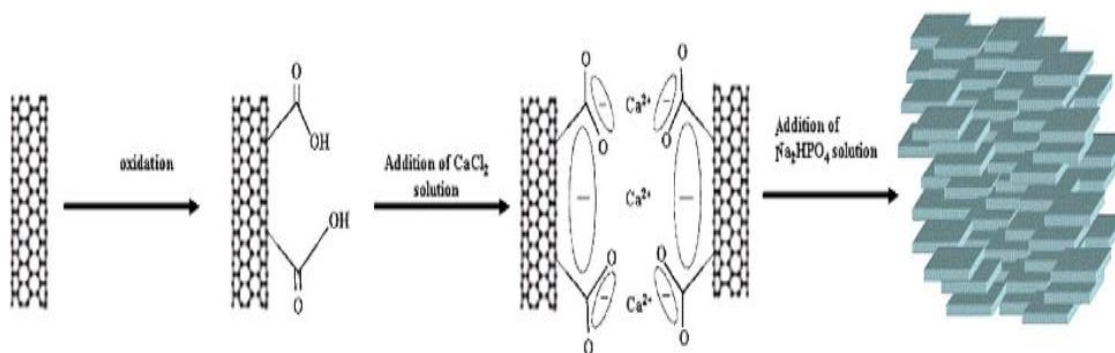
Aryal y colaboradores (2006) y White & Best (2007) reportan el recubrimiento de NTC con HAp, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y morfológicas de la HAp para implantes óseos. Además, Zhao y colaboradores (2009)

reportan el uso de estos materiales como soporte de biocatalizadores en celdas biocombustibles, con el fin de mejorar la eficiencia de la celda por aumento de la transferencia de electrones.

White & Best (2007) mencionan que métodos de formación *in situ* se han usado para recubrir NTC con HAp, los cuales producen compuestos más homogéneos y su síntesis es sencilla comparada con otros. Entre los métodos de formación *in situ* usados se encuentran: el de precipitación y el *Spark Plasma System* (SPS). Otro método que puede utilizarse es el SBF, ya que genera cubrimientos uniformes en superficies de sólidos bioactivos (Kokubo & Takadama, 2006).

### Método de Precipitación

Este método se ha usado comúnmente para recubrir NTC con HAp, funciona de la misma manera como se indicó para la síntesis de HAp nanométrica pura, con la única diferencia que los NTC son añadidos inicialmente a la solución que contiene el precursor de calcio y la HAp precipita sobre el nanotubo al añadir la solución con el precursor de fósforo (Aryal y colaboradores, 2009). Un esquema de este método se muestra en la figura 8.



**Figura 8.** Esquema del crecimiento de HAp en NTC (Aryal y otros, 2009).



Método SBF (Simulated Body Fluid)

Es un método que comúnmente se utiliza para predecir la bioactividad de un material, consiste en sumergir el material en un solución de SBF, cuya concentración de iones es similar a la del plasma sanguíneo, de esta forma se predice la bioactividad del material si presenta formación de apatita en su superficie (Kokubo & Takadama, 2006).

El mecanismo de este método se puede describir de la siguiente manera: cuando un material con grupos funcionales capaces de producir núcleos de apatita es sumergido en una solución SBF, se forman inicialmente estos núcleos sobre su superficie y posteriormente se produce el crecimiento espontáneo de cristales de apatita por consumo de iones de la solución (Uchida y colaboradores, 2003).

En la tabla 4 se muestra la concentración de iones de una solución de SBF y la presente en el plasma sanguíneo.

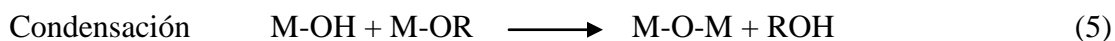
**Tabla 4.** Concentración de iones del SBF y del plasma sanguíneo humano (Kokubo & Takadama, 2006)

(mM)	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
<b>Plasma sanguíneo humano</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	0,5
<b>SBF</b>	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	0,5

## 2.8 MÉTODO SOL-GEL

Este método se basa en reacciones de hidrólisis y condensación de precursores inorgánicos para formar redes moleculares tridimensionales (Caruso & Antonietti, 2001). Por lo general los precursores usados son alcóxidos metálicos y el producto obtenido es un óxido metálico (Gutiérrez y colaboradores, 2009).

Las reacciones 4 y 5 son las reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo en el método sol-gel (Gutiérrez y colaboradores, 2009):



Siendo M es el ión metálico y R es el grupo alquil.

A medida que la reacción avanza, se forman especies condensadas que llevan a la formación de un gel compuesto por óxidos metálicos hidratados después que un exceso de agua es adicionado (Mishra y colaboradores, 2003). La gelación generalmente ocurre varios días después de que el agua es adicionada, por lo que la rapidez de este proceso se incrementa usando catalizadores ácidos o básicos (Gutiérrez y colaboradores, 2009). Además, los catalizadores ácidos (HCl, HNO<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>COOH) controlan la velocidad de reacción de hidrólisis. Por otra parte, Kumazawa y colaboradores (1993) comentan que este control origina la formación de partículas de tamaño nanométrico. En base a esto, Doeuff y otros (1987) demostraron que un gel estable y reproducible de tetrabutoóxido de titanio puede obtenerse al usar ácido acético como catalizador para la formación de dióxido de titanio.

## **2.9 FOTOCATÁLISIS**

### **2.9.1 Definición y Aplicaciones**

La fotocatalisis es la reacción química llevada a cabo por un sustrato o catalizador cuando absorbe radiación de las regiones ultravioleta ó visible (Verhoeven, 1996).

Desde su descubrimiento en 1972, ha sido usada para la producción de hidrógeno a partir de moléculas de agua y en los últimos años su interés ha sido enfocado en la eliminación de compuestos orgánicos y contaminantes, tanto del agua como del aire, convirtiéndolos en especies menos tóxicas, como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, sales y ácidos minerales (Lee, 2004).

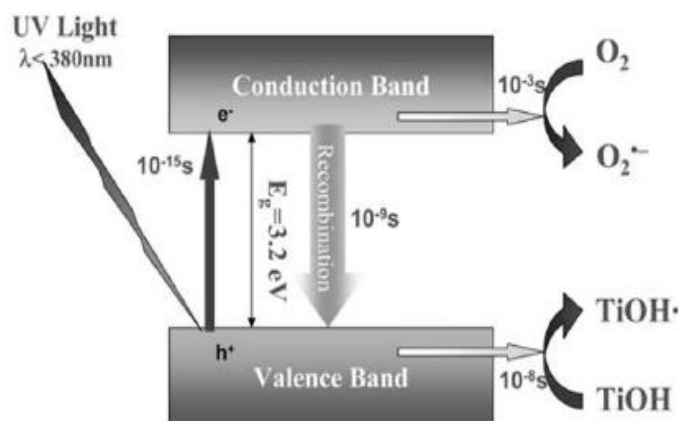
### **2.9.2 Ventajas**

Entre las ventajas que ofrece la técnica de fotocatalisis en la purificación del ambiente, se encuentran (Litter, 1999):

- ✓ Completa destrucción de los contaminantes o transformación a especies menos tóxicas.
- ✓ La reacción puede ser activada con radiación solar.
- ✓ No necesita equipos que requieran energía eléctrica.
- ✓ Poca pérdida de la actividad fotocatalítica después de varios ciclos de uso.
- ✓ No requiere el uso de sustancias fuertemente oxidantes.

### 2.9.3 Mecanismo de Fotocatálisis

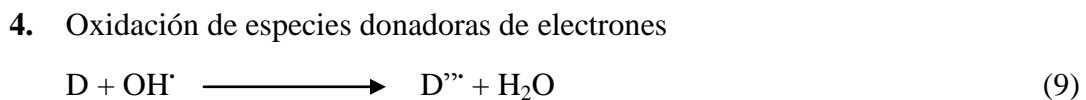
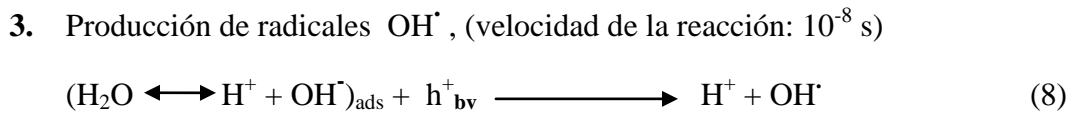
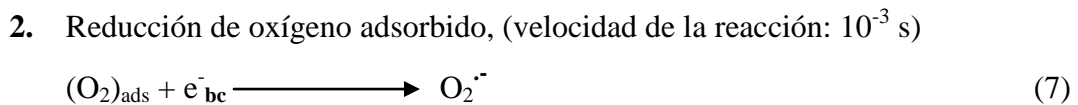
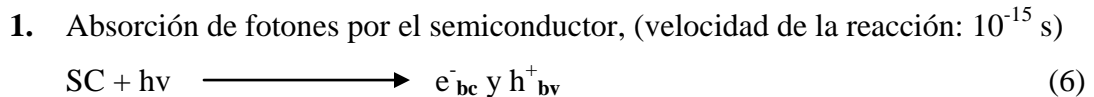
Un semiconductor (SC) está caracterizado por tener una estructura electrónica comprendida por una banda de energía ocupada o banda de valencia (bv) y una banda de energía vacía o banda de conducción (bc), separadas por una brecha de energía ( $E_g$ ), tal como se muestra en la figura 9. El mecanismo de fotocatalisis se inicia cuando un fotón con energía igual o mayor a  $E_g$  es absorbido por el semiconductor, en este momento un electrón ( $e^-$ ) de la bv es conducido a la bc y simultáneamente se genera un hueco ( $h^+$ ) en la bv. Los  $e^-$  y  $h^+$  generados pueden recombinarse en la superficie o volumen de la partícula del semiconductor y disipar la energía en forma de calor o pueden ser atrapados en estados de energía superficiales donde interactúan con especies donadoras oceptoras de electrones adsorbidas, llevándose a cabo reacciones de óxido-reducción (Litter, 1999). En base a esto, Lee (2004) menciona que moléculas de agua o iones hidroxilo ( $OH^-$ ) presentes en la superficie de un semiconductor reaccionan con los  $h^+$  formando radicales hidroxilo ( $OH^\cdot$ ), los cuales son la principal causa de degradación de contaminantes orgánicos e inactivación de microorganismos. Además, indica que los  $e^-$  generados pueden actuar con el oxígeno molecular disuelto para producir el radical súper oxidante  $O_2^{\cdot-}$ .



**Figura 9.** Mecanismo de fotocatalisis en una partícula de titania (Krishna y otros, 2005).

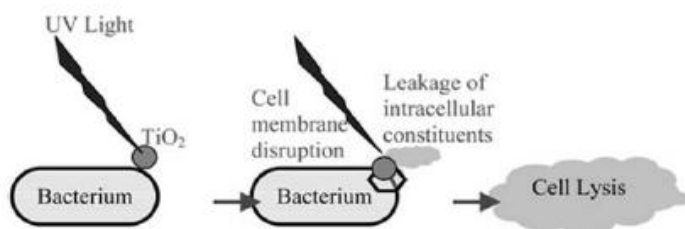
Malato y colaboradores (2009) mencionan que la eficiencia de un fotocatalizador depende de diferentes procesos de transferencia interfacial que involucran  $e^-$  y  $h^+$  y su desactivación por recombinación. Por lo que en ausencia de apropiados consumidores de  $e^-$  y  $h^+$ , la energía almacenada es disipada en pocos segundos por recombinación. Además, indica que existen otros factores que afectan la eficiencia de un proceso fotocatalítico, como el pH de la solución, la concentración de la sustancia contaminante, la masa del catalizador (la eficiencia aumenta con la masa del catalizador hasta un punto donde la turbidez impide el paso de la luz y con ello la disminución de la actividad fotocatalítica), el flujo de fotones (un exceso de flujo promueve la aceleración de la tasa de recombinación), la temperatura (un incremento de la temperatura provoca un aumento en la velocidad de fotocatálisis entre 20 y 80 °C), la presencia de iones metálicos o aniones inorgánicos (la presencia de estas especies en la solución por una parte pueden disminuir la velocidad de fotocatálisis porque compiten con otras especies adsorbidas en el fotocatalizador y en por otro lado aumentan la actividad por actuar como aceptores de  $e^-$  generados).

La fotocatálisis heterogénea involucra una serie de reacciones, las principales son descritas a continuación (Zhang y colaboradores, 2009):



### Mecanismo de fotocatalisis para la degradación microorganismos

Cuando partículas de titania están expuestas a radiación uv (ultravioleta) o visible se forman especies oxidadas, principalmente radicales  $\text{OH}^\cdot$ , las cuales descomponen la pared celular y las membranas externas de los microorganismos que se encuentran en contacto con las partículas de titania, permitiendo que el contenido celular salga de la pared y partículas de titania entren, como se muestra en la figura 10. Reacciones fotocatalíticas llevan a la oxidación del componente de la membrana celular de los microorganismos (fosfolípidos poliinsaturados), causando pérdida de funciones relacionadas con la membrana celular intacta (como la respiración celular) y con ello la muerte de los microorganismos. El tiempo de inactivación es proporcional a la complejidad y densidad de la pared celular (Lee, 2004).



**Figura 10.** Muerte fotocatalítica de una bacteria (Krishna y otros, 2005).

#### **2.9.4 La Titania como Fotocatalizador**

Los materiales que tienen la habilidad para actuar como fotocatalizadores son los semiconductores. Entre algunos semiconductores que se pueden usar en fotocatalisis se encuentran:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  y  $\text{CdS}$ . Sin embargo, los sulfuros de metales no son estables en medio acuoso porque sufren corrosión fotoanódica y son algo tóxicos, el óxido de hierro sufre corrosión fotocatódica, el óxido de zinc es inestable en soluciones acuosas iluminadas produciendo  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  en su superficie (Lee, 2004). Así, que el  $\text{TiO}_2$  se presenta como

el semiconductor más usado en fotocatalisis por sus excepcionales propiedades ópticas y eléctricas, así como su estabilidad química y bajo costo (Litter, 1999).

Entre las formas cristalográficas de la titania más usadas en fotocatalisis, la anatasa es la que exhibe mayor actividad fotocatalítica, debido a que la movilidad de los electrones en una partícula de rutilo es 89 veces menor que en una partícula de anatasa (Lee, 2004).

Zhang & Liu (2008) y Krishna y colaboradores (2005) indican que aunque la anatasa es el catalizador más efectivo en la purificación de aire y agua, su uso a nivel industrial ha sido limitado por la baja eficiencia fotocatalítica y por la necesidad de extender su banda de absorción de luz a la región visible ( $h\nu = 420\text{-}900\text{ nm}$ ).

### **2.9.5 Aumento de la Eficiencia Fotocatalítica de la Titania**

En la búsqueda de aumentar la eficiencia fotocatalítica de la titania varias investigaciones se han realizado que incluyen el dopaje de titania con metales, no metales y otros óxidos metálicos. Así, Krishna y otros (2005) señalan que dopaje con especies metálicas y no metálicas son los métodos más factibles para aumentar la eficiencia fotocatalítica de la titania, ya que las especies metálicas ubicadas en la superficie pueden atrapar los  $e^-$  generados reduciendo así la recombinación y átomos de especies no metálicas se incorporan en la estructura cristalina de la titania reduciendo la  $E_g$  para permitir la adsorción de luz visible. Por su parte, Wang y colaboradores (2009) indican el uso de varias especies no metálicas para mejorar la eficiencia fotocatalítica de la titania, como nitrógeno, carbón, boro y flúor; mientras que Maruska & Ghosh (1979) mencionan el uso metales, como vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto y níquel.

Influencia de partículas de plata y níquel sobre la titania.

- Plata (Ag)

La plata es un metal de transición que influencia fuertemente la separación de carga en la titania por consumo de los  $e^-$  generados en presencia de radiación electromagnética, como se muestra en la reacción 11 (Litter, 1999):



Por otro lado, la plata tiene en si misma capacidad desinfectante, que ha sido reconocida históricamente en el recubrimiento de equipos médicos y en la descontaminación del agua. El efecto desinfectante de la plata ha sido explicado por la interacción de las partículas con la membrana celular de microorganismos, afectando las funciones vitales de estos. En este sentido, partículas de plata con tamaños de 1 a 10 nm son óptimas para este fin (Li y otros, 2008).

- Níquel (Ni)

El níquel es un metal de transición que se ha usado mayormente en catálisis para reformación de metano y otros procesos. Además, Zhang & Liu (2008) probaron el efecto de este metal sobre la titania para la degradación fotocatalítica de formaldehído, obteniendo que estas las partículas de níquel actúan como consumidoras de  $e^-$  generados para aumentar la eficiencia fotocatalítica de la titania.

### 2.9.6 Técnicas para Deposición de Partículas Metálicas sobre Soportes

Entre algunos de los métodos usados para depositar partículas metálicas de tamaño nanométrico en soportes catalíticos, se encuentran: precipitación-deposición,



coprecipitación, impregnación húmeda, cosputering, microemulsiones y deposición química de vapor. Sin embargo, los métodos más usados para este fin son el de impregnación húmeda y el de coprecipitación (Li y colaboradores, 2006). Por otra parte, González y colaboradores (2009) señalan que estos métodos comúnmente no dan una buena distribución del tamaño de partícula, la cual permite mayor eficiencia de la función catalítica.

### Método de Impregnación Húmeda

Este método consiste en adicionar partículas metálicas a un soporte por precipitación o cristalización, mediante la evaporación de una solución de la sal metálica donde se encuentra el soporte (Krstic, 2010).

Es el método más usado industrialmente como lo reportan Zang y colaboradores (2009), por ser un proceso continuo, tener bajo costo en energía y equipos, operar a bajas temperaturas, lograr buena dispersión de las partículas y permitir un control fácil de los parámetros de síntesis.

### Método Poliol

Este método consiste en la precipitación directa de un metal por la reducción de la sal metálica al reaccionar con un alcohol de alto punto de ebullición a bajas temperaturas. El alcohol de alto punto de ebullición puede ser: etilenglicol, dietilenglicol y otros polialcoholes (Flores y colaboradores, 2009).

Las ventajas de este método son: síntesis de partículas nanométricas bien dispersas y sin aglomeración, control en los parámetros de síntesis y no permite la formación de otras fases del óxido de metálico (Tseng y otros, 2009).

## 2.10 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.10.1 Análisis Estructural

#### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Es una técnica que se utiliza principalmente como análisis cualitativo para la identificación de grupos funcionales y sustancias orgánicas. Además, se emplea como análisis cuantitativo en la determinación de la concentración de sustancias en una mezcla (Espectroscopia de Absorción Molecular en el Infrarrojo, 2008). Se basa en las vibraciones y rotaciones moleculares que se producen en una molécula cuando absorbe radiación de la región infrarroja. Así, un grupo funcional de una molécula con momento dipolar distinto de cero, tiene una frecuencia de vibración que depende de la masa de los átomos y la fuerza de enlace (Skoog y otros, 2005), como se observa en la ecuación 12:

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (12)$$

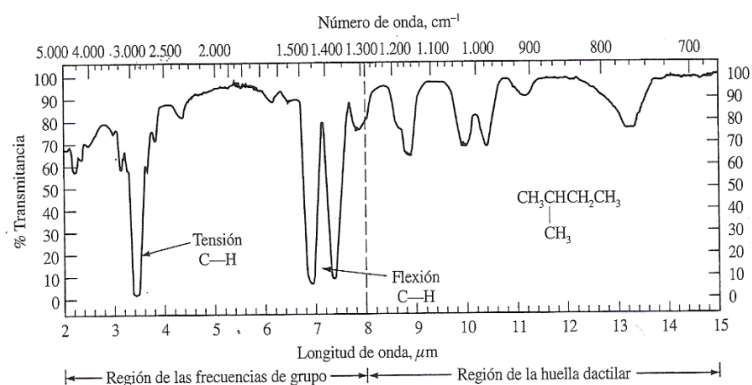
$$\lambda = \frac{c}{\nu_m} \quad (13)$$

Donde:  $\nu_m$  es la frecuencia de la vibración,  $k$  es la fuerza del enlace,  $\mu$  es la masa reducida,  $\nu$  es el número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  la velocidad de la luz =  $3 \times 10^{10}$  cm/s,  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de los átomos unidos por el enlace.

Cada enlace distinto tiene asociado una frecuencia de vibración, la cual está relacionada con el número de ondas de la región infrarroja, como se observa en la ecuación 12. Cuando una longitud de ondas de la región infrarroja coincide con la frecuencia de vibración de un enlace en una molécula, se origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, originando a su vez absorción de cierta cantidad

de radiación. Esta cantidad de radiación se mide como porcentaje de transmitancia y cualquier cantidad de adsorción de radiación por la molécula implica una disminución de la transmitancia. La intensidad de la radiación absorbida depende del momento dipolar de un enlace y de las interferencias ocasionadas por el acoplamiento de bandas de adsorción. Cada enlace ó grupo funcional de una molécula tiene una banda de absorción distinta e incluso el mismo enlace de diferentes moléculas presenta bandas distintas debido a la influencia de los demás átomos sobre el enlace (Skoog y otros, 2005).

El espectrofotómetro de infrarrojo es un equipo que mide las frecuencias del espectro electromagnético a las que cierta intensidad de radiación infrarroja es absorbida, como consecuencia de vibraciones moleculares (Wade, 2004). El barrido del número de onda en una gráfica por lo general se encuentra entre  $650$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  (infrarrojo medio). La región que va de  $1200$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  se llama *región de grupos funcionales*, porque en ella se encuentran las bandas asociadas a las vibraciones de enlaces individuales y grupos funcionales, mientras que la región con bandas de adsorción menores a  $1200\text{ cm}^{-1}$  se denomina *huella dactilar*, ya que cada molécula tiene bandas características en esta región (Espectroscopia de Absorción Molecular en el Infrarrojo, 2008). En la figura 11 se muestra el espectro IR del isopentanol (Skoog y otros, 2005).



**Figura 11.** Espectro Infrarrojo de una molécula de isopentanol (Skoog y otros, 2005).

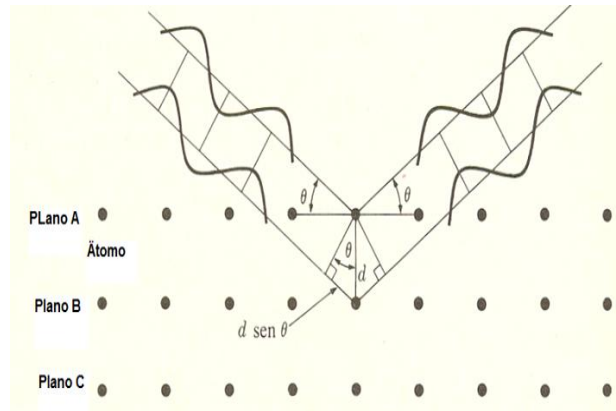
La identificación cualitativa de grupos funcionales o compuestos se obtiene de los picos de adsorción de un espectro IR, como el mostrado en la figura 11. En primer lugar se identifican los grupos funcionales en la región que va de 1200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , usando tablas de referencia como la tabla 5. Luego se procede a analizar la región de huella dactilar, que es única para cada compuesto distinto (Espectroscopia de Absorción Molecular en el Infrarrojo, 2008).

**Tabla 5.** Bandas de absorción de algunos grupos funcionales (Espectroscopia de Absorción Molecular en el Infrarrojo, 2008).

INTERVALO DE FRECUENCIAS ( $\nu = \text{cm}^{-1}$ )	TIPO DE VIBRACIÓN	ENLACE
3500-3200	Tensión	O-H, N-H
3300-3000	Tensión	=C-H, C-H, Ar-H
3500-2500	Tensión	O-H + C-H (ácidos)
3000-2800	Tensión	CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -, C-H, O=C-H
2400-2100	Tensión	C N, C N
2000-1650	Vibraciones Secundarias	Ar-H
1800-1650	Tensión	C=O (ácidos, aldehídos, cetonas, aminas, esteres)
1675-1500	Tensión	C=C, C=N (alifáticos y aromáticos)
1650-1550	Deformación	N-H
1475-1300	Deformación	C-H
1300-1050	Tensión	C-O (esteres)
1000-600	Deformación	C=C-H, Ar-H (fuera del plano)

### Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que se usa para determinar la estructura cristalina de una sustancia, tipo de sustancia y tamaño de partícula ó cristal. Está técnica se basa en la difracción de ondas por parte de una estructura periódica (cristalina). Así, cuando cierta radiación electromagnética con longitud de onda situada en la región de rayos X atraviesa la estructura, esta refleja la radiación incidente con la misma intensidad, tal como se muestra en la figura 12 (Propiedades y Estructuras de los Sólidos, 2008).



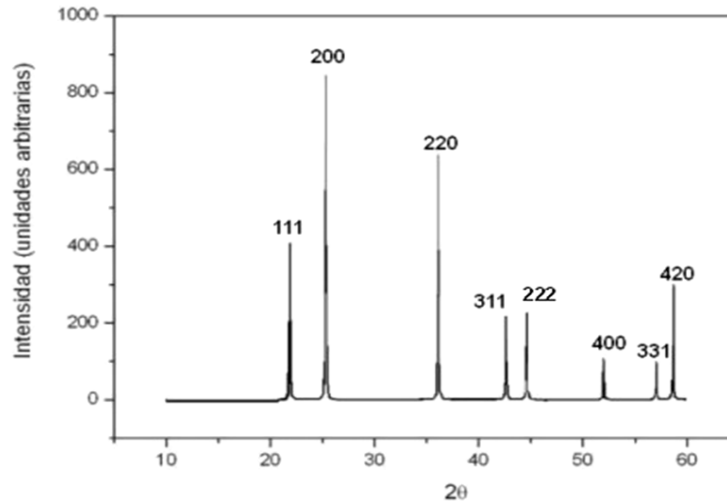
**Figura 12.** Difracción por planos sucesivos de átomos (Propiedades y Estructuras de los Sólidos, 2008).

Para que la radiación incidente se pueda reflejar en una sola dirección es necesario que la diferencia entre el camino de las ondas difractadas por planos consecutivos sea igual a la longitud de onda, como se observa en la ecuación 14, llamada *Ley de Bragg* (Propiedades y Estructuras de los Sólidos, 2008).

$$n\lambda = 2d (\text{sen } \theta) \tag{14}$$

Donde  $n$  es cualquier número entero arbitrario (para fines prácticos se considera 1),  $d$  es la distancia entre dos átomos de planos paralelos,  $\lambda$  es la longitud de onda a la cual es irradiada la muestra y  $\theta$  es el ángulo de radiación.

En un difractómetro, la ecuación 14 se utiliza para generar un patrón de difracción, donde se muestra la intensidad de la radiación difractada como función del ángulo incidente. Cada pico del difractograma generado haciendo un barrido del ángulo incidente a la misma longitud de onda y posee un número de tres cifras llamado *índice de Miller*, el cual es una relación entre la distancia entre los planos y los parámetros de red de una estructura cristalina, por lo que con esta técnica se puede determinar la estructura cristalina y el tamaño del cristal de una sustancia (Propiedades y Estructuras de los Sólidos, 2008). Un ejemplo de un difractograma es mostrado en la figura 13.



**Figura 13.** DRX de Ioduro de Potasio (Propiedades y Estructuras de los Sólidos, 2008).

Generalmente, para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción; mientras que el tamaño de cristal se obtiene al relacionar la anchura del pico principal a su altura media, como lo expresa la ecuación 15, nombrada *ecuación de Scherrer* (Wesley, 2008):

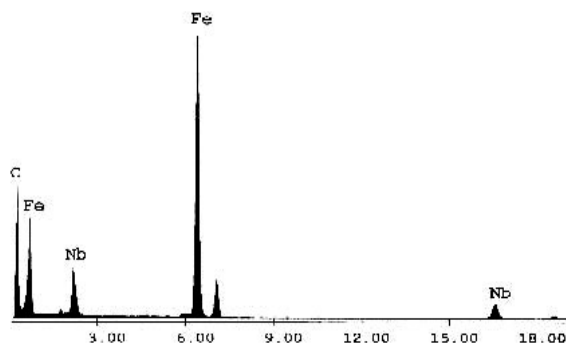
$$dp = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (15)$$

Donde:  $dp$  es el diámetro de partícula,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $k$  es la constante de Scherrer (generalmente toma un valor de 0,9) y  $B$  es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

### Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (EDS)

Este análisis es utilizado para determinar la composición elemental de una muestra o de un área de interés de la misma. Esta técnica funciona como un elemento integrado de un microscopio electrónico de barrido ó de un microscopio electrónico de transmisión (Análisis EDX, 2010).

Este análisis consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones, el cual causa que los electrones de los átomos de la muestra salgan del átomo y la vacancia dejada por el electrón desalojado es posteriormente ocupado por un electrón ubicado en una capa de alta energía del interior del átomo, como consecuencia se emite un fotón de energía (Análisis EDX, 2010). Los rayos X son detectados por un semiconductor y procesados por un fotomultiplicador, el cual envía la señal a un amplificador y de éste pasa a un convertidor para que pueda ser procesada en un software que muestra espectros con picos correspondientes a los niveles de energía, tal como se muestra en la figura 14. Los átomos de cada elemento emiten rayos X con una cantidad única de energía. Así, al medir las distintas cantidades de energía presente en los rayos-X liberados por una muestra, se identifican los distintos átomos presentes en ella (Transmission Electron Microscopy, 2008).



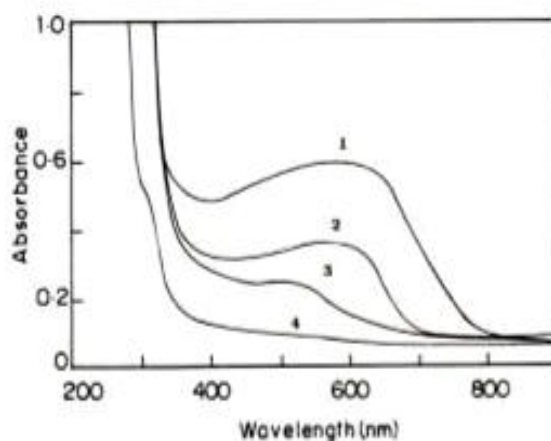
**Figura 14.** Imagen de un espectro EDS (Béjar y otros, 2002).

El análisis cuantitativo lo realiza el mismo software, usando la intensidad de los picos y se presenta como porcentaje en peso de cada elemento. Así, cuanto mayor sea el pico mayor será la concentración del elemento en la muestra.

Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible)

Esta técnica se basa en la radiación absorbida por las distintas especies de un compuesto y utiliza radiación de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana. Teniendo en cuenta que la cantidad de radiación que absorbe cada molécula distinta es única, se pueden determinar distintas especies presentes en una muestra. Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una muestra absorbente, la intensidad incidente del haz ( $I_0$ ) es atenuada hasta  $I$ . La fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia ( $T$ ), donde  $T = I/I_0$ ; por aspectos prácticos se utiliza la absorbancia ( $A$ ) en lugar de la transmitancia (Espectrometría ultravioleta-visible, 2010).

El instrumento utilizado para esta técnica es un espectrofotómetro UV-Vis, el cual mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ) y la compara con la intensidad de luz que incide la muestra ( $I_0$ ). De esta manera, se genera un espectro ultravioleta, el cual consiste en un gráfico de absorbancia en función de la longitud de onda, como se muestra en la figura 15 (Espectrometría ultravioleta-visible, 2010).



**Figura 15.** Espectro UV-Visible de varias muestras (Arulmani y otros, 2008).

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, para determinar el contenido y fuerza de una sustancia, en



la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados. Sin embargo, la absorción UV-visible no es una prueba específica para ningún compuesto determinado (Espectroscopia ultravioleta-visible, 2010).

### **2.10.2 Análisis Térmico**

#### Análisis Termogravimétrico (TGA)

Es una técnica que se utiliza para determinar el comportamiento térmico de una muestra. Consiste en la medición de los cambios de masa de la muestra con el aumento de la temperatura, para ello se usa un sistema que consta principalmente de una microbalanza, un horno, un programador de temperatura y un detector (Ehrenstein y otros, 2004). Cuando aumenta la temperatura en el horno se produce un cambio en la masa de la muestra, esto provoca un desequilibrio en la microbalanza que ocasiona un cambio en la trayectoria del haz y por lo tanto en la corriente, la cual es detectada por un software. El resultado de este proceso es una gráfica del cambio de masa en función del tiempo o la temperatura, que permite determinar en una muestra su composición inicial, composición de compuestos intermedios y del producto final, su estabilidad térmica, pureza, la temperatura de degradación, oxidación y transformación (Métodos de Análisis Térmico, 2008).

Este análisis se puede llevar a cabo bajo atmósfera de aire, atmósfera inerte (He, Ar ó Ne) o atmósfera oxidativa suave (1-5% de O<sub>2</sub> en un gas inerte). Usando atmósfera inerte se determina la estabilidad térmica pura (pirolisis) del material, mientras que una atmósfera oxidativa sirve para determinar la estabilidad térmica oxidativa (Métodos de Análisis Térmico, 2008). En la figura 16 se muestra el termograma de un tipo de NTC (Pepka, 2010).

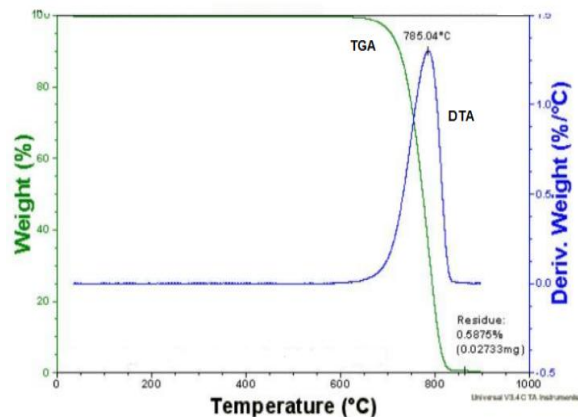


Figura 16. Imagen de un Termograma de NTCPM (Pepka, 2010).

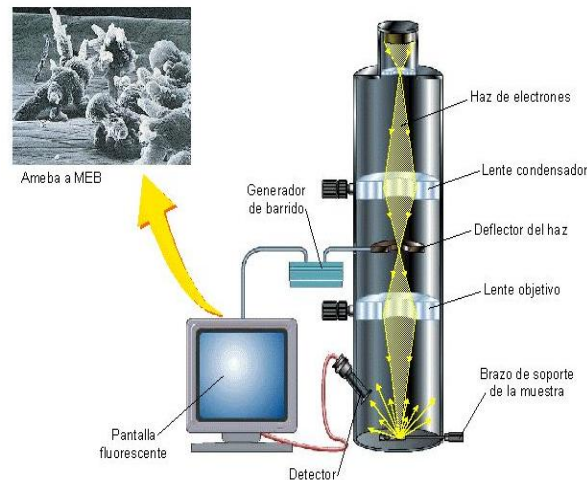
### 2.10.3 Análisis Morfológico

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en la observación de imágenes de materiales con tamaño nanométrico, usando un microscopio electrónico. Esta técnica proporciona información visual sobre la morfología de la muestra, así como información sobre las características de su estructura cristalina y su composición química. Los microscopios modernos de este tipo, pueden alcanzar resoluciones hasta 0,1 nm (Bazzola y Rusell, 1999).

Los componentes principales de un MET son: un sistema iluminador, un portamuestra, un sistema de lentes objetivos, un sistema de lentes magnificadores (lentes intermedios y lentes proyectores), un sistema de recolección de datos, un sistema de análisis químico y una cámara fotográfica, como se muestra en la figura 17. El sistema iluminador consiste en un cañón de electrones, los cuales se hacen converger sobre una muestra delgada por medio de un sistema de lentes

condensadores. Cuando este haz de electrones atraviesa la muestra se producen diferentes radiaciones, como rayos X y pérdida de energía de electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados que salen de la muestra pasan a una serie de lentes electromagnéticas que magnifican la imagen, de modo que los electrones convergen a un punto A que genera un punto de la imagen de la muestra, creando la imagen punto a punto. Los lentes objetivos se encargan principalmente de la formación de la imagen y los lentes intermedios y proyectores de la magnificación. La diferencia principal entre este tipo de microscopio y el microscopio de luz, es que el MET usa lentes constituidos de solenoides electromagnéticos, mientras que los lentes del microscopio de luz son de vidrio o cuarzo. Estos lentes compuestos por solenoides son los que permite obtener magnificaciones hasta  $10^6$  (Bozzola & Rusell, 1999).

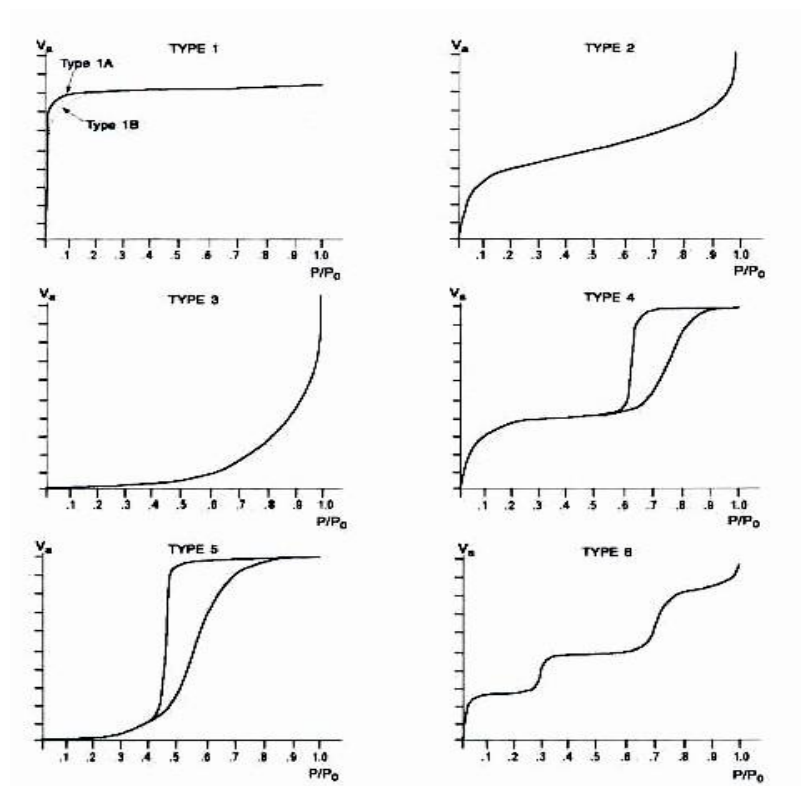


**Figura 17.** Esquema de un Microscopio Electrónico de Trasmisión (Imagen TEM, 2010).

Adsorción y Desorción de N<sub>2</sub>:*Isotermas de Adsorción.*

Son curvas que representan la cantidad de un gas adsorbido o desorbido por un sólido a una temperatura específica como función de la presión del gas. Generalmente se hace a la temperatura de ebullición de un gas y el más comúnmente utilizado es el nitrógeno, que posee una temperatura de ebullición de 77,35 K. Las Isotermas de Adsorción permiten establecer distintas características de los materiales como presencia, tipo y distribución de poros. Un análisis detallado de las isotermas unido a información termodinámica adecuada, permite obtener importante información sobre el área superficial y el diámetro de poro (Webb & Orr, 1997).

La textura del sólido (su superficie interna y su porosidad) también juega un papel importante en la manera como ocurre la adsorción. Por lo tanto, es posible que las primeras moléculas del gas sean atraídas y adsorbidas primero por aquellos poros pequeños, donde el potencial energético es más fuerte. La adsorción proseguirá en poros de tamaño creciente, para los cuales el potencial energético será cada vez más débil. Es por esto que resulta lógico que sólidos de diferentes texturas posean distintas isotermas de adsorción. En base a esto, la IUPAC clasifica las isotermas en 6 tipos, las cuales se muestran a continuación (Webb & Orr, 1997).



**Figura 18.** Tipos de isothermas de adsorción de la clasificación de la IUPAC (Webb & Orr, 1997).

Las isothermas *tipo I* se obtienen para materiales microporosos, en ellas se observa que aumenta rápidamente la adsorción con relación a la presión relativa.

Las isothermas *tipo II* están asociadas a materiales macroporosos o no porosos. Se observa que el punto de inflexión se obtiene cuando la primera monocapa de gas adsorbido se ha formado completamente. El punto de saturación se obtiene a altas presiones cuando el material ha llegado a un número infinito de capas adsorbidas.

Las isothermas *tipo III* son características de materiales macroporosos que presentan una débil adsorción sólo en el límite de altas presiones.

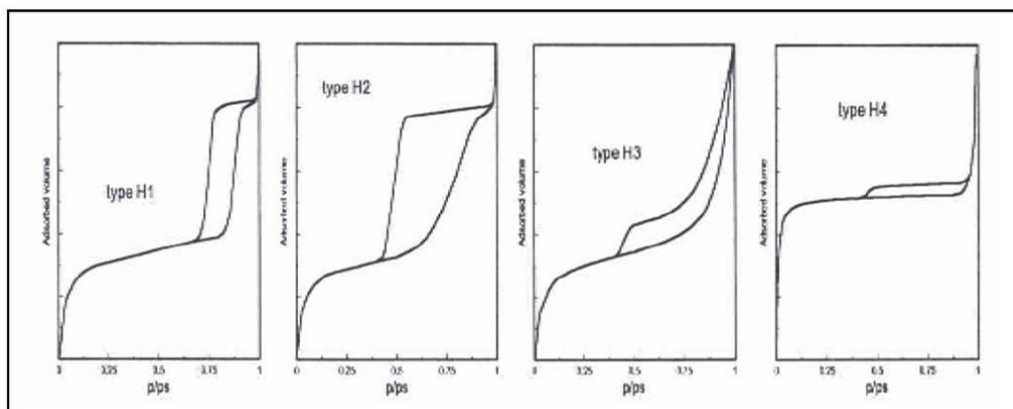
Las isothermas *tipo IV* resultan características de materiales mesoporosos, reflejan un comportamiento parecido a la isoterma tipo II, con la diferencia de que la

condensación ocurre a presiones relativas más bajas y son las únicas que muestran histéresis durante la desorción, es decir, la isoterma de desorción no sigue el mismo camino que la isoterma de adsorción.

El fenómeno de histéresis se debe a que durante la adsorción el llenado por capas va ocurriendo primero en la primera capa, luego en la segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas dentro de los poros. La desorción por el contrario, está controlada por el tamaño de la boca del poro, por ello mientras más pequeña es la entrada del mismo mayor es la histéresis, puesto que se tiene que romper el menisco que ocurre cuando condensa el gas en el. Se han reportado diferentes tipos de histéresis mostradas en la figura 19, las cuales se encuentran asociadas a la forma de los canales.

Las isothermas *tipo V* también resultan características de algunos materiales mesoporosos. Sin embargo, en este caso las moléculas de adsorbato tienen una afinidad mayor entre ellas que con la superficie y a consecuencia de esto la formación de la monocapa ocurre a presiones moderadamente bajas. Una vez formada ésta, se comienzan a adsorber más moléculas de gas.

Las isothermas *tipo VI* son indicativas de materiales no porosos, ultramicroporosos o de sólidos que al menos tienen una superficie completamente uniforme.



**Figura 19.** Tipo de histéresis de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Webb & Orr, 1997).

Método de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Esta técnica es la más usada para determinar el área superficial de sólidos porosos, se basa en una extensión de la teoría de Langmuir, que es una teoría de adsorción molecular de monocapas, a la absorción de múltiples capas (Métodos y Técnicas Analíticas, 2010).

En este sentido, el área superficial de un sólido se determina por la cantidad de moléculas de un adsorbato que forma la monocapa (la primera capa sobre la superficie del sólido) a partir de la ecuación de BET (ecuación 16):

$$\frac{v}{v_m} \frac{P_0}{P_0 - P} = \frac{C + 1}{C} + \frac{C - 1}{C} \frac{P}{P_0} \tag{16}$$

Donde:

P es la presión de equilibrio de los adsorbatos a la temperatura de adsorción

P<sub>o</sub> es la presión de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción

v es la cantidad de gas adsorbida (cm<sup>3</sup>/g)

v<sub>m</sub> es la cantidad de gas adsorbido en la monocapa (cm<sup>3</sup>/g)

C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción en las capas (adm)

El área superficial se obtiene al graficar los valores de P/v(P<sub>o</sub>-P) en función de P/P<sub>o</sub>, y el rango de linealidad de la grafica solo se obtiene para presiones relativas (P/P<sub>o</sub>) comprendidas entre 0,05 y 0,35. La pendiente M y la intercepción I se usan para calcular el valor de v<sub>m</sub> y C como se indica en las ecuaciones 17 y 18 (Métodos y Técnicas Analíticas, 2010).

$$M = \frac{C - 1}{C} \tag{17}$$

$$I = \frac{C + 1}{C} \tag{18}$$

El valor de  $v_m$  es el que se utiliza para el cálculo del área superficial específica de una muestra y en esto se basan los equipos destinados a calcular dicha área. Clásicamente, las mediciones son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen el volumen de gas que compone la monocapa y en consecuencia el número de moléculas. Posteriormente se calcula el área superficial de la muestra (Métodos y técnicas analíticas, 2010).



CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En las siguientes figuras se presenta de forma esquemática la metodología seguida para lograr los objetivos propuestos en esta investigación.

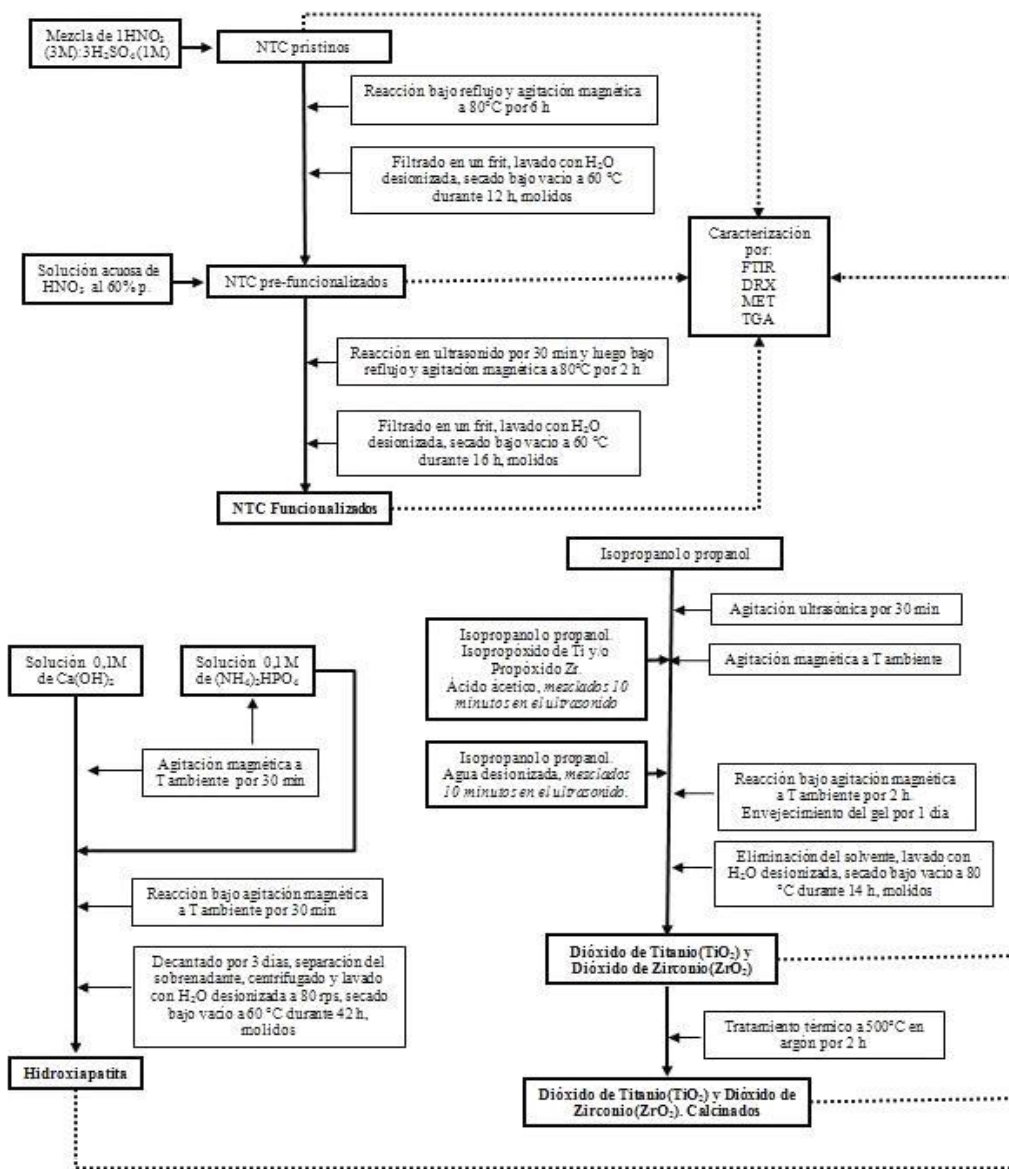


Figura 20. Esquema sobre la metodolog3a de la s3ntesis y caracterizaci3n de las sustancias puras:

NTC, HAp, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>.

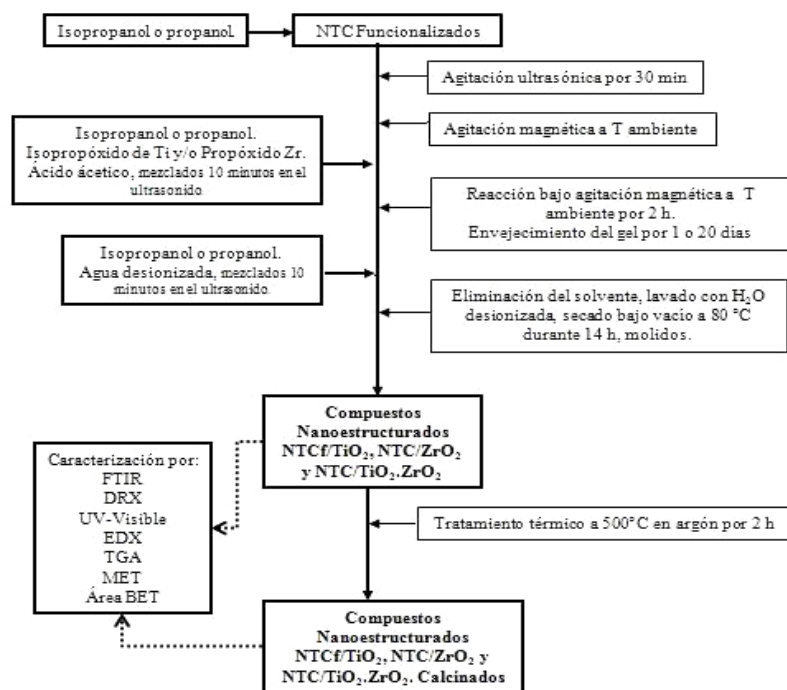


Figura 21. Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de los diferentes compuestos nanoestructurados: NTCf/TiO<sub>2</sub>, NTCf/ZrO<sub>2</sub> y NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>.

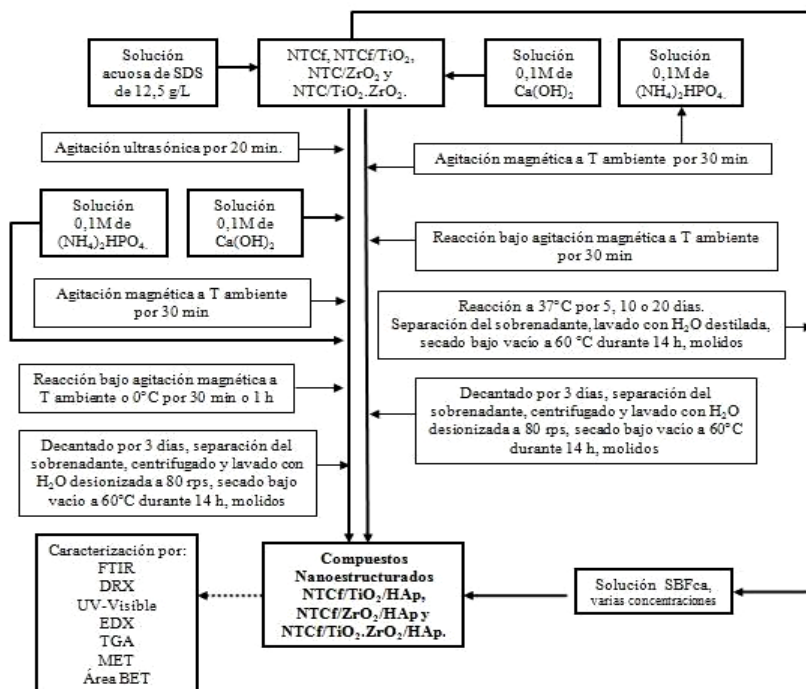


Figura 22. Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de los diferentes compuestos nanoestructurados: NTCf/TiO<sub>2</sub>/HAp, NTCf/ZrO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>/HAp.

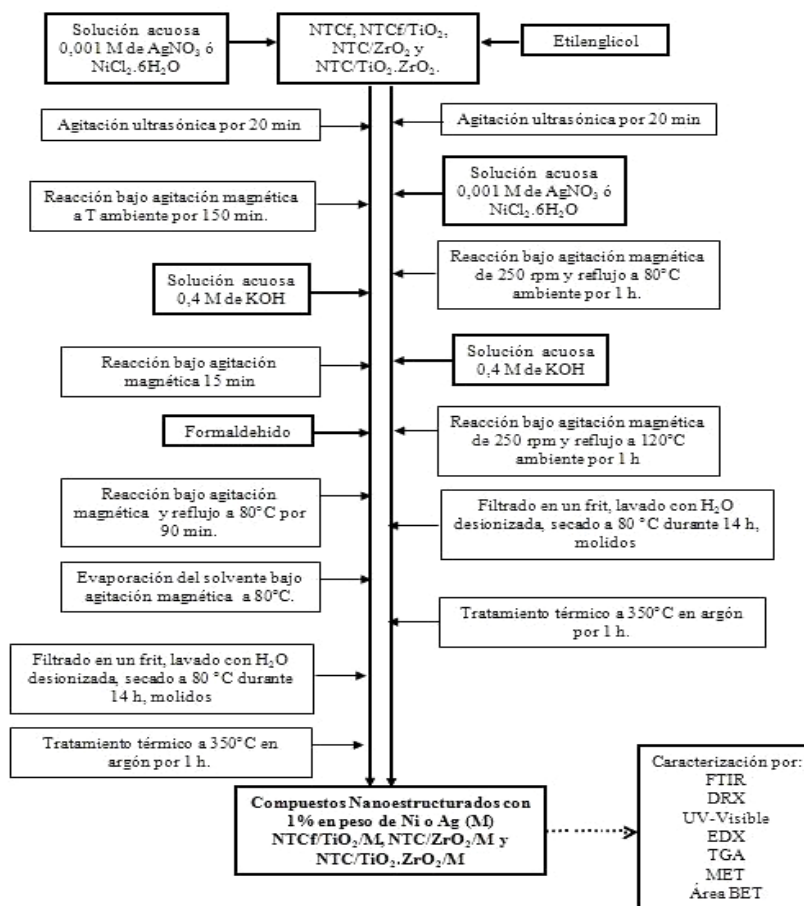


Figura 23. Esquema sobre la metodología de la síntesis y caracterización de los diferentes compuestos nanoestructurados: NTCf/TiO<sub>2</sub>/M, NTCf/ZrO<sub>2</sub>/M y NTCf/TiO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>/M.

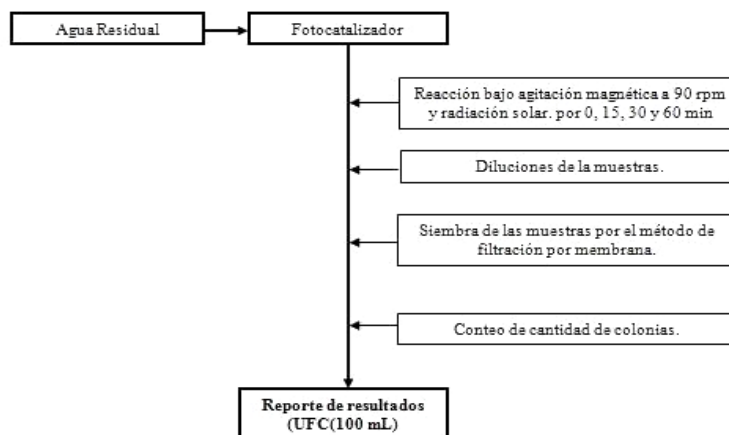


Figura 24. Esquema sobre la metodología de las pruebas preliminares de actividad fotocatalítica en bacterias coliformes.

A continuación se presenta detalladamente la metodología expuesta en los esquemas mostrados en las figuras 20, 21, 22 23 y 24.

### **3.1 FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO**

La funcionalización se realizó con el fin de insertar a las paredes de los nanotubos de carbono, grupos funcionales que permitieran la unión química del nanotubo con otros compuestos y para eliminar impurezas presentes en las paredes de los mismos. El procedimiento a emplear para lograr este objetivo fue el descrito por Covis (2009) y consta de una prefuncionalización y una funcionalización, que se describen a continuación.

#### **3.1.1 Prefuncionalización**

Este paso se llevó a cabo para eliminar impurezas presentes en las paredes de los nanotubos y para ello se siguió la siguiente metodología:

1. Se preparó por separado 100 mL de una solución 3M de ácido nítrico y 300 mL de una solución 1M de ácido sulfúrico.
2. 1.0 g de NTCPM fueron agregados a un balón de 500 mL previamente lavado, secado e identificado.
3. Se agregó primero la solución de ácido nítrico al balón que contiene los nanotubos de carbono y posteriormente la solución de ácido sulfúrico muy lentamente.
4. Se colocó el balón con la mezcla de reacción bajo reflujo a una temperatura de 80 °C aproximadamente y una velocidad de agitación de 400 rpm por un lapso de 6 horas.

5. Culminado el tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente antes de proceder al proceso de filtrado, lavado y secado de los nanotubos.
6. Los nanotubos fueron filtrados en un frit de placa porosa.
7. Se lavó los nanotubos agregando varias veces agua desionizada al frit hasta que el pH de la solución de lavado fue neutro.
8. Los nanotubos lavados se secaron en una estufa bajo vacío a 25 in de Hg y 60 °C durante 12 horas.
9. Por último los nanotubos fueron molidos en un mortero.

Los nanotubos de carbono resultantes de este proceso reciben el nombre de NTCp.

### **3.1.2 Funcionalización**

Este paso se realizó para agregar grupos carboxilos (-COOH) e hidroxilo (-OH) a las paredes de los nanotubos de carbono, siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Se preparó 100 mL de una solución de HNO<sub>3</sub> al 60% en peso.
2. Se agregó los NTC prefuncionalizados y 80 mL de la solución de ácido nítrico en un balón de 250 mL.
3. El balón con la mezcla de reacción se colocó bajo agitación ultrasónica por 30 minutos y luego bajo reflujo a 80 °C aproximadamente y 400 rpm por 2 horas.
4. Finalizado el reflujo, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se diluyó con 200 mL de agua desionizada antes del proceso de filtrado.
5. Los procesos de filtrado y lavado, se realizaron igual que en los pasos 6 y 7 del proceso de prefuncionalización.
6. Los nanotubos lavados se secaron en una estufa o en una línea bajo vacío a 25 in de Hg y 60 °C durante 16 horas.

7. Los nanotubos fueron molidos en un mortero de porcelana y luego se tamizaron usando un tamiz de 125  $\mu\text{m}$ .

Los nanotubos de carbono resultantes de este proceso que se secaron en una línea reciben el nombre de NTCfA; mientras que los que se secaron en una estufa reciben el nombre de NTCfB.

### **3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PURAS**

Previo a la síntesis de los materiales compuestos nanoestructurados se caracterizaron las sustancias puras, las cuales son: nanotubos de carbono prístinos (NTC prístinos), nanotubos de carbono prefuncionalizados (NTCp), nanotubos de carbono funcionalizados (NTCf), hidroxiapatita, titania y zirconia, mediante las técnicas FTIR, DRX, TGA y MET.

Para la caracterización de la HAp, la titania y la zirconia se realizó la síntesis de dichas sustancias, como se indica a continuación.

#### **3.2.1 Síntesis de la Hidroxiapatita**

El proceso de síntesis de la HAp consiste en un método de precipitación química establecido en el laboratorio de polímeros del IVIC, en el cual se emplea hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y fosfato monoácido de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) como precursores de iones calcio y fósforo, respectivamente.

La reacción entre estos reactivos para formar HAp se describe mediante la ecuación 3. La tabla 6 muestra la cantidad de reactivos que fueron necesarios para preparar 2,50 gr de HAp, tomando en cuenta la pureza de los reactivos. La metodología que se siguió para la preparación de la hidroxiapatita, se describe a continuación:

**Tabla 6.** Cantidades de reactivos empleados para prepara 2,50 g. de HAp.

Reactivo	Cantidad en gramos	Volumen de la solución 0,1 M
Ca(OH) <sub>2</sub>	1,8680	252
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,9997	151

1. Se pesó las cantidades de reactivos indicadas en la tabla 6 en una balanza analítica.
2. Se preparó por separado una solución 0,1M de Ca(OH)<sub>2</sub> y una solución 0,1M de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.
3. Cada solución fue agitada por separado a 400 rpm por 30 minutos.
4. Transcurrido los 30 minutos, la solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> se transfirió a un balón de adición y se agregó sobre la solución de Ca(OH)<sub>2</sub>, gota a gota.
5. Finalizada la adición de la solución de fósforo sobre la de calcio, se dejó la reacción bajo agitación durante otros 30 minutos.
6. Luego se vertió toda la mezcla de reacción a un recipiente de plástico con tapa y se dejó decantar durante 3 días.
7. Se separó la HAp depositada en el fondo del recipiente mediante decantación de la fase líquida.
8. La HAp se centrifugó repetidas veces a 80 rps, lavándola con agua desionizada cada vez, hasta que el pH del agua de lavado fue neutro.
9. La HAp lavada se secó bajo vacío a 60 °C durante 42 horas.
10. La HAp seca se trituró en un mortero para obtener un polvo fino.

### 3.2.2 Síntesis del Óxido de Titanio y Óxido de Zirconio

La síntesis de óxido de titanio se basa en la técnica sol-gel ampliamente empleada en la obtención de óxidos metálicos nanoestructurados. En este caso se empleó isopropóxido de titanio y zirconio como precursores para la síntesis de titania y zirconia, respectivamente; isopropanol como solvente; pequeñas cantidades de ácido acético y agua desionizada.

Síntesis del dióxido de titanio

Para la síntesis de titanía se usó una relación molar de isopropóxido: isopropanol: agua: ácido = 1: 120: 4: 1,5. Así, para obtener 2,0 g. de titanía se usaron las cantidades de reactivos mostradas en la tala 7:

**Tabla 7.** Cantidades de reactivos empleados para prepara 2,0 g. de titanía.

Reactivo	Cantidad
Volumen de Isopropóxido de Titanio (mL)	7,6
Volumen de Isopropanol (mL)	242,1
Volumen de Agua Desionizada (mL)	1,80
Volumen de Ácido Acético (mL)	2,17

La síntesis de la titanía se realizó empleando la siguiente metodología:

1. Se pesó y midió las cantidades de reactivos mostrados en la tabla 7.
2. Se colocó en un balón de 500 mL la mitad de la cantidad de isopropanol.
3. Se colocó el isopropóxido de titanio junto con la cuarta parte del volumen de isopropanol y el ácido acético en un balón de 100 mL.
4. La mezcla que contiene el precursor se sometió a agitación ultrasónica durante 10 minutos.
5. Transcurrido los 10 minutos, la mezcla anterior se colocó en un recipiente de adición para dejarla caer gota a gota sobre el isopropanol, el cual se colocó en este momento a agitación mecánica a 600 rpm y temperatura ambiente.
6. Se colocó la cuarta parte restante del volumen de isopropanol con el agua desionizada en un balón de 100 mL y se mezcló usando agitación ultrasónica durante 10 minutos.
7. Una vez que terminó el goteo de la solución que contiene el precursor, se adicionó la solución con el agua desionizada al recipiente de adición y se goteo sobre la solución anterior.
8. Culminada la adición de los reactivos, la reacción se mantuvo por un tiempo de 2 horas conservando las mismas condiciones de agitación y temperatura.



9. La mezcla se dejó decantar y se extrajo el solvente.
10. Se realizaron 2 ciclos de lavado, repitiendo el paso anterior para cada ciclo.
11. La sustancia resultante se secó bajo vacío a 80 °C por 14 horas.
12. Se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de argón a 500°C por 2 horas para la muestra que lo requirió.
13. La muestra se trituró en un mortero para obtener un polvo fino.

### Síntesis del dióxido de zirconio

Para la síntesis de zirconia se usó la misma metodología que para la síntesis de la titania, solo que la relación molar de isopropóxido: isopropanol: agua: ácido fue 1:40:4:1,5. Así, para obtener 1,0 g. de zirconia se usó las cantidades de reactivos mostrados en la tabla 8:

**Tabla 8.** Cantidades de reactivos empleados para prepara 1,0 g. de zirconia.

Reactivo	Cantidad
Masa de Isopropóxido de Zirconio (g)	2,6852
Volumen de Isopropanol (mL)	26,2
Volumen de Agua Desionizada (mL)	0,58
Volumen de Ácido Acético (mL)	1,70

### 3.3 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>

En esta parte se describe la metodología para la síntesis de los materiales compuestos nanoestructurados: NTCf/TiO<sub>2</sub>, NTCf/ZrO<sub>2</sub> y NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, a dos concentraciones máxicas del NTCf con respecto al óxido metálico (100 y 36 %), empleando ó no un tratamiento térmico y con dos tiempos de envejecimiento de los geles (1 y 20 días). Estos sistemas nanoestructurados se obtuvieron sintetizando *in situ* los óxidos metálicos sobre los NTCf.

Los sistemas nanoestructurados se denotaron con la fórmula NTCf/MO<sub>2</sub>(c)\_Tc.t, donde MO<sub>2</sub> corresponde al TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, c es el porcentaje en masa del NTCf con respecto al óxido, Tc es la temperatura de calcinación y t es el tiempo de envejecimiento. Así, el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 corresponde al dióxido de titanio que tiene 36% en peso de NTCf con respecto a la titania y que ha sido calcinado a 500°C con un envejecimiento del gel de 20 días.

La metodología empleada para la síntesis de estos sistemas compuestos se describe a continuación:

1. Se pesó y midió las cantidades de reactivos necesarias para un compuesto determinado, mostradas en la tabla 9.
2. Se colocó en un balón la cantidad de NTCf correspondiente al compuesto a preparar con mitad de la cantidad del alcohol y esta mezcla se sometió a agitación ultrasónica durante 30 minutos.
3. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos del 3 al 8 de la síntesis de la titania (sección 3.2.2).
4. La mezcla se dejó envejeciendo 1 o 20 días en el recipiente de reacción a temperatura ambiente.
5. Pasado el tiempo de envejecimiento, la mezcla se colocó en un beaker, lavando las paredes del recipiente de reacción con un alcohol y vertiendo los lavados en el beaker, para perder la menor cantidad de material.
6. Luego el solvente se evaporó entre 80-88 °C hasta que obtener una mezcla pastosa.
7. Una vez que culminó el paso anterior, se agregó agua desionizada 3 veces el volumen de la mezcla, la cual se evaporó entre 88-96°C hasta que obtener una mezcla pastosa.
8. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos del 11, 12 y 13 de la síntesis de la titania (sección 3.2.2).

**Tabla 9.** Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de los distintos compuestos nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>

Reactivo	Sistemas Nanoestructurados					
	NTC/TiO <sub>2</sub> (100)_T.t	NTC/TiO <sub>2</sub> (36)_T.t	NTC/ZrO <sub>2</sub> (100)_T.t	NTC/ZrO <sub>2</sub> (36)_T.t	NTC/TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (100)_T.t	NTC/TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (36)_T.t
NTCf (g)	0,1500	0,080	0,1500	0,080	0,1500	0,080
Isopropóxido de Titanio (mL)	0,6	0,8	-----	-----	0,3	0,3
n_propóxido de Zirconio (mL)	-----	-----	0,4	0,6	0,4	0,4
Isopropanol (mL)	18,2	27,2	-----	-----	10,3	11,5
Propanol (mL)	-----	-----	3,8	5,7	-----	-----
Agua Desionizada (mL)	0,14	0,20	0,09	0,13	0,14	0,16
Ácido Acético (mL)	0,16	0,24	0,11	0,16	0,17	0,19

(100) y (36) son los porcentajes en masa de los NTCf con respecto al óxido metálico.

T es la temperatura de calcinación (80 o 500 °C).

t es el tiempo de envejecimiento del gel (1 o 20 días).

Para el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(c)\_T.t, los precursores de titania y zirconia se agregaron juntos en el paso 3. Aquí se usó una relación molar de 1:1 de los precursores y una relación molar isopropóxidos: isopropanol: agua: ácido = 1:65:4:1,5. Las cantidades de reactivos que fueron necesarias para producir estos sistemas nanoestructurados se muestran en la tabla 9.

### 3.4 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp Y NTCf/HAp

Los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp se formaron por el recubrimiento de los materiales compuestos nanoestructurados descritos en la sección 3.3 con HAp. Además, se realizó la síntesis de nanoestructuras NTCf/HAp para compararlas con estos sistemas nanoestructurados.

El recubrimiento de los sistemas NTCf/MO<sub>2</sub> y NTCf se realizó usando el método de precipitación química y sumergiendo estas nanoestructuras en una solución de SBF concentrada en calcio.

En el caso de la síntesis por el método de precipitación química, se prepararon dos sistemas nanoestructurados con 100% y 36% en peso del NTCf con respecto a la HAp y se denotaron como NTCf/HAp(100) y NTCf/HAp(36), respectivamente. Además, se prepararon compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp variando el tiempo de agitación de los precursores, la temperatura de reacción y el empleo del surfactante SDS.

### **3.4.1 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp por el Método de Precipitación Química**

#### **a. Sin Surfactante**

La síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp por el método de precipitación química sin empleo de surfactante se realizó de la misma manera como se describió para la síntesis de la HAp en la sección 3.2.1. En este caso, las nanoestructuras NTCf/MO<sub>2</sub> y los NTCf se agregaron al beaker de plástico junto con la cantidad de Ca(OH)<sub>2</sub> mostrada en la tabla 10, antes de agregar el agua desionizada; además el tiempo de secado fue 14 horas.

Las cantidades de reactivos empleados para preparar estos sistemas nanoestructurados se muestra en la tabla 10:

**Tabla 10.** Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp sin empleo de surfactante.

Reactivo	Sistemas Nanoestructurados	
	NTCf//HAp(100)	NTCf/HAp(36) o NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp
NTC/MO <sub>2</sub> o NTCf (g)	0,1500	0,0800
Ca (OH) <sub>2</sub> (g)	0,1121	0,1660
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g)	0,1200	0,1778
Volumen de la solución 0,1 M de Ca(OH) <sub>2</sub> (mL)	15,1	22,4
Volumen de la solución 0,1 M de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	9,1	13,5

(100) y (36) son los porcentajes en masa de los NTCf o NTCf/MO<sub>2</sub> con respecto al óxido metálico.

### **b. Utilizando el Surfactante SDS**

La síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp por el método de precipitación química empleando surfactante, se realizó de la siguiente manera:

1. Se pesó las cantidades de reactivos indicadas en la tabla 11 en una balanza analítica.
2. En un balón se colocó las cantidades pesadas de NTCf o NTCf/MO<sub>2</sub> y SDS con los 40 ml de agua desionizada y esta mezcla se colocó a agitación ultrasónica durante 20 minutos.
3. Se preparó por separado una solución de Ca(OH)<sub>2</sub> y una solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> con las cantidades de agua desionizada mostrada en la tabla 11.
4. Transcurridos los 20 minutos, la solución con el SDS se vertió en el recipiente donde se encontraba la solución de Ca(OH)<sub>2</sub>.
5. En este momento, tanto la solución de calcio como la de fósforo fueron agitadas por separado a 400 rpm por 30 minutos o 1 hora, a temperatura ambiente.

6. Luego la solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  se transfirió a un balón de adición y se agregó sobre la solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gota a gota.
7. Finalizada la adición de la solución de fósforo, se dejó la reacción bajo agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente o a  $0^\circ\text{C}$  aproximadamente.
8. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos del 6, 7 y 8 de la síntesis de la hidroxiapatita (sección 3.2.1).
9. El compuesto lavado se secó bajo vacío a  $60^\circ\text{C}$  durante 14 horas.
10. El compuesto secó se trituroó en un mortero para obtener un polvo fino.

**Tabla 11.** Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp usando SDS como surfactante.

Reactivo	Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO <sub>2</sub> /HAp
NTC/MO <sub>2</sub> o NTCf (g)	0,2000
Ca (OH) <sub>2</sub> (g)	0,4151
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (g)	0,4444
SDS (g)	0,5005
Volumen de la solución SDS (mL)	40
Volumen de la solución Ca(OH) <sub>2</sub> (mL)	16
Volumen de la solución (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (mL)	34

### 3.4.2 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp por SBF

A fin de un mejor entendimiento, los sistemas nanoestructurados sintetizados por este método reciben el nombre de NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa y NTCf/ SBFCa. Para la síntesis de estos sistemas primero se preparó una solución de SBF concentrada en calcio (SBFCa), en la cual se introdujeron estas nanoestructuras.

Metodología para preparar la solución de SBF concentrada en calcio (SBFCa)

Para preparar 1 L. de solución de SBFCa se necesitan las cantidades de reactivos mostrados en la tabla 12 y los pasos para la preparación de dicha solución se describen a continuación:

1. Se colocó 300 mL de agua destilada en un beaker plástico de 1000 mL.
2. El beaker se colocó bajo fuerte agitación magnética.
3. Se empezó a agregar al beaker cada uno de los reactivos del 1 al 6, de manera que cada reactivo se agregó cuando el anterior se había disuelto completamente. La cantidad agregada de cada reactivo se midió justo antes de adicionarlo.
4. Una vez disuelto el reactivo 6, se insertó el electrodo del pHmetro y se verificó que el pH estuviera en  $2\pm 1$ .
5. La mezcla se dejó bajo agitación durante 10 minutos aproximadamente y se agregaron los reactivos 7 y 8, el reactivo 8 se agregó cuando el reactivo 7 se había disuelto completamente.
6. Se agregó el reactivo 9 poco a poco, verificando cada vez el pH de la solución después que el mismo se estabilizaba. Esto se realizó hasta alcanzar un pH de  $7,28\pm 3$ .
7. La mezcla se dejó bajo agitación durante 15 minutos aproximadamente.
8. Se adicionó el reactivo 10 y se dejó la mezcla bajo agitación durante 30 minutos aproximadamente.
9. Una vez finalizado este tiempo, se removió el electrodo de la solución y se enjuagó con agua destilada, agregando el agua de lavado a la solución.
10. Se colocó la solución en un balón aforado de 1000 mL.
11. Se lavó varias veces el beaker con agua destilada y agregó los lavados al balón, asegurando que el agitador magnético quedara en el beaker.
12. Se aforó el balón hasta la marca y se agitó.

13. Se transfirió la solución del balón a un recipiente de plástico de 1 L., sellando bien este recipiente.
14. Finalmente este recipiente se preservó de 5 a 10 °C.

**Tabla 12.** Cantidades de reactivos utilizados para preparar 1 L. de una solución de SBFCa

Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	8,00 g
2	NaHCO <sub>3</sub>	0,35 g
3	KCl	0,22 g
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,17g
5	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,30 g
6	1,0M-HCl	39,0 mL
7	CaCl <sub>2</sub>	0,55 g
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,07 g
9	Tris	≈6,00 g
10	NaN <sub>3</sub>	0,30 g

#### Metodología para la síntesis de NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa y NTCf/ SBFCa

1. Se colocó 80 mg de una muestra NTCf/MO<sub>2</sub> o NTCf en un recipiente de plástico previamente identificado.
2. Se agregó al recipiente la solución SBFCa, de manera de conseguir una concentración de 0,002 g/mL y se selló bien este recipiente.
3. Cada recipiente se colocó en un baño de agua colocado en un sistema cerrado que mantuvo la temperatura de 35 a 42°C.
4. Las muestras se dejaron sumergidas en la solución de SBFCa durante 5, 10 ò 20 días, chequeando periódicamente que la temperatura se mantuviera alrededor de 37 °C y cambiando la solución de SBFCa semanalmente.
5. Una vez transcurrido este tiempo de inmersión, se separó de la muestra la solución de SBFCa por decantado.



6. La muestra se lavó con agua destilada varias veces y esta agua de lavado se separó de la muestra por decantado.
7. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos del 9 y 10 de la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp por el método de precipitación química empleando el surfactante SDS (sección 3.4.1).

### **3.5 SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag Y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni**

La síntesis de estos sistemas nanoestructurados se basó en insertar partículas de Ni y Ag a las nanoestructuras obtenidas en la sección 3.3. Esto se realizó por dos métodos distintos: el método de impregnación húmeda y el método poliol. Para ambos métodos el peso de las partículas metálicas fue 1% del peso de la nanoestructura NTCf/MO<sub>2</sub>.

#### **3.5.1 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el Método de Impregnación Húmeda**

La síntesis de las nanoestructuras por este método se realizó de dos maneras, una sin el uso de un reductor y la otra usando HCOH (formaldehído) como reductor.

##### **a. Sin el uso del reductor HCOH (método de impregnación)**

Los pasos que se siguieron para la síntesis de estas nanoestructuras se describen a continuación y las cantidades de reactivos utilizadas se muestran en la tabla 13.

1. Se pesaron 300,0 mg de NTCf/MO<sub>2</sub> y se agregaron a un balón de 100 mL previamente lavado e identificado.
2. Se preparó una solución 0,001 M de la sal metálica (AgNO<sub>3</sub> ó NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O).
3. Se adicionó al balón la cantidad de solución salina correspondiente a la nanoestructura que se deseó preparar, mostrada en la tabla 13.
4. La mezcla se colocó bajo agitación ultrasónica durante 20 minutos.
5. Pasado este tiempo, la mezcla se calentó a 80°C aproximadamente bajo agitación mecánica a 400 rpm hasta que el solvente se evaporó casi completamente.
6. La mezcla resultante se filtró en un frit usando una membrana de PTFE de 0,2 µm y se realizaron varios lavados con etanol.
7. Las muestras se secaron a 80°C en una estufa sin vacío por 14 h.
8. Las muestras secas fueron tratadas térmicamente a 350°C bajo atmósfera de argón por 1h y luego se trituraron en un mortero para obtener un polvo fino.

**Tabla 13.** Cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el método de impregnación húmeda.

Reactivo	Sistemas Nanoestructurados	
	NTCf/MO <sub>2</sub> /Ag	NTCf/MO <sub>2</sub> /Ni
NTCf/MO <sub>2</sub> (g)	0,3000	0,3000
Volumen de solución 0,001 M de AgNO <sub>3</sub> (mL)	27,9	-----
Volumen de solución 0,001 M de NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mL)	-----	41,2

#### **b. Utilizando el reductor HCOH (método de impregnación modificado)**

Los pasos que se siguieron para la síntesis de estas nanoestructuras se describen a continuación y las cantidades de reactivos empleados se muestran en la tabla 14.

1. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos 1 y 2 de la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el método de impregnación (sección 3.5.1).
2. Se adicionó al balón la cantidad de solución salina correspondiente a la nanoestructura que se preparó, mostrada en la tabla 14.
3. La mezcla se colocó bajo agitación ultrasónica durante 20 minutos.
4. Luego la mezcla se colocó bajo agitación magnética a 400 rpm por 150 min a temperatura ambiente.
5. Se preparó 5 mL de una solución de KOH 0,4 M.
6. Se agregó la cantidad de KOH correspondiente, mostrada en la tabla 14.
7. La reacción se dejó bajo agitación durante 15 minutos adicionales.
8. Luego se agregó los 0,16 mL de formaldehído y la mezcla se dejó bajo agitación, reflujo y temperatura de 80±5 °C durante 90 minutos.
9. Se quitó el reflujo y la mezcla se dejó evaporar manteniendo la misma temperatura y agitación.
10. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos del 6 al 9 de la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el método de impregnación (sección 3.5.1).

**Tabla 14.** Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el método de impregnación modificado.

Reactivo	Sistemas Nanoestructurados	
	NTCf/MO <sub>2</sub> /Ag	NTCf/MO <sub>2</sub> /Ni
NTCf/MO <sub>2</sub> (g)	0,3000	0,3000
Volumen de HCOH al 37%	0,16	0,16
Volumen de solución KOH 0,4 M (mL)	0,35	0,66
Volumen de solución 0,001 M de AgNO <sub>3</sub> (mL)	27,9	-----
Volumen de solución 0,001 M de NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (mL)	-----	52,1

### 3.5.2 Síntesis de los Sistemas Nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el Método Poliol

Los pasos seguidos para sintetizar estas nanoestructuras se describen a continuación y las cantidades de reactivos empleados se muestran en la tabla 15.

1. Se pesó 300,0 mg de NTCf/MO<sub>2</sub> y se agregó a un balón de 100 mL.
2. Se añadió a este balón 150 mL de etilenglicol.
3. La mezcla se colocó bajo en agitación ultrasónica por 20 minutos.
4. Luego se agregó la cantidad de sal correspondiente a cada nanoestructura, mostrada en la tabla 15.
5. Se preparó 5 mL de una solución de KOH 0,4 M.
6. La mezcla se colocó bajo calentamiento a 60°C, agitación mecánica a 250 rpm y reflujo durante 1 hora.
7. Una vez transcurrido este tiempo, se añadió el volumen de KOH correspondiente a cada muestra, al mismo tiempo se aumentó la temperatura a 120 °C por 1 hora adicional, manteniendo la misma velocidad de agitación y el reflujo.
8. Se siguió el procedimiento descrito en los pasos del 6 al 9 de la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el método de impregnación (sección 3.5.1).

**Tabla 15.** Cantidades de reactivos empleados para la síntesis de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni por el método poliol.

Reactivo	Sistemas Nanoestructurados	
	NTC/MO <sub>2</sub> /Ag	NTC/MO <sub>2</sub> /Ni
NTC/MO <sub>2</sub> (g)	0,3000	0,3000
AgNO <sub>3</sub> (g)	0,0047	-----
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	-----	0,0124
Volumen de solución KOH 0,4 M (mL)	0,35	0,66
Dietilenglicol (mL)	150	150

### 3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS

Los sistemas compuestos nanoestructurados se caracterizaron estructuralmente mediante las técnicas FTIR, DRX, EDS y UV-Visible, con las cuales se determinó las distintas fases cristalinas y grupos funcionales presentes en su estructura, la composición de la estructura y la capacidad de adsorción de radiación del espectro visible; morfológicamente mediante las técnicas MET y Área BET, con las que se determinó el área superficial específica, diámetro de los tubos, tamaño de partícula y homogeneidad de las muestras. Mientras que el análisis térmico se realizó por TGA para determinar la estabilidad térmica de las muestras tanto en atmósfera de aire como de argón.

### 3.7 PRUEBAS PRELIMINARES DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

En este caso, las pruebas de actividad fotocatalítica se utilizaron para determinar la eficiencia de los sistemas compuestos nanoestructurados sintetizados, en la eliminación de bacterias que forman parte de los organismos coliformes. Esto se realizó en un equipo usado para una técnica llamada *Pruebas de Jarro*. Este equipo consta de seis agitadores de paletas planas que pueden operar simultáneamente y alcanzar velocidades de 170 rpm para crear turbulencia en vasos de hasta 2 L de capacidad.

Para obtener los resultados de las pruebas de actividad fotocatalítica (ensayos), primero se determinaron las condiciones para realizar los ensayos y luego se aplicaron estas condiciones a los ensayos. A fin práctico, cada sistema compuesto nanoestructurado utilizado recibió el nombre de *fotocatalizador*.

### 3.7.1 Pruebas para Determinar las Condiciones a Emplear en los Ensayos

Las condiciones de los ensayos son:

- Las cantidades de diluciones que deben realizarse para cada tiempo.
- Los tiempos de reacción, entre 0 y 60 minutos, que permitan la reducción de coliformes presentes en la muestra de agua residual, para un ensayo que usa un fotocatalizador seleccionado.

Metodología para determinar las condiciones de ensayo

1. Se pesó 50 mg del fotocatalizador NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20/Ag.p.
2. Se recolectó aproximadamente 1 L de agua residual.
3. Se colocó en un beaker 500 mL de agua residual (ensayo 1).
4. Se colocó en otro beaker 500 mL de agua residual con el fotocatalizador (ensayo 2).
5. Los beakers se colocaron en un equipo de pruebas de jarro bajo radiación solar.
6. Justo antes de comenzar la agitación, se tomó de cada beaker 1 mL de agua y se colocó en un frasco con 100 mL de agua de dilución. Este paso se denominó *tiempo cero*.
7. Los ensayos se sometieron a agitación mecánica a 90 rpm mediante el equipo de pruebas de jarro.
8. Transcurrido cada intervalo de tiempo: 5, 15, 30 y 60 minutos se tomó inmediatamente una muestra de 1 mL y se colocó en un frasco con 100 mL de agua de dilución.
9. A cada una de las muestras se le realizó diluciones del 1 al 3, tal como lo indica la tabla 16. Cada dilución para cada intervalo de tiempo correspondió a una muestra a analizar.

10. Finalizado los ensayos (a los 60 minutos de reacción), se realizó la determinación de coliformes totales por el Método de Filtración por Membrana, el cual se muestra posteriormente.

Siendo N el número de unidades formadoras de colonias contadas, la concentración de coliformes en la muestra de agua según el número de diluciones realizadas se calculó como lo indica la siguiente tabla 16.

**Tabla 16.** Concentración de coliformes según el número de diluciones.

Número de Diluciones	Concentración de Coliformes (UFC/100 mL)	Procedimiento
0	N	Muestra de agua residual. (A)
1	$N \times 10^4$	Se agrega 1 mL de A a 100 mL de agua de dilución. (B)
2	$N \times 10^6$	Se agrega 1 mL de B a 100 mL de agua de dilución. (C)
3	$N \times 10^8$	Se agrega 1 mL de C a 100 mL de agua de dilución. (D)

Método de Filtración por Membrana.

Esta metodología fue extraída del “Procedimiento de Operación Estándar para la Determinación de Organismos Coliformes Totales por el Método de Filtración por Membrana del Laboratorio de Análisis y Calidad del Agua de la PETA”. Cada muestra se sembró de la mayor dilución a la menor, para evitar contaminación.

1. Se selecciono y lavó el material a ser utilizado.
2. Se esterilizaron las pipetas, cápsulas de petri, vasos de filtración y porta filtros en una estufa a 170 °C por 1 hora. El agua de dilución se esterilizó en un autoclave a 121 °C y 15 Psi por 15 minutos.

3. Se esterilizó el lugar de trabajo mediante una solución bactericida.
4. Se preparó el medio de cultivo M-Endo y se encendió el mechero.
5. Se agregó aproximadamente 6 mL del medio de cultivo sobre cada capsula de petri y se esperó a que este coagulara.
6. Se rotularon las capsulas de petri con el número de muestra a analizar.
7. Se montó el equipo de filtración, que consta de un vaso, portafiltro, pinzas y kitazato unidos a una bomba de vacío.
8. Se agitó bien cada frasco que contiene la muestra justo antes de ser analizados.
9. Se abrió cada frasco y se flameó la boca de este con el mechero.
10. Se colocó el filtro de membrana sobre el porta filtro con una pinza punta de roma, previamente sumergida en alcohol y flameada con el mechero.
11. Se colocó 1 o 10 mL de cada muestra en el embudo de filtración con una pequeña cantidad de agua de dilución y se procedió a filtrar al vacío.
12. Una vez filtrada la muestra se retiró el filtro de membrana con la pinza previamente flameada, colocándolo en la capsula de petri ya identificada, de modo que la cara reticulada del filtro quedara hacia arriba.
13. Se colocaron las cápsulas de forma invertida en una estufa a  $35 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de 22 a 24 horas (periodo de incubación).
14. Culminado este periodo de incubación, se contaron las colonias típicas y atípicas con la ayuda de una lupa.

OBSERVACIÓN: La técnica es confiable cuando el número de colonias contadas está entre 20 y 80. Entre cada muestra se lavan las paredes del vaso de filtración con dos porciones de 100 mL de agua de dilución. Antes y después de sembrar las muestras se realiza un blanco con el agua de dilución.



Selección de las condiciones de ensayo

Para cada uno de los tiempos la determinación de coliformes se encontró en la dilución 2, por lo cual se decidió realizar los ensayos variando la cantidad de muestra sembrada, es decir, para la diluciones 1 y 3 se sembraron 10 mL; así la concentración de coliformes en la muestra de agua se calculó como lo indica la siguiente tabla 17. Además, como no hubo reducción de la cantidad de coliformes con el fotocatalizador NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20/Ag.p para cualquiera de los tiempos evaluados, se decidió evaluar el resto de los fotocatalizadores con un tiempo de reacción de 60 min.

**Tabla 17.** Concentración de coliformes en los ensayos según el número de diluciones.

Número de Diluciones	Concentración de Coliformes (UFC/100 mL)	Procedimiento
0	N	Muestra de agua residual. (A)
1	$N \times 10^3$	Se agrega 1 mL de A a 100 mL de agua de dilución. (B)
2	$N \times 10^6$	Se agrega 1 mL de B a 100 mL de agua de dilución. (C)
3	$N \times 10^7$	Se agrega 1 mL de C a 100 mL de agua de dilución. (D)

**3.7.2 Realización de los Ensayos**

Para realizar los ensayos se siguió la siguiente metodología:

1. Se pesó 40 mg de cada fotocatalizador: NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20/Ni.p, NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20/Ag.p, NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20/Ag.p, NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20/HAp y TiO<sub>2</sub>\_500°C.
2. Se recolectó aproximadamente 3 L de agua residual.
3. Se agregó en un beaker identificado como control 400 mL de agua residual.

4. Se agregó cada fotocatalizador en un beaker previamente identificado con 400 mL de agua residual.
5. Todos los beakers se colocaron en un equipo de pruebas de jarro bajo radiación solar y agitación mecánica de 90 rpm.
6. Al tiempo 0 (antes de comenzar la agitación) y a los 60 min se tomó de cada beaker una muestra de 10 mL y se colocó en un frasco con 100 mL de agua de dilución.
7. A cada una de las muestras se le realizó diluciones del 1 al 3, tal como lo indica la tabla 17.
8. Finalizado los ensayos (a los 60 minutos de reacción), se realizó la determinación de coliformes totales por el Método de Filtración por Membrana.

### 3.8 REACTIVOS Y SOLVENTES

- **Nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM)**, tienen una pureza de 88% y son suministrados por Nanocyl S.A. (Bélgica).
- **Isopropóxido de titanio  $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$** , es suplido por Strem Chemical, Inc. de catalogo 93-2216.
- **Propóxido de zirconio  $Zr(O(CH_2)_2CH_3)_4$** , tiene entre 10 y 11 % libre de alcohol y es suplido por Strem Chemical, Inc. de catalogo 93-4017.
- **Hidróxido de calcio  $(Ca(OH)_2)$** , posee una pureza de 98,7% y es proporcionado por Fisher.
- **Fosfato monoácido de amonio  $((NH_4)_2HPO_4)$** , posee una pureza de 98,6% y es proporcionado por Fisher.
- **Nitrato de plata  $(AgNO_3)$** , presenta un grado de pureza de 99,8 % y es proporcionado por QUIMICAS RB C.A.
- **Cloruro de níquel hexahidratado  $(NiCl_2 \cdot 6H_2O)$** , tiene una pureza de 98% y es suplido por MERCK.

- **Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )**, tiene una pureza de 65% y es suministrado por Riedel-de haën.
- **Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**, presenta una pureza entre 95 y 97 % y es suministrado por Riedel-de haën.
- **Ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )**, tienen una pureza de 99,8 % y es suplido por MERCK.
- **Isopropanol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ )**, reactivo de grado analítico suministrado por Burdick & Jackson.
- **1-propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )**, tiene una pureza del 99,5 % y es suplido por MERCK.
- **Formaldehido ( $\text{HCHO}$ )**, reactivo al 35% de pureza, se encuentra soluble en una solución de etanol al 10%, proporcionado por MERCK.
- **Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ )**, tiene una pureza del 85% y es suplido por MERCK.
- **Agua Desionizada**, suministrada por el Laboratorio de Analítica del Centro de Química del I.V.I.C.
- **Agua Destilada**, suministrada por el Laboratorio de Analítica del Centro de Química del I.V.I.C.

### 3.9 CONDICIONES DE ANÁLISIS

**3.2.1 Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**, este análisis se realizó en un espectrómetro FTIR Nicolet iS10 del Centro de Química del IVIC. Las muestras en forma de polvo se evaluaron en pastillas de KBr con una concentración de 0,2 a 1 % en la pastilla. Los espectros de las muestras fueron registrados en un rango de frecuencia que va de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , empleando 64 barridos a una resolución de 2 $\text{cm}^{-1}$ , mediante el software OMNIC.

**3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)**, los patrones de DRX de las muestras fueron registrados en un difractor SIMENS D5005 del Departamento de Química Ambiental del IVIC, usando una longitud de onda ( $\lambda$ ) igual a 1,54178 Å. Las muestras fueron analizadas en el rango de  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  y a una velocidad de  $0,02^\circ/0,52 \text{ seg}$ .

**3.2.3 Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (EDS)**, el análisis de las muestras se realizó mediante un analizador adaptado a un Scanning Electron Microscope, modelo HITACHI S-2400; para ello se tomaron de 2 a 3 puntos de partes diferentes de la muestra, con una magnificación de 10000X y un voltaje de acelerador de 20 Kv. Las muestras se prepararon por un método seco, en el cual una pequeña cantidad de muestra seca se esparce en una lámina conductora de carbono, colocada sobre un soporte de aluminio.

**3.2.4 Espectroscopia Ultravioleta- Visible (UV\_Visible)**, los espectros UV-visibles de las muestras se realizaron en un equipo Perkin Elmer lambda 35 UV/Vis Spectrometer del Laboratorio de Fotoquímica del IVIC. Las muestras fueron analizadas en un rango de 200 a 800 nm, con una resolución de 1 nm y una velocidad de 480 nm/min, usando el software UV WINLAB. Para este análisis aproximadamente 1 mg de cada muestra fue dispersado en 20 mL de agua destilada mediante agitación ultrasónica por 20 minutos y una pequeña cantidad de esta suspensión fue usada para llenar la celda del espectrofotómetro.

**3.2.5 Análisis Termogravimétrico (TGA)**, este análisis fue realizado en un analizador termogravimétrico Mettler Toledo TGA/SDTA 851e del Laboratorio de Polímeros del IVIC. Todas las muestras fueron calentadas desde 25 hasta 800 °C, a una rampa de 10 °C/min bajo atmósfera de oxígeno o nitrógeno. Las muestras bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se realizaron a un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min.

**3.2.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)**, las imágenes de MET fueron recogidas en un microscopio JEOL 1220 del Laboratorio de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar, con un voltaje acelerador de 100kV. Las muestras se prepararon por la técnica de suspensión húmeda, en la cual una pequeña cantidad de muestra se coloca en un vial con aproximadamente 3 mL de un solución etanol/agua al 70%, posteriormente esta mezcla se somete a ultrasonido por 10 minutos y con una pipeta Pasteur se toma una gota y se coloca sobre una rejilla previamente cubierta con una película de colodión. Las imágenes obtenidas fueron analizadas con el software DigitalMicrograph.

**3.2.7 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR)**, las imágenes fueron recogidas en un microscopio JEOL 2100 de INTEVEP, con un voltaje acelerador de 200kV. Las muestras se prepararon por la técnica de suspensión húmeda, igual como se realizó para MET.

**3.2.7 Curvas de Adsorción de N<sub>2</sub> y Área BET**, estos análisis se realizaron utilizando un equipo Micromeritics del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del IVIC, modelo ASAP 2010. Para ello las muestras fueron desgasificadas toda la noche a 320°C.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

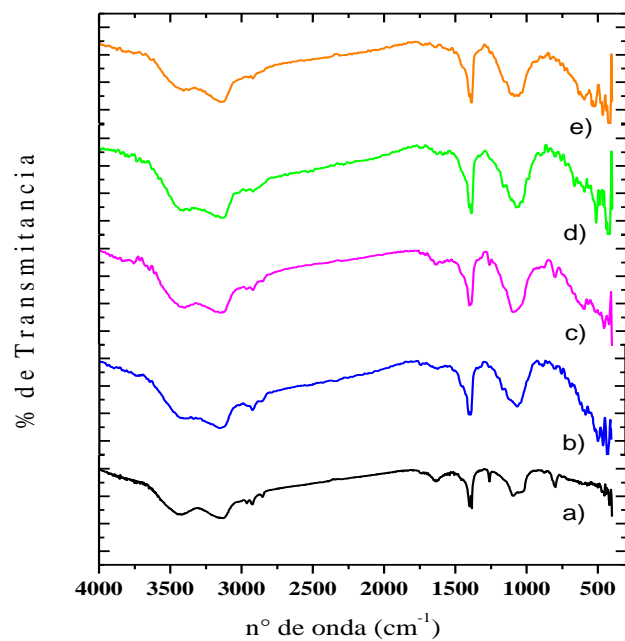
#### **4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS SUSTANCIAS PURAS**

##### **4.1.1 Nanotubos de Carbono**

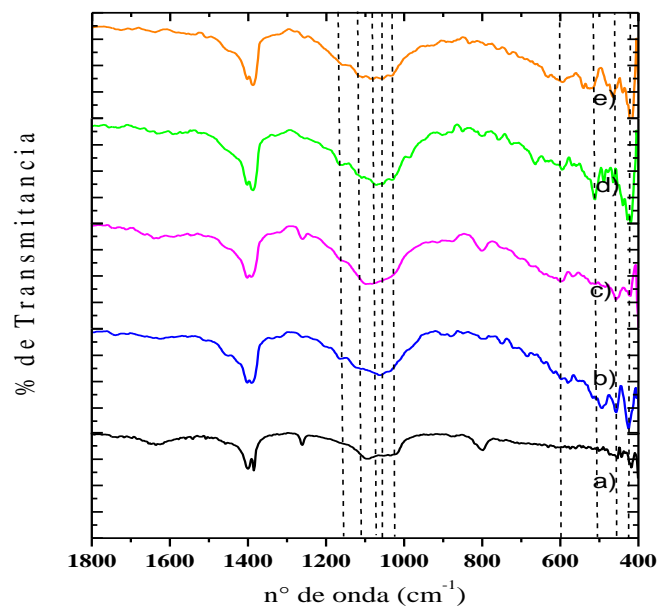
En esta sección se presenta el efecto que tienen los distintos pasos del proceso de funcionalización y las condiciones de secado, en las características morfológicas y estructurales de los NTC. Para ello, se designaron a los NTC sin ningún tratamiento como NTC prístino, a los NTC resultantes del proceso de prefuncionalización como NTCp, a los NTC funcionalizados que fueron secados en una línea como NTCfA y a los NTC funcionalizados que fueron secados en una estufa como NTCfB.

##### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) NTC

Los espectros FTIR de los diferentes nanotubos de carbono se presentan en las figuras 25 y 26. La figura 25 muestra los espectros de los nanotubos de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; mientras que la figura 26 muestra una sección ampliada de esta región, que va de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 25.** Espectros FTIR de los NTC de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ : a) KBr (blanco), b) NTC prístino, C) NTCp, d) NTCfB y e) NTCfA.



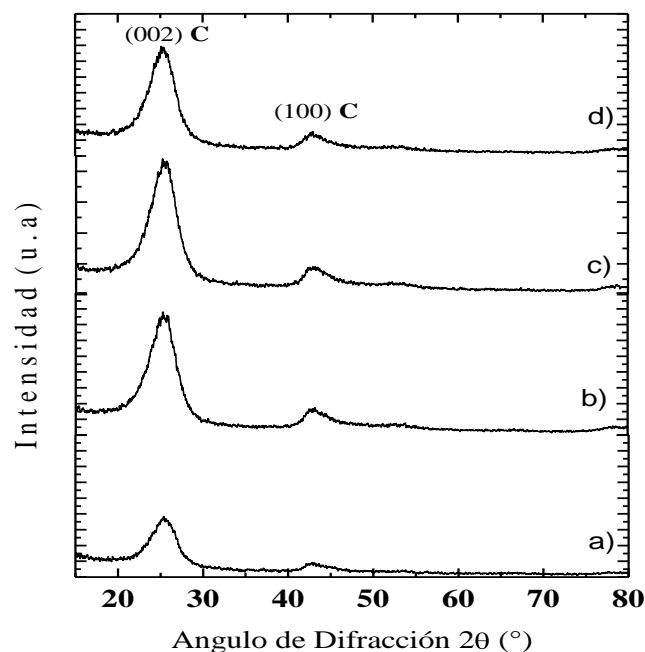
**Figura 26.** Espectros FTIR de los NTC de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ : a) KBr (blanco), b) NTC prístino, C) NTCp, d) NTCfB y e) NTCfA.

En las figuras 25 y 26 se observa que los espectros FTIR de los nanotubos de carbono son similares al del blanco con el cual se preparó la pastilla (KBr); esto se debe a que la alta simetría de los NTC influye en una débil diferencia de carga entre los átomos de carbono, haciendo que estos generen señales débiles en el espectro infrarrojo. Bandas de grupos funcionales unidos a las paredes de los nanotubos también son a menudo indistinguibles en el espectro infrarrojo (Osorio y colaboradores, 2008). También, estos autores indican que oxidación de los NTC puede romper la simetría de los mismos, permitiendo que las señales de grupos funcionales sean detectadas. Sin embargo, en la figura 26 no se observan señales de los grupos funcionales frecuentemente encontrados en NTC oxidados, como grupos carboxílicos ( $\approx 1740 \text{ cm}^{-1}$ ), hidroxilos ( $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ ) y ésteres ( $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ ); lo cual puede deberse a la poca cantidad de grupos funcionales que se encuentran en las paredes de estos nanotubos, ya que Covis M. (2009) obtiene por titulación una concentración de grupos funcionales de  $3 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  en esta misma clase de nanotubos funcionalizados, mucho menor a la encontrada por otros investigadores que han usado métodos de funcionalización más agresivos. El grupo funcional C=C ( $\approx 1550$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ), el cual es inherente a los nanotubos de carbono, tampoco es detectado en estas figuras. No obstante, pequeñas bandas entre  $400$  y  $600 \text{ cm}^{-1}$  son identificadas en la figura 26, las cuales caracterizan este tipo de NTC (región de huella dactilar). Además, pequeñas bandas entre  $1000$  y  $1200 \text{ cm}^{-1}$  son observadas principalmente en el espectro FTIR de los NTC funcionalizados, las cuales se deben a vibraciones de los enlaces C-H y C-O-C (Stuart B., 2004).

#### Difracción de Rayos X (DRX) NTC

De los difractogramas de los distintos NTC, mostrados en la figura 27, se pueden observar dos reflexiones características de los planos 002 y 100 del grafeno en nanotubos de carbono, tal como lo reportan Huo y colaboradores (2009). Estas reflexiones se encuentran aproximadamente a  $25^\circ$  y  $43^\circ$ , respectivamente.





**Figura 27.** Patrones DRX de: a) NTC prístinos, b) CNTp, c) CNTfB y d) CNTfA.

Al comparar los difractogramas de los NTC con el del grafito hexagonal, mostrado en la tabla 18, se observa que los NTC presentan menos reflexiones, lo cual se debe a la gran curvatura de las láminas de grafeno que los constituyen, que es una característica de NTC de diámetro pequeño (Li y colaboradores, 2007). Por otra parte, el ángulo de difracción del plano (002) disminuye y la distancia interplanar de los NTC aumenta con respecto a la del grafito, lo cual se debe a la curvatura y distinta orientación de las láminas de grafeno con respecto al eje del nanotubo (Saito y colaboradores, 1993). También, se observa en la figura 27 que los patrones de los distintos nanotubos de carbono no difieren mucho entre sí, lo cual indica que no ocurren cambios estructurales en los NTC en los distintos pasos del proceso de funcionalización. Además, no se observa presencia de otras reflexiones, lo cual muestra que existen pocas partículas metálicas provenientes del catalizador u otras impurezas no carbonosas. Los distintos parámetros de DRX obtenidos de estos patrones se resumen en la tabla 19.

**Tabla 18.** Datos de DRX característicos del grafito hexagonal.

Ángulo de Difracción ( $2\theta$ )	Distancia Interplanar ( $\text{\AA}$ )	Índices de Miller
<i>JCPDS</i> <i>75-1621</i>	<i>JCPDS</i> <i>75-1621</i>	<i>JCPDS</i> <i>75-1621</i>
26,228	3,3950	(002)
42,214	2,1390	(100)
44,365	2,0402	(101)
50,381	1,8092	(102)
53,974	1,6975	(004)
59,404	1,5546	(103)
70,804	1,3296	(104)
77,177	1,2350	(110)

**Tabla 19.** Parámetros de DRX de los NTC en el plano (002).

NTC	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	APHM ( $^\circ$ )	Intensidad (u.a)
Prístino	25,4	3,51	3,96	384
NTCp	25,2	3,53	4,02	785
NTCfB	25,1	3,54	3,73	885
NTCfA	25,1	3,55	3,96	693

APHM es el ancho del pico del plano (002) a su altura media.

De manera general se puede observar que el ángulo de difracción del plano (002) disminuye, la distancia interplanar ( $d$ ) y la intensidad aumentan ligeramente a medida que se avanza en el proceso de funcionalización, mientras que la APHM es variable. Singh y colaboradores (2010) y Li y colaboradores (2007) en un estudio detallado de NTCPM de distinto diámetro externo (entre 6 y 100 nm) sintetizados por Deposición de Vapor Química y caracterizados empleando técnicas de alta resolución, consiguieron que la distancia interplanar y la APHM aumenta, mientras que el ángulo de difracción disminuye, cuando el diámetro externo del nanotubo decrece; esto indica que a medida que se avanza en el proceso de funcionalización el diámetro externo de los NTC disminuye ligeramente. Al colocar la distancia

interplanar del plano (002) de los distintos nanotubos de carbono en la grafica de  $d$  & Diámetro obtenida por Singh y colaboradores (2010), se obtuvo que el diámetro externo para NTCPM con una distancia de 0,35 nm es de 15 nm aproximadamente; este resultado coincide con el diámetro obtenido al medir los distintos NTC por MET, cuyos resultados se muestran más adelante. Por otra parte, Chen y colaboradores (2006) dicen que la intensidad del plano (002) aumenta con el aumento del diámetro y la pureza de los NTC; por lo que es de esperarse que los NTC tengan menos impurezas a medida que se avanza en el proceso de funcionalización, sobre todo cuando se pasa de los nanotubos prístinos a los prefuncionalizados.

Al comparar los NTCfB y los NTCfA se puede observar que aunque la distancia interplanar y el ángulo de difracción sean similares, la APHM de los NTCfA es mayor y su intensidad menor que la de los NTCfB, lo cual sugiere que hay mayor cantidad de imperfecciones en los NTCfA. Este resultado indica la no homogeneidad de los NTC funcionalizados, ya que el proceso de secado no debe generar cambios en la estructura de los NTC.

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) NTC

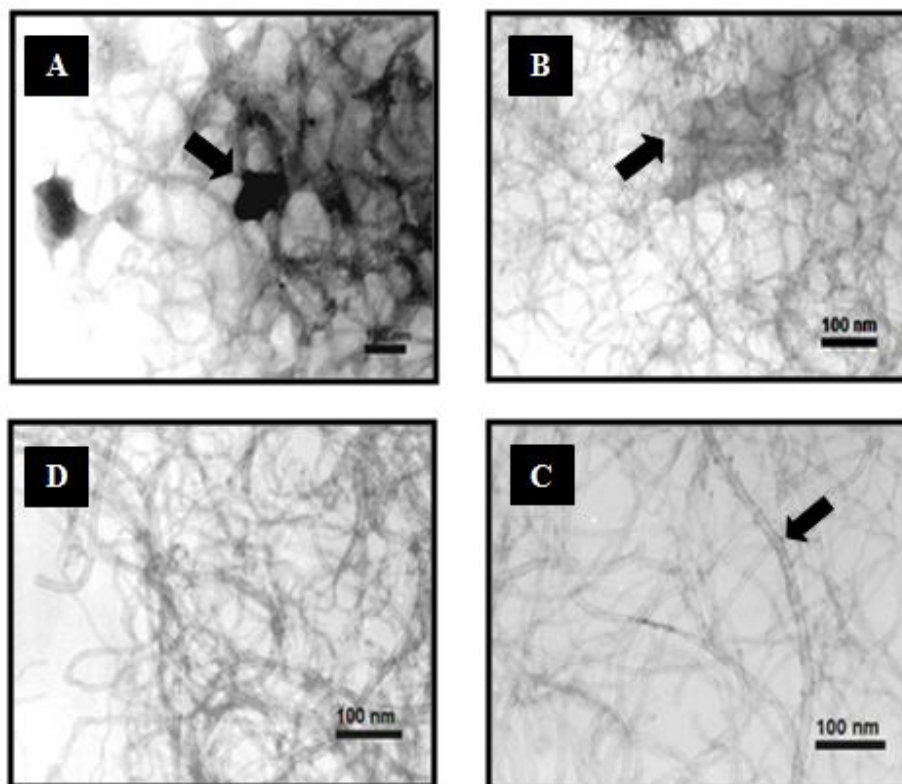
La caracterización de los NTC mediante MET se realizó con la finalidad de explorar los posibles cambios morfológicos derivados de los procesos de funcionalización. La figura 28 muestra las imágenes de los distintos NTC, en ella se puede observar que no hay cambios significativos en la estructuras de los NTC obtenidos en los diferentes pasos del proceso de funcionalización, lo cual indica que hay poca destrucción de las paredes de los tubos, garantizando con esto que los NTC funcionalizados conserven las propiedades intrínsecas de los NTC prístinos. Para demostrar esto, se determinó de estas figuras la distribución y el promedio del diámetro de los distintos NTC, los cuales se presentan en la tabla 20, donde se observa que hay una disminución del diámetro de los nanotubos a medida que se

avanza en el proceso de funcionalización, siendo más pronunciado en el proceso de prefuncionalización que en el proceso de funcionalización, lo cual se predijo en los análisis de DRX y es de esperarse, ya que los tratamientos ácidos favorecen la destrucción de las paredes de los tubos y el acortamiento de los mismos.

**Tabla 20.** Diámetro de los NTC obtenidos en los distintos pasos del proceso de funcionalización.

Tipo de NTC	NTC prístinos	NTCpB	NTCfB	NTCfA
<b>Diámetro (nm)</b>	18 ± 4	13 ± 4	12 ± 2	12 ± 3
<b>Distribución del diámetro (nm)</b>	12-25	7-21	7-16	6-18

En este caso, el tratamiento de funcionalización utilizado destruye poco los nanotubos, como lo demuestra Covis M. (2009) al evaluar varios procesos de funcionalización en esta clase de NTC prístinos. También, es evidente al comparar las imágenes que los NTC prístinos presentan impurezas sobre la mayor parte de los nanotubos, mostradas por la flecha en la imagen A. Mientras que en los NTCfB y NTCfA, se evidencia una completa desaparición de estas impurezas; sin embargo, la imagen D muestra que los NTCfA funcionalizados no presentan una completa purificación, ya que se observan partículas metálicas en algunos nanotubos, mostradas por las flechas. Esto último puede deberse a que la dispersión de los nanotubos en el proceso de funcionalización ocurre como una “macro-dispersión”, es decir, los nanotubos se dispersan en la solución en forma de bultos y no como nanotubos individuales, por lo que el tratamiento ácido atacada a los nanotubos presentes en la superficie del bulto, lo cual puede evidenciarse por la forma aglomerada que presentan los nanotubos en las imágenes.



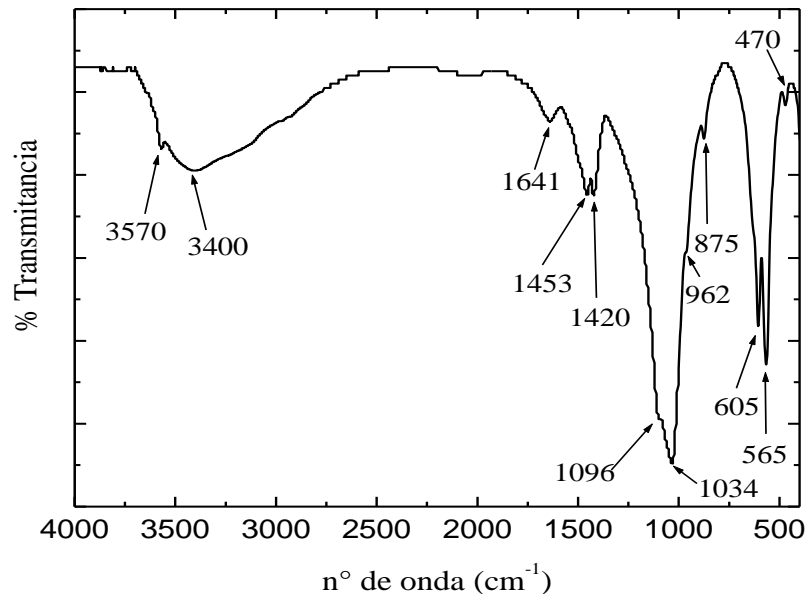
**Figura 28.** Imágenes de MET de los NTC: A) NTC prístinos, B) CNTp, C) CNTfB y D) CNTfA.

#### 4.1.2 Hidroxiapatita

En esta sección se presenta las características de la HAp pura para poder compararla con la HAp presente en los distintos compuestos.

#### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) HAp

La HAp sintetizada presenta bandas en el infrarrojo características de esta sustancia, las cuales son mostradas en el figura 29.

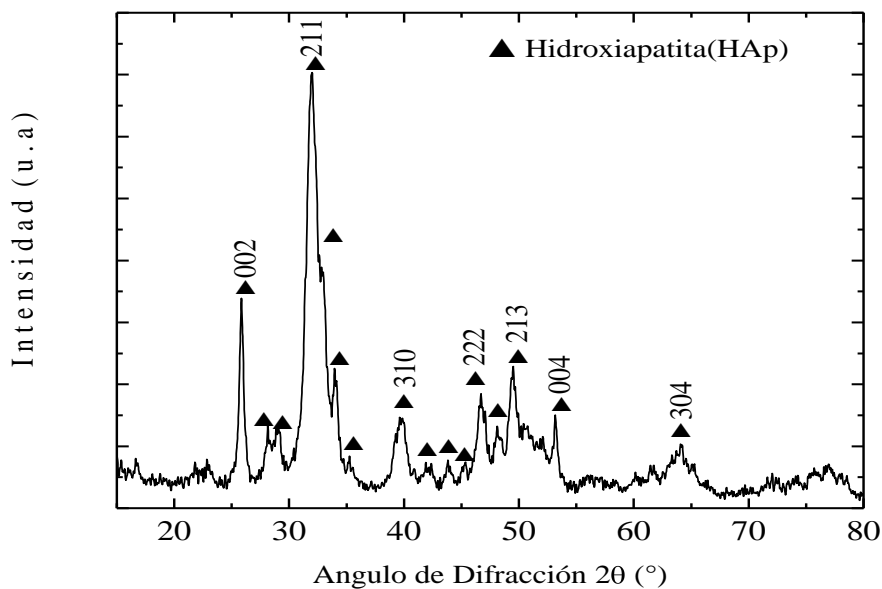


**Figura 29.** Espectro FTIR de la HAp sintetizada

Las bandas a 470, 565, 605, 962, 1034 y 1096  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los cambios de enlace de los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  presentes en la HAp. En este sentido, la banda a 470  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las flexiones  $\nu_2$  del enlace O-P-O, las bandas a 565 y 605  $\text{cm}^{-1}$  a las flexiones  $\nu_4$  de este mismo enlace, la banda a 962  $\text{cm}^{-1}$  se debe a tensiones simétricas  $\nu_1$  del enlace P-O y las bandas a 1034 y 1096  $\text{cm}^{-1}$  a las tensiones asimétricas  $\nu_3$  de este mismo enlace. La banda ancha alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  y la banda a 1641  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones en las moléculas de agua adsorbida. Las bandas a 1452, 1420 y 875  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  incluidos en la estructura de la HAp en el momento de la síntesis. La débil banda a 3570  $\text{cm}^{-1}$  se debe a tensiones del grupo  $\text{OH}^-$ ; mientras que la banda a 630  $\text{cm}^{-1}$  que también corresponde a tensiones del grupo  $\text{OH}^-$  no se observa en el espectro, lo cual se debe a la competencia de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  con los  $\text{OH}^-$ , como lo expresan Lodoño y colaboradores (2006) y Koutsopoulos (2002). Además, la evidencia de la banda a 3570  $\text{cm}^{-1}$  comprueba que el producto de reacción es HAp, ya que los otros fosfatos de calcio no presentan esta banda.

### Difracción de Rayos X (DRX) HAp

La figura 30 muestra el difractograma de la HAp sintetizada por el método de precipitación química.



**Figura 30.** Difractograma de la HAp sintetizada.

Las reflexiones obtenidas del difractograma de la HAp sintetizada (figura 30) corresponden bien con las establecidas para la HAp estequiométrica; esto se demuestra al comparar estas reflexiones con de la data JCPDS 09-0432, mostradas en la tabla 21. Además, no hay presencia de otras fases como DCPC,  $\alpha$ -TCP o  $\beta$ -TCP, lo cual se evidencia al comparar las distancias interplanares mostradas en la tabla 22 con las de la tabla 21.

Tabla 21. Reflexiones observadas en DRX de la hidroxiapatita estequiométrica.

Ángulo de Difracción ( $2\theta$ )		Distancia Interplanar ( $\text{Å}$ )		Índices de Miller
Medido	JCPDS 09-0432	Medido	JCPDS 09-0432	JCPDS 09-0432
----	21,82	----	4,070	(200)
----	22,90	----	3,880	(111)
<b>25,84</b>	<b>25,88</b>	<b>3,448</b>	<b>3,440</b>	<b>(002)</b>
28,13	28,13	3,172	3,170	(102)
29,07	29,00	3,071	3,080	(210)
<b>32,00</b>	<b>31,77</b>	<b>2,800</b>	<b>2,814</b>	<b>(211)</b>
----	32,20	----	2,778	(112)
32,99	32,90	2,715	2,720	(300)
33,98	34,05	2,638	2,631	(202)
<b>39,87</b>	<b>39,82</b>	<b>2,269</b>	<b>2,262</b>	<b>(310)</b>
41,92	42,03	----	2,148	(311)
<b>46,69</b>	<b>46,71</b>	<b>1,945</b>	<b>1,943</b>	<b>(222)</b>
48,12	48,10	1,891	1,890	(312)
<b>49,50</b>	<b>49,47</b>	<b>1,841</b>	<b>1,841</b>	<b>(213)</b>
----	50,49	----	1,806	(321)
----	51,28	----	1,780	(410)
----	52,10	----	1,754	(402), (303)
<b>53,15</b>	<b>53,14</b>	<b>1,723</b>	<b>1,722</b>	<b>(004), (411)</b>
----	55,90	----	1,644	(322), (223)
----	61,66	----	1,503	(214), (421)
----	63,01	----	1,474	(502)
64,07	64,08	1,453	1,452	(510)
----	65,03	----	1,433	(511)
----	75,58	----	1,257	(215)
----	77,18	----	1,235	(513)
----	78,23	----	1,221	(522)



**Tabla 22.** Reflexiones más importantes en los patrones de DRX de DCPC,  $\alpha$ -TCP y  $\beta$ \_TCP (Koutsopoulos, 2002).

DCPD		$\alpha$ -TCP		$\beta$ _TCP	
d(Å)	Índice de Miller	d(Å)	Índice de Miller	d(Å)	Índice de Miller
7,57	(020)	7,31	(111)	6,49	(006)
4,24	(021)	4,00	(150)	5,21	(110)
3,05	(111), (041)	3,91	(202)	4,05	(204)
2,93	(221)	3,88	(241)	3,45	(110)
2,62	(220), (151)	3,69	(132)	3,21	(214)
2,60	(202)	3,66	(151), (222)	3,01	(300)
2,17	(151)	3,01	(510)	2,88	(210), (217)
2,15	(242)	2,95	(113)	2,76	(218)
1,82	(241)	2,92	(402), (023)	2,61	(220)
		2,91	(441), (170)	1,93	(411), (327)
		2,86	(511)	1,90	(328)
		2,62	(043), (352)	1,73	(220)
		2,59	(080)		

DCPC: fosfato de calcio dihidratado

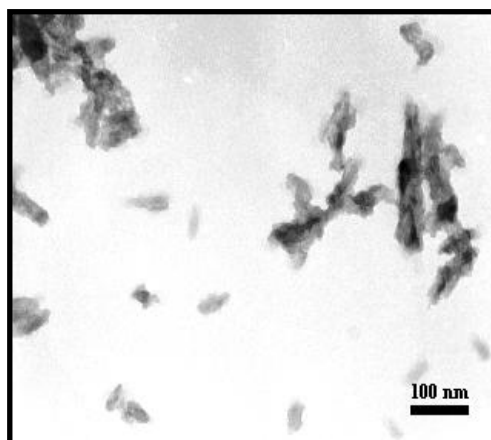
$\alpha$ -TCP: trifosfato de calcio ( $\alpha$ )

$\beta$ \_TCP: trifosfato de calcio ( $\beta$ )

Por otra parte, se puede inferir que la HAp obtenida es de tamaño nanométrico, ya que los picos alrededor de los planos 211, 213 y 304 se solapan, imposibilitando su definición.

### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) HAp

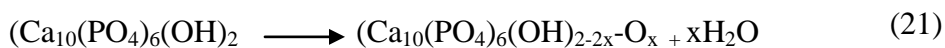
Las partículas de HAp sintetizadas por el método de precipitación química son de tamaño manométrico y en forma de barra, poseen una longitud de 45 a 100 nm y un diámetro de aproximadamente 20 nm, como se observa en la figura 31. Además, se observa que las partículas de HAp se encuentran aglomeradas, lo cual se debe a la gran energía superficial que tienen las partículas de tamaño manométrico (Bertoldi A., 2010).

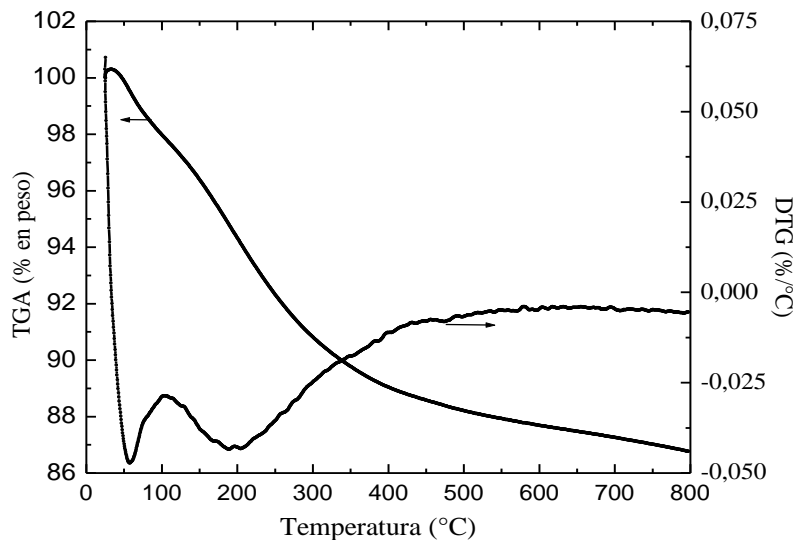


**Figura 31.** Imagen de MET de la HAp sintetizada.

### Análisis Termogravimétrico (TGA) HAp

La degradación térmica en aire desde 25 a 800 °C de la HAp sintetizada se presenta en termograma mostrado en la figura 32, donde se observa que en este rango de temperatura la HAp pierde 13,2 % total en peso, lo cual ocurre en varias etapas. La primera etapa va de 32 a 103 °C y corresponde a la evaporación del agua adsorbida, la pérdida de peso en esta etapa es de 2,1% y la curva DTG muestra un mínimo a 56°C. La segunda etapa es de 103 a 430 °C con una pérdida de 9,1%, la cual se debe a la desorción del agua presente en los poros y unida químicamente a la estructura, así como de carbonatos adsorbidos (Kumta y otros, 2005); mientras que la curva DTG presenta un mínimo a 196 °C. En la última etapa ocurre una pérdida de peso de 2% en forma gradual y corresponde a la eliminación progresiva de carbonatos y/o deshidroxilación de la HAp, como se muestra en la siguiente reacción (Mobasherpour y otros, 2007):





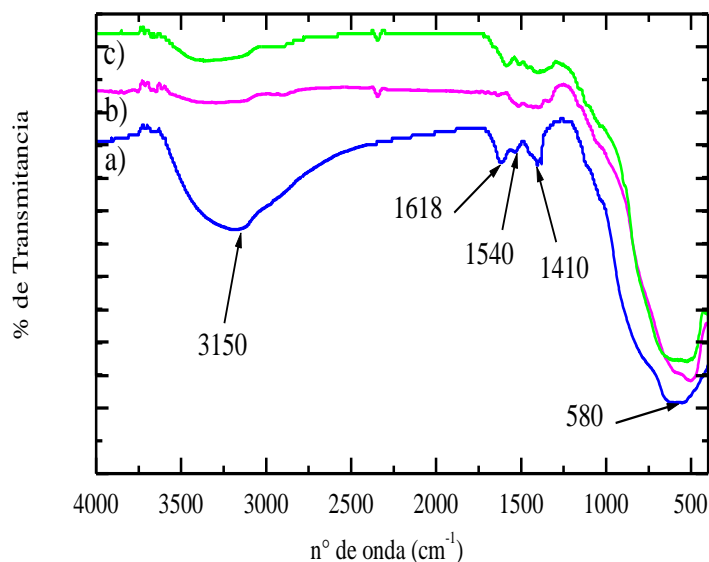
**Figura 32.** Termograma de la HAp sintetizada.

### 4.1.3 Dióxido de Titanio

#### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) $\text{TiO}_2$

La figura 33 muestra los espectros infrarrojo de la titania sin calcinar y calcinada a diferentes temperaturas, donde se observa que la titania sin calcinar posee una banda ancha entre  $2500$  y  $3640\text{ cm}^{-1}$ , debida a puentes de hidrógeno de moléculas de agua o alcohol unidas a la estructura (Stuart B., 2004). La banda a  $1618\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibraciones en moléculas de agua adsorbida. Las bandas a  $1410$  y  $1540\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a tensiones simétricas y asimétricas del enlace COO del ácido acético ligando al Ti del precursor (Doeuff y colaboradores, 1987). Además, aparece una banda ancha y de gran intensidad alrededor de  $580\text{ cm}^{-1}$ , que se debe a tensiones del enlace O-Ti-O (Wang y colaboradores, 2009). En las muestras calcinadas presentan una banda bien intensa alrededor de  $580\text{ cm}^{-1}$  y una pequeña banda en  $2345\text{ cm}^{-1}$  es observada, esta última se debe a la presencia de  $\text{CO}_2$ . Este análisis muestra que en la titania sin calcinar hay pequeñas especies

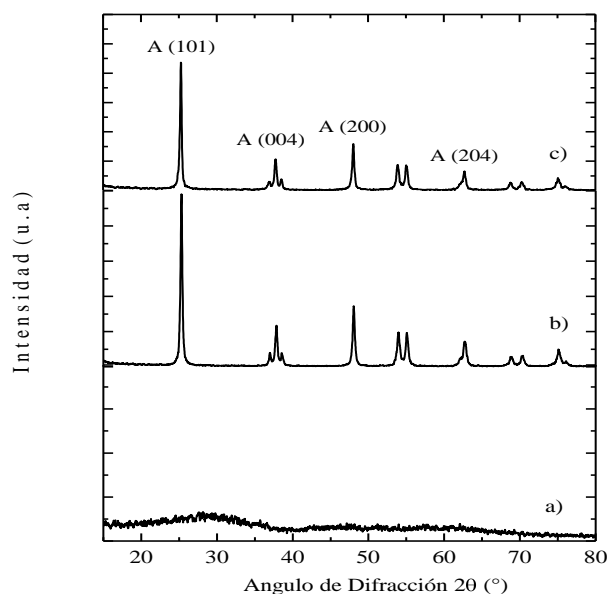
$\text{CH}_3\text{COOTiO}_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$  que coexisten con las especies  $\text{TiO}_x(\text{OH})_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , las cuales son transformadas completamente en  $\text{TiO}_2$  después de ser calcinadas sobre  $400^\circ\text{C}$ .



**Figura 33.** Espectros FTIR del  $\text{TiO}_2$ : a) sin calcinar, b) calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y c) calcinado a  $500^\circ\text{C}$

#### Difracción de Rayos X (DRX) $\text{TiO}_2$

La figura 34 muestra los difractogramas del dióxido de titanio sin calcinar y calcinado a  $400$  y  $500^\circ\text{C}$ . Las reflexiones de las muestras calcinadas corresponden con los establecidos para la estructura cristalina anatasa, esto se demuestra al comparar los valores de distancia interplanar y ángulo  $2\theta$  de estos difractogramas con los de la data JCPDS 84-1285 (tabla 23). Mientras, que la muestra sin calcinar es amorfa.



**Figura 34.** Patrones DRX de: a)  $\text{TiO}_2$  sin calcinar, b)  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $400^\circ\text{C}$  y c)  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

**Tabla 23.** Reflexiones observadas en DRX del  $\text{TiO}_2$ .

Ángulo de Difracción ( $2\theta$ )			Distancia Interplanar ( $\text{Å}$ )			Índices de Miller
Medido $\text{TiO}_2$ $400^\circ\text{C}$	Medido $\text{TiO}_2$ $500^\circ\text{C}$	JCPDS 84-1285	Medido $\text{TiO}_2$ $400^\circ\text{C}$	Medido $\text{TiO}_2$ $500^\circ\text{C}$	JCPDS 84-1285	JCPDS 84-1285
25,326	25,293	25,306	3,516	3,521	3,517	(101)
36,991	36,996	36,954	2,430	2,430	2,430	(103)
37,884	37,760	37,800	2,375	2,375	2,378	(004)
38,530	38,540	38,570	2,336	2,336	2,332	(112)
48,064	48,054	48,039	1,893	1,893	1,892	(200)
53,957	53,883	53,894	1,699	1,701	1,700	(105)
55,069	55,007	55,064	1,667	1,669	1,666	(211)
---	---	62,112	---	---	1,493	(213)
62,714	62,708	62,692	1,481	1,481	1,481	(204)
68,837	68,777	68,767	1,364	1,365	1,364	(116)
70,314	70,290	70,291	1,339	1,339	1,338	(220)
75,065	75,070	75,055	1,265	1,265	1,264	(215)
76,071	76,029	76,038	1,251	1,252	1,251	(301)

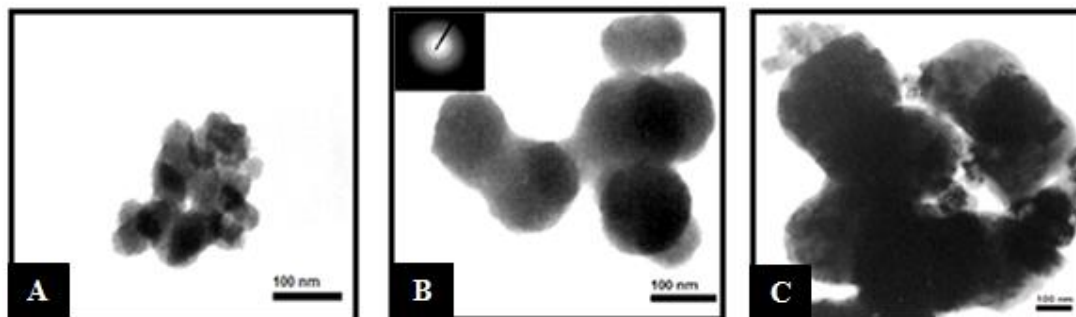
Los tamaños de cristal para el  $\text{TiO}_2$  calcinado a 400 y 500 °C, calculados por la ecuación 16 en el plano (200), se muestran en la tabla 24.

**Tabla 24.** Tamaño de cristal del  $\text{TiO}_2$  calcinado.

$\text{TiO}_2$	Sin calcinar	Calcinado a 400 °C	Calcinado a 500 °C
Tamaño de cristal (nm)	---	145	272

### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) $\text{TiO}_2$

La titania sin calcinar tiene una amplia distribución del tamaño de partícula, donde existen partículas pequeñas que tienen forma amorfa con un tamaño promedio de 51 nm y partículas grandes con forma circular y un tamaño promedio de 143 nm, como se observa en las figuras 35A y 35B. El carácter amorfo de estas partículas se comprueba por el patrón de difracción de electrones mostrado en la parte superior de la figura 35B, lo cual es consistente con los obtenidos en DRX. La imagen 35C muestra la morfología del  $\text{TiO}_2$  calcinado a 500°C; en la cual se observan partículas grandes, cuyo aumento de tamaño con respecto a las partículas sin calcinar es debido al proceso de cristalización y coalescencia que ocurre a temperaturas elevadas. Todas las partículas, tanto las calcinadas como sin calcinar, muestran tendencia a aglomerarse por su gran energía superficial.



**Figura 35.** Imágenes de MET del  $\text{TiO}_2$ : A)  $\text{TiO}_2$  sin calcinar partículas pequeñas, B)  $\text{TiO}_2$  sin calcinar partículas grandes y C)  $\text{TiO}_2$  calcinado a 500°C.

La tabla 25 muestra los tamaños promedio de partículas de la titania calcinada y sin calcinar.

**Tabla 25.** Tamaño de partícula del TiO<sub>2</sub> calcinado.

TiO <sub>2</sub>	Sin calcinar_ partículas pequeñas	Sin calcinar_ partículas grandes	Calcinado a 500 °C
<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	51 ± 9	143 ± 11	326 ± 27

La diferencia de tamaño de partícula que existe entre el calculado por DRX y el medido por MET, puede deberse a que las zonas elegidas para tomar las imágenes de MET, tal vez presentó partículas con un tamaño mayor que el tamaño promedio. El tamaño de partícula medido por DRX es más preciso que el medido por MET, ya que se realiza con una cantidad importante de la muestra. Sin embargo, para medir partículas por la ecuación de Scherrer, es estrictamente necesario que sean menores a 100 nm. Otra posible causa de esta diferencia de tamaño ocurre porque la aglomeración de las partículas en MET dificulta su medición.

#### Análisis Termogravimétrico (TGA) TiO<sub>2</sub>

La degradación térmica en aire desde 25 a 800 °C de la titania sin calcinar se presenta en termograma mostrado en la figura 36; donde se observa que la pérdida de peso en este rango de temperatura es de 20% aproximadamente y ocurre en tres pasos. Los dos primeros pasos se solapan y van de 36 a 343 °C, con mínimos en la curva DTG a 91 °C y 165 °C para el primer y segundo paso, respectivamente; la pérdida de peso en estos dos pasos es de 16,3%. El primer paso se debe a la evaporación de agua e isopropanol adsorbidos, mientras que el segundo se debe a la pérdida de agua localizada en los poros y unida a la estructura, como se observa en la tabla 26. El último paso va de 343 a 450 °C, con un mínimo de la curva DTG a 376

°C que se debe a la transformación de especies  $\text{CH}_3\text{COOTiO}_x(\text{OH})_y$  a  $\text{TiO}_2$  por desprendimiento de grupos COO y OH enlazados a la estructura, como lo demostraron Brenier & Gagnaire (2001); la pérdida de peso en esta etapa es de 3,7%, lo cual indica que hay pocas especies  $\text{CH}_3\text{COOTiO}_x(\text{OH})_y$  presentes en la muestra sin calcinar, como se demostró por FTIR.

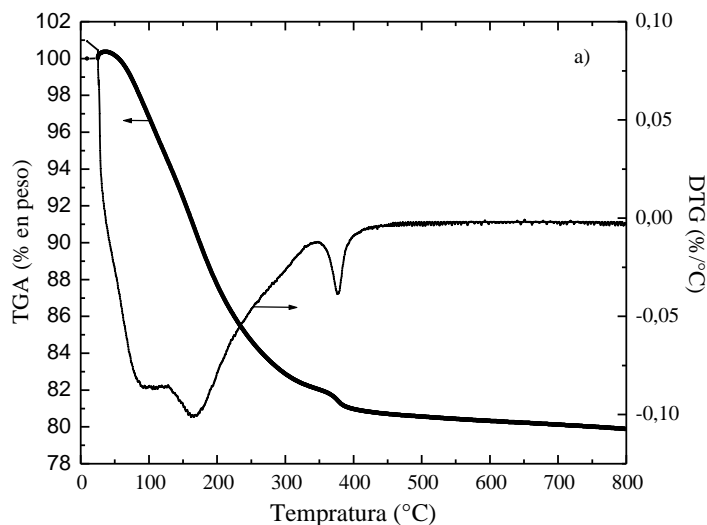


Figura 36. Termograma de la titania sin calcinar en atmósfera de aire.

Tabla 26. Análisis Termogravimétrico del  $\text{TiO}_2$  sin calcinar en atmósfera de aire.

Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)	Especie pérdidas
36-343	91 165	16,3	$\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ absorbidos $\text{CH}_3\text{COOTiO}_x(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$
343-450	376	3,7	$\text{CH}_3\text{COOH}$ y $\text{H}_2\text{O}$ unidas a Ti de $\text{CH}_3\text{COOTiO}_x(\text{OH})_y$

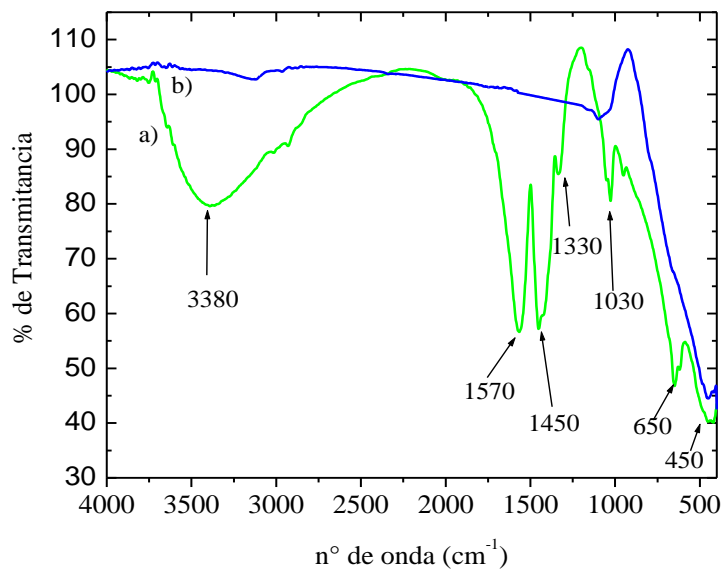


#### 4.1.4 Dióxido de Zirconio

##### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) $ZrO_2$

Los espectros FTIR de la zirconia calcinada y sin calcinar se muestran en la figura 37, en la cual se observa que la zirconia sin calcinar posee una banda ancha entre  $2500$  y  $3720\text{ cm}^{-1}$  que se debe a puentes de hidrogeno de moléculas de agua o alcohol unidas a la estructura (Stuart B., 2004). Las bandas a  $1450$  y  $1570\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a tensiones simétricas y asimétricas del enlace COO del ácido acético ligando al Zr del precursor (Brenier & Gagnaire, 2001). La banda a  $1330\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la torsión simétrica de enlaces metil del ácido acético. La banda a  $1030\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la tensión del enlace C-O-M (Doeuff y colaboradores, 1987). Las bandas a  $650$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones del enlace Zr-O-Zr (Balamurugan y colaboradores, 2003). Mientras que la zirconia calcinada a  $500^\circ\text{C}$  muestra solamente una banda intensa a  $450\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados indican que en la zirconia sin calcinar consiste en especies  $CH_3COOZrO_x(OH)_y-nH_2O$  que son transformadas en  $ZrO_2$  después de ser calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ .

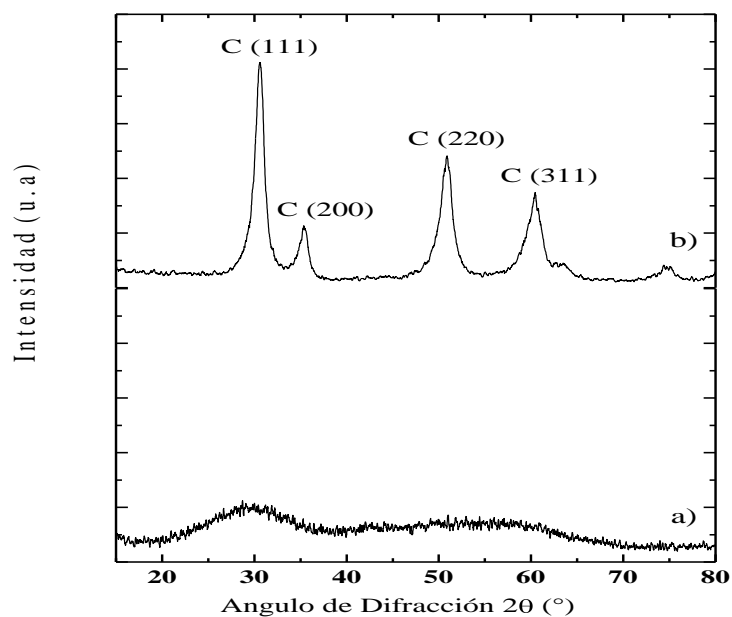
Al comparar la zirconia y la titania sin calcinar, se observa que en la zirconia hay mayor cantidad de especies  $CH_3COOMO_x(OH)_y-nH_2O$ . Esta diferencia puede deberse a que la reacción de hidrólisis es más rápida en la titania que en la zirconia, aún con la presencia del ácido acético como catalizador.



**Figura 37.** Espectros FTIR del  $\text{ZrO}_2$ : a) sin calcinar y b) calcinado a  $500\text{ }^\circ\text{C}$

### Difracción de Rayos X (DRX) $\text{ZrO}_2$

En la figura 38 se observa que las reflexiones obtenidas del difractograma del  $\text{ZrO}_2$  para las muestras calcinadas corresponden con los establecidos para la fase cúbica de la zirconia, esto es comprobado la comparar los valores de distancia interplanar y el ángulo  $2\theta$  de estos difractogramas con los de la data JCPDS 27-0997 (tabla 27). En cambio, se observa que la muestra sin calcinar es amorfa.



**Figura 38.** Patrones DRX de: a)  $\text{ZrO}_2$  sin calcinar y b)  $\text{ZrO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

**Tabla 27.** Reflexiones observadas en DRX del  $\text{ZrO}_2$ .

Ángulo de Difracción ( $2\theta$ )		Distancia Interplanar ( $\text{\AA}$ )		Índices de Miller
Medido	JCPDS	Medido	JCPDS	JCPDS
$\text{ZrO}_2$ $500^\circ\text{C}$	27-0997	$\text{ZrO}_2$ $500^\circ\text{C}$	27-0997	84-1285
30,568	30,509	2,9244	2,9300	(111)
35,393	35,193	2,5360	2,5500	(200)
50,886	50,686	1,7943	1,8010	(220)
60,446	60,337	1,5315	1,5340	(311)
63,517	63,211	1,4646	1,4710	(222)
74,726	74,747	1,2703	1,2700	(400)

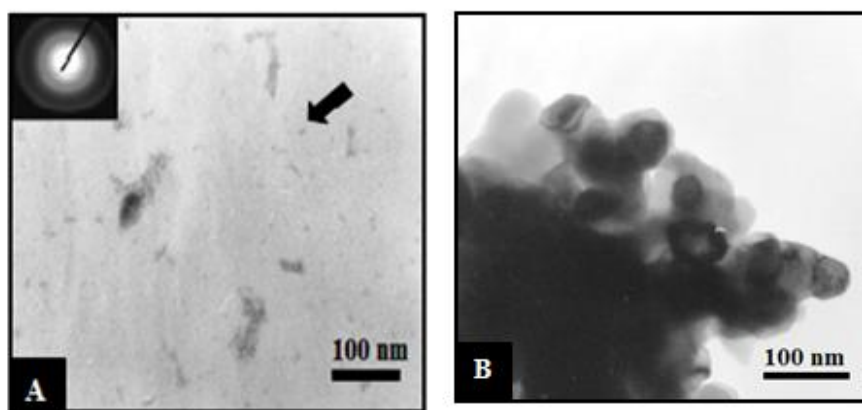
El tamaño del cristal calculado por la ecuación 16 en el plano (200) fue 7 nm aproximadamente. Este tamaño de los cristales concuerda con lo expuesto por Luo y colaboradores (2004), los cuales señalan que tamaño de partículas menores de 30 nm estabilizan las fases cúbica y tetragonal a bajas temperaturas. La presencia de la fase

cúbica a bajas temperaturas también se puede explicar por átomos de carbono en la estructura de la zirconia, los cuales estabilizan esta fase cúbica (Bokhimi y colaboradores, 2000). Luo y colaboradores (2004) exponen que la presencia de átomos de carbono en la estructura cristalina de la zirconia reduce la distancia interplanar, como se muestra en la tabla 27.

El pequeño tamaño de cristal de la zirconia comparado con el de la titania, se puede deber a que las especies  $\text{CH}_3\text{COOZrO}_x(\text{OH})_y\text{-nH}_2\text{O}$  impiden el proceso de coalescencia.

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) $\text{ZrO}_2$

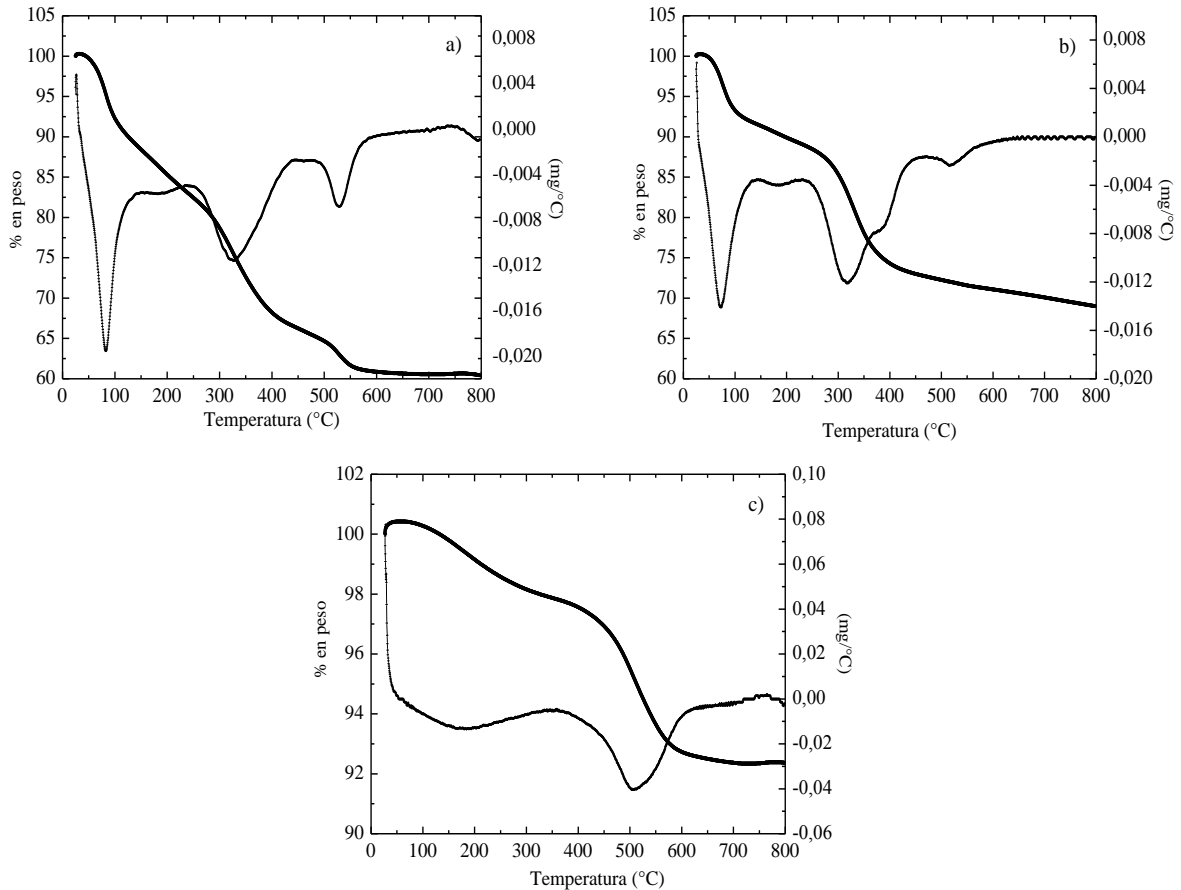
Las partículas de zirconia sin calcinar tienen un tamaño muy pequeño y forma amorfa, mostrado por la flecha negra en la figura 39A. El carácter amorfo de estas partículas se comprueba por el patrón de difracción de electrones mostrado en la parte superior de esta figura. Mientras que las partículas de zirconia calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ , mostradas en la figura 39B, se encuentran muy aglomeradas y solo algunas partículas de aproximadamente 45 nm de diámetro pueden diferenciarse. La gran aglomeración de las partículas indica que los cristales tienen tamaño muy pequeño, confirmado mediante DRX.



**Figura 39.** Imágenes de MET del  $\text{ZrO}_2$ : A)  $\text{ZrO}_2$  sin calcinar y B)  $\text{ZrO}_2$  calcinado a  $500^\circ\text{C}$ .

Análisis Termogravimétrico (TGA)  $ZrO_2$ 

La degradación térmica en aire y en nitrógeno desde 25 a 800 °C de la zirconia se presenta en los termogramas mostrados en la figura 40.



**Figura 40.** Termograma de la zirconia sintetizada: a)  $ZrO_2_{80^\circ C}$  en atmósfera de aire, b)  $ZrO_2_{80^\circ C}$  en atmósfera de  $N_2$  y c)  $ZrO_2_{500^\circ C}$  en atmósfera de aire.

En el termograma realizado en atmósfera de aire de la zirconia sin calcinar (termograma a) se observa que la pérdida total de peso es de 39% aproximadamente y ocurre en cuatro pasos. El primer paso va de 37 a 151 °C, con un mínimo en la curva DTG a 82 °C; la pérdida de peso en este paso es 11,7% y se debe a la evaporación de agua e isopropanol adsorbidos. El segundo paso ocurre entre 151 y 235 °C, con un mínimo de la curva DTG en 188°C; la pérdida de peso en este paso es de 4,9 % y se

debe a la evaporación de agua localizada en los poros y unida a la estructura, como se observa en la tabla 28. El tercer paso va de 235 a 442 °C, con una pérdida de peso de 17,0 % y un mínimo de la curva DTG a 328 °C; el peso perdido en este paso se debe a la transformación de especies  $\text{CH}_3\text{COOZrO}_x(\text{OH})_y$  a  $\text{ZrO}_2$  por desprendimiento de grupos COO y OH enlazados a la estructura, como lo demostraron Brenier & Gagnaire (2001). La última pérdida de peso va de 475 a 589°C, corresponde a pérdida de carbón pirolizado que queda en la muestra al ser calcinada en atmósfera inerte, el mínimo en la curva DTG es a 528°C y el peso perdido de 5,4%.

La pérdida total de peso de la zirconia sin calcinar en atmósfera de  $\text{N}_2$  (termograma b) es aproximadamente 29 % y a diferencia del análisis en atmósfera de aire, este ocurre en 5 pasos. El tercer paso en este caso se divide en dos, uno tiene mínimo a 317,1 °C y el otro a 381,4 °C; el primer mínimo puede deberse a la pérdida de ácido acético unido a la estructura y el segundo a enlaces  $\text{OH}^-$ , como se muestra en la tabla 28. Los porcentajes de pérdidas de peso en la mayoría de los pasos son menores a los obtenidos en atmósfera de aire; esto se debe a que en atmósfera inerte no se produce combustión de las especies orgánicas. También, se observa que hay una ligera y continua pérdida de peso por encima de los 600°C que se puede deber a la pérdida gradual de carbón pirolítico.

La pérdida de peso total de la zirconia calcinada en atmósfera de aire (termograma c) es aproximadamente 8%. Esta pérdida se lleva a cabo en tres pasos, donde el primero está solapado con el segundo. El primer paso se debe a la evaporación de agua adsorbida y el segundo a la combustión de carbono presente en la superficie de la muestra, como se muestra en la tabla 28. El tercer paso corresponde a la pérdida de carbón pirolítico.

Al comparar las muestras sin calcinar, se obtiene que por debajo de los 400°C se pierde aproximadamente 33% en peso en atmósfera de aire y 27 % en atmósfera

inerte, lo cual indica que cuando la muestra se calcina en atmósfera inerte se pierden casi toda el agua, ácido e iones hidróxidos que se deben perder.

**Tabla 28.** Análisis Termogravimétrico del ZrO<sub>2</sub>.

	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)	Especie pérdidas
<b>ZrO<sub>2</sub>_80°C en atmósfera de aire</b>	37-151	82,5	12,2	H <sub>2</sub> O y C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH absorbidos
	151-235	188,0	4,6	CH <sub>3</sub> COOTi <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> ·H <sub>2</sub> O
	235-442	327,8	16,7	CH <sub>3</sub> COOH y H <sub>2</sub> O unidas a Ti CH <sub>3</sub> COOTi <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>
	475-589	528,5	5,6	Carbono pirolizado
<b>ZrO<sub>2</sub>_80°C en atmósfera de nitrógeno</b>	35-146	72,4	8,5	H <sub>2</sub> O y C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH absorbidos
	146-229	182,5	2,4	CH <sub>3</sub> COOTi <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> ·H <sub>2</sub> O
	229-460	317,1 y 381,4	16,2	CH <sub>3</sub> COOH y H <sub>2</sub> O unidas a Ti CH <sub>3</sub> COOTi <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub>
	460-603	515,4	1,8	Carbono pirolizado
<b>ZrO<sub>2</sub>_500°C en atmósfera de aire</b>	50-350	166,0	2,1	H <sub>2</sub> O absorbida y Carbono.
	350-650	507,5	5,4	Carbono pirolizado.

## 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>

En esta sección se presenta la influencia de las distintas variables de síntesis (tiempo de gelación, calcinación y concentración del NTCf) de los sistemas nanoestructurados compuestos por NTCf y TiO<sub>2</sub>, NTCf y ZrO<sub>2</sub> y NTCf, TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> en las propiedades estructurales, morfológicas y térmicas de estos; además se comparan con las que presentan estos óxidos cuando son sintetizados sin los NTCf.

Los sistemas nanoestructurados se denotaron con la fórmula NTCf/MO<sub>2</sub>(c)\_Tc.t, donde MO<sub>2</sub> corresponde al TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, c es el porcentaje en masa del NTCf con respecto al óxido, Tc es la temperatura de calcinación en °C y t es el tiempo de envejecimiento en días. Así, el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 corresponde al dióxido de titanio que tiene 36% en peso de NTCf con respecto a la titania y que ha sido calcinado a 500°C con un envejecimiento del gel de 20 días.

#### **4.2.1 Sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>**

##### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) NTCf/TiO<sub>2</sub>

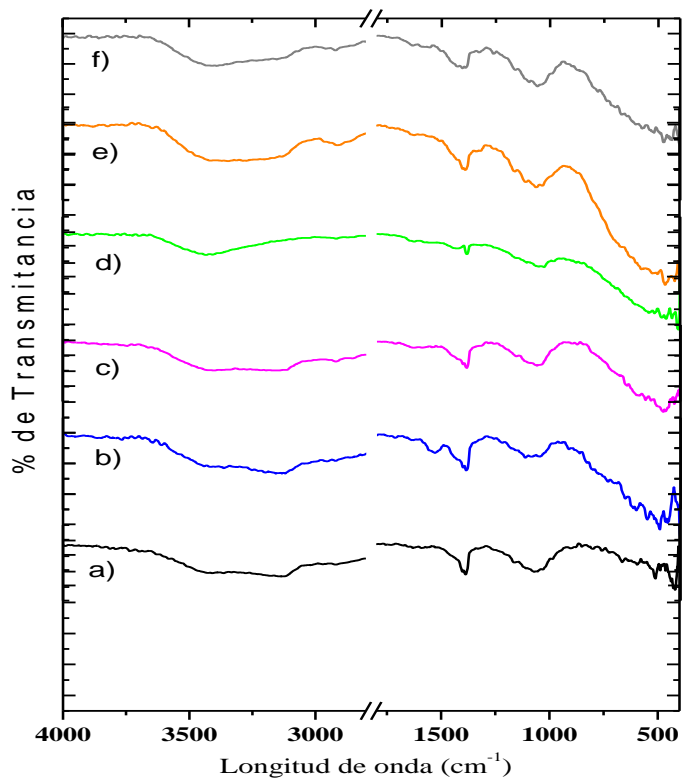
Los espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub> muestran una banda entre 400 y 900 cm<sup>-1</sup>, como se observa en la figura 41, que se debe al enlace Ti-O-Ti, lo cual comprueba la presencia de titania en los compuestos. Esta banda es más intensa en los compuestos envejecidos por 20 días que en los envejecidos por 1 día, lo que indica que a mayor tiempo de envejecimiento mayor cantidad de titania se une a los NTCf. Al comparar los compuestos envejecidos por 20 días, se nota que esta banda es más intensa en el compuesto con mayor concentración de titania, como es de esperarse. Por otra parte, se evidencia que esta banda es distinta a la de la titania pura mostrada en la figura 33, ya que posee las vibraciones de la huella dactilar de los NTCf, lo cual indica que existe unión química entre la titania y los NTCf, de lo contrario la banda de la titania solaparía la de los NTCf. Estas bandas son más intensas en la muestra sin calcinar, indicando que hay una interacción fuerte entre los nanotubos y grupos hidróxidos presentes en esta, los cuales que se rompen al momento de la calcinación.

Bandas entre 1000 y 1200 cm<sup>-1</sup>, también se muestran principalmente en los compuestos envejecidos por 20 días, siendo más intensas que en los NTCf. Esto se



debe a que los nanotubos pierden algo de simetría cuando se unen a la titania y las bandas se hacen más intensas (Osorio y colaboradores, 2008).

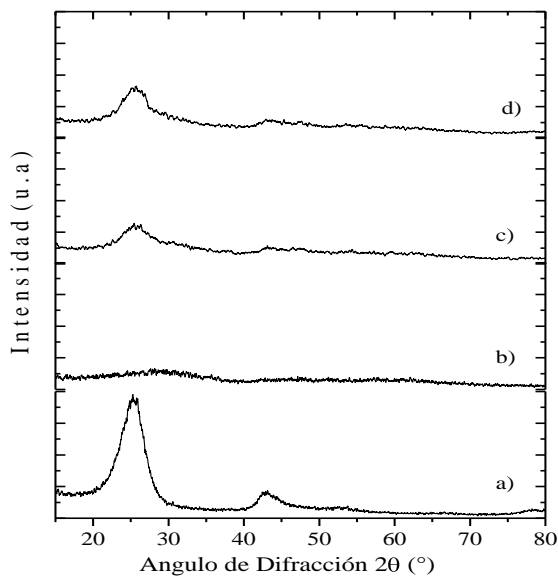
El compuesto sin calcinar muestra pequeñas bandas a 1440 y 1547  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a tensiones simétricas y asimétricas del enlace COO del ácido acético ligando al Ti (Doeuff y colaboradores, 1987), como se obtuvo en la titania sin calcinar.



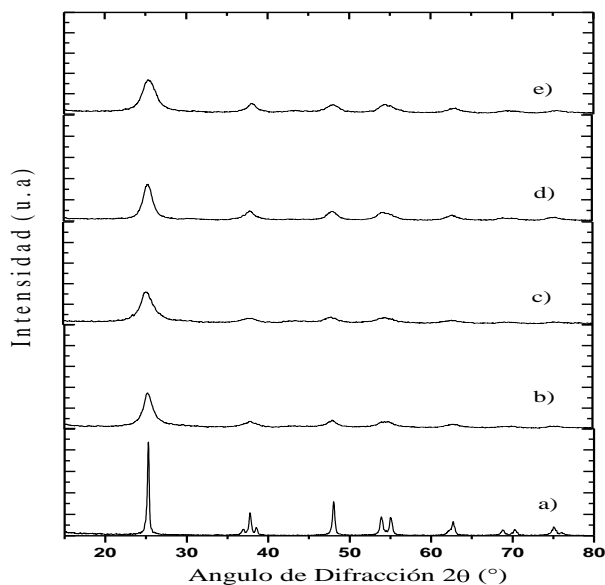
**Figura 41.** Espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>: a) NTCfB (patrón), b) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_80°C.1, c) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1, d) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1, e) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 y f) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.20

Difracción de Rayos X (DRX) NTCf/TiO<sub>2</sub>

Las figuras 42 y 43 muestran los patrones de DRX de los compuestos NTC/TiO<sub>2</sub> sin calcinar y calcinados, respectivamente.



**Figura 42.** Patrones DRX de: a) NTCfB, b) TiO<sub>2</sub>\_80°C, c) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_80°C.1 y d) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_80°C.1



**Figura 43.** Patrones DRX de: a) TiO<sub>2</sub>\_500°C, b) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1, c) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1, d) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 y e) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.20

En la figura 42 se observa que los compuestos nanoestructurados sin calcinar son amorfos, independientemente de la concentración; en sus espectros solo se observan picos correspondientes a los NTCf, pero mucho menos intensos.

Al comparar los valores del ángulo  $2\theta$  de las reflexiones que se muestran en la figura 43, con los de la fase anatasa de la titania (tabla 29), se evidencia que estos valores corresponden con lo de esta fase cristalina en cualquiera de los compuestos. Además, al comparar estos patrones con el de la titania sola se observa que los picos son anchos y algunos se encuentran solapados, lo cual demuestra el tamaño nanométrico de los cristales en estos compuestos. Los picos correspondientes al NTCf no se observan en ninguno de los patrones, ya que el pico de mayor intensidad ( $2\theta = 25^\circ$ ) está solapado con el del plano (101) de la titania.

El tamaño del cristal de las diferentes nanoestructuras se muestra en la tabla 30, así como el de la titania calcinada; donde se observa que el tamaño del cristal de la titania sintetizada sobre los NTCf es más de 40 veces menor que el de la titania sola, esto se debe a que los NTCf actúan como un plantilla que impiden el crecimiento del cristal, como observado por los autores Yu y colaboradores (2005). El tamaño del cristal en las distintas nanoestructuras es aproximadamente igual, independientemente de la concentración y el tiempo de envejecimiento, siendo un poco mayor para los compuestos envejecidos, esto se debe a que mayores tiempos de envejecimiento del gel aumenta la cantidad de titania depositada sobre los NTCf, lo cual permite la coalescencia de los cristales. Este mismo efecto aparece en la concentración, una mayor concentración de titania aumenta el tamaño del cristal.

**Tabla 29.** Reflexiones observadas en DRX de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.

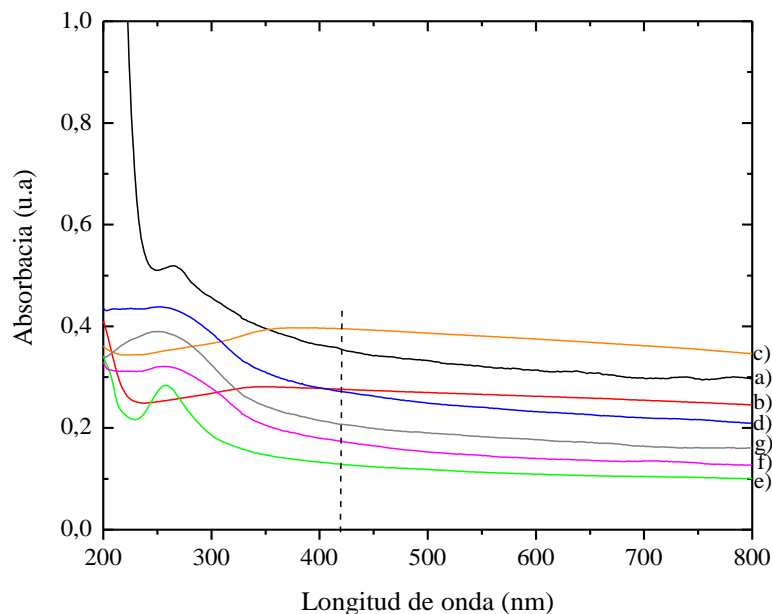
Ángulo de Difracción (2θ)					Índices de Miller
Medido NTCf/TiO <sub>2</sub> (36) _500 °C.1	Medido NTCf/TiO <sub>2</sub> (100) 500 °C.1	Medido NTCf/TiO <sub>2</sub> (36) _500 °C.20	Medido NTCf/TiO <sub>2</sub> (100) _500 °C.20	JCPDS 84-1285	JCPDS 84-1285
25,189	25,204	25,326	25,295	25,306	(101)
---	---	---	---	36,954	(103)
37,800	37,936	37,875	38,058	37,800	(004)
---	---	---	---	38,570	(112)
47,942	47,820	48,018	48,017	48,039	(200)
54,003	---	---	---	53,894	(105)
54,901	54,429	54,307	54,475	55,064	(211)
---	---	---	---	62,112	(213)
62,821	62,699	62,775	62,943	62,692	(204)
---	---	---	---	68,767	(116)
70,222	69,415	69,400	69,720	70,291	(220)
---	---	---	---	74,067	(107)
75,355	75,338	75,355	75,355	75,055	(215)
---	---	---	---	76,038	(301)

**Tabla 30.** Tamaño del cristal de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub> calcinado.

	TiO <sub>2</sub> _500°C	NTC/TiO <sub>2</sub> (36) _500°C.1	NTC/TiO <sub>2</sub> (100) _500°C.1	NTC/TiO <sub>2</sub> (36) 500°C.20	NTC/TiO <sub>2</sub> (100) _500°C.20
<b>Tamaño del cristal (nm)</b>	272	6,0	4,4	6,3	5,1

### Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible) NTCf/TiO<sub>2</sub>

En la figura 44 se pueden apreciar los espectros UV\_Visible de los sistemas nanoestructurados compuestos por NTCf y titania, así como los espectros de la titania y el NTCf.



**Figura 44.** Espectros UV-Visible de: a) NTCfB, b)  $\text{TiO}_2$ \_80°C, c)  $\text{TiO}_2$ \_500°C, d) NTCf/ $\text{TiO}_2$ (36)\_80°C.1, e) NTCf/ $\text{TiO}_2$ (36)\_500°C.1, f) NTCf/ $\text{TiO}_2$ (36)\_500°C.20 y g) NTCf/ $\text{TiO}_2$ (100)\_500°C.20

En esta figura se observa que la titania calcinada posee un máximo de adsorción alrededor de 380 nm como ha sido reportado por los autores Hung y colaboradores (2007); sin embargo la cantidad de luz absorbida en todo el rango del espectro es casi constante, como se observa en la tabla 31. La titania sin calcinar sigue la misma tendencia de la titania calcinada, pero su capacidad de absorción disminuye notablemente para cualquier longitud de onda, así como su máximo de absorción, lo cual probablemente se deba a las distintas especies orgánicas presentes. En el caso de los compuestos nanoestructurados, se observa que su máximo de absorción se encuentra en la región uv y es menor al de los componentes constituyentes. Para los compuestos que poseen una concentración de NTCf de 36% en peso, la absorción es mayor para la muestra envejecida 20 días; mientras que para los compuestos que poseen distinta concentración de NTCf, la absorción aumenta con la disminución de la concentración de titania. Estos resultados son contradictorios a lo reportado por Wang y colaboradores (2005), los cuales reportan un desplazamiento

del máximo de absorción a la región visible con el aumento de la concentración de nanotubos de carbono en la titania. También, es contradictorio a lo reportado por Tsai & Cheng (1997), quienes exponen que cristales entre 1-10 nm pueden cambiar el máximo de absorción a la región visible, ya que aquí se obtienen por DRX tamaños de cristales alrededor de 6 nm. Sin embargo, Yu y colaboradores (2005) aunque obtuvieron disminución del máximo de absorbancia con el aumento del contenido de NTC con respecto a la titania pura, consiguieron aumento de la actividad fotocatalítica en la degradación de acetona para ciertas concentraciones de NTC, ya que el nanotubo disminuye la velocidad de recombinación del par  $e^-h^+$ .

**Tabla 31.** Valores de máximo de absorbancia y absorbancia en la región visible de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y NTCf.

	Máximo de Absorción		Absorción región visible (420-800 nm)
	nm	u.a	u.a
<b>NTCfB</b>	265	0,52	0,40-0,30
<b>TiO<sub>2</sub>_80°C</b>	340	0,28	0,28-025
<b>TiO<sub>2</sub>_500°C</b>	380	0,40	0,40-0,35
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_80°C.1</b>	258	0,44	0,27-0,21
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.1</b>	258	0,28	0,13-010
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	260	0,32	0,17-013
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)_500°C.20</b>	255	0,39	0,21-016

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) NTCf/TiO<sub>2</sub>

En las figuras 45, 46 y 47 se muestra la morfología de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>. En ellas se observa que las partículas de titania - mostradas por las flechas negras- están unidas al nanotubo, independiente de la concentración y el tiempo de envejecimiento; en la figura 46D se observa claramente está unión. También, se observa que las partículas de titania no están unidas uniformemente sobre toda la superficie de los NTCf, ya que algunas de estas

partículas se anclan a los nanotubos y otras se unen a partículas formadas previamente. Esto último, puede deberse a varios factores como: la pobre cantidad y mala distribución de grupos funcionales, así como la gran aglomeración de los NTCf. Zonas de los NTC donde no se encuentran grupos funcionales, dificulta que estas partículas se unan al NTC, lo mismo ocurre en lugares donde los nanotubos están muy aglomerados. Así, las partículas de titania que tienen alta energía superficial por su pequeño tamaño buscan unirse a otras partículas de titania, como la hacen sin presencia de los NTCf, esto es evidente en las figuras 46B y 47B. Sin embargo, aunque las partículas tienden a aglomerarse, muchas de ellas pueden diferenciarse; esto ocurre porque los nanotubos actúan como una plantilla que permite formar partículas mucho más pequeñas y definidas que las que se forman sin el nanotubo de carbono, como se demostró por DRX y como se muestra en la tabla 32.

**Tabla 32.** Tamaño de partícula de los compuestos NTC/TiO<sub>2</sub> calcinados.

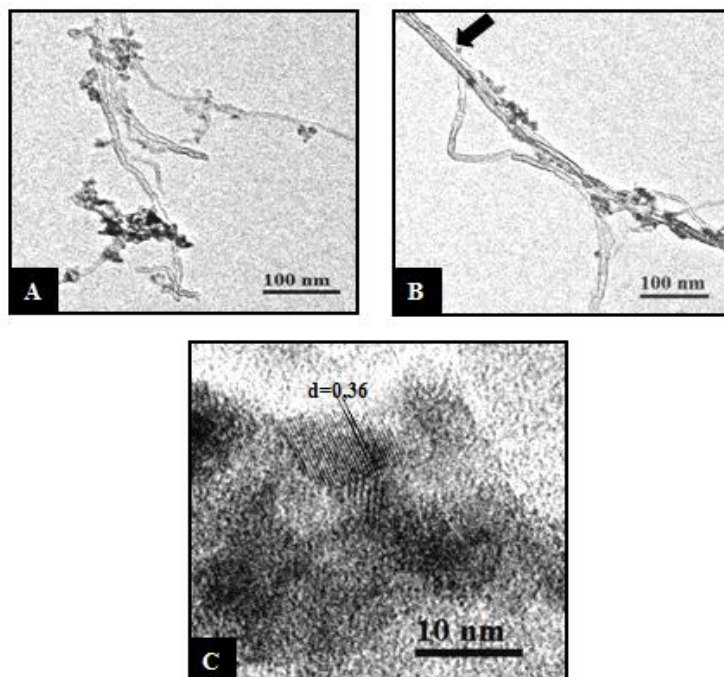
	TiO <sub>2</sub> _500°C	NTC/TiO <sub>2</sub> (36)_ 500°C.1	NTC/TiO <sub>2</sub> (100)_ 500°C.1	NTC/TiO <sub>2</sub> (36)_ 500°C.20	NTC/TiO <sub>2</sub> (100)_ 500°C.20
<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	326 ± 27	5,6 ± 1	5,9 ± 0,7	6,1 ± 1,3	6,3 ± 1,4

Los tamaños de partícula medidos para las distintas nanoestructuras son aproximadamente igual, lo que quiere decir, que estos nanotubos forman partículas de titania alrededor de 6 nm de diámetro independientemente de la concentración y el tiempo de envejecimiento del gel.

Al detallar las nanoestructuras que tienen distintos tiempos de envejecimiento, se observa que las nanoestructuras con una concentración de NTCf del 36% en peso que fueron envejecidas 20 días, muestran mayor cantidad de titania que las envejecidas por 1 día, como se demostró por análisis FTIR. Además, no se observa diferencia en la cantidad de titania entre las nanoestructuras envejecidas por un día, lo cual si ocurre para la envejecida por 20 días. Esto puede deberse, a que tiempos de

envejecimientos muy cortos no permiten que el precursor se consuma completamente para la formación de las partículas.

En la figura 45C se puede observar cristales de titania, que presentan una distancia interplanar de aproximadamente 0,35 nm, correspondiente al plano (101) de la fase cristalina anatasa; lo cual comprueba que las partículas de  $\text{TiO}_2$  presentes corresponden a esta fase cristalina.



**Figura 45.** Imágenes del NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)<sub>500°C.1</sub>: A, B y C imágenes de METAR.



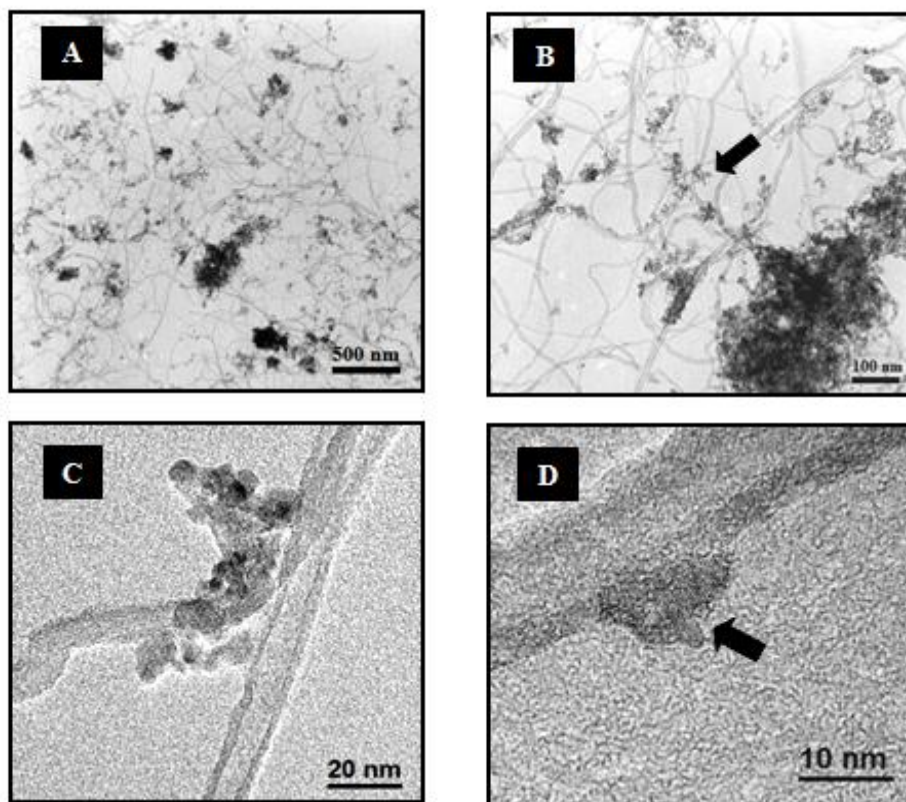


Figura 46. Imágenes del NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1: A y B MET, C y D METAR.

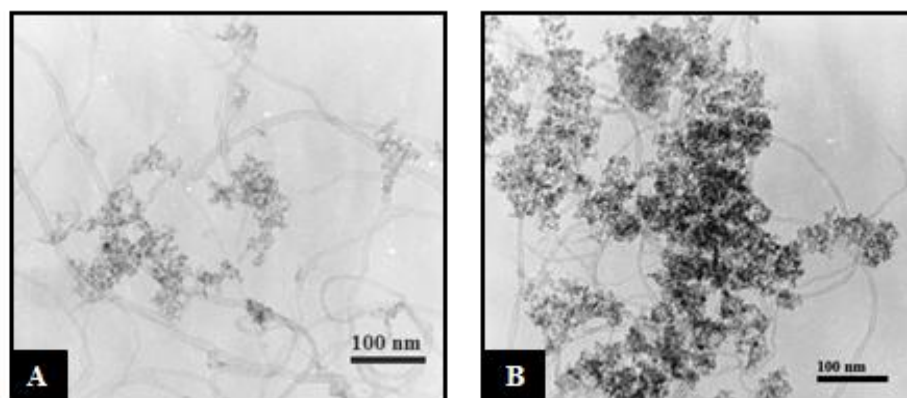


Figura 47. Imágenes de TEM: A. NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.20 y B. NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20

### Análisis Termogravimétrico (TGA) NTCf/TiO<sub>2</sub>

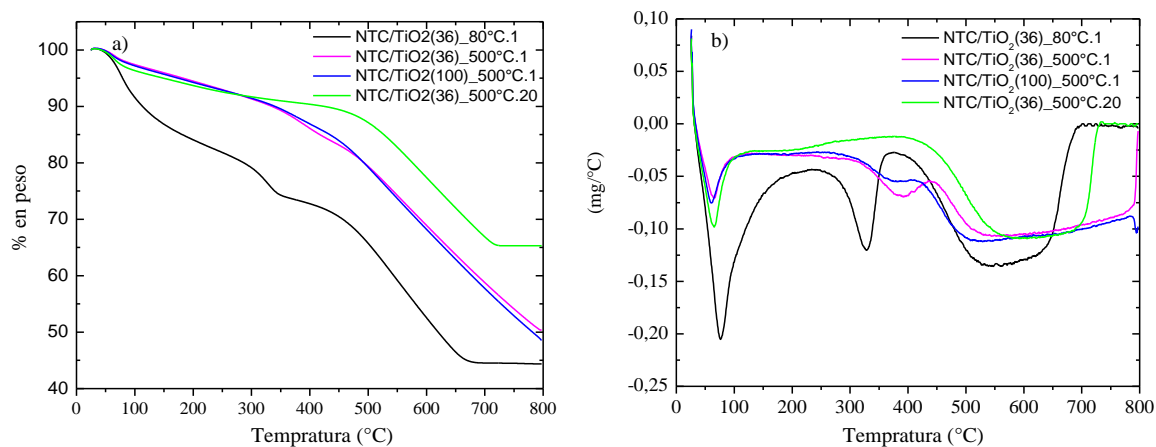
La pérdida de peso para todos los compuestos nanoestructurados ocurre en tres pasos, como se muestra en la figura 48. En el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_80°C.1 la pérdida de peso total es 55,6%, mayor a la obtenida para la titania sin calcinar, esto se debe a que no solo se pierde peso por extracción de solvente, agua y ácido, sino por la oxidación de los nanotubos de carbono. El primer paso que se debe a la evaporación de agua e isopropanol absorbidos, es de 17% y el mínimo en la curva DTG se encuentra a 76 °C, esta temperatura es menor a la encontrada en la titania sin calcinar (91 °C). Además, el porcentaje de peso perdido es aproximado al que se perdió en los dos primeros pasos de la titania sin calcinar (16,3%), lo cual indica la posibilidad que el segundo paso este solapado con el primero en este compuesto. En el segundo paso de este compuesto se pierde 9,6 % del peso y el mínimo en la curva DTG es a 328°C, este valor de temperatura es menor al obtenido en el último pasó de la titania sin calcinar (376 °C) y el porcentaje de pérdida de peso es mayor (3,7 %), lo cual indica que en este compuesto existe mayor cantidad de especies CH<sub>3</sub>COOTiO<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>. El último paso va de 380 a 695 °C y corresponde a la oxidación de los NTCf, como lo reportan Jitianu y colaboradores (2004); la pérdida de peso en este paso representa aproximadamente el 29% del total del compuesto y la cantidad de NTCf con respecto a la titania es 65%, mucho mayor a la cantidad calculada, que fue 36%; este resultado comprueba que aproximadamente la mitad de la titania no se anclo al nanotubo.

Los compuestos calcinados con 1 día de envejecimiento no presentan diferencias significativas en sus curvas TGA, lo cual indica que tienen una cantidad aproximada de titania, este resultado comprueba lo observado en MET. El compuesto con mayor concentración de NTCf (NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1) presenta menores temperaturas de descomposición, así como menores valores de mínimos de la curva DTG en cada uno de los pasos. En ambas muestras el último paso de pérdida de peso sobrepasa los 800°C, por lo que no se pudo calcular el porcentaje en peso de los NTCf con respecto a la titania. Al comparar la muestra calcinada con la muestra sin

calcinadas por 1 día que tienen la misma concentración, se observa que la temperatura a la cual finaliza en el primer paso es aproximadamente 100°C menor en la muestra calcinada que en la muestra sin calcinar, lo que es evidente ya que cuando se calina la muestra se pierde agua localizada en los poros y unida a la estructura, las cuales se eliminan de la muestra alrededor de 165°C; sin embargo no se elimina el segundo paso, que obedece a la pérdida de carbono remanente en la muestra por ser calcinada en atmósfera de inerte; esto se comprueba al comparar la pérdida de peso en este paso, la cual es solo 1,7% menor en la muestra calcinada que en la muestra sin calcinar.

La pérdida de peso en el compuesto envejecido por 20 días es menor que en el compuesto con la misma concentración envejecido por 1 día, como se muestra en la figura 48a y en la tabla 33, lo cual se debe a que este compuesto presenta mayor cantidad de titania, como se demostró por FTIR y MET, por consiguiente tienen menor cantidad de compuestos que se oxiden. Además, presenta menores temperaturas de descomposición en cada uno de los pasos y el porcentaje en peso de los NTCf con respecto a la titania es 39%, ligeramente mayor al calculado teóricamente (36%).

Los resultados obtenidos revelan que los NTCf reducen la temperatura a la cual se pierden el agua, ácido y compuestos orgánicos en la titania; los compuestos calcinados son más estables térmicamente y entre mayor sea la concentración de titania en el compuesto nanoestructurado menor es la temperatura a la cual se oxidan los nanotubos de carbono. Esto último indica que la titania tiene un efecto catalítico sobre los nanotubos, ya que esta misma clase de NTCf se oxidan entre 550 y 700 °C (Covis M., 2009).



**Figura 48.** Termogramas de los compuestos nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>: a) Curvas TGA, b) Curvas DTG.

**Tabla 33.** Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.

	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>TiO<sub>2</sub>_80°C</b>	36-343	91	16,3
	343-450	376	3,7
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_80°C.1</b>	33-222	76	17,0
	222-380	328	9,6
	380-695	---	28,9
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.1</b>	33-127	65	3,4
	297-443	394	7,9
	443-800	---	33,1
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)_500°C.1</b>	33-127	60	3,7
	290-418	386	5,8
	418-800	---	37,3
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-128	65	4,4
	128-337	210	4,1
	370-740	---	25,4

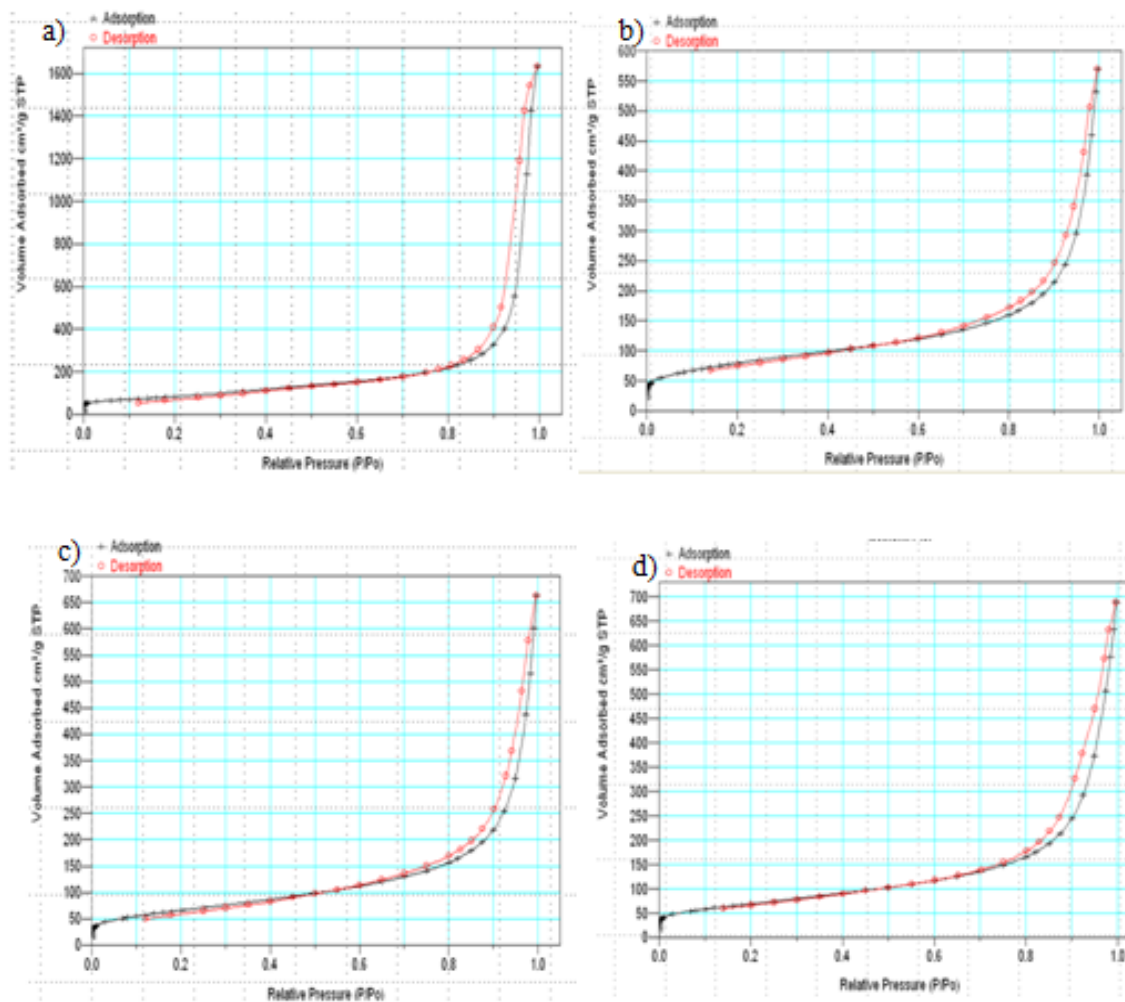
### Adsorción y Desorción de N<sub>2</sub> y Área BET NTCf/TiO<sub>2</sub>

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, mostradas en la figura 49, poseen un ligera histéresis de tipo H<sub>3</sub> a alta presión relativa (p/po), la cual indica el carácter mesoporoso de estas estructuras (Manish y colaboradores, 2003), que corresponde al espaciamiento interpartícula. La adsorción total de gas disminuye notablemente en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub> comparado con los NTCf, siendo casi tres veces menor, lo cual ocurre probablemente porque partículas de titania en la superficie y en las puntas de los NTCf bloquean el paso del gas, como lo indican Hsieh y colaboradores (2009). El descenso de la cantidad de gas adsorbido sigue la siguiente tendencia NTCf > NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1 > NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 > NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_80°C.1; siendo aproximadamente igual para los compuestos con distinta concentración de NTCf, esto indica que no existe variación significativa en la cantidad de NTCf presentes en ellos, como se mostró en análisis de MET.

Al comparar el área superficial de los diferentes compuestos con la de la titania y los NTCf (tabla 34), se observa que el área superficial en los compuestos envejecidos por 1 día es mucho mayor que la de la titania y ligeramente menor que la de los NTCf, en cambio en el compuesto envejecido por 20 días el área superficial es casi la mitad que la de los NTCf. Esto último indica que la cantidad de titania depositada en el compuesto envejecido por 20 días es mayor que en el compuesto envejecido por 1 día que presenta la misma concentración, como se obtuvo por TGA. Estos resultados muestran que aunque el área superficial de los compuestos disminuye con la concentración de titania, esta es mucho mayor que el del TiO<sub>2</sub>, lo cual se debe a que los NTCf actúan como una plantilla que evitan el crecimiento de las partículas (Wang y colaboradores, 2009).

El volumen total de poro en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>, mostrados en la tabla 34, es mayor al encontrado por otros autores Hsieh y colaboradores (2009) y Yu

y colaboradores (2005), el cual está influenciado por el alto volumen de poro que presentan los NTCf.



**Figura 49.** Isothermas de Adsorción y Desorción de  $N_2$  de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub> y los NTCf: a) NTCf, b) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)°C\_80°C.1, c) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)°C\_500°C.1 y d) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)°C\_500°C.1

Tabla 34. Área BET de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub> y los NTCf.

Compuesto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Vtotal de poros (cm <sup>3</sup> /g)
NTCf	298 ± 3	2,52
TiO <sub>2</sub> _500°C	10 ± 1	---
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_80°C.1	277 ± 1	0,88
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.1	232 ± 2	1,03
NTCf/TiO <sub>2</sub> (100)_500°C.1	242 ± 1	1,06
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.20	147 ± 2	---

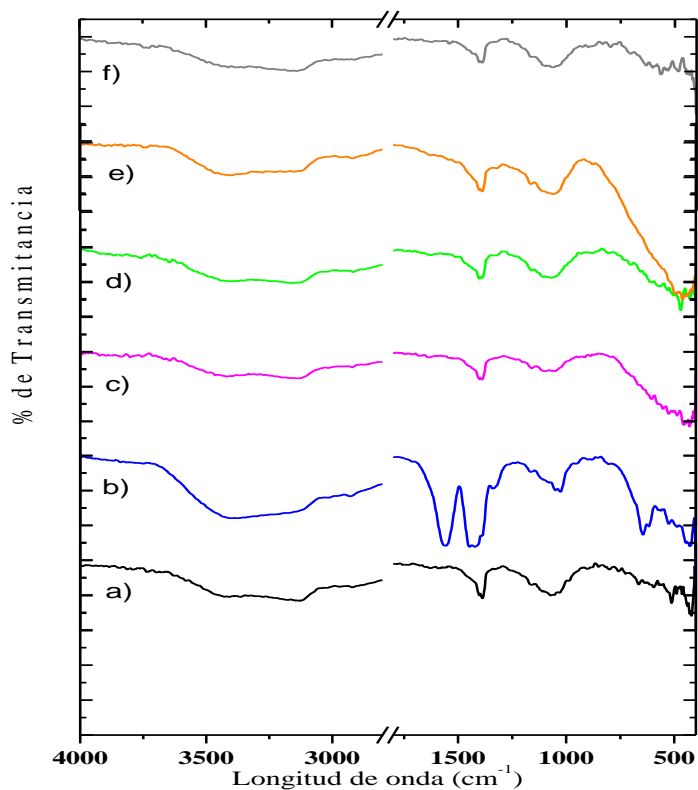
#### 4.2.2 Sistemas nanoestructurados NTCf/ZrO<sub>2</sub>

##### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) NTCf/ZrO<sub>2</sub>

Principales diferencias entre los espectros FTIR de los NTCf y los compuestos nanoestructurados NTCf/ZrO<sub>2</sub> calcinados, se encuentran en la región que va 400 a 950 cm<sup>-1</sup>, como se muestra en la figura 50. Una banda entre 400 y 840 cm<sup>-1</sup> se encuentra en los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> calcinados, que se debe al enlace Zr-O-Zr, lo cual comprueba la presencia de zirconia en estos compuestos. La intensidad de esta banda disminuye en el siguiente orden NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.20, este resultado indica que los compuestos con menor contenido de NTCf y envejecidos por 20 días presentan mayor contenido de zirconia, como se encontró en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>. Además, esta banda es distinta a la de la zirconia pura mostrada en la figura 37, ya que posee las vibraciones de la huella dactilar de los NTCf, indicando que existe unión química entre la titania y los NTCf, tal como se obtuvo en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.

El compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_80°C.1 presenta bandas semejantes a las encontradas en la zirconia sin calcinar, las bandas a 1450 y 1558 cm<sup>-1</sup> corresponden a tensiones simétricas y asimétricas del enlace COO del ácido acético ligando al Zr, la

banda a  $1330\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la torsión simétrica de enlaces metil del ácido acético y las bandas a  $645$  y  $450\text{ cm}^{-1}$  se deben a vibraciones del enlace Zr-O-Zr.

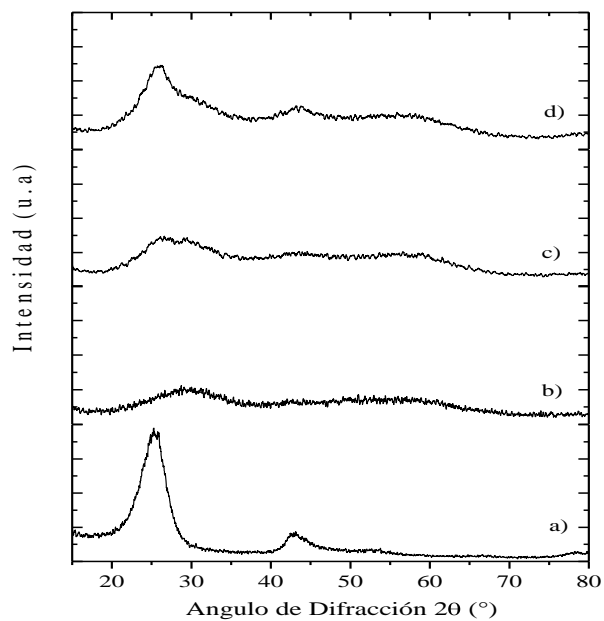


**Figura 50.** Espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/ZrO<sub>2</sub>: a) NTCfB (patrón), b) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_80°C.1, c) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1, d) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1, e) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 y f) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.20

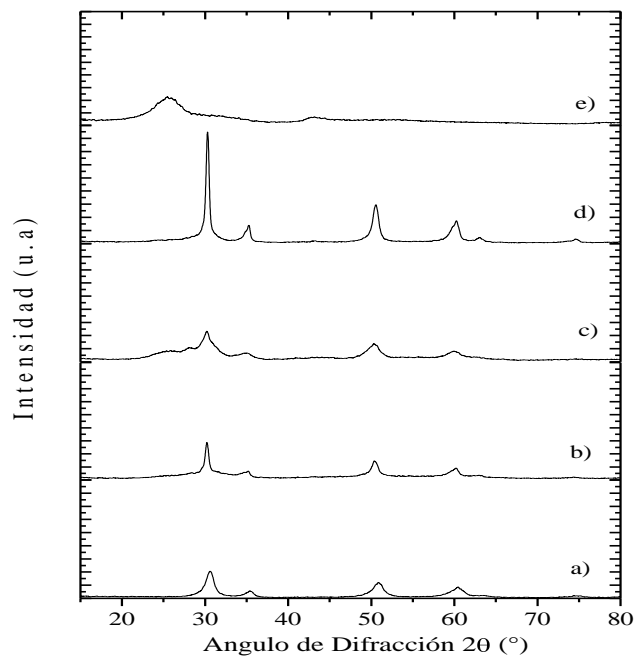
#### Difracción de Rayos X (DRX) NTCf/ZrO<sub>2</sub>

Las figuras 51 y 52 muestran los patrones de DRX de los compuestos NTC/ZrO<sub>2</sub> sin calcinar y calcinados, respectivamente.





**Figura 51.** Patrones DRX de: a) NTCfB, b)  $ZrO_2$ \_80°C, c) NTCf/ $ZrO_2$ (36)\_80°C.1 y d) NTCf/ $ZrO_2$ (100)\_80°C.1



**Figura 52.** Patrones DRX de: a)  $ZrO_2$ \_500°C, b) NTCf/ $ZrO_2$ (36)\_500°C.1, c) NTCf/ $ZrO_2$ (100)\_500°C.1, d) NTCf/ $ZrO_2$ (36)\_500°C.20 y e) NTCf/ $ZrO_2$ (100)\_500°C.20

En la figura 51 se observa que los compuestos nanoestructurados sin calcinar son amorfos para cualquier concentración, tal como ocurrió en los compuestos NTC/TiO<sub>2</sub>.

Al comparar los valores del ángulo 2θ de las reflexiones de difracción que se muestran en la figura 52 con los de la fase cubica de la zirconia (tabla 35), se evidencia que estos valores corresponden con lo de esta fase cristalina en cualquiera de los compuestos, excepto en el compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.20, el cual presenta solo reflexiones correspondientes a los NTCf.

Al comparar los patrones de difracción de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> calcinados con el de la zirconia pura, se observa que los compuestos que contienen una concentración de 36% en peso de NTCf presentan reflexiones más agudas, sobre todo en el compuesto envejecido por 20 días y el compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1 presenta reflexiones más anchas. Al calcular el tamaño del cristal de la zirconia en las diferentes nanoestructuras, mostrado en la tabla 36, resulta que este tamaño decrece en el siguiente orden NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1. El mayor tamaño del cristal en el compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 comparado con el compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1, puede deberse a que un mayor tiempo de envejecimiento conduce a que se deposite más cantidad de zirconia en los NTCf, lo cual permite la coalescencia de los cristales. Además, los compuestos que contienen una concentración de 100% de NTCf muestran reflexiones características de los NTCf, indicando que existe poca concentración de zirconia en ellos.

**Tabla 35.** Reflexiones observadas en DRX de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub>.

Ángulo de Difracción (2θ)					Índices de Miller
Medido NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36) _500 °C.1	Medido NTCf/ZrO <sub>2</sub> (100) _500 °C.1	Medido NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36) _500 °C.20	Medido NTCf/ZrO <sub>2</sub> (100) _500 °C.20	JCPDS 27-0997	JCPDS 27-0997
30,230	30,214	30,306	---	30,509	(111)
35,196	34,997	35,256	---	35,193	(200)
50,377	50,348	50,544	---	50,686	(220)
60,202	59,973	60,249	---	60,337	(311)
62,957	62,701	63,081	---	63,211	(222)
74,348	---	74,624	---	74,747	(400)

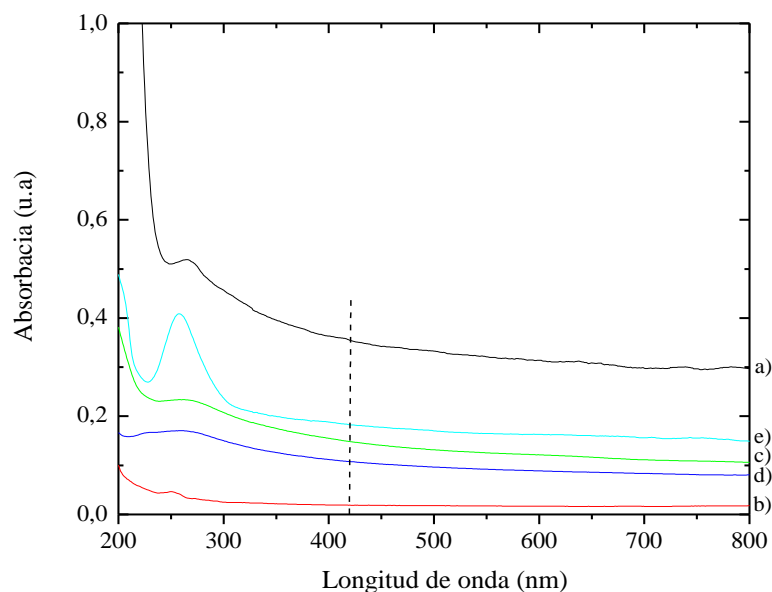
**Tabla 36.** Tamaño del cristal de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> calcinado.

	ZrO <sub>2</sub> 500°C	NTC/ZrO <sub>2</sub> (36) 500°C.1	NTC/ZrO <sub>2</sub> (100) _500°C.1	NTC/ZrO <sub>2</sub> (36) 500°C.20	NTC/ZrO <sub>2</sub> (100) _500°C.20
Tamaño del cristal (nm)	6,9	10,3	4,7	14,1	---

### Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible) NTCf/ZrO<sub>2</sub>

En la figura 53 se pueden apreciar los espectros UV\_Visible de los sistemas nanoestructurados NTCf/ZrO<sub>2</sub>, así como los espectros de la zirconia y el NTCf. Donde se observa que la zirconia calcinada posee un máximo de adsorción alrededor de 262 nm, algo mayor al reportado para la zirconia pura (210 nm). La zirconia sin calcinar sigue la misma tendencia de la zirconia calcinada, pero su capacidad de absorción disminuye notablemente para cualquier longitud de onda, igual como se obtuvo para la titania sintetizada. En los compuestos nanoestructurados, se observa que su máximo de absorción se encuentra en la región uv y es ligeramente menor al

de los componentes constituyentes. La capacidad de absorción de la muestra envejecida 20 días es trivialmente mayor que la de la muestra envejecida por 1 día, como se muestra en la tabla 37 e igual a lo obtenido en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.



**Figura 53.** Espectros UV-Visible de: a) NTCfB, b) ZrO<sub>2</sub>\_80°C, c) ZrO<sub>2</sub>\_500°C, d) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 y e) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20

**Tabla 37.** Valores de máximo de absorbancia y absorbancia en la región visible de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y NTCf.

	Máximo de Absorción		Absorción región visible (420-800 nm)
	nm	u.a	u.a
<b>NTCfB</b>	265	0,52	0,40-0,30
<b>ZrO<sub>2</sub>_80°C</b>	251	0,05	0,02-0,02
<b>ZrO<sub>2</sub>_500°C</b>	260	0,24	0,15-0,10
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.1</b>	260	0,17	0,11-0,08
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	258	0,41	0,19-0,15

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) NTCf/ZrO<sub>2</sub>

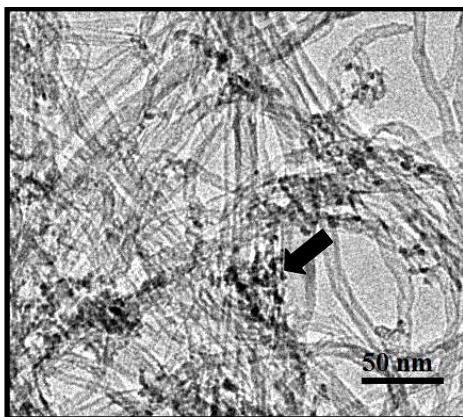
En las figuras 54, 55 y 56 se observa que las partículas de zirconia no están unidas uniformemente sobre todo los NTCf, ya que algunas partículas se anclan a los nanotubos y otras se unen a partículas formadas previamente, igual como se observó en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>, lo cual se atribuye a la pobre cantidad y mala distribución de grupos funcionales, así como a la gran aglomeración de los NTCf. Sin embargo, muchas partículas pueden diferenciarse porque los nanotubos actúan como una plantilla que permite formar partículas más pequeñas y definidas que las que se forman sin el nanotubo de carbono, como ocurre en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>. Además, se observa en la figura 55B que algunas partículas de zirconia están unidas al nanotubo, como lo muestra la flecha, lo cual concuerda con lo encontrado por análisis FTIR.

Los tamaños de partícula de zirconia en las distintas nanoestructuras, mostrados en la tabla 38, son aproximadamente igual para las partículas envejecidas por 1 día; mientras que las partículas en NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 doblan en tamaño a las de NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1. Esto último, se debe a que un mayor tiempo de envejecimiento lleva a que se deposite más cantidad de zirconia en los NTCf, lo cual permite la coalescencia de los cristales, como se obtuvo en DRX y como se observa al comparar las figuras 55A con la 56A. Sin embargo, los tamaños de partículas obtenidos para los compuestos con una concentración de NTCf de 36% en peso son mucho menores a los obtenidos en DRX.

**Tabla 38.** Tamaño de partícula de los compuestos NTC/ZrO<sub>2</sub> calcinados.

	ZrO <sub>2</sub> _500°C	NTC/ZrO <sub>2</sub> (36) _500°C.1	NTC/ZrO <sub>2</sub> (100) _500°C.1	NTC/ZrO <sub>2</sub> (36) _500°C.20	NTC/ZrO <sub>2</sub> (100) _500°C.20
<b>Tamaño de partícula (nm)</b>	45,2 ± 4,1	3,3 ± 0,8	3,7 ± 0,8	6,6 ± 1,8	---

Al comparar la figura 54 con la 55B, se observa que la nanoestructura NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 presenta mayor contenido de zirconia que la nanoestructura NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1, como es de esperarse y como se muestra en los análisis FTIR y DRX. La concentración de zirconia en los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> disminuye en el siguiente orden NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 > NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1, como obtenido por los análisis de FTIR y DRX. Por otra parte, la figura 56 muestra la existencia de zonas de mayor concentración (figura 56B) y zonas de menor concentración (figura 56A) de partículas de zirconia, lo que indica la no homogeneidad del compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20.

**Figura 54.** Imagen de METAR del NTCf/ZrO<sub>2</sub>(100)\_500°C.1

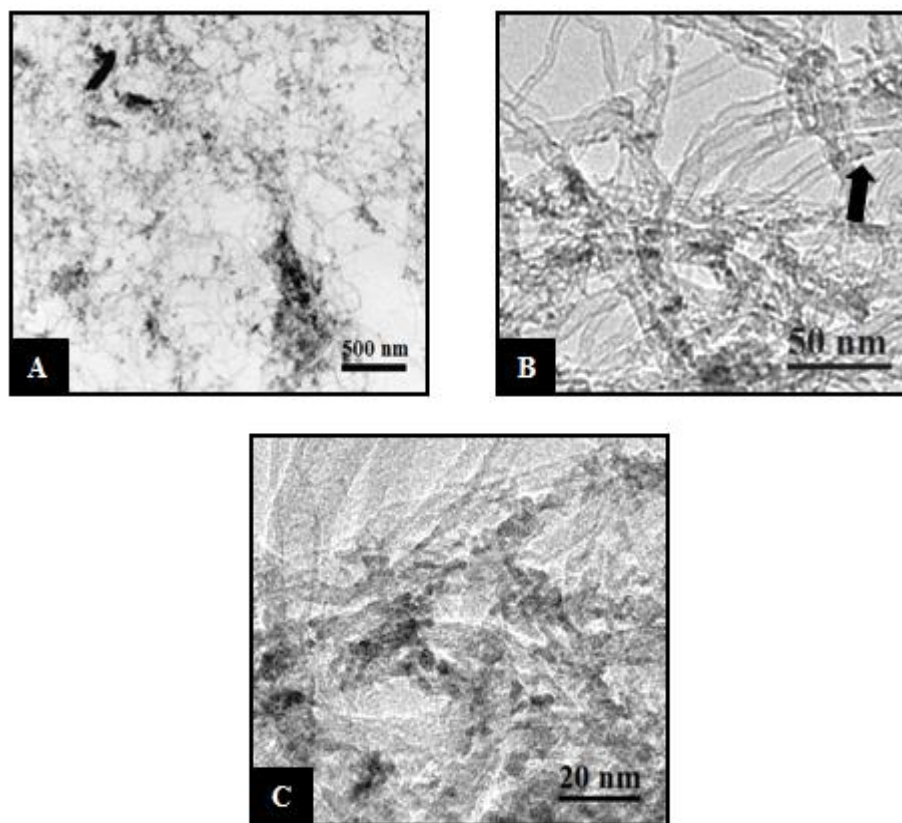


Figura 55. Imágenes del NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1: A) MET, B) y C) METAR.

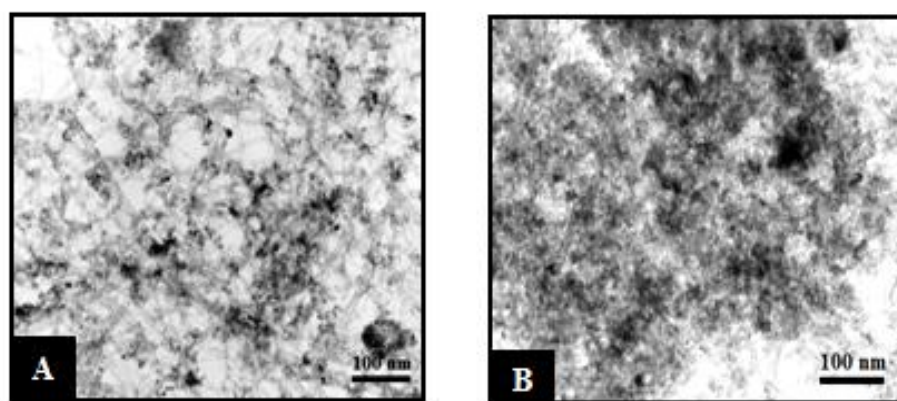
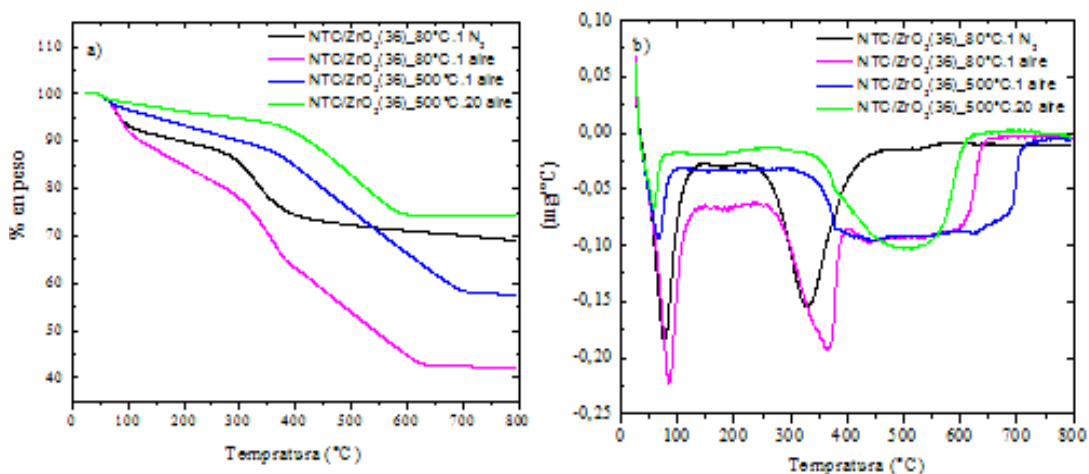


Figura 56. Imágenes de MET del NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20

### Análisis Termogravimétrico (TGA) NTCf/ZrO<sub>2</sub>

La pérdida de peso en los compuestos sin calcinar ocurre en 4 pasos, mientras que en los compuestos calcinados ocurre principalmente en 2 pasos, como se muestra en la figura 57. El compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>80°C.1</sub> que fue calcinado en atmósfera de N<sub>2</sub>, pierde en total 31% en peso; esta cantidad de peso perdido es similar a la que presenta la zirconia que se calcinó bajo esta misma condición, la cual fue 29%. También, el número de pasos, los porcentajes de pérdidas de peso y los mínimos de la curva DTG, son similares al de la zirconia, como se observa en la tabla 39. Este resultado indica que no hay pérdida de los nanotubos de carbono bajo esta condición, garantizado así la permanencia de los NTCf en los compuestos nanoestructurados cuando se calcinan bajo atmósfera inerte. Cuando se calcina el mismo compuesto en atmósfera de aire, la cantidad de peso perdido 57,4%, mayor a la obtenida para la zirconia calcinada bajo esta misma condición, la cual fue 39%. El aumento de pérdida de peso con respecto a la zirconia calcinada en atmósfera de aire, se debe a la combustión de los NTCf. Para este compuesto, en el primer paso se pierde 11,8% en peso debido a la evaporación de agua e isopropanol absorbidos y el mínimo en la curva DTG se encuentra a 85 °C. En el segundo paso se pierde 5,9% del peso por evaporación de agua localizada en los poros y unida a la estructura y el mínimo en la curva DTG es a 185°C. En el tercer paso se pierde 19,2% del peso y el mínimo en la curva DTG es 258,4 °C, estos valores de temperatura y pérdida de peso son mayores a los obtenidos en la zirconia, lo cual indica que en este compuesto existe mayor cantidad de especies CH<sub>3</sub>COOTi<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub> que las encontradas en la zirconia. El último paso va de 401 a 660 °C y corresponde a la oxidación de los NTCf; la pérdida de peso en este paso representa aproximadamente el 20,6% del total del compuesto e incluye la pérdida de carbón pirolítico, que en el caso de la zirconia representa 5,6% del peso perdido.





**Figura 57.** Termogramas de los compuestos nanoestructurados NTCf/ZrO<sub>2</sub>: a) Curvas TGA, b) Curvas DTG.

El compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.1</sub> presenta tres pérdidas de peso; la primera va de 33 a 116 °C con un mínimo de la curva DTG a 67,3 °C, el cual corresponde a agua adsorbida, la segunda va de 116 a 290 °C y corresponde a pérdida de carbono que queda en la muestra por ser calcinada en atmósfera de inerte; la tercera va de 290 a 755 °C y corresponde a la combustión de los NTCf más la pérdida de carbón pirolítico. La cantidad de NTCf presente en este compuesto con respecto a la zirconia es 47%, mayor a la cantidad calculada. Al comparar la muestra calcinada con la muestra sin calcinar envejecidas por 1 día, se observa que la temperatura a la cual finaliza el primer paso es menor en la muestra calcinada que en la muestra sin calcinar, así como el mínimo en la curva DTG y la pérdida de peso, como se observó en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>. Además, aumenta el rango en el cual ocurre la combustión del NTCf.

El compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub> pierde un total de 25,7% en peso, esta pérdida de peso es menor que en el compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.1</sub>, como se muestra en la figura 57a y en la tabla 39, lo cual se debe a que este compuesto presenta mayor cantidad de zirconia, como se demostró por FTIR, DRX y MET. Además, presenta menores temperaturas de descomposición en cada uno de los pasos, tal como obtenido en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>. El porcentaje en peso de los NTCf con respecto a la zirconia es 28%, menor al calculado teóricamente (36%).

Los resultados obtenidos revelan los compuestos calcinados son más estables térmicamente y entre mayor sea la concentración de zirconia en el compuesto nanoestructurado menor es la temperatura a la cual se oxidan los nanotubos de carbono. Esto último indica que la zirconia al igual que la titania tiene un efecto catalítico sobre los NTCf.

**Tabla 39.** Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub>.

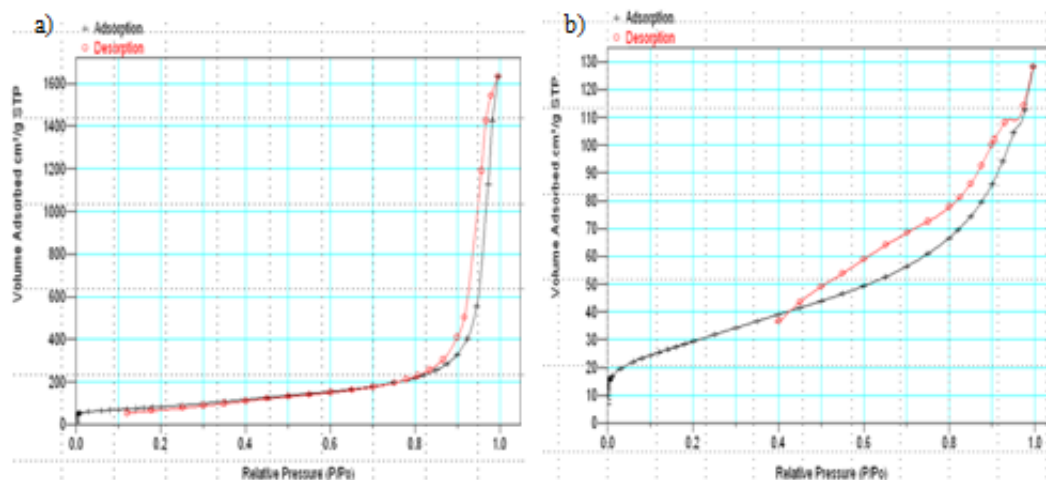
	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>ZrO<sub>2</sub>_80°C</b> <b>TGA en N<sub>2</sub></b>	35-146	72,4	8,5
	146-229	182,5	2,4
	229-460	317,1 y 381,4	16,2
	460-603	515,4	1,8
<b>ZrO<sub>2</sub>_80°C</b> <b>TGA en aire</b>	37-151	82,5	12,2
	151-235	188,0	4,6
	235-442	327,8	16,7
	475-589	528,5	5,6
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_80°C.1</b> <b>TGA en N<sub>2</sub></b>	33-146	76,7	8,5
	146-217	178,6	2,0
	217-470	330,5	16,8
	470-570	524,1	1,3
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_80°C.1</b> <b>TGA en aire</b>	32-150	85,3	11,8
	150-240	185,0	5,9
	240-401	358,4	19,2
	401-660	---	20,6
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.1</b> <b>TGA en aire</b>	33-116	67,3	3,9
	116-290	---	5,7
	290-755	---	32,6
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b> <b>TGA en aire</b>	33-97	58,0	1,8
	97-267	156,0	2,9
	267-638	510,3	21,0

### Adsorción y Desorción de N<sub>2</sub> y Área BET NTCf/ZrO<sub>2</sub>

Ambas isotermas de adsorción de N<sub>2</sub>, mostradas en la figura 59, poseen una histéresis de tipo H<sub>3</sub> a alta presión relativa ( $p/p_0$ ), la cual indica el carácter mesoporoso de estas estructuras (Manish y colaboradores, 2003), que corresponde al espaciamiento interpartícula. La adsorción total de gas disminuye notablemente en este compuesto comparado con los NTCf y con los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>, esto ocurre probablemente porque partículas de zirconia están más distribuidas sobre la superficie y en las puntas de los NTCf que las partículas de titania, bloqueando así el paso del gas al interior los NTCf.

Al comparar el área superficial de los diferentes compuestos con la de la zirconia y los NTCf, mostradas en la tabla 40, se observa que el área superficial de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> es menor que la de la zirconia y que la de los NTCf, esto se debe a que el área superficial en los compuestos depende de la cantidad de partículas unidas a la superficie y en las puntas de los NTCf, siendo menor entre más partículas se encuentren ancladas a la superficie de los NTCf, por ello el área del compuesto envejecido por 20 días es menor a la del envejecido por 1 día. En cambio, el área de la zirconia está influenciada por su pequeño tamaño de partícula.

El volumen total de poro en el compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)°C\_500°C.1 (tabla 40) también es mucho menor que el del NTCf y el de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, no se han encontrado reportes de este valor en otros trabajos referentes a la síntesis de sistemas nanoestructurados compuestos por NTC y ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 58.** Isothermas de Adsorción y Desorción de  $N_2$  de: a) NTCf y b) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)°C\_500°C.1

**Tabla 40.** Área BET de los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> y los NTCf.

Compuesto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Vtotal de poros (cm <sup>3</sup> /g)
NTCf	298 ± 3	2,52
ZrO <sub>2</sub> _500°C	249 ± 4	---
NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C.1	103 ± 1	0,20
NTCf/ZrO <sub>2</sub> (36)_500°C.20	92 ± 1	---

#### 4.2.3 Sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>

##### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>

Se observa en la figura 59, que no existen diferencias entre los espectros FTIR de los NTCf y los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub> envejecidos por 1 día, lo cual indica que no hubo anclaje de partículas de óxido metálico en estos compuestos. En cambio, diferencias significativas con respecto a los NTCf existen en los compuestos envejecidos por 20 días. La principal diferencia entre el espectro FTIR de los NTCf y

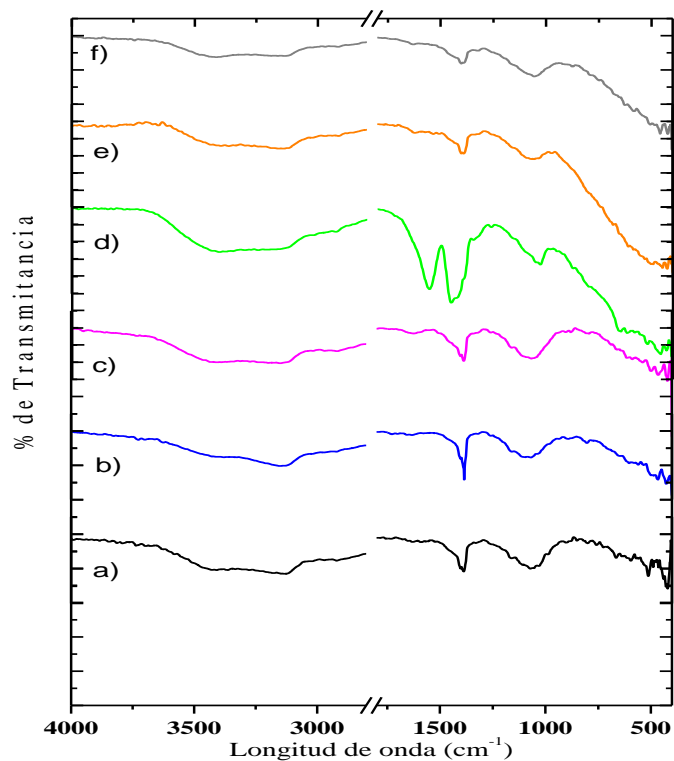
el de los compuestos envejecidos por 20 días se encuentra en la región que va 400 a 950  $\text{cm}^{-1}$ . Así, los compuestos  $\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$  y  $\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(100)_{500^\circ\text{C}.20}$  presentan una banda intensa entre 400 y 950  $\text{cm}^{-1}$ , que se debe a enlaces tipo Ti-O-Ti, Zr-O-Zr y/o Ti-O-Zr; el ancho de esta banda se encuentra entre el ancho de la banda en  $\text{NTCf/TiO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$  y el ancho de la banda en  $\text{NTCf/ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$ . Este resultado indica que el enlace formado puede ser del tipo Ti-O-Zr. La intensidad de esta banda disminuye en el siguiente orden  $\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20} > \text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(100)_{500^\circ\text{C}.20} > \text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.1}$ , indicando que la cantidad de NTCf aumenta en este orden. Esta banda al igual que en los compuestos  $\text{NTCf/TiO}_2$  y  $\text{NTCf/ZrO}_2$ , posee las vibraciones de la huella dactilar de los NTCf, indicando que existe unión química entre partículas de  $\text{MO}_2$  y los NTCf.

El compuesto  $\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{80^\circ\text{C}.20}$  presenta bandas semejantes a las encontradas en la zirconia sin calcinar y en el compuesto  $\text{NTCf/ZrO}_2(36)_{80^\circ\text{C}.1}$ . Además, presenta numerosas bandas entre 645 y 400  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual señala la gran interacción que existe entre los NTCf y grupos hidróxidos presentes en este óxido. Las bandas FTIR de este compuesto se presentan en la tabla 41.

**Tabla 41.** Bandas FTIR del  $\text{ZrO}_2_{80^\circ\text{C}}$ ,  $\text{NTCf/ZrO}_2(36)_{80^\circ\text{C}.1}$  y  $\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{80^\circ\text{C}.20}$

Bandas FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{80^\circ\text{C}.20}$	$\text{NTCf/ZrO}_2(36)_{80^\circ\text{C}.1}$	$\text{ZrO}_2_{80^\circ\text{C}}$
	1554	1558	1557
	1452	1447	1452
	1422	1422	1423
	1346	1341	1335
	1050	1051	1050
	1030	1026	1028
	650	645	650
	458	446	453
	430	428	420

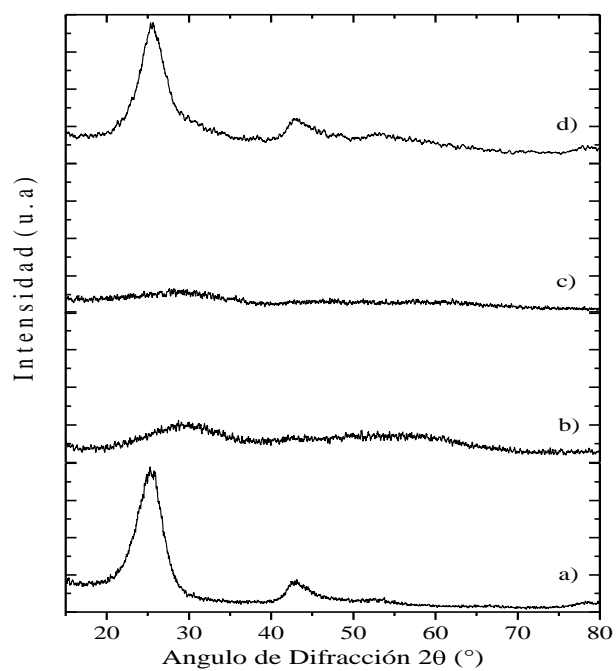
El ligero desplazamiento que ocurre en algunas bandas con respecto a la zirconia sin calcinar, se debe a las interacciones de las partículas de  $\text{MO}_2$  con los NTCf.



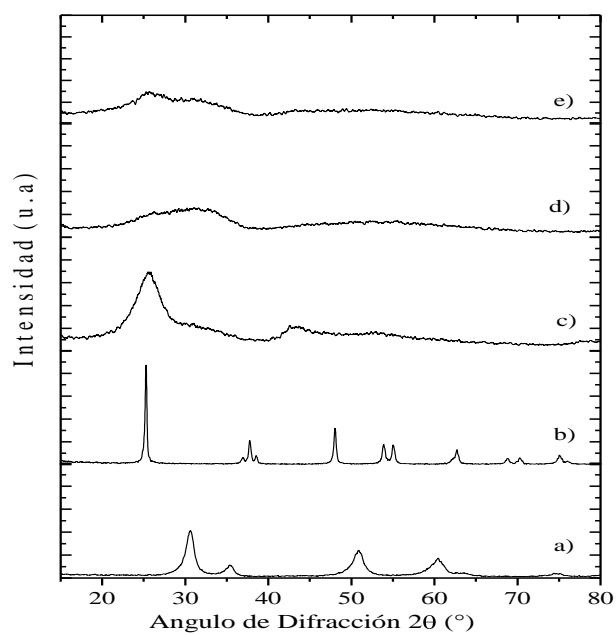
**Figura 59.** Espectros FTIR de los compuestos nanoestructurados NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$ : a) NTCfB (patrón), b) NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$ (36)\_500°C.1, c) NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$ (100)\_500°C.1, d) NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$ (36)\_80°C.20 e) NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$ (36)\_500°C.20 y f) NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$ (100)\_500°C.20

#### Difracción de Rayos X (DRX) NTCf/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$

Las figuras 60 y 61 muestran los patrones de DRX de los compuestos NTC/ $\text{TiO}_2$ . $\text{ZrO}_2$  sin calcinar y calcinados, respectivamente.



**Figura 60.** Patrones DRX de: a) NTCfB, b)  $ZrO_2$ \_80°C, c)  $TiO_2$ \_80°C y d) NTCf/ $TiO_2ZrO_2(36)$ \_80°C.1



**Figura 62.** Patrones DRX de: a)  $ZrO_2$ \_500°C, b)  $TiO_2$ \_500°C, c) NTCf/ $TiO_2.ZrO_2(36)$ \_500°C.1, d) NTCf/ $TiO_2.ZrO_2(36)$ \_500°C.20 y e) NTCf/ $TiO_2.ZrO_2(100)$ \_500°C.20

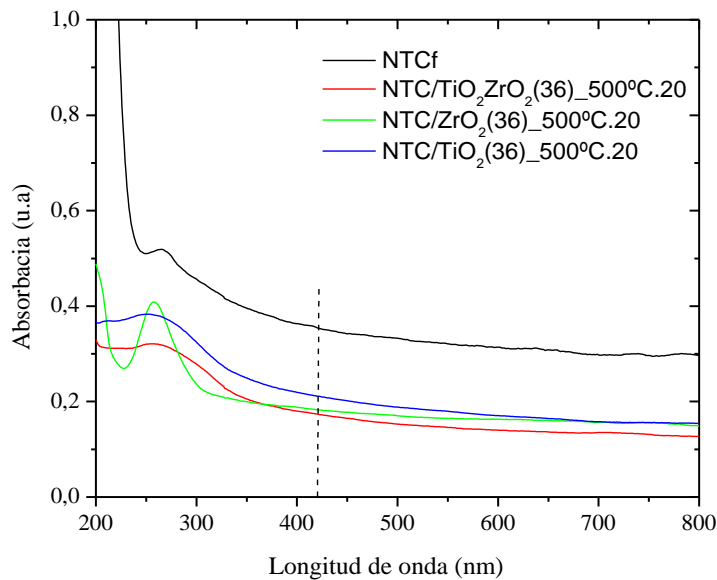
En la figura 60 se observa que el compuesto nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>80°C.1</sub> solo presenta las bandas correspondientes a los NTCf, pero menos intensas, lo cual indica que pocas partículas de MO<sub>2</sub> se anclaron a los NTCf, como se obtuvo en el análisis FTIR. Lo mismo ocurre con el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.1</sub>, cuyo patrón de difracción se muestra en la figura 61c. En cambio los compuestos envejecidos por 20 días muestran patrones de difracción amorfos, indicando que ninguna fase cristalina está presente a esta temperatura. Zou & Lin (2004) obtuvieron que una mezcla de los óxidos TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> con una relación molar de zirconia de 75 y 50% muestran patrones de DRX amorfos a una temperatura de calcinación de 450°C; mientras que Wan y colaboradores (2004) obtuvieron este mismo resultado para la mezcla de estos óxidos con una relación molar de zirconia de 30 y 50% a una temperatura de calcinación de 400°C, los cuales se transforman en el compuesto TiZrO<sub>4</sub> alrededor de 700°C. Por otra parte, la intensidad de los patrones de difracción de la figura 62 muestran que existe gran cantidad de partículas MO<sub>2</sub> en los compuestos envejecidos por 20 días comparado con los envejecidos 1 día, lo cual probablemente se deba a que esta mezcla de óxidos necesite largos tiempos para interactuar con los NTCf por ser altamente soluble en el solvente, debido a la gran cantidad de grupos OH<sup>-</sup> presente en ella, como fue observado por Barrera y colaboradores (2006).

#### Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible) NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>

En la figura 62 se compara el espectro UV\_Visible de la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub> con los espectros de las nanoestructuras NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub>, NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub> y el de los NTCf, observándose que la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub> presenta una capacidad de absorción en la región uv intermedia a la de los otros compuesto y tiene un máximo a 258 nm. Este resultado concuerda con lo reportado por Kitiyanan y colaboradores (2006), quienes obtuvieron que la capacidad de absorción de radiación



en mezclas de titania y zirconia se encuentran entre la que presentan los componentes puros.



**Figura 62.** Espectros UV-Visible de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>

Al comparar las imágenes de la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.1 con las de NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, mostradas en las figuras 63 y 64, se observa que la nanoestructura con 1 día de envejecimiento no posee prácticamente partículas ancladas a los NTCf, solo 1 partícula se evidencia en la figura 63A. En cambio, la nanoestructura envejecida 20 días muestra un gran número de partículas, que forman una red parecida a copos de nieve, donde no se observan partículas aisladas, típico de óxidos amorfos (Wan colaboradores, 2004), lo cual es confirmado por el patrón de difracción en la figura 64A. También, se observa que las partículas no están unidas uniformemente sobre todo los NTCf, igual como se obtuvo en las otras nanoestructuras.

Al comparar la figura 64A con la 64B, se observa la existencia de zonas de mayor concentración (figura 64B) y zonas de menor concentración (figura 64A) de partículas  $\text{TiZrO}_4$ , lo que indica la no homogeneidad del compuesto, como se obtuvo para la nanoestructura  $\text{NTCf}/\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$ .

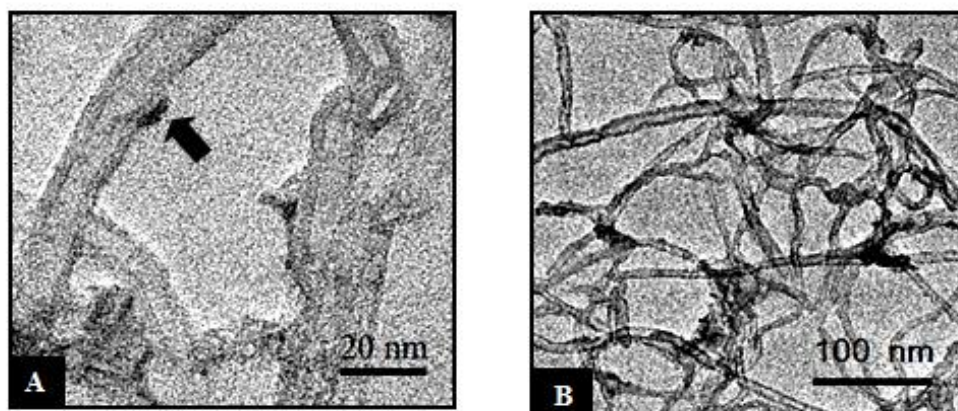


Figura 63. Imágenes de METAR del  $\text{NTCf}/\text{TiO}_2.\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.1}$

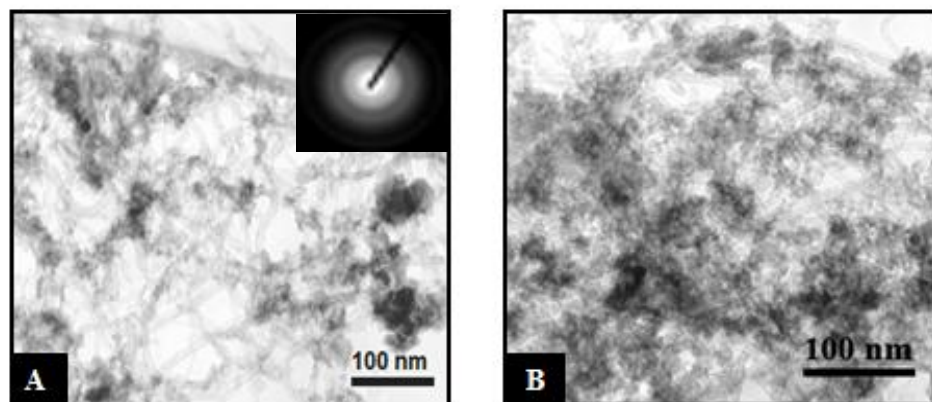
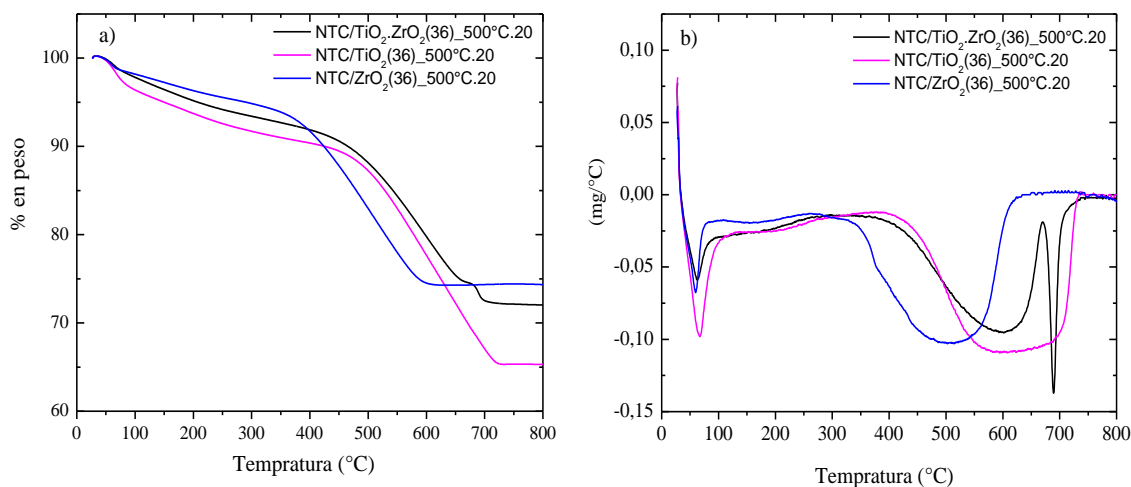


Figura 64. Imágenes de MET del  $\text{NTCf}/\text{TiO}_2.\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$

#### Análisis Termogravimétrico (TGA) $\text{NTCf}/\text{TiO}_2.\text{ZrO}_2$

El compuesto  $\text{NTCf}/\text{TiO}_2.\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$  pierde un total de 28% en peso, esta cantidad es intermedia a la que fue perdida en los compuestos  $\text{NTCf}/\text{TiO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$  y  $\text{NTCf}/\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$ , como se observa en la figura

65a. Esta pérdida de peso ocurre en 4 pasos (figura 65b); el primer paso va de 33 a 100 °C con un mínimo de la curva DTG a 63,2 °C, el cual corresponde a agua adsorbida; el segundo va de 100 a 290 °C y corresponde a pérdida de carbono que queda en la muestra por ser calcinada en atmósfera de inerte; el tercero va de 352 a 670 °C, que representa la pérdida debido a NTCf; el cuarto paso va de 670 a 739 y posee un mínimo agudo en la curva DTG a 689 °C, el cual posiblemente corresponde a la cristalización del compuesto  $\text{TiZrO}_4$ . Por su parte, Zou & Lin (2004) reportaron valores de esta punta a 754, 712 y 606 °C para mezclas de Ti/Zr al 25, 50 y 75 % molar de zirconia, por lo que se espera que la relación molar de Ti/Zr sea cercana a la estequiométrica, tal como se calculo. Además, se observa que la temperatura final de descomposición de los NTCf puede estar entre 640 y 740 °C, ya que los dos últimos pasos de pérdida de peso se solapan. El % de los NTCf con respecto al compuesto  $\text{TiZrO}_4$  es aproximadamente 25% (tabla 42), menor al nominal (36%). Al comparar los distintos compuestos, se obtienen que los mínimos en la curva DTG del compuesto  $\text{NTCf/TiO}_2\cdot\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$  son intermedios a los encontrados en los compuestos  $\text{NTCf/TiO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$  y  $\text{NTCf/ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$ .



**Figura 65.** Termogramas de los compuestos nanoestructurados  $\text{NTCf/MO}_2(36)_{500^\circ\text{C}.20}$ : a) Curvas TGA, b) Curvas DTG.

**Tabla 42.** Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, NTCf/TiO<sub>2</sub> y NTCf/ZrO<sub>2</sub>.

	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)	% de NTCf
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-100	63,2	2,2	25
	100-290	170,6	4,3	
	352-670	602,1	18,1	
	670-739	689,2	2,5	
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-128	65	4,4	35
	128-337	210	4,1	
	370-740	---	25,4	
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-97	58,0	1,8	28
	97-267	156,0	2,9	
	267-638	510,3	21,0	

#### Área BET NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>

En la tabla 43 se observa el área superficial de las nanoestructuras NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 y NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20. El área superficial es menor en NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 que la de los otros compuestos, lo cual probablemente se debe a que hay mayor cantidad de partículas de óxido en este compuesto, como se observó por TGA. La gran reducción del área superficial con respecto a los NTCf se debe a que las partículas de óxido se distribuyen sobre la superficie y en las puntas de los NTCf, bloqueando así el paso del gas al interior los NTCf.

**Tabla 43.** Área BET de los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, NTCf/TiO<sub>2</sub>, NTCf/ZrO<sub>2</sub> y los NTCf.

Compuesto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	% en masa de los NTCf respecto al óxido, por TGA
<b>NTCf</b>	298,40 ± 2,72	100
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	81,54 ± 1,13	25
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	147,02 ± 1,89	39
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	92,12 ± 1,03	28

### 4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

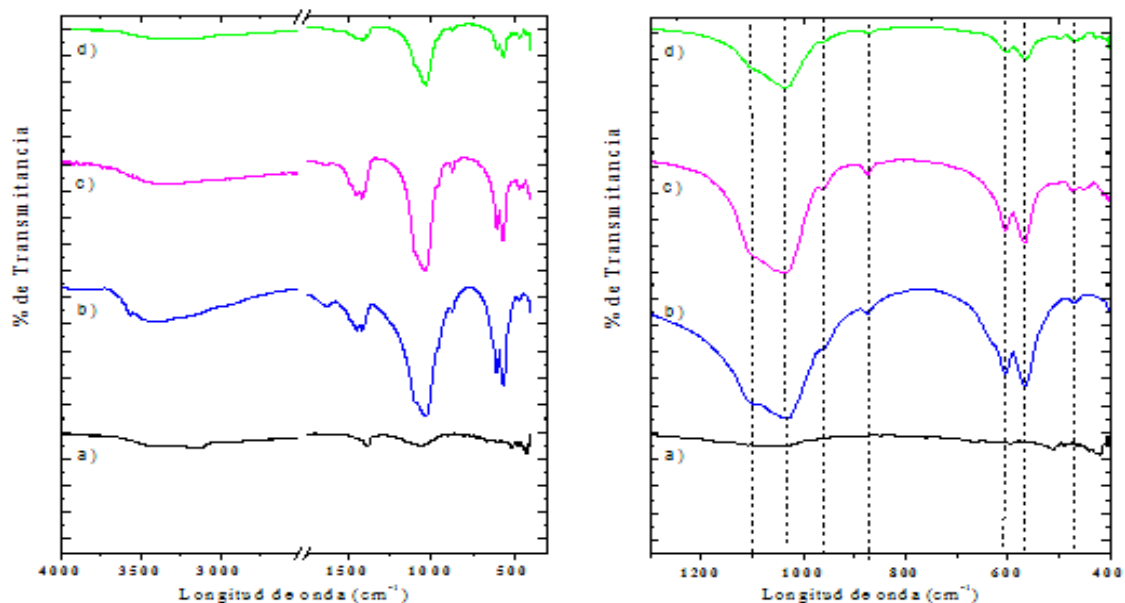
Las características que presentan los sistemas nanoestructurados compuestos por NTCf/TiO<sub>2</sub>, NTCf/ZrO<sub>2</sub> y NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub> (NTCf/MO<sub>2</sub>), cuando se sintetiza sobre ellos HAp por el método de precipitación química y empleando una solución de SBF concentrada en calcio, se exponen a continuación. Además, se comparan con las características que presenta el compuesto nanoestructurado NTCf/HAp.

#### 4.3.1 Sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp sintetizados por el método de precipitación química

Estos sistemas nanoestructurados se denotaron con la formula NTCf/MO<sub>2</sub>(c)\_Tc/HAp\_tr.Tr.SDS, donde las variables MO<sub>2</sub>, c y Tc corresponden a los sistemas nanoestructurados compuestos por los NTCf y los óxidos metálicos, en los cuales MO<sub>2</sub> puede ser TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, c es el porcentaje en masa del NTCf con respecto al óxido y Tc es la temperatura de calcinación; mientras que las variables tr, Tr y SDS son referentes a la síntesis de hidroxiapatita sobre estos compuestos nanoestructurados, donde tr es el tiempo de reacción de los precursores de calcio y fosforo, Tr es la temperatura de reacción en minutos y el término SDS corresponde al empleo de este surfactante para anclar la hidroxiapatita. Así, el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_Ta.30 se refiere al sistema nanoestructurado formado por el anclaje de HAp sobre la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, donde la reacción se realizó a temperatura ambiente, por un tiempo de 30 minutos y sin uso de surfactante. Además, los compuestos nanoestructurados NTC/MO<sub>2</sub> usados fueron los que tuvieron un tiempo de envejecimiento del gel de 20 días. Por otra parte, los sistemas NTCf/HAp(36) y NTCf/HAp(100) corresponden a los sistemas nanoestructurados compuestos por NTCf y HAp, donde 36 y 100 son los porcentajes en masa de NTCf con respecto a la HAp.

### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

Los espectros FTIR de los distintos sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp se muestran en las figuras 66, 67 y 68. En la figura 66 y en la tabla 44 se observa que los compuestos nanoestructurados NTCf/HAp(36) y NTCf/HAp(100) exhiben las mismas bandas que la HAp, con excepción de la banda a 3570 cm<sup>-1</sup>, la cual representa los grupos OH<sup>-</sup> de esta sustancia. Este resultado probablemente indica la existencia de alguna interacción entre los NTCf y la HAp. También, se observa que las bandas correspondientes a la HAp son más intensas en el compuesto NTCf/HAp(36) que en el compuesto NTCf/HAp(100), lo cual muestra que existe mayor cantidad de HAp en este compuesto, como es de esperarse. Diferencias significativas de estos compuestos con respecto a la HAp pueden observarse en la parte derecha de la figura 66, donde los compuestos NTC/HAp presentan bandas características de los NTCf, en la región que va de 400 a 515 cm<sup>-1</sup>.



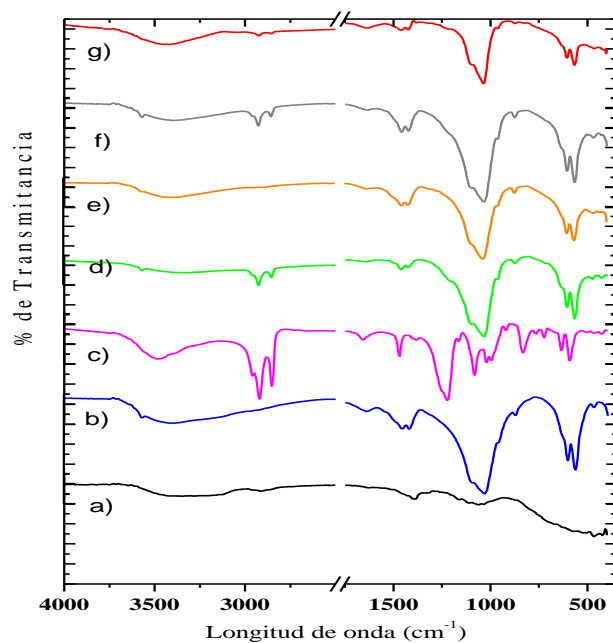
**Figura 66.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/HAp: a) NTCfB, b) HAp, c) NTCf/HAp(36) y d) NTCf/HAp(100)

Tabla 44. Bandas FTIR de la HAp y los sistemas NTCf/HAp(36) y NTCf/HAp(100)

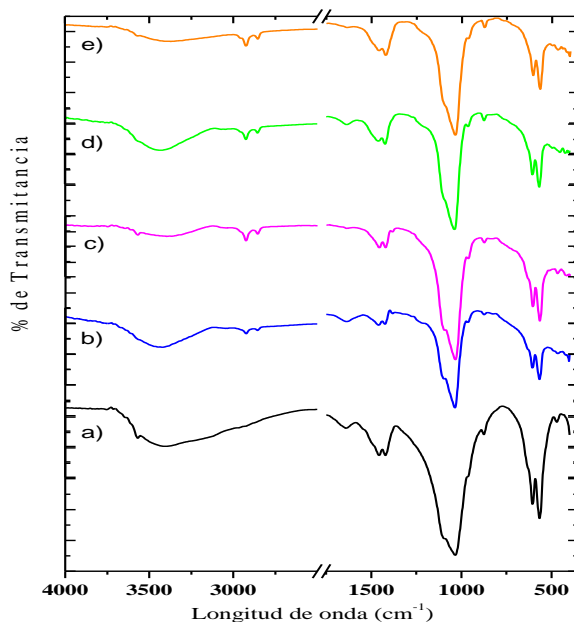
Compuestos	Bandas FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ )									
HAp	3570	1458	1421	1096	1034	958	875	605	566	475
NTCf/HAp(36)	---	1456	1420	1097	1039	957	875	604	567	507
										472
										449
NTCf/HAp(100)	---	1455	1420	---	1036	957	874	604	565	502
										499
										468

En la figura 67 se observan los espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados compuestos por HAp y la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub>, que presentan distintas variables de síntesis. En estos espectros se encuentra que todos los sistemas nanoestructurados presentan bandas características de la HAp, independientemente de las variables de síntesis. Diferencias significativas de estos compuestos con respecto a la HAp solo se encuentran en la región que va de 400 a 515  $\text{cm}^{-1}$ , donde se pueden observar bandas características del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub>, así como la banda alrededor de 475  $\text{cm}^{-1}$  de la HAp. Los parámetros de síntesis como la temperatura y el tiempo de reacción no parecen tener influencia en este sistema nanoestructurado, ya que no se encontraron diferencias significativas en los espectros d, f y g.

Los espectros FTIR de los distintos sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp, mostrados en la figura 68, presentan bandas características de la HAp en el rango de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y bandas características de los respectivos compuestos NTC/MO<sub>2</sub> en el rango de 400 a 500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 67.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp: a) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, b) HAp, c) surfactante SDS, d) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_Ta.30.SDS, e) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.30, f) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.30.SDS y g) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS

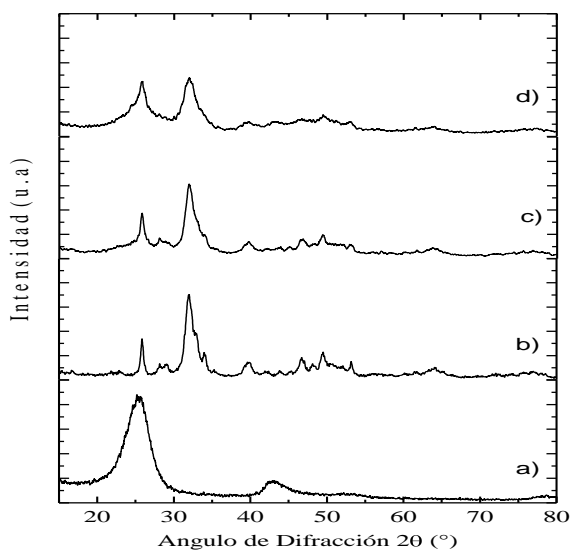


**Figura 68.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp: a) HAp, b) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS, c) NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS, d) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_80°C/HAp\_0°C.60.SDS y g) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS

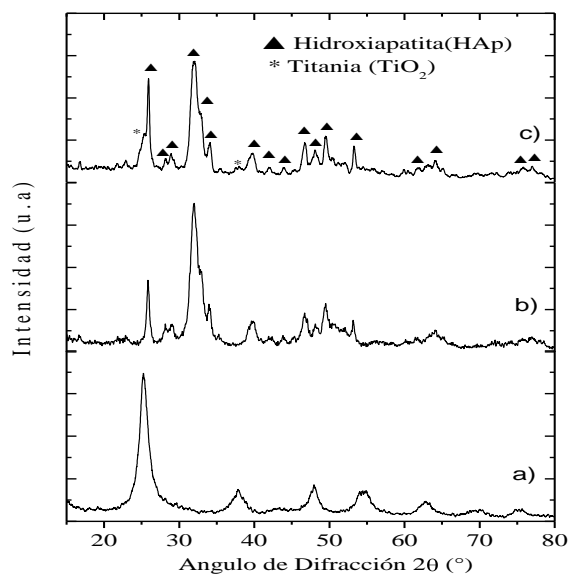


Difracción de Rayos X (DRX) NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

Las figuras 69 y 70 muestran los patrones de DRX de los compuestos NTCf/HAp y el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.Ta.30.SDS, respectivamente.



**Figura 69.** Patrones DRX de los compuestos nanoestructurados NTCf/HAp: a) NTCfB, b) HAp, c) NTCf/HAp(36) y d) NTCf/HAp(100)



**Figura 70.** Patrones DRX de: a) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>, b) HAp y c) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp\_Ta.30.SDS.

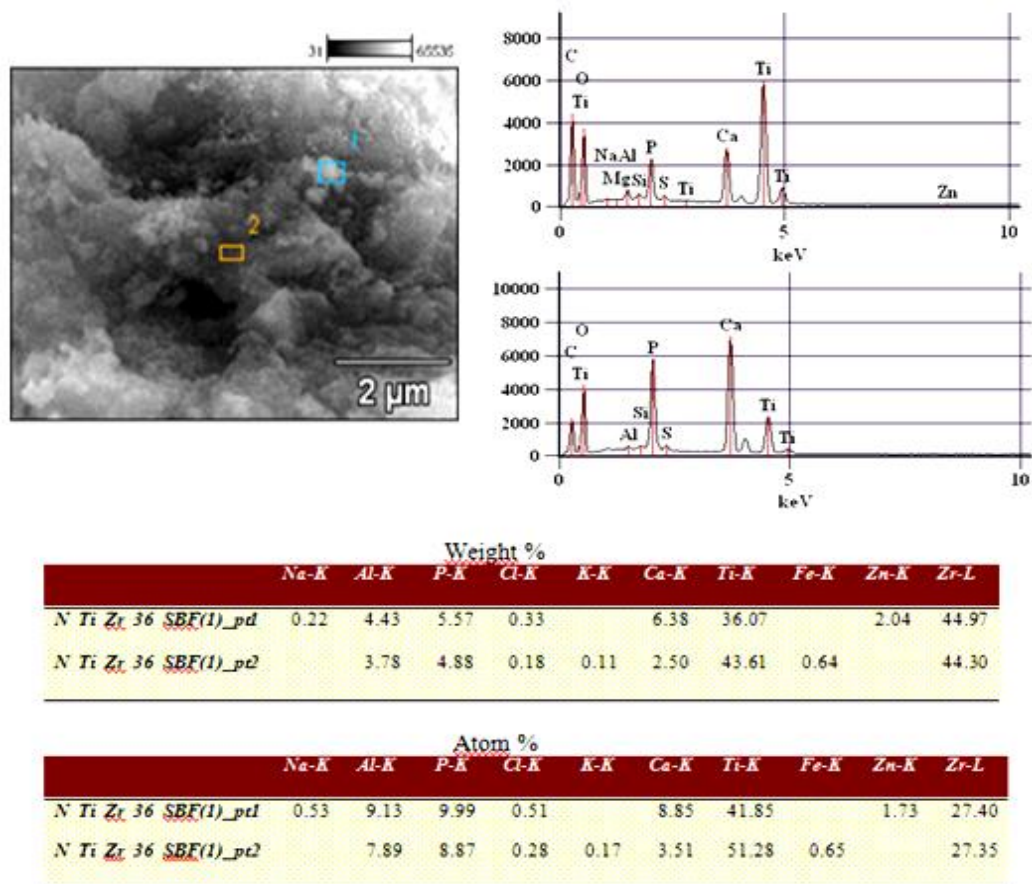
Los compuestos NTCf/HAp(36) y NTCf/HAp(100) presentan bandas características de la HAp, como se observa en la figura 69, siendo más intensas y definidas en el compuesto NTCf/HAp(36), lo cual indica la existencia de mayor cantidad de HAp en este compuesto, como se obtuvo en el análisis FTIR. En el compuesto NTCf/HAp(100) la intensidad del pico del plano (002) en  $2\theta = 25,9^\circ$  aumenta con respecto al de HAp, ya que esta solapado con el pico de los NTCf. Además, se observa que el ancho de los picos en ambos compuesto aumenta con respecto a la HAp, siendo mayores en el compuesto NTCf/HAp(100); por lo que es de esperar que el tamaño del cristal sea menor que el de la HAp y disminuya en el siguiente orden HAp > NTCf/HAp(36) > NTCf/HAp(100). El difractograma del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp.Ta.30.SDS, que se muestra en la figura 70, también presenta bandas características de la hidroxiapatita y unas pocas bandas características de la titanía. Las bandas en este compuesto son menos intensas pero más definidas que las de la HAp.

#### Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (EDS) NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

La figura 71 muestra los datos del análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS. Los datos para el análisis fueron tomados de dos puntos diferentes en la imagen de microscopia electrónica de barrido, mostrada en la parte superior izquierda de esta figura. El análisis del primer punto muestra que existe mayor cantidad de titanio (Ti) que de calcio (Ca) y fósforo (P), indicando que existe mayor cantidad del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 que de HAp, contrario a lo calculado. En cambio, el análisis del segundo punto muestra que existe mayor cantidad de HAp. Estos resultados indican que la muestra no es homogénea.

De la tabla insertada en la figura se calculo que la relación molar Ca/P de la HAp en el primer punto fue 1,48 y en el segundo punto fue 1,69; ambas cercanas a la

relación estequiométrica (1,67), lo cual demuestra que el compuesto de calcio y fosforo formado es HAp, aunque en el espectro FTIR de este sistema no aparezca definida la banda de los grupos OH<sup>-</sup>.

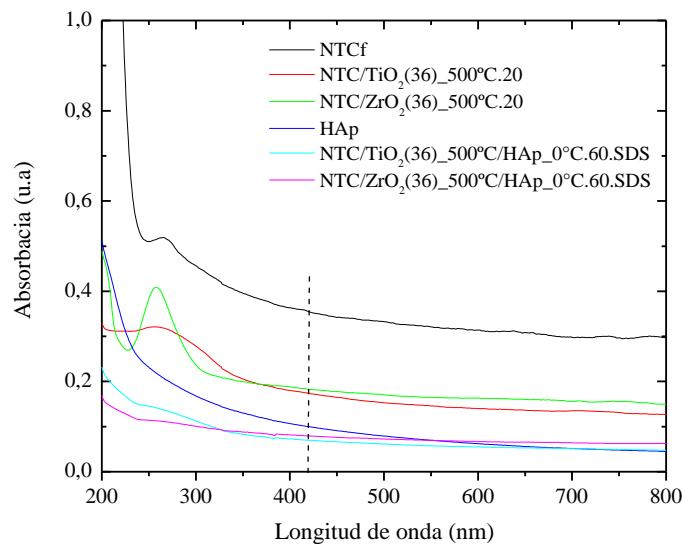


**Figura 71.** Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp<sub>0°C</sub>.60.SDS

### Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible) NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

En la figura 72 se compara el espectro UV\_Visible de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp con los espectros de los constituyentes. En este figura se observa que las curvas de los sistemas NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.0°C.60.SDS y NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.0°C.60.SDS, siguen tendencias combinadas de las curvas de sus constituyentes. Además, se

observa que la capacidad adsorción de estos sistemas es menor a la de sus constituyentes, igual como se ha encontrado en los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>.

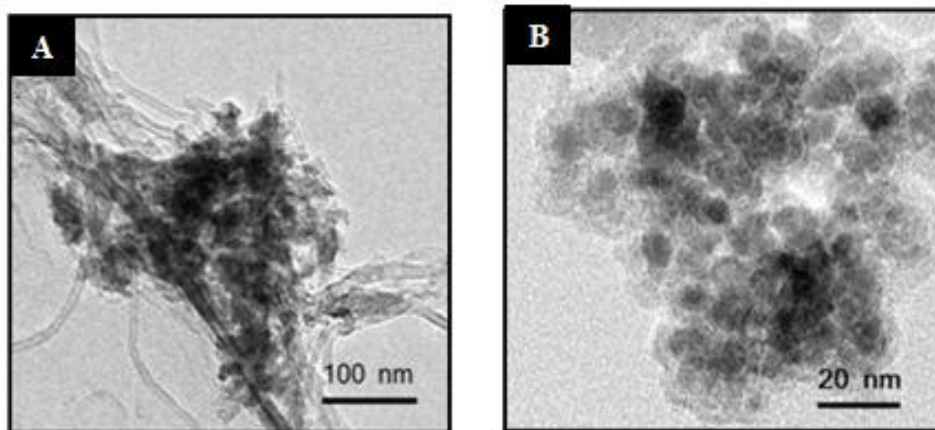


**Figura 72.** Espectros UV-Visible de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp, los NTCf, la HAp y los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>.

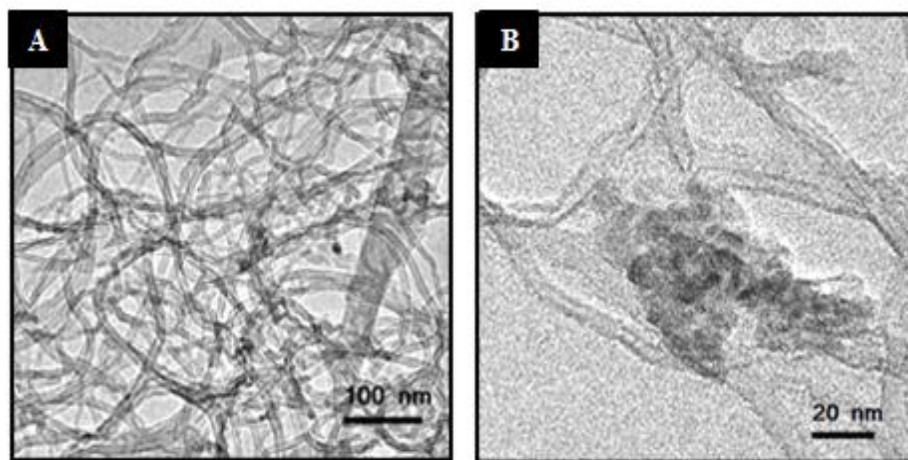
### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

En las figuras 73 y 74 se observa que las partículas de HAp se sitúan en zonas donde los NTCf están aglomerados, lo que parece indicar que la HAp está soportada sobre los nanotubos y no unida químicamente a ellos. También, se observa que hay más cantidad de HAp en el sistema NTCf/HAp(36) que en el sistema NTCf/HAp(100), como se obtuvo observando en los análisis FTIR y DRX. Las partículas de HAp en estos sistemas tienen forma esférica, mientras que las partículas de HAp sintetizada sin los NTCf son en forma de barra. El tamaño promedio que presentan las partículas de HAp en el sistema NTCf/HAp(36), mostradas en la figura 73B, es de 7,6 nm. En cambio, la HAp sintetizada sobre el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 tiene forma de barra y pareciera estar soportada sobre este (figura 75). Además, se

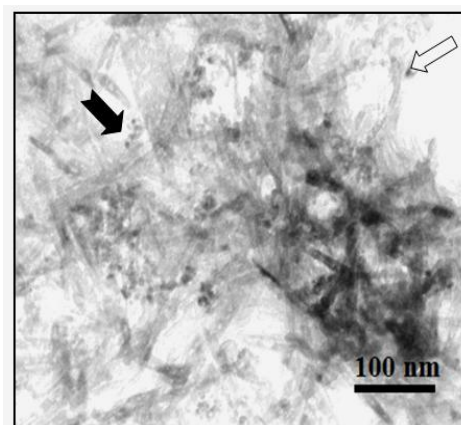
observa en esta imagen la presencia de NTCf (mostrado por la flecha blanca) y partículas de  $\text{TiO}_2$  (mostrada por la flecha negra).



**Figura 73.** Imágenes de METAR del sistema nanoestructurado NTCf/HAp(36)



**Figura 74.** Imágenes de METAR del sistema nanoestructurado NTCf/HAp(100)



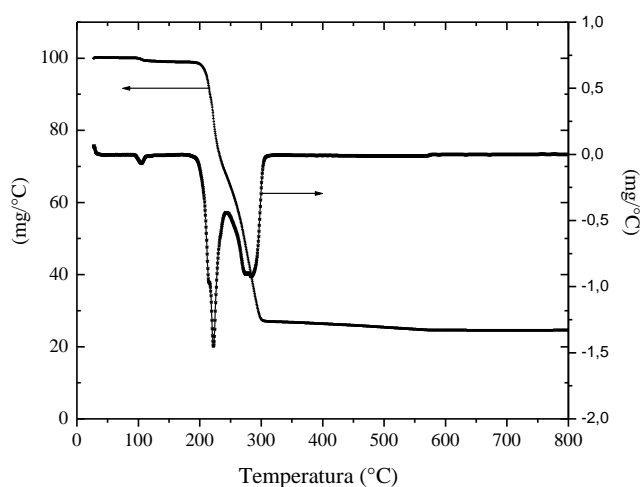
**Figura 75.** Imagen de METAR del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_Ta.30.SDS

#### Análisis Termogravimétrico (TGA) NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

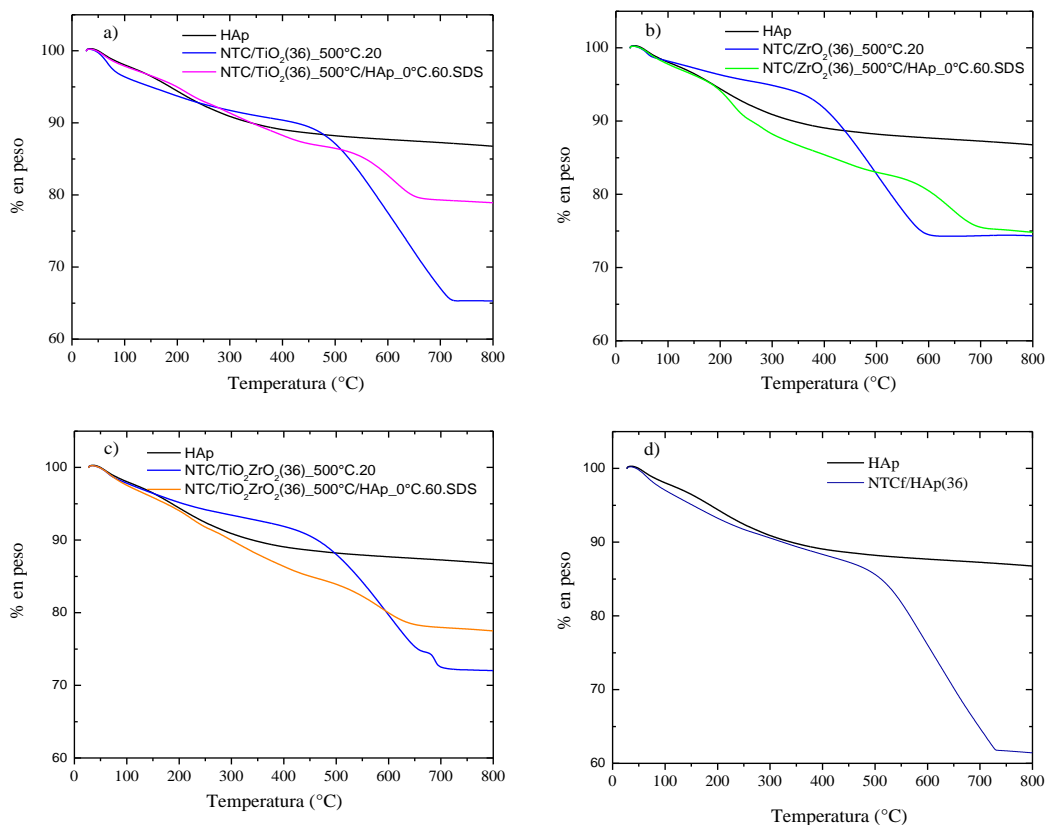
En la figura 77 se observa que la pérdida de peso de todos los sistemas NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp se encuentra entre la de sus constituyentes, pero no en la misma proporción. Además, estos sistemas tienen pérdidas totales de peso similares (figura 78). Esto último indica que las cantidades de compuesto NTCf/MO<sub>2</sub> presentes en estos sistemas son aproximadamente iguales, independientemente del tipo de óxido.

El sistema NTCf/HAp(36) pierde aproximadamente 38% en peso total en tres pasos, como se observa en las figuras 77d y 78b. El primer paso ocurre alrededor de los 65 °C y corresponde a la evaporación del agua adsorbida; el segundo se debe a la desorción del agua presente en los poros y unida a la estructura, así como de carbonatos adsorbidos y ocurre alrededor de los 180 °C (Kumta y otros, 2005); el tercer paso ocurre por la combustión de los NTCf. En este paso se pierde 26,2 % del peso total del compuesto, que corresponde al 39% en peso de NTCf con respecto a la HAp, algo mayor al calculado (36%). Además, el rango en que se pierden los NTCf va de 417 a 745 °C, lo cual indica que también la HAp tiene un efecto catalítico sobre los nanotubos, ya que esta clase de NTCf se oxida entre 550 y 700 °C.

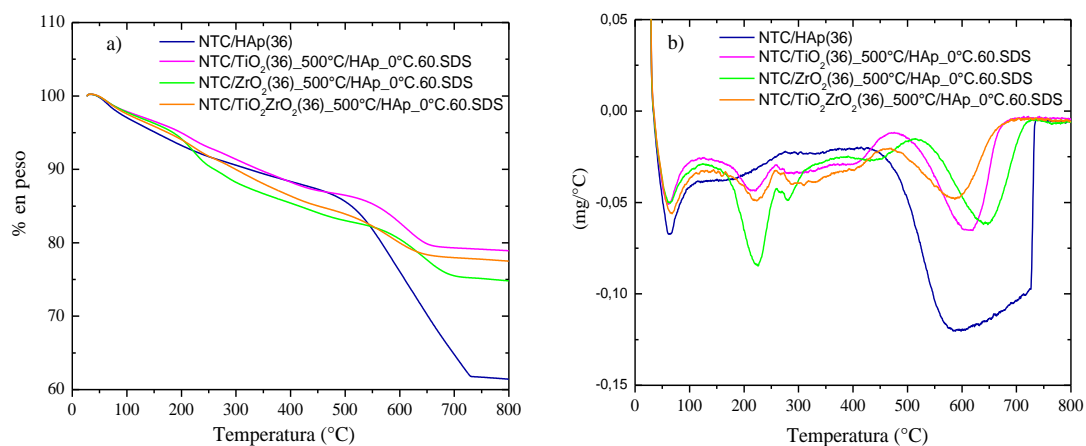
Al comparar los distintos sistemas NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp, mostrados en la figura 78, se observa que la pérdida de peso total disminuye en el siguiente orden NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.0°C.60.SDS > NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.0°C.60.SDS > NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.0°C.60.SDS, inverso a como ocurre en los compuestos constituyentes NTCf/MO<sub>2</sub>. Estos resultados indican que la estabilidad térmica de los sistemas NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp aumenta con el contenido de TiO<sub>2</sub> en ellos. La degradación térmica de todos estos sistemas ocurre principalmente en 5 pasos, como se muestra en la tabla 45. El primer paso corresponde a la evaporación del agua absorbida; el segundo y el tercer paso se deben a la combustión del surfactante, lo cual fue determinado por TGA (figura 76). La pérdida de agua presente en los poros y unida a la estructura, se encuentra solapada con estos dos pasos. El último paso ocurre por la combustión de los NTCf. Al comparar el rango de temperatura al cual ocurre la combustión de los NTCf en estos sistemas con el de sus constituyentes, es evidente que la presencia de HAp en los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub> aumenta la temperatura a la cual se oxidan los NTCf; lo mismo ocurre al comparar los sistemas NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/HAp.0°C.60.SDS y NTCf/HAp(36). Esto último, sugiere que la combinación de la TiO<sub>2</sub> y la HAp desplaza la combustión de los NTCf a temperaturas más elevadas que como ocurre en los compuestos NTCf/HAp(36) y NTCf/TiO<sub>2</sub>(36).



**Figura 76.** Termograma del Surfactante SDS



**Figura 77.** Termogramas de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp y sus constituyentes: a) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS, b) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS, c) NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS y d) NTCf/HAp(36)



**Figura 78.** Termogramas de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp y NTCf/HAp: a) curvas TGA y b) curvas DTG.



Tabla 45. Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp.

	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>HAp</b>	32-103	56	2,1
	103-430	196	9,1
	430-800	---	2,0
<b>NTCf/HAp(36)</b>	35-116	64	2,4
	116-417	183	8,5
	417-745	---	26,2
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-128	65	4,4
	128-337	210	4,1
	370-740	---	25,4
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C/HAp_0°C.60.SDS</b>	33-125	60	2,7
	125-260	216	4,6
	260-359	---	3,2
	359-460	405	2,6
	460-700	611	7,6
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-97	58	1,8
	97-267	156	2,9
	267-638	510	21,0
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C/HAp_0°C.60.SDS</b>	33-133	62	2,2
	133-259	223	7,8
	259-358	281	3,5
	358-511	440	3,7
	511-730	644	7,5
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-100	63	2,2
	100-290	171	4,3
	352-670	602	18,1
	670-739	689	2,5
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C/HAp_0°C.60.SDS</b>	33-136	65	3,7
	136-259	223	4,8
	259-365	---	3,9
	365-456	403	2,7
	456-702	590	6,9

### Área BET NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp

El área superficial del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp.0°C.60.SDS es ligeramente menor al del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 y casi el doble al de la HAp, como se muestra en la tabla 46. Estos resultados indican que la HAp no produce cambios significativos en el área de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>, cuando se sintetiza sobre ellos; a pesar que el área de la HAp es menor a la de éstos y que existe gran cantidad de HAp en estos sistemas, como se demostró por DRX, EDS y MET.

**Tabla 46.** Área BET de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp, NTCf/ZrO<sub>2</sub>, la HAp y los NTCf.

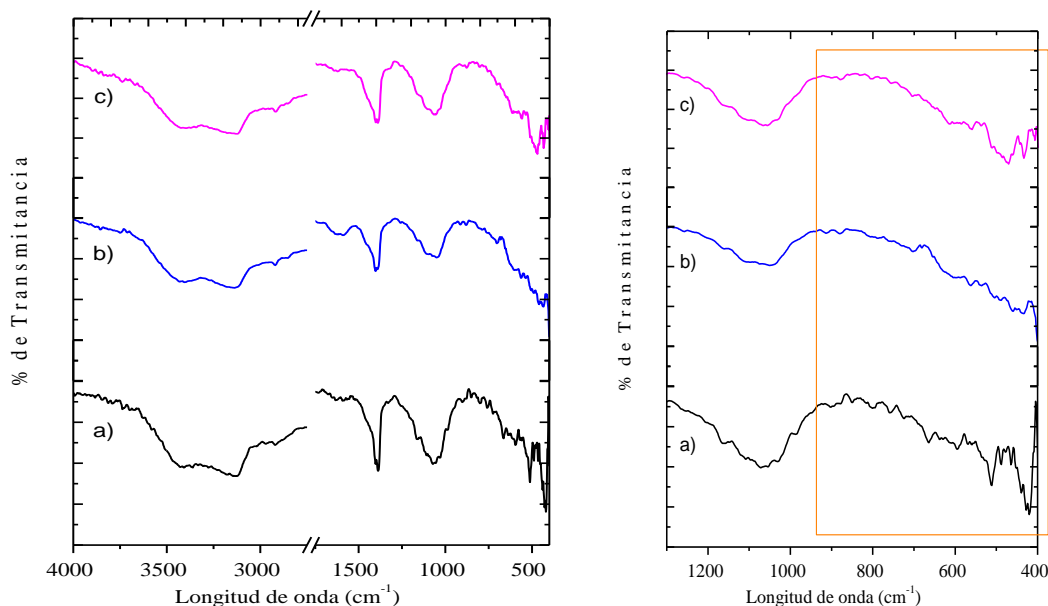
Compuesto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
HAp	87 ± 1
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.20	147 ± 2
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/HAp_0°C.60.SDS	141 ± 2

### **4.3.2 Sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp sintetizados usando una solución SBF concentrada en calcio.**

Estos sistemas nanoestructurados se denotaron con la fórmula NTCf/MO<sub>2</sub>(c)\_Tc/SBFCa\_tr, donde las variables MO<sub>2</sub>, c y Tc corresponden a los sistemas nanoestructurados compuestos por los NTCf y los óxidos metálicos, en los cuales MO<sub>2</sub> puede ser TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, c es el porcentaje en masa del NTCf con respecto al óxido y Tc es la temperatura de calcinación; mientras que tr es el tiempo que se dejaron estos compuestos reaccionando con la solución SBF (5,10 y 20 días). Así, el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_10 se refiere al sistema nanoestructurado formado por el anclaje de HAp sobre la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, que tuvo un tiempo de reacción de 10 días.

### Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa

Los espectros FTIR de los NTCf funcionalizados cuando se sumergen en una solución SBF durante 5 y 10 días se presentan en la figura 79. Diferencias significativas en los espectros se presentan en la región que va de 400 a 1200 cm<sup>-1</sup>, mostrado en la parte derecha de esta figura. Entre mayor es el tiempo de reacción, más tenues se hacen las bandas correspondiente a los NTCf y bandas a 475, 561 y 615 cm<sup>-1</sup> aparecen, las cuales pueden corresponder a flexiones del enlace O-P-O. Además, no se observan otras bandas correspondientes a la HAp u otros fosfatos de calcio.

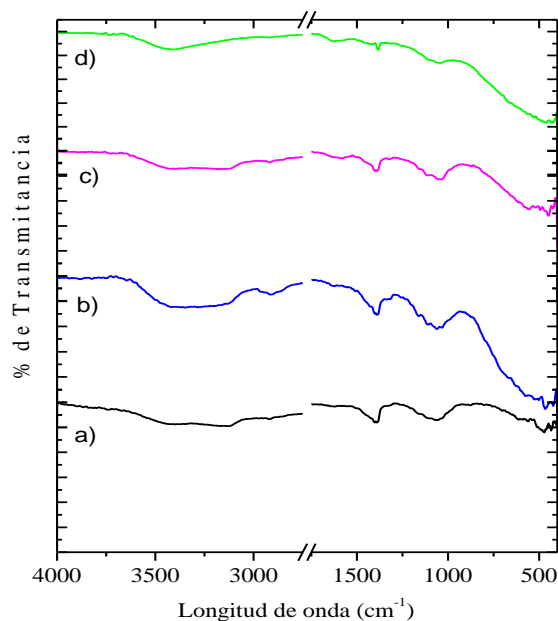


**Figura 79.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/SBFCa: a) NTCf, b) NTCf/SBFCa\_5 y c) NTCf/SBFCa\_10

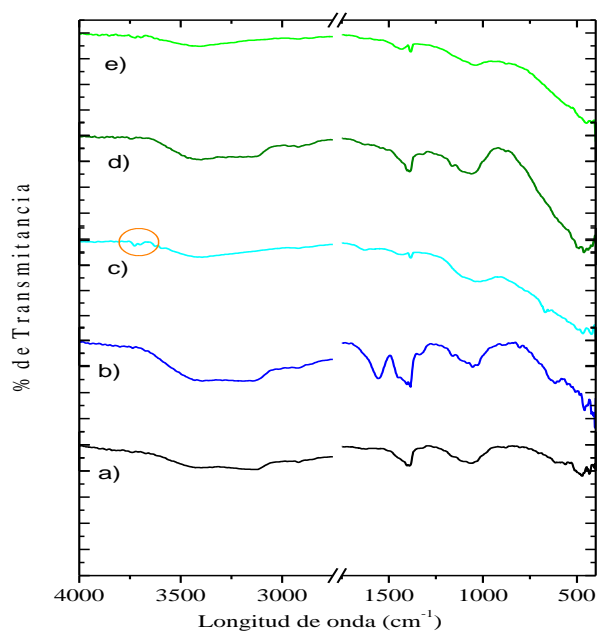
La figura 80 muestra los espectros de FTIR del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 cuando se colocó en la solución SBFCa durante 10 y 20 días. Cuando aumenta el tiempo de reacción las bandas correspondientes a este compuesto, se hacen más tenues y una banda alrededor de 3400 cm<sup>-1</sup> aparece. Lo mismo ocurre en los sistemas NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_20 y

NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_20, mostrados en la figura 81 y 82 respectivamente. Sin embargo, el sistema NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_80°C/SBFCa\_20 muestra una banda a 3730 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a grupos OH<sup>-</sup> (Stuart B., 2004). Este resultado sugiere que óxidos metálicos amorfos son más eficaces a depositar fosfatos de calcio en su superficie que los óxidos calcinados, como lo mencionan Kokubo & Takadama (2006).

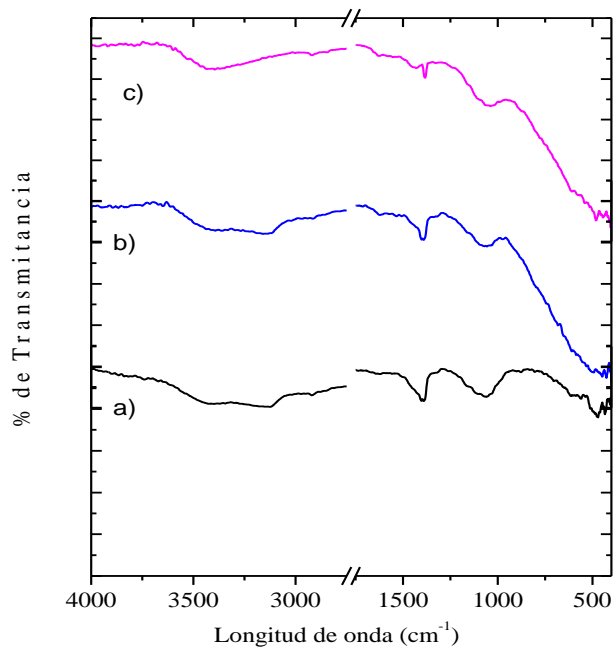
Los resultados obtenidos indican posible presencia de fosfatos de calcio en todos los sistemas nanoestructurados a medida que se aumenta el tiempo de reacción, pero la cual es pequeña para poder ser identificada por algunas técnicas de caracterización. Esto sugiere que tal vez se necesiten tiempos más largos de reacción para tener una cantidad apreciable de HAp u otro fosfato de calcio en estos sistemas.



**Figura 80.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub> (36) \_500°C/SBFCa: a)NTCf/SBFCa\_10, b) NTCf/TiO<sub>2</sub> (36) \_500°C.20, c) NTCf/TiO<sub>2</sub> (36) \_500°C/SBFCa\_10 y d)NTCf/TiO<sub>2</sub> (36) \_500°C/SBFCa\_20



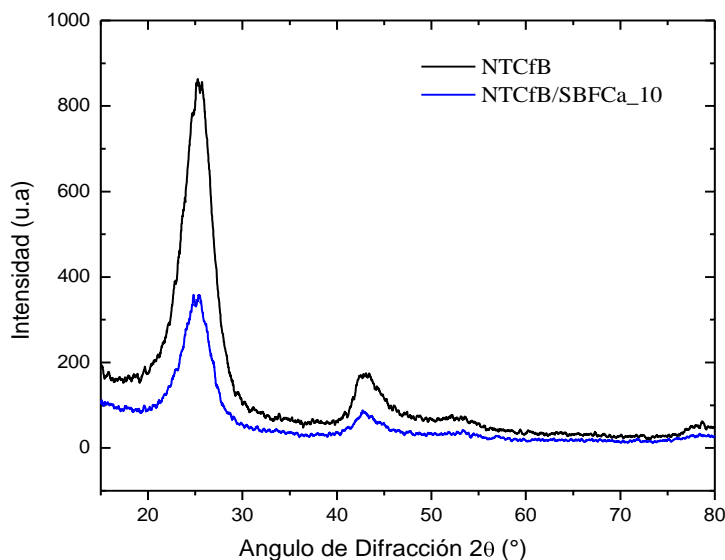
**Figura 81.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)/SBFCa: a) NTCf/SBFCa<sub>10</sub>, b) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>80°C.20</sub>, c) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>80°C/SBFCa<sub>20</sub></sub>, d) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub> y e) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C/SBFCa<sub>20</sub></sub>



**Figura 82.** Espectros FTIR de los sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)/SBFCa: a) NTCf/SBFCa<sub>10</sub>, b) NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C.20</sub> y c) NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C/SBFCa<sub>20</sub></sub>

### Difracción de Rayos X (DRX) NTCf/SBFCa

En patrón de DRX del sistema nanoestructurado NTCf/SBFCa, mostrado en la figura 83, no se observan picos característicos de otras sustancias que no sean los de los NTC. Sin embargo, la intensidad de los picos de los planos (002) y (100) en este sistema es aproximadamente la mitad de la que presentan en los NTCf; lo cual sugiere que hay presencia de una sustancia sobre los NTCf, pero en muy poca cantidad con respecto a la masa de los NTCf, para ser detectada por esta técnica.



**Figura 83.** Patrones DRX del sistema nanoestructurado NTCf/SBFCa\_10d y los NTCf

### Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (EDS) NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa

El análisis hecho en el punto 1 de la imagen de microscopia electrónica de barrido, mostrada en la parte superior izquierda de la figura 84, manifiesta la presencia de calcio y fósforo en el sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_20d, con un relación molar Ca/P igual a 0,9; mientras que en el análisis hecho en el punto 2, la relación de Ca/P es de 0,4. Estos

resultados indican que hay presencia de algún fosfato de calcio, como se predijo en el análisis FTIR. Sin embargo, estas relaciones molares no corresponden a la de la HAP ni a las de otros fosfatos de calcio, lo cual puede deberse a que el análisis sobrestimó la cantidad de fósforo, ya que su señal se solapa con la del zirconio. De la tabla insertada en esta figura, se observa que los porcentajes en pesos de Ca y P son mucho menores al del Ti, lo que indica que hay muy poca cantidad de este fosfato de calcio en este sistema.

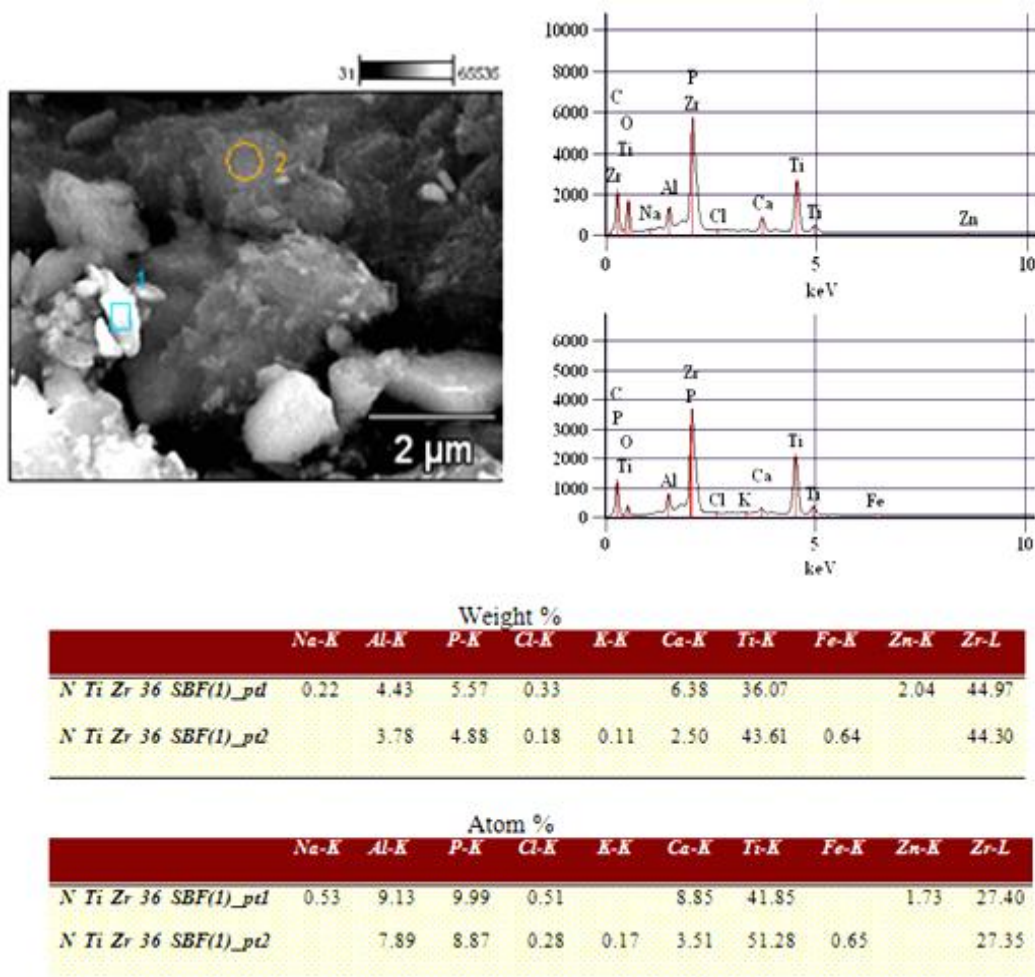


Figura 84. Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/SBFCa<sub>10d</sub>

### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa

En el sistema NTCf/SBFCa\_5, mostrado en la figura 85, se observan manchas oscuras sobre los NTCf, indicadas por las flechas, que se deben a la presencia de un fosfato de calcio amorfo, como se muestra en el patrón de difracción de la figura 85B. Esto también se observa en los sistemas NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_5 y NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_5, en las figuras 86A y 87, respectivamente; donde las manchas oscuras parecen estar sobre las partículas de óxido. Los patrones de difracción en ambas figuras muestran una fase amorfa mezclada con la estructura cristalina del óxido metálico. Estos resultados indican que en este tiempo de reacción se ha formado un fosfato de calcio amorfo en todos los sistemas. También en el patrón de difracción del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/SBFCa\_10, ubicado en la figura 86B, se observa una fase amorfa mezclada con la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>; sin embargo, la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> se nota más en este patrón que en la misma muestra con 5 días de reacción, lo que indica que a los 10 días de reacción el fosfato de calcio puede empezar a cristalizar, pero como es una cantidad muy pequeña no puede ser detectado por DRX.

La formación de fosfato de calcio en la superficie de óxidos metálicos como SiO<sub>2</sub>, NbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ha sido reportada (Kokubo & Takadama); más no en la superficie de los NTC. La presencia de fosfato de calcio en este nanomaterial, puede deberse a la influencia de grupos funcionales con carga negativa, ya que superficies cargadas negativamente inducen la formación de apatita (Jokinen y colaboradores, 1998).



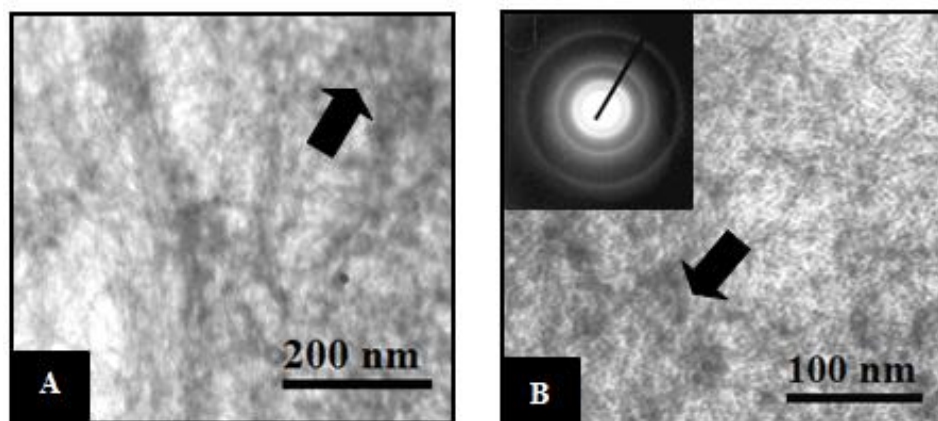


Figura 85. Imágenes de MET del sistema nanoestructurado NTCf/SBFCa\_5

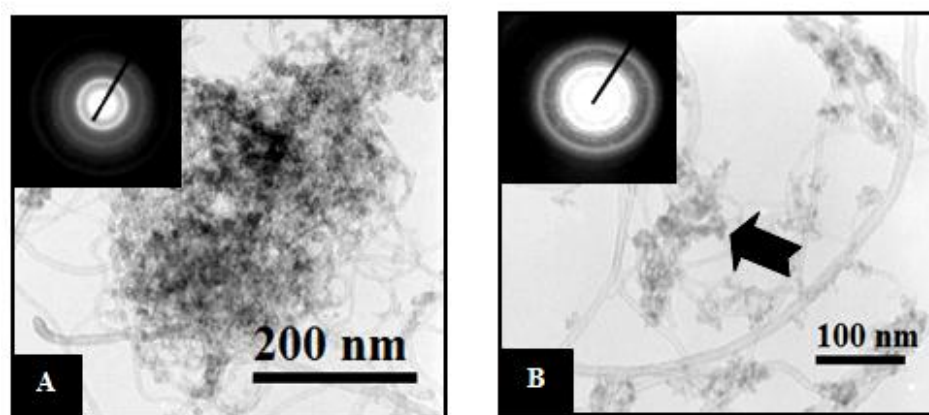


Figura 86. Imágenes de MET del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/SBFCa: A) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/SBFCa\_5 y B) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/SBFCa\_10

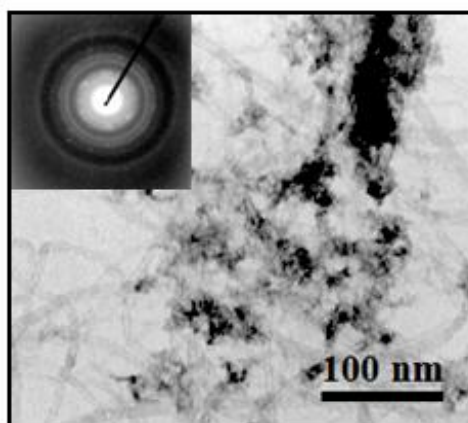


Figura 87. Imágenes de MET del sistema nanoestructurado NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/SBFCa\_5

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS NANOESTRUCTURADOS NTCf/MO<sub>2</sub>/Ag y NTCf/MO<sub>2</sub>/Ni

En este capítulo se presentan las características que presentan los sistemas nanoestructurados compuestos por NTCf/TiO<sub>2</sub>, NTCf/ZrO<sub>2</sub> y NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub> (NTCf/MO<sub>2</sub>) cuando se les agregan partículas de plata o níquel por el método de impregnación húmeda o poliol.

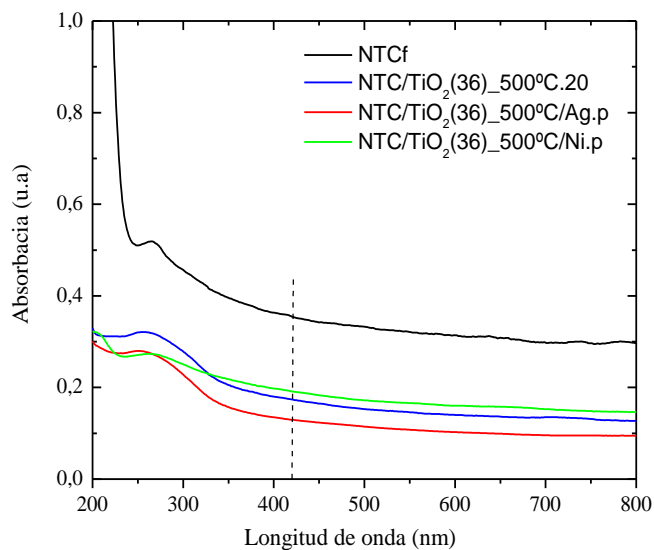
Estos sistemas nanoestructurados se denotaron con la fórmula NTCf/MO<sub>2</sub>(c)\_Tc/Ag.m para los sistemas con plata y NTCf/MO<sub>2</sub>(c)\_Tc/Ni.m para los sistemas con níquel, donde las variables MO<sub>2</sub>, c y Tc corresponden a los sistemas nanoestructurados compuestos por los NTCf y los óxidos metálicos, en los cuales MO<sub>2</sub> puede ser TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>, c es el porcentaje en masa del NTCf con respecto al óxido y Tc es la temperatura de calcinación; mientras que la variable m se refiere al método de síntesis utilizado para agregar nanopartículas de plata o níquel sobre estos compuestos nanoestructurados, siendo m igual a p, i o im, si el método usado es poliol, impregnación o impregnación modificada, respectivamente. Así, el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p se refiere al sistema nanoestructurado, en el cual nanopartículas de plata se agregaron a la nanoestructura NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 por el método poliol. Además, los compuestos nanoestructurados NTC/MO<sub>2</sub> usados fueron los que tuvieron un tiempo de envejecimiento del gel de 20 días.

##### Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV visible) NTCf/MO<sub>2</sub>/M

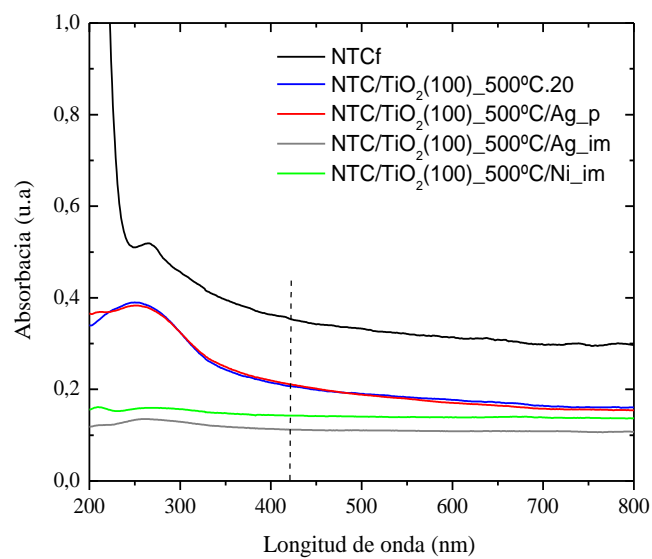
En la figura 88 se observa que la curva de absorción del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p sigue la misma tendencia de la del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20 y su capacidad de adsorción es ligeramente menor a la de este. En cambio, en el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p el máximo de adsorción está desplazado hacia una mayor longitud de onda y su capacidad de absorción

aumenta ligeramente en la región visible. En el caso del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)<sub>500°C</sub>/Ag.p (figura 89), la curva de absorción es igual a la del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub> (100)<sub>500°C</sub>.20; sin embargo, cuando este sistema se sintetiza por el método de impregnación modificada (NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)<sub>500°C</sub>/Ag.im) la capacidad de adsorción disminuye drásticamente y es aproximadamente lineal en todo el rango de radiación, lo cual indica que este método no es adecuado para aumentar la capacidad de absorción de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>. Al comparar el compuesto de plata con el del níquel sintetizado por el método de impregnación modificada, se observa que el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)<sub>500°C</sub>/Ni.im posee mayor capacidad de absorción. Estos resultados muestran que las nanopartículas de níquel aumentan la capacidad de absorción de radiación uv y visible de los compuestos. Zhang & Liu (2008) también consiguieron un ligero aumento de absorción de radiación uv y visible con la adición partículas de Ni al TiO<sub>2</sub>, el cual es ocasionado por la disminución de la brecha de energía (E<sub>g</sub>). Sin embargo, esto no ocurre en los sistemas con plata, donde hay una ligera disminución de la capacidad de absorción con respecto a los soportes. Estas diferencias entre los sistemas que contienen plata y los que contienen níquel, se puede deber a la distinta distribución, tamaño y acoplamiento de las partículas a los soportes.

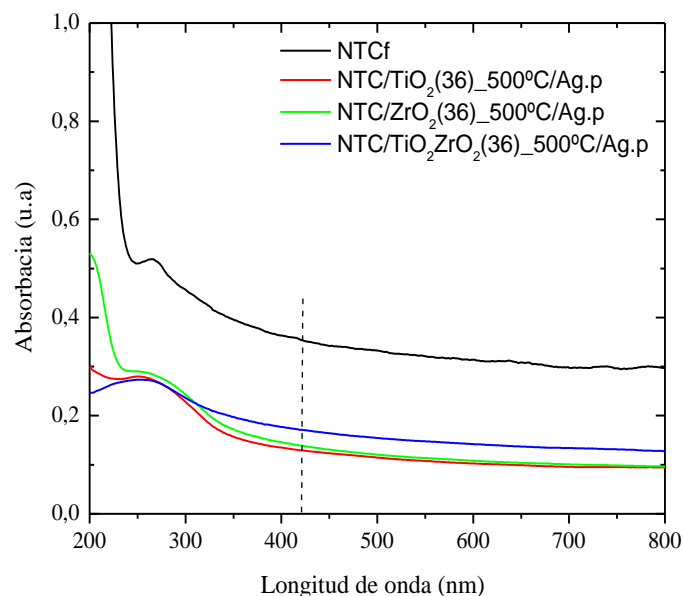
En la figura 90 se observa que distintos soportes con partículas de plata no presentan diferencias significativas en sus curvas y capacidad de absorción de radiación, como se presentó al evaluar los distintos soportes en la sección 4.2. Esto probablemente indica que la distribución, tamaño y acoplamiento de las partículas de plata no cambia con el tipo de soporte.



**Figura 88.** Espectros UV-Visible de los sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/M.



**Figura 89.** Espectros UV-Visible de los sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)<sub>500°C</sub>/M.



**Figura 90.** Espectros UV-Visible de los sistemas nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/M y los NTCf

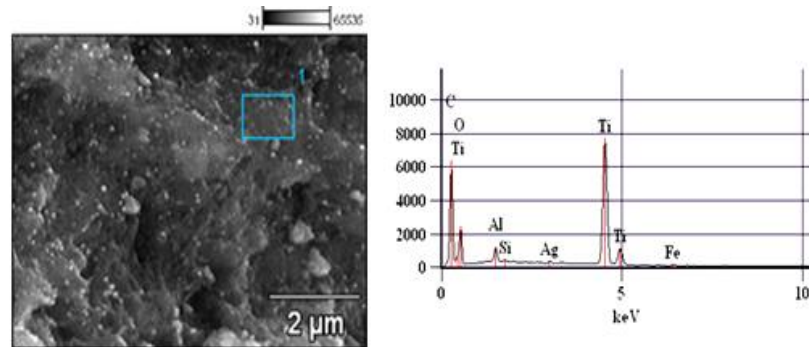
#### Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (EDS) NTCf/MO<sub>2</sub>/M

El análisis de los diferentes sistemas nanoestructurados sintetizados por el método poliol, se muestran en las figuras 91, 92, 93, 94 y 95. En todos los sistemas que contienen plata, se observa la presencia de este metal en diferentes puntos analizados en la muestra. También, la presencia de Ni se observa en distintos puntos analizados en el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p.

En la imagen de barrido insertada en la figura 91, se observa que el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p posee numerosas partículas de plata distribuidas por toda la muestra y el análisis en el área 1, muestra un porcentaje de plata de 1%. Mientras que en el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)\_500°C/Ag.p, no se observa una distribución homogénea de estas partículas, ya que el análisis realizado en distintos puntos de la muestra arroja porcentajes de plata diferentes. Igualmente ocurre en los sistemas NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p y NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, cuyos

análisis se muestran en las figuras 94 y 95, respectivamente. Esto también se observa en la imagen de barrido del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, mostrada en la figura 96, donde partículas de plata de diversos tamaños se encuentran sobre el compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C. En el caso del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p, pocas partículas se observan a simple vista en la imagen de barrido insertada en la figura 92 y el análisis de distintos puntos en la muestra da porcentajes de Ni alrededor del 2%. Estos resultados indican que compuestos con Ni presentan mejor distribución y menores tamaños de partículas del metal.

Por otra parte, el análisis del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, muestra que la relación molar Zr/Ti es aproximadamente 0,7; menor a la calculada, la cual fue 1.



	Weight %				
	Al-K	Si-K	Ti-K	Fe-K	Ag-L
N Ti 36 Ag (2)_pt1	4.50	0.75	93.04	0.69	1.03

	Atom %				
	Al-K	Si-K	Ti-K	Fe-K	Ag-L
N Ti 36 Ag (2)_pt1	7.73	1.23	90.02	0.57	0.44

**Figura 91.** Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p

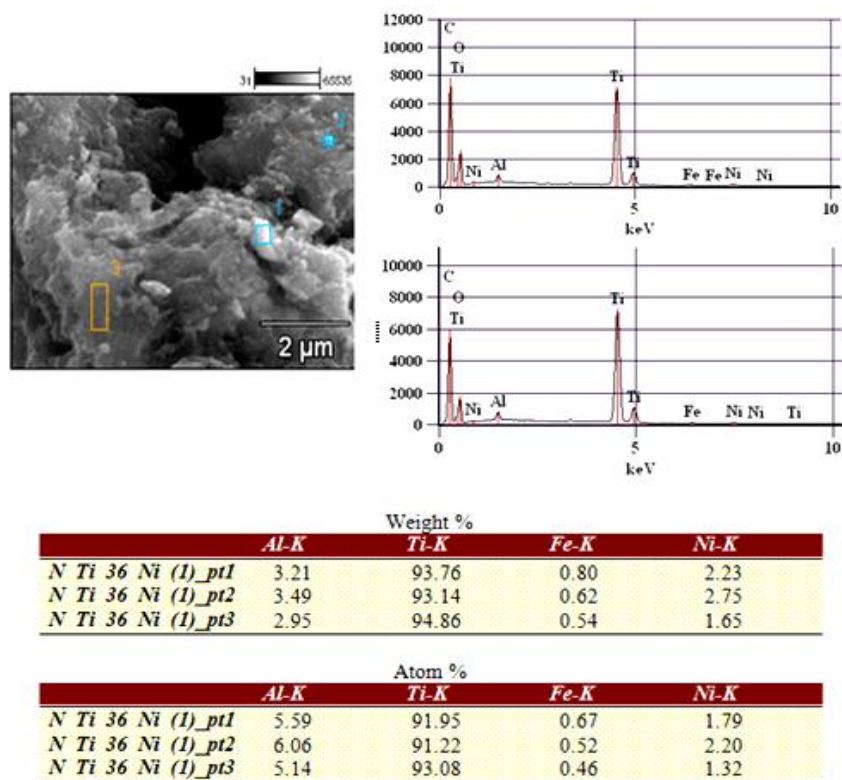


Figura 92. Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/Ni.p

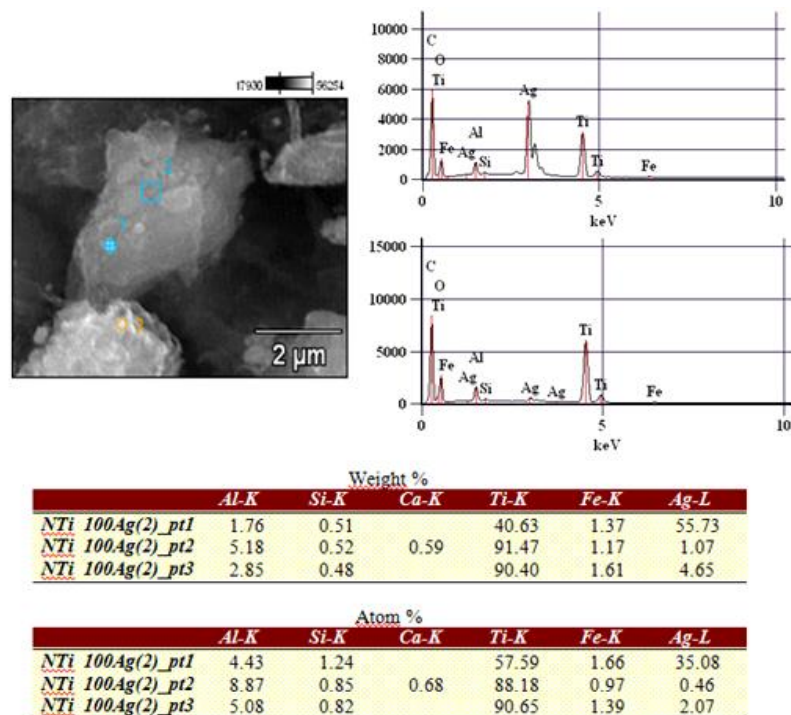


Figura 93. Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/TiO<sub>2</sub>(100)<sub>500°C</sub>/Ag.p

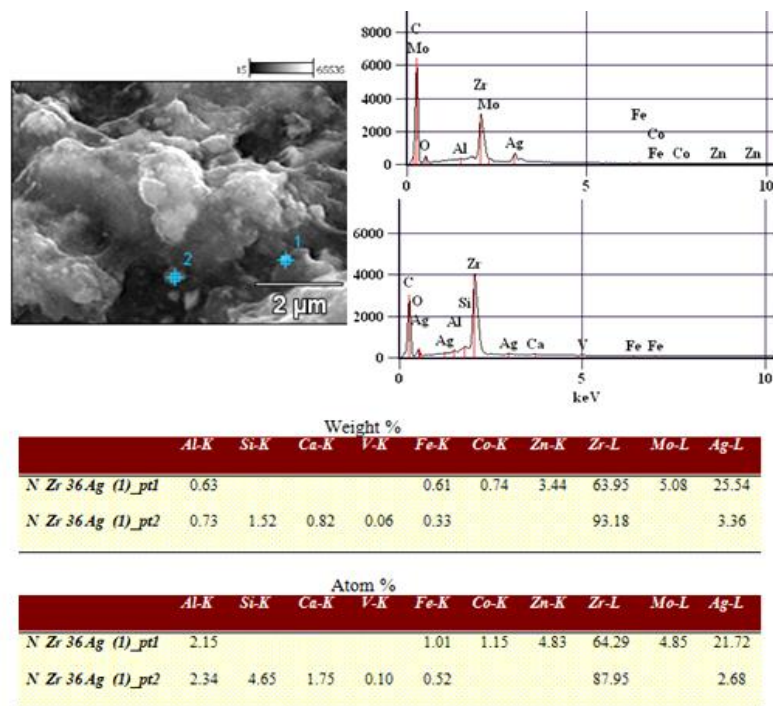


Figura 94. Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/Ag.p

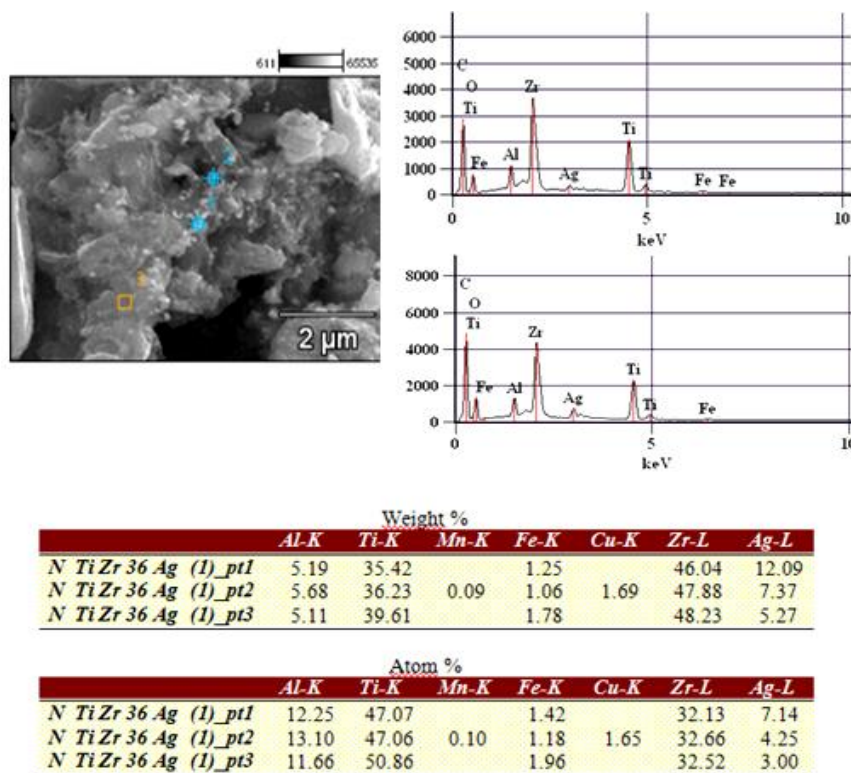
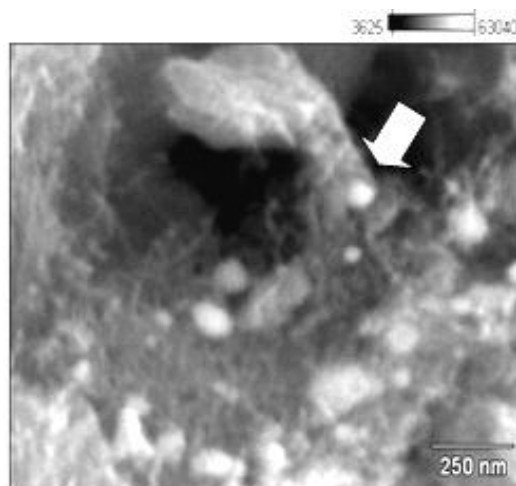


Figura 95. Análisis de EDS del sistema nanoestructurado NTCf/ TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)<sub>500°C</sub>/Ag.p

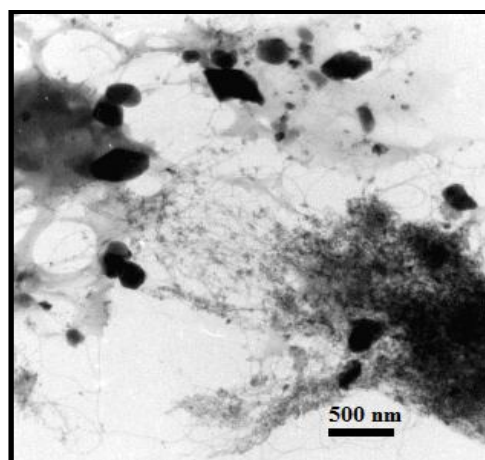




**Figura 96.** Imagen de MEB del sistema nanoestructurado NTCf/ TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) NTCf/MO<sub>2</sub>/M

En la imagen de MET del sistema NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.i, mostrada en la figura 97, se observan partículas de plata aisladas del compuesto NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, las cuales presentan una amplia distribución de tamaños, siendo la mayoría superior a 100 nm. Este resultado muestra que el método de impregnación no es óptimo para conseguir nanopartículas de plata ancladas a los sistemas NTCf/MO<sub>2</sub>.



**Figura 97.** Imágenes de MET del sistema nanoestructurado NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.i

### Análisis Termogravimétrico (TGA) NTCf/MO<sub>2</sub>/M

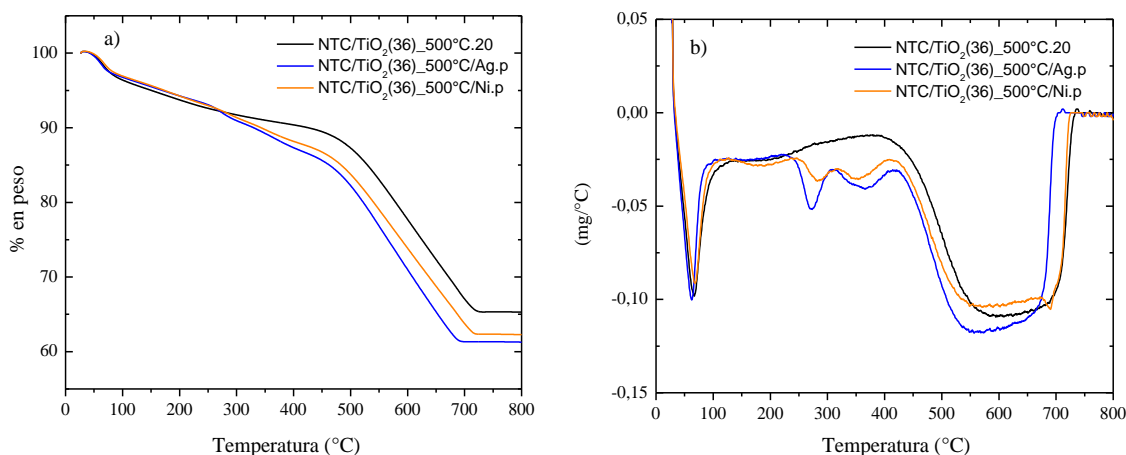
El comportamiento térmico en atmósfera de aire de los sistemas NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p y NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p se muestran en la figura 98. Estos sistemas presentan cinco pérdidas de peso en el rango de 25 a 800 °C. La primera se debe a la evaporación de agua adsorbida; la segunda a la combustión de carbono presente en la superficie del soporte y ocurre alrededor de 180°C; la tercera y la cuarta corresponden a la combustión de especies del etilenglicol (Zhang y colaboradores, 2009); mientras que la última ocurre por la combustión de los NTCf. Ambos sistemas presentan aproximadamente igual pérdida total de peso, siendo solo 1% mayor en NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p. Esta pérdida es de 3 a 4 % mayor que la del soporte, lo cual se debe a la presencia de algunas especies del etilenglicol que no fueron disipadas durante la calcinación. Las temperaturas a las cuales se pierden estas especies son aproximadamente igual en ambos sistemas, como se observa en la tabla 48. Además, estos sistemas aumentan casi 70 °C la temperatura a la cual empieza la descomposición de los NTCf en el soporte.

La pérdida total de peso en el sistema NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p ocurre en cuatro pasos, como se observa en la figura 99. Los tres primeros pasos ocurren por la misma razón que en el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p. El cuarto paso se debe a la combustión de los NTCf y ocurre entre 395 y 695 °C. Este rango de temperatura es mayor al del compuesto NTCf/TZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20, como ocurrió en el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p. La pérdida de peso de los NTCf es aproximadamente 8% mayor con respecto al soporte; esta diferencia puede deberse en parte a que el paso que corresponde a la descomposición de la última especie del etilenglicol, esta solapado con el de combustión de los NTCf.

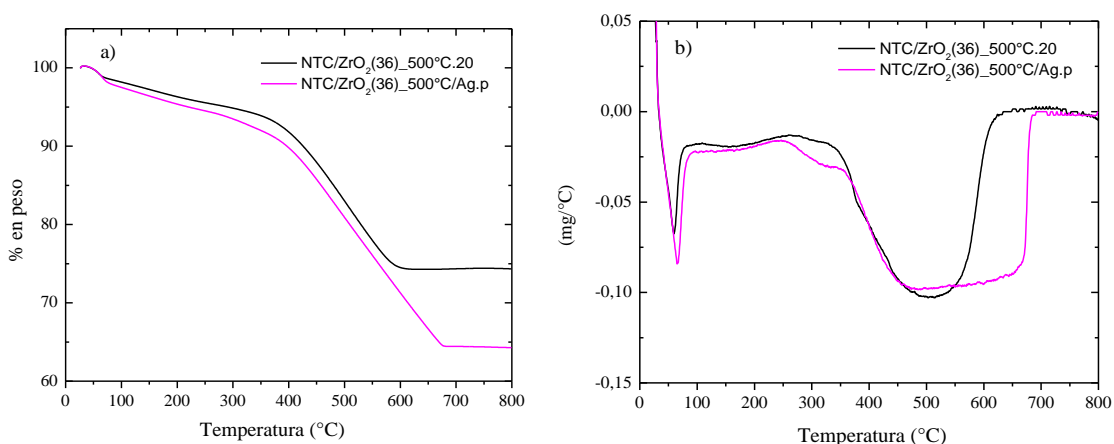
En el caso del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, el primer paso esta solapado con el segundo, los otros pasos ocurren semejante que en el sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p. Al igual que en los otros sistemas, la temperatura a la

que inicia la combustión de los NTCf ocurre a una temperatura mayor que en el soporte; la pérdida de peso de los NTCf es aproximadamente 8 % mayor con respecto al soporte, esta diferencia puede deberse en parte a que el paso que corresponde a la cristalización de la especie  $\text{TiZrO}_4$  por pérdidas de  $\text{OH}^-$ , esta solapado con el de combustión de los NTCf.

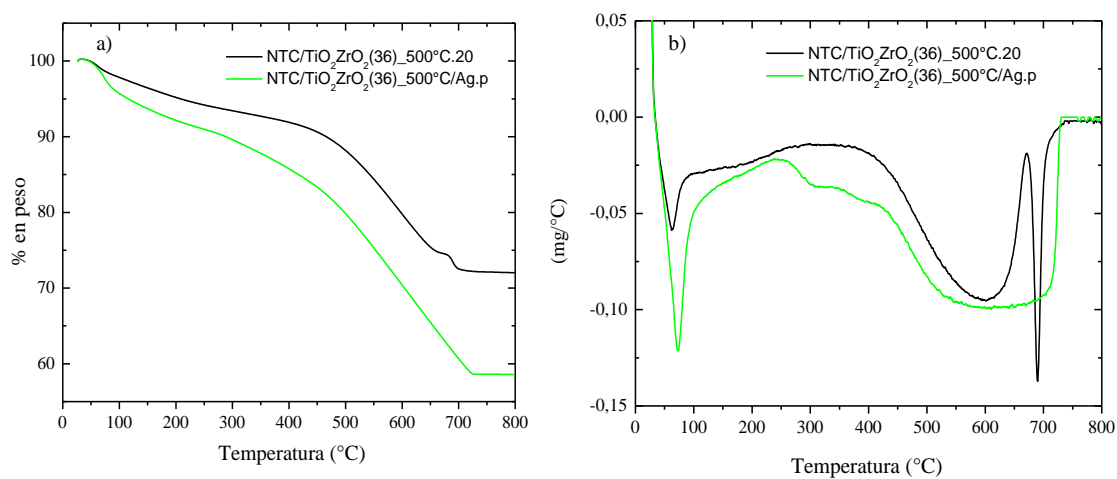
Estos resultados también indican que la influencia de las partículas de plata en el comportamiento térmico de los diferentes sistemas, no cambia con el tipo de soporte.



**Figura 98.** Termogramas de los sistemas nanoestructurados NTCf/ $\text{TiO}_2(36)_{500^\circ\text{C}}/\text{Ag.p}$ : a) curvas TGA y b) curvas DTG



**Figura 99.** Termogramas de los sistemas nanoestructurados NTCf/ $\text{ZrO}_2(36)_{500^\circ\text{C}}/\text{Ag.p}$ : a) curvas TGA y b) curvas DTG



**Figura 100.** Termogramas de los sistemas nanoestructurados NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p: a) curvas TGA y b) curvas DTG

**Tabla 47.** Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp.

	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-128	65	4,4
	128-337	210	4,1
	370-740	---	25,4
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C/Ag.p</b>	33-123	62	3,8
	123-219	174	2,4
	219-311	272	3,2
	311-415	365	3,8
	415-712	---	25,5
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)_500°C/Ni.p</b>	33-123	68	3,7
	123-241	185	3,1
	241-315	283	2,3
	315-414	355	3,1
	414-730	---	25,5

**Tabla 47.** Análisis Termogravimétrico de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp\_continuación

	Temperatura (°C)	Mínimo de DTG (°C)	Pérdida de peso (%)
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-97	58	1,8
	97-267	156	2,9
	267-638	510	21,0
<b>NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C/Ag.p</b>	34-97	65	2,4
	97-244	172	3,0
	244-345	312	2,4
	345-695	---	27,8
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>.ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C.20</b>	33-100	63	2,2
	100-290	171	4,3
	352-670	602	18,1
	670-739	689	2,5
<b>NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub>(36)_500°C/Ag.p</b>	33-245	73	8,9
	245-345	305	3,1
	345-412	384	2,8
	412-734	---	26,5

### Área BET NTCf/MO<sub>2</sub>/M

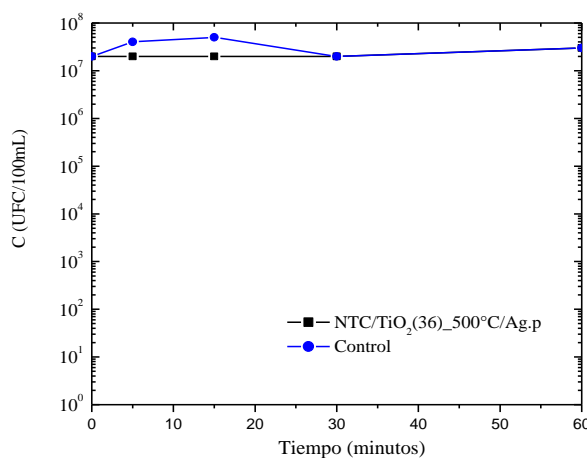
El área superficial del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p es igual al del compuesto NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C.20; en cambio el área del sistema NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p es mayor, como se muestra en la tabla 49. La diferencia de área entre ambos sistemas, puede deberse a que las partículas de Ni son de menor tamaño y están mejor distribuida en la superficie de la titania que las de plata, ya que si estuvieran sobre los NTCf se reducen el área superficial, como ha sido demostrado por Hou y colaboradores (2009). La diferencia de partículas que pudiera tener lugar en ambas sistemas sintetizados por el mismo método y sobre el mismo soporte, probablemente está influenciado por el tipo de sal precursora del metal o por el mecanismo de crecimiento de las partículas metálicas, que pudiera ser distinto para cada metal.

**Tabla 48.** Área BET de los sistemas NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p y NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p

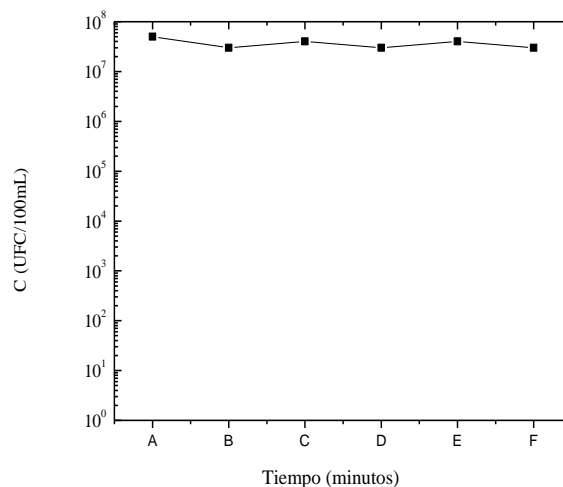
Compuesto	Área BET (m <sup>2</sup> /g)
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C.20	147 ± 2
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ag.p	149 ± 2
NTCf/TiO <sub>2</sub> (36)_500°C/Ni.p	202 ± 3

#### 4.5 PRUEBAS DE ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

En la siguiente figura se presenta una gráfica de la degradación de bacterias usando el fotocatalizador NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p en función del tiempo de reacción.

**Figura 101.** Actividad fotocatalítica del catalizador NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, en la degradación de bacterias coliformes.

En esta grafica se observa que no hubo disminución de la concentración de bacterias en el agua residual para ningún tiempo, por lo que se eligió el tiempo máximo de contacto (60 min) para evaluar otros tipos de catalizadores. La eficiencia de estos catalizadores en la degradación de bacterias en aguas residuales, se presenta en la figura 102.



**Figura 102.** Actividad fotocatalítica de distintos fotocatalizadores en la degradación de bacterias coliformes: A) control, B) NTCf/TiO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ni.p, C) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, D) NTCf/TiO<sub>2</sub> ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/Ag.p, E) NTCf/ZrO<sub>2</sub>(36)\_500°C/HAp\_0°C.60.SDS y F)TiO<sub>2</sub>\_500°C

En esta grafica se observa que ninguno de estos catalizadores redujo la concentración de bacterias coliformes en este tiempo de reacción. A pesar de la interacción presente entre los NTCf y las partículas de óxidos metálicos, los pequeños tamaños de estas partículas, la gran área superficial y estabilidad química de estos sistemas, su poca eficiencia en este ensayo puede deberse a múltiples factores, como alta concentración de otros contaminantes y diversas clases de ellos, poca intensidad de radiación solar durante el experimento, baja absorción de radiación en la región visible y baja concentración del fotocatalizador en la reacción.

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de fotocátalisis es un proceso en el cual se generan principalmente radicales OH<sup>•</sup> del agua, los cuales se encargan de transformar la materia orgánica en especies menos tóxicas como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, sales y ácidos minerales (Lee, 2004). Las aguas residuales municipales generalmente tienen una gran variedad de distintos compuestos orgánicos y partículas causantes de turbiedad y color (Romero, 2004), los cuales pueden interferir en el proceso de desinfección de las bacterias, ya que actúan como una capa protectora de estas o compiten con ellas en la reacción de fotocátalisis si son sustancias menos

complejas de oxidar. Es por ello, que para conseguir alta eficiencia fotocatalítica en la eliminación de bacterias en este tipo de aguas, es necesario que la cantidad de radiación o especies aceptaras de fotones (fotocatalizador) sean suficientes para descomponer toda la materia orgánica que interfiere en la eliminación de las bacterias.

Wang y colaboradores (2009) emplearon fotocatalizadores basados en NTC y  $\text{TiO}_2$  en la degradación de DNPC (2,6 dinitro-p-cresol) bajo luz solar, usando una concentración de 6g/L del fotocatalizador. Por otra parte, Zhag y colaboradores (2010) analizaron la eficiencia del sistema Ag-NTC/ $\text{TiO}_2$  en la degradación de azul de metileno bajo luz solar, usando una concentración de 1g/L de este fotocatalizador. Estas concentraciones son mucho más altas que la usada en este trabajo (0,1 g/L), lo que sugiere que la concentración empleada no fue suficiente para obtener degradación de alguna sustancia orgánica. Por otra parte, no se obtuvo aumento de la capacidad de absorción en la región visible para ninguno de estos fotocatalizadores con respecto a los constituyentes, lo cual evita que gran cantidad de radiación luz solar pudiera ser empleada en este proceso. Sin embargo, Yu y colaboradores (2005) atañen el aumento de la actividad fotocatalítica de compuestos NTC/ $\text{TiO}_2$  a la capacidad que tiene los nanotubos para disminuir la velocidad de recombinación del par  $e^-h^+$  en la titania.

Aunque diversos trabajos han sido realizados en el área de fotocátalisis, pocos han utilizado radiación visible, lo cual se requiere para que fotocatalizadores puedan tener aplicaciones a escala industrial. Además, los fotocatalizadores que se han usado para la desinfección de bacterias utilizan sepas puras de ellas en procesos controlados, lo cual no es un resultado que indique que estos fotocatalizadores se puedan emplear a escala industrial, ya que la mayoría de las aguas industriales o municipales presentan otras sustancias que pudieran interferir en el proceso de desinfección por fotocátalisis, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, otras sustancias se han logrado descomponer con fotocatalizadores o electrofotocatalizadores compuestos



por NTC y  $\text{TiO}_2$ , como fenol, azul de metileno y DNPC (2,6 dinitro-p-cresol). También, mezcla de los óxidos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  se han empleado en la oxidación de etileno por el proceso de fotocatalisis (Xianzhi y colaboradores, 1996). Esto sugiere que los sistemas sintetizados se podrían evaluar en la degradación de estos compuestos.

## CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas de esta investigación.

### *Funcionalización de los nanotubos de carbono:*

○ La funcionalización de los nanotubos de carbono permitió la adición de algunos grupos funcionalidades a las paredes de los tubos, sin destruir extensivamente las capas de los mismos; así como la eliminación de otras especies carbonosas.

### *Hidroxiapatita*

○ La técnica de precipitación permitió obtener una hidroxiapatita parcialmente carbonada, con dimensiones nanométricas, en forma de barra y con un área superficial de 80 m<sup>2</sup>/g.

### *Dióxido de Titanio*

○ El método sol-gel usando ácido acético como catalizador originó partículas amorfas de titania con un tamaño de 50 nm aproximadamente, las cuales se transforman a la fase anatasa cuando son calcinadas por encima de 400°C en atmósfera de argón y llegan a un tamaño alrededor de 300 nm.

### ***Dióxido de Zirconio***

- El método sol gel usando ácido acético como catalizador originó partículas amorfas de zirconia, las cuales se transforman a la fase cúbica cuando son calcinadas a 500°C en atmósfera de argón.
- El ácido acético crea ligandos con el precursor de zirconia, los cuales inhiben el crecimiento de partículas al momento de la calcinación, originando así cristales alrededor de 7 nm.

### ***Materiales compuestos nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>***

- En los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub> se obtienen partículas de titanía en fase anatasa con un tamaño de 6 nm aproximadamente y en los compuestos NTCf/ZrO<sub>2</sub> partículas de zirconia en fase cubica de 3 a 6 nm de diámetro, ancladas a los NTCf cuando son calcinados a 500°C. Sin embargo, en los compuestos NTCf/TiO<sub>2</sub>ZrO<sub>2</sub> no se pudo distinguir el tamaño de las partículas, por ser amorfo a esta temperatura.
- Un tiempo de envejecimiento del gel de 20 días origina mayor adición de partículas del óxido metálico a la superficie de los nanotubos de carbono y mayor capacidad de absorción de radiación uv y visible, que geles envejecidos durante 1 día.
- La disminución de la concentración de los NTCf en los compuestos aumenta el tamaño de partícula del óxido metálico, sin embargo esto es más significativo en los compuestos de zirconia que en los de titanía.
- Los óxidos metálicos tienen un efecto catalítico sobre los NTCf, que aumenta con su concentración en los compuestos.
- No se consiguió ninguna fase cristalina en los sistemas NTCf/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> calcinados a 500°C, lo cual indica la presencia del compuesto TiZrO<sub>4</sub> amorfo que puede cristalizar por encima de los 690°C.

### ***Materiales compuestos nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/HAp***

- Las partículas de HAp sobre los NTCf tienen forma esférica y un tamaño de 7 nm aproximadamente, mientras que en los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub> presentan forma de barra.
- Una temperatura de reacción de 0°C y uso de surfactante SDS permite obtener partículas de HAp sobre los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub> de forma más homogénea que como se obtiene a temperatura ambiente ( $\approx 25$  °C) y sin surfactante.
- La interacción de la HAp con los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub> aumenta la estabilidad térmica de éstos.
- La HAp no produce cambios significativos en el área de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>.
- Tiempos de reacción de 5 y 10 días forman un fosfato de calcio amorfo en todos los sistemas NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa.
- Pequeñas cantidades de calcio y fósforo existen en los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub> con 20 días de reacción.

### ***Materiales compuestos nanoestructurados NTCf/MO<sub>2</sub>/M***

- Partículas sintetizadas sobre los soportes NTCf/MO<sub>2</sub> por el método de impregnación modificada, disminuye significativamente la capacidad de absorción de radiación uv y visible de estos soportes.
- Las nanopartículas de níquel sintetizadas por el método poliol aumentan ligeramente la capacidad de absorción de radiación uv y visible de los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>, en cambio las nanopartículas de plata no.
- El método de impregnación no fue óptimo para conseguir nanopartículas de plata ancladas a los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub>.
- Las partículas de níquel presentan menor tamaño y distrución de tamaño que las partículas de plata.

- Partículas de plata y níquel en los soportes NTCf/MO<sub>2</sub>, aumenta la temperatura a la cual empieza la descomposición de los NTCf en éstos.

***Pruebas de Actividad Fotocatalítica***

- Los diferentes sistemas nanoestructurados sintetizados no tuvieron actividad fotocatalítica en la degradación de bacterias coliformes de una muestra de agua residual, cuando se empleó un tiempo de reacción de 60 minutos, una concentración del fotocatalizador de 0,1 g/L y luz solar como fuente de radiación.

## **RECOMENDACIONES**

En base a los resultados obtenidos, a continuación se presentan las recomendaciones que pueden seguirse para obtener mejores resultados en la síntesis y aplicación de los diferentes sistemas nanoestructurados sintetizados:

- Realizar la síntesis de los compuestos basados en el recubrimiento de los nanotubos de carbono con titania y zirconia, empleando el surfactante SDS en el método sol-gel y tiempos de envejecimientos menores a 20 días, con el fin de conseguir las condiciones adecuadas para lograr un recubrimiento homogéneo de los nanotubos con estos óxidos.

- Analizar mediante microscopía electrónica de transmisión la morfología de los sistemas compuestos por HAp y NTCf/MO<sub>2</sub> sintetizados por el método de precipitación química usando 1 hora de agitación de los reactantes, para determinar cuál tiempo de reacción permite obtener mayor homogeneidad del compuesto.

- Analizar mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución la morfología de los sistemas NTCf/MO<sub>2</sub>/SBFCa sintetizados con un tiempo de reacción de 20 días, para determinar la morfología y forma cristalina del fosfato de calcio.

- Analizar mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución la morfología de los sistemas compuestos por la adición de partículas de Ag y Ni a los soportes NTCf/MO<sub>2</sub> sintetizados usando el método de poliol y de impregnación modificada, para determinar la distribución, tamaño y la forma en que se anclan las partículas metálicas.

- Sintetizar partículas de Ag y Ni sobre los compuestos NTCf/MO<sub>2</sub> por los métodos de fotodeposición y cogelación, en los cuales se ha conseguido trasladar el máximo de la banda de absorción de la titania a la región visible.

- Evaluar los diferentes sistemas sintetizados en la degradación fotocatalítica y electrofotocatalítica de sustancias como fenol, azul de metileno, colorantes, xilenos, acetaldehídos, formaldehidos, etileno, entre otros; como biosensores de glucosa y como carga en distintos polímeros para aumentar las propiedades térmicas y eléctricas de estos. Además, evaluar los sistemas que no poseen metales en el crecimiento de células.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Admin. (2009). *Dióxido de Titanio*. Recuperado el 18 de diciembre de 2009, de <http://www.quimplex.com/?p=125>
2. Alcca, F. (s.f.). *Propiedades y aplicaciones de los nanotubos*. Recuperado el 28 de agosto de 2008, de <http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/Basic>
3. *Análisis EDX*. (s.f.). Recuperado el 25 de marzo de 2010, de <http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>
4. *Anatasa*. (s.f.). Recuperado el 18 de diciembre de 2009, de <http://ceramica.wikia.com/wiki/Anatasa>
5. Arulmani, M., Murugesan, K., Geetha, V., & Kalaichelvan, P. T. (2008). *Decolourization of effluent using immobilized fungus*. Recuperado el 20 de marzo de 2010, de <http://www.dzumervis.nic.in/nl200082%20articles%20pleurotus.html>
6. Aryal, S., Remant, K. C., Dharmaraj, N., Kim, K.-W., & Kim, H. (2006). *Synthesis and characterization of hydroxyapatite using carbon nanotubes as nano-matrix*. *Scripta Materialia*, 54, 131-135.
7. Balamurugan, A., Kannan, S., & Rajeswari, S. (2003). *Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment*. *Materials Letters*, 57, 4202-4205.
8. Barka, N., Qourzal, S., Assabbane, A., Nounah, A., & Ait-Ichou, Y. (2008). *Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite*. *Journal of Environmental Science*, 20, 1268-1272.
9. Barrera, M. C., Escobar, J., de los Reyes, J. A., Cortés, M. A., Viniegra, M., & Hernández, A. (2006). *Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol-gel ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides as HDS catalyst supports*. *Catalysis Today*, 116, 498-504.
10. Bazzola, J. J., & Russel, L. D. (1999). *Electron Microscopy*.
11. Béjar, L., Hernández, C. A., Mancilla, J. E., Paraguay, F., & F., E. (2002). *Estudio mediante microscopía electrónica de transmisión de precipitados de carburo de niobio en un acero microaleado*. Recuperado el 18 de marzo de 2010, de <http://www.scielo.org.ve/scielo>
12. Berry, F. J., Skinner, S. J., Bell, I. M., Clark, R. J., & Ponton, C. B. (1999). *The influence of pH on zirconia formed from zirconium(IV) acetate solution: Characterization by X-Ray Powder Diffraction and Raman Spectroscopy*. *Journal of Solid State Chemistry*, 145, 394-400.
13. Bokhimi, X., Morales, A., Novaro, O., López, T., & Gómez, R. (2000). *The effect of hydrolysis initiator on the phase formation in sulfated sol-gel zirconia*. *Polyhedron*, 19, 2283-2287.
14. Brenier, R., & Gagnaire, A. (2001). *Densification and aging of ZrO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel*. *Thin Solid Films*, 392, 142-148.
15. Caruso, R. A., & Antonietti, M. (2001). *Sol-gel nanocoating: An Approach to the preparation of structured materials*. *Chemistry of Materials*, 13 (10), 3272-3282.



16. Cazallas, J. (2007). *Los Materiales nanoestructurados*. Recuperado el 2009 de noviembre de 20, de <http://blogs.creamoselfuturo.com/nano-tecnologia/>
17. Chen, C.-M., Dai, Y., Huang, G. J., & Jehng, J.-M. (2006). *Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method*. *Carbon*, 44, 1808-1820.
18. Chen, L.-C., & Chou, T.-C. (1994). *Photodecolorization of methyl orange using silver ion modified TiO<sub>2</sub> as photocatalyst*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33 (6), 1436-1443.
19. Chen, M.-l., Zhang, F.-j., & Won, C. O. (2009). *Synthesis, characterization and photocatalytic analysis of CNT/TiO<sub>2</sub> composites derived from MWCNTs and titanium sources*. *New Carbon Materials*, 24 (2), 159-166.
20. Chuah, G., Jaenicke, S., Cheong, S. A., & Chan, K. S. (1996). *The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia*. *Applied Catalysis*, 145, 267-284.
21. Covis, M. J. (2009). *Obtención y caracterización de materiales compuestos a base de poliláctidos cargados con hidroxapatita, nanotubos de carbono y quitosano*. Caracas.
22. Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., y otros. (2008). *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotube*. *Carbon*, 46, 833-840.
23. *Dióxido de Titanio*. (s.f.). Recuperado el 18 de diciembre de 2009, de <http://www.goodfellow.com/S/DioxidodeTitanio.html>
24. *Dióxido de Titanio: Generalidades*. (s.f.). Recuperado el 18 de diciembre de 2009, de <http://www.cosmos.com.mx/a/tec/4h3y.htm>
25. Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., & Livage, J. (1987). *Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 89, 206-216.
26. Eder, D., Kinloch, I. A., & Winde, A. H. (2006). *Pure rutile nanotubes*. *Chemical Communications*, 1448-1450.
27. Ehrenstein, G. W., Riedel, G., & Trawiel, P. (2004). *Thermal Analysis of Plastic*. Hanser.
28. *Espectrometría ultravioleta-visible*. (s.f.). Recuperado el 25 de marzo de 2010, de [http://www.espectrometria.com/espectrometra\\_ultravioleta-visible](http://www.espectrometria.com/espectrometra_ultravioleta-visible)
29. *Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo*. (s.f.). Recuperado el 28 de septiembre de 2008, de <http://www.montes.upm.es/Dptos/DptoIngForestal>
30. *Espectroscopia ultravioleta-visible*. (s.f.). Recuperado el 25 de marzo de 2010, de [http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia\\_ultravioleta-visible](http://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_ultravioleta-visible)
31. Flores, M. A., Villanueva, M., & Bazzi, R. (2009). *Preparación de nanopartículas y nanoestructuras luminiscentes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sub>3</sub><sup>+</sup>, Tb<sub>3</sub><sup>+</sup> usando el método poli-ol*. *Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 48 (3), 141-146.
32. Gao, B., Peng, C., Chen, G. Z., & Puma, G. (2008). *Photo-electro-catalysis enhancement on carbon nanotubes/titanium dioxide (CNT/TiO<sub>2</sub>) composite prepared by a novel surfactant wrapping*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85, 17-23.

33. González, M. A., Montiel, H., González, R., & Villanueva, M. (2009). *Primeras evidencias de la obtención de materiales nanométricos Fe-Co sintetizados mediante el método poliol*. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales , 3 (S1), 913-917.
34. Gutiérrez, E., Pérez, H., & Trejo, J. (s.f.). *Obtención de óxidos mixtos de zirconia y titania como soportes catalíticos*. Recuperado el 30 de septiembre de 2009, de <http://148.206.53.231/UAM1289.PDF>
35. Haro, E., Rodríguez, R., Heredia, M., & Cano, O. (1994). *Crystallization of nanosized titania particles prepared by sol-gel process*. Journal of Materials Research Society , 9 (8), 2102-2108.
36. Herrmann, J.-M., Guillard, C., & Pichat, P. (1993). *Heterogeneous photocatalysis: An emerging technology for water treatment*. Catalysis Today , 17, 7-20.
37. *Hidroxiapatita*. (s.f.). Recuperado el 02 de febrero de 2009, de [http://www.tesisenxarxa.net/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX-1030103-174623//](http://www.tesisenxarxa.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-1030103-174623//)
38. Hirsch, A., & Vostrowsky, O. (2005). *Functionalization of carbon nanotubes*. Topics in Current Chemistry , 193-237.
39. Hou, P.-X., Liu, C., & Cheng, H.-M. (2008). *Purification of carbon nanotube*. Carbon , 46, 2003-2025.
40. Hsieh, C.-T., Chang, C.-C., Chen, W.-Y., & Hung, W. (2009). *Electrochemical capacitance from carbon nanotubes decorated with titanium dioxide nanoparticles in acid electrolyte*. Journal of Physics and Chemistry of Solids , 70, 916-921.
41. Hung, W.-C., Fu, S.-H., Tseng, J.-J., Chu, H., & Ko, T.-H. (2007). *Study on photocatalytic degradation of gaseous dichloromethane using pure and iron ion-doped TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method*. Chemosphere , 66, 2142-2151.
42. *Imagen MET*. (s.f.). Recuperado el 25 de marzo de 2010, de <http://almez.pntic.mec.es/~jrem0000/dpbg/1bch/tema1/micros-trans.JPG>
43. Innovations. (2001). *Titanium dioxide: environmental white knight?* Environmental Health Perspectives , 109 (4), 174-177.
44. Jiang, J., Gao, Q., Chen, Z., Hu, J., & Wu, C. (2006). *Syntheses, characterization and properties of novel nanostructures consisting of Ni/titanate and Ni/titania*. Materials Letters , 60, 3803-3808.
45. Jitianu, A., Cacciaguerra, T., Delpeux, S., Benoit, R., Berguin, F., & Bonnamy, S. (2004). *Synthesis and characterization of carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> nanocomposites*. Carbon , 42, 1147-1151.
46. Jokinen, M., Patsi, M., Rahiala, H., Peltola, T., Ritala, M., & Rosenholm, J. (1998). *Influence of sol and surface properties on in vitro bioactivity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films deposited by dip-coating method*. Journal of Biomedical Materials Research , 42, 295-302.
47. Kalita, S. J., Bhardwaj, A., & Bhatt, H. A. (2007). *Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering*. Materials Science and Engineering , 27, 441-449.

48. Kim, H.-W., Koh, Y.-H., Li, L.-H., Lee, S., & Kim, H.-E. (2004). *Hydroxyapatite coating on titanium substrate with tiania bufer layer processed by sol-gel method*. *Biomaterials* , 25, 2533-2538.
49. Kitiyanan, A., Sakulkaemaruehai, S., Suzuki, Y., & Yoshikawa, S. (2006). *Structural and photovoltaic properties of binary TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides system prepared by sol-gel method*. *Composites science and technology* , 66, 1259-1265.
50. Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). *How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?* *Biomaterials* , 27, 2907-2915.
51. Kostarelos, K. (2008). *The long and short carbon nanotube toxicity*. *Nature Biotechnology* , 7, 774-776.
52. Koutsopoulos, S. (2002). *Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on analytical methods*. Wiley Periodicals, Inc. , 610-612.
53. Krishna, V., Pumprueg, S., Lee, S. H., Zhao, J., Sigmund, W., Koopman, B., y otros. (2005). *Photocatalytic disinfection with titanium dioxide coated multi-wall carbon nanotubes*. *Trans IChem E* , 83 (B4), 393-397.
54. Krstic, V. (s.f.). *Catalizadores Rh-soportados y su aplicación en la hidrogenación crotonaldehído*. Recuperado el 17 de febrero de 2010, de [http://www.tdr.cesca.es/TESIS\\_UC/AVAILABLE/TDR-1026105-172303//](http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UC/AVAILABLE/TDR-1026105-172303//)
55. Kubacka, A., Ferrer, M., Martínez, A., & Fernández, M. (2008). *Ag promotion of TiO<sub>2</sub>-anatase disinfection capability: Study of Escherichia coli inactivation*. *Appied Catalysis B: Environmental* , 84, 87-93.
56. Kumazawa, H., Otsuki, H., & Sada, E. (1993). *Preparation of monosized spehical titania fine particles by controlled hydrolysis titanium tetraethoxide in ethanol*. *Journal of Matrials Science Letters* , 12, 839-840.
57. Kumta, P. N., Steir, C., Lee, D.-H., Olton, D., & Choi, D. (2005). *Nanostructured calcium phosphates for biomedical applicatons: novel synthesis and characterization*. *Acta Biomaterialia* , 1, 65-83.
58. Lee, S.-H. (2004). *Photocatalytic nanocomposites based on TiO<sub>2</sub> and carbon nanotube*. Recuperado el 18 de septiembre de 2009, de <http://sigmund.mse.ufl.edu/files/Theses/Photocatalytic%20nanocomposites>
59. Li, B., Wang, X., Yan, M., & Li, L. (2002). *Preparation and characterization of nano-TiO<sub>2</sub> powder*. *Materials Chemistry Phsics* , 78, 184-188.
60. Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., y otros. (2008). *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potencial applications and implications*. *Water Research* , 42, 4591-4602.
61. Li, W.-C., Comotti, M., & Schuth, F. (2006). *Highly reproducible syntheses of active Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for Co oxidation by deposition-precipitacion or impregnation*. *Journal of catalysis* , 237, 190-196.
62. Li, Z., Lu, C., Xia, Z., Zhou, Y., & Luo, Z. (2007). *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*. *Carbon*, 1686-1695, 45.
63. Li, Z., Wang, P., & Wu, Z. (2005). *Preparation of nanosized hydroxyapatite particles at low temperatures*. *Journal of Materials Science* , 40, 6589-6591.
64. Lin, K. N., Liou, W. J., Yang, T. Y., Lin, H. M., Lin, C. K., Chien, S. H., y otros. (2009). *Synthesis of hybrid Pt/TiO<sub>2</sub> (anatase)/MWCNTs nanomaterials by a combined sol-gel and polyol process*. *Diamond and Related Materials* , 18, 312-315.

65. Litter, M. I. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems*. Applied Catalysis , 23, 89-114.
66. Lodoño, M. E., Echevarría, A., & De la Calle, F. (2006). *Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas*. Revista EIA , 5, 109-108.
67. Lu, C.-Y., Tseng, H.-H., Wey, M.-Y., & Hsueh, T.-W. (2009). *The comparison between the polyol process and the impregnation method for the preparation of CNT-supported nanoscale Cu catalyst*. Chemical Engineering Journal , 145, 461-467.
68. Luo, T. Y., Liang, T. X., & Li, C. S. (2004). *Addition of carbon nanotubes during the preparation of zirconia nanoparticles: influence on structure and phase composition*. Powder Technology , 139, 118-122.
69. Malato, S., Fernández, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., & Gernjak, W. (2009). *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview trends*. Catalysis Today , 147, 1-59.
70. Maruska, H., & Ghosh, A. K. (1979). *Transition-metal dopants for extending the response of titanate photoelectrolysis anodes*. Solar Energy Materials , 1, 237-247.
71. *Métodos de Análisis Térmicos*. (s.f.). Recuperado el 28 de septiembre de 2008, de [http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes\\_MeTODOS\\_DE\\_ANALISIS\\_TERMICO.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/caracterizacion-de-materiales/material-de-clase-1/Apuntes_MeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf)
72. Mishra, M. K., Tyagi, B., & Jasra, R. V. (2003). *Effect of synthetic parameters on structural, textural and catalytic properties of nanocrystalline sulfated zirconia prepared by sol-gel*. Industrial and Engineering Chemistry Research , 42, 5727-5736.
73. Mobasherpour, I., Soulati, M., Kazemzadeh, A., & Zakeri, M. (2007). *Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method*. Journal of Alloys and Compounds , 430, 330-333.
74. NanoRoad. (2004). *Overview on promising nanomaterials for promising application*. Recuperado el 22 de septiembre de 2009, de [http://www.nanoroad.net/download/overview\\_nanomaterials.pdf](http://www.nanoroad.net/download/overview_nanomaterials.pdf)
75. *Nanotecnología*. (s.f.). Recuperado el 20 de noviembre de 2009, de <http://www.euroinnova-navarra.eu/documentacion/resultados>
76. Ocampo, E. (2008). *Los materiales nanoestructurados*. Recuperado el 20 de noviembre de 2009, de <http://nanotecnologiayarquitectura.blogspot.com/2008/07/los-materiales-nanoestructurados.html>
77. Osorio, A. G., Silveira, I. C., Bueno, V. L., & Bergmann, C. P. (2008). *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>/HCl—Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotube in aqueous media*. Applied Surface Science , 255, 2485-2489.
78. Palacio, F. (s.f.). *Nanomateriales*. Recuperado el 25 de septiembre de 2009, de [http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales\\_alta.pdf](http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf)
79. Paradise, M., & Goswami, T. (2007). *Carbon nanotubes - Production and industrial application*. Materials and Design , 28, 1477-1489.
80. Peña, M. A. (2003). *XPS en el estudio de materiales inorgánicos*. Recuperado el 28 de septiembre de 2008, de [www.icp.csic.es/xps/XPS.ppt](http://www.icp.csic.es/xps/XPS.ppt)

81. Pepka, M. J. (s.f.). *Ball milling multiwall nanotubes for improve electrical conductivity*. Recuperado el 25 de marzo de 2010, de <http://www.nanocraftinc.com/information/BallmillingMWNTRev2.pdf>
82. Pratap, M., Venugopal, A., & Subrahmanyam, M. (2007). *Hydroxyapatite-supported Ag-TiO<sub>2</sub> as Escherichia coli disinfection photocatalyst*. *Water Research* , 41, 379-386.
83. *Propiedades y Estructuras de los Sólidos*. (s.f.). Recuperado el 26 de septiembre de 2008, de [www.fcq.unc.edu.ar/](http://www.fcq.unc.edu.ar/)
84. Qu, X., Guo, Y., & Hu, C. (2007). *Preparation and heterogeneous photocatalytic activity of mesoporous H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 262, 128-135.
85. Rao, C. N., Satishkumar, B. C., & Govindaraj, A. (1997). *Zirconia nanotubes*. *Chemical Communications* , 16, 1581-1582.
86. Rivas, M. J., Román, J., & Cosme, M. L. (s.f.). *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Recuperado el 15 de diciembre de 2008, de <http://www.madrimasd.org/informacionIDI/biblioteca/Publicacion/doc>
87. *Rutilo*. (s.f.). Recuperado el 18 de diciembre de 2009, de <http://ceramica.wikia.com/wiki/Rutilo>
88. Saito, Y., & Tadanobu, Y. (1993). *Interlayer spacings in carbon nanotubes*. *Physical Review B* , 48 (3), 1907-1090.
89. Santos, M. E., de Oliveira, M., de Freitas Souza, L., Mansur, H., & Vasconcelos, W. L. (2004). *Synthesis, control and characterization de hydroxiapatite prepared by wet precipitation process*. *Materiales Research* , 7 (4), 625-630.
90. Singh, D. K., Lyer, P. K., & Giri, P. K. (2010). *Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman Scattering studies*. *Diamond y Related Materials* , 19, 1281-1288.
91. Sinha, N., & Yeow, J. (2005). *Carbon nanotubes for biomedical applications*. *IEEE Transactions on Nanobioscience* , 4 (2), 180-195.
92. Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. Madrid: International Thomson Editores.
93. Smart, S. K., Cassady, A. I., Lu, G. Q., & Martin, D. J. (2006). *The biocompatibility of carbon nanotubes*. *Carbon* , 44, 1034-1047.
94. Stuar B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications*. Wiley Ediores.
95. Suchanek, W., & Yoshimura, M. (1998). *Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as har tissue replacement implant*. *Journal of Materials Research* , 13 (1), 94-117.
96. Tagueña, J., & del Río, A. (s.f.). *Nanomundo: La importancia de lo pequeño*. Recuperado el 28 de noviembre de 2009, de <http://www.comoves.unam.mx/articulos>
97. Takahashi, R., Nakanishi, K., & Soga, N. (1995). *Effects of aging and solvent exchange on pore structure of silica gels with interconnected macropores*. *Non-Crystalline Solid* , 189, 66-76.

98. Tao, H., Yuan, L., Ye, T., & Gong, L. (2009). *Hydrogen production by low-temperature reforming of organic compounds in bio-oil over a CNT-promoting Ni catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, *34*, 9095-9107.
99. *Transmission Electron Microscopy*. (s.f.). Recuperado el 2008 de septiembre de 2008, de <http://cbe.ivic.vt.edu/mic250/pdf/thesebook-chap3.pdf>
100. Tsai, S.-J., & Cheng, S. (1997). *Effect of TiO<sub>2</sub> crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants*. Catalysis Today, *33*, 227-237.
101. Tseng, H.-H., Wei, M.-C., Hsiung, S.-F., & Chiou, C.-W. (2009). *Degradation of xylene vapor over Ni-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by polyol-mediated synthesis*. Chemical Engineering Journal, *150*, 160-167.
102. Uchida, M., Kim, H.-M., Kokubo, T., Fujibayashi, S., & Nakamura, T. (2003). *Structural dependence of apatite formation on titania gels in simulated body fluid*. Journal of Biomedical Materials Research, *64*, 164-170.
103. Verhoeven, J. W. (1996). *Glossary of terms used in photochemistry*. Pure and Applied Chemistry, *88* (12), 2223-2286.
104. Wade, J. (2004). *Química Orgánica*. Madrid: Pearson Prentice Hall.
105. Wan, Y., Ma, J., Zhou, W., Zhu, Y., Song, X., & Li, H. (2004). *Preparation of titania-zirconia composite aerogel material by sol-gel combined with supercritical fluid drying*. Applied Catalysis A: General, *277*, 55-59.
106. Wang, H., Wang, H.-L., & Jiang, W.-F. (2009). *Solar photocatalytic degradation of 2,6-dinitro-p-cresol (DNPC) using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)-TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts*. Chemosphere, *75*, 1105-1111.
107. Wang, W., Serp, P., Kalck, P., & Faria, J. L. (2005). *Photocatalytic degradation of phenol on MWCNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method*. Applied Catalysis B: Environmental, *56*, 305-312.
108. Weissman, J. G. (1993). *Titania-zirconia mixed oxide aerogels as supports for hydrotreating catalysts*. Applied Catalysis A: General, *94*, 45-59.
109. Wesley, T. (s.f.). *X-Ray Diffraction*. Recuperado el 26 de septiembre de 2008, de <http://download-book.net/xrd-basics-ppt.html>
110. White, A. A., & Best, S. M. (2007). *Hydroxyapatite-carbon nanotube composites for biomedical applications: A review*. International Journal of Applied Ceramic Technology, *4* (1), 1-13.
111. Xianzhi, F., Clark, L. A., Yang, Q., & Anderson, M. A. (1996). *Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>*. Environmental Science and Technology, *30*, 647-653.
112. Yamaguchi, T. (1994). *Application of ZrO<sub>2</sub> as a catalyst and a catalyst support*. Catalysis Today, *20*, 166-218.
113. Yu, Y., Yu, J. C., Yu, J.-G., Kwok, Y.-C., Che, Y.-K., Zhao, J.-C., y otros. (2005). *Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> by using carbon nanotubes*. Applied Catalysis A: General, *289*, 186-196.
114. Zhang, J., Li, L., Chen, G., & Wee, P. (2009). *Influence of iron content on thermal stability of magnetic polyurethane foams*. Polymer Degradation and Stability, *94*, 246-252.

115. Zhang, W., Zou, L., & Wang, L. (2009). *Photocatalytic TiO<sub>2</sub>/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review*. *Applied Catalysis A: General* , 371, 1-9.
116. Zhang, X., & Liu, Q. (2008). *Visible-light-induced degradation of formaldehyde over titania photocatalyst co-doped with nitrogen and nickel*. *Applied Surface Science* , 254, 4780-4785.
117. Zhang, Z., Wang, C.-C., Zakaria, R., & Ying, J. (1998). *Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based Photocatalysts*. *Journal of Physical Chemistry B* , 102 (52), 10871-10878.
118. Zhao, H. Y., Zhou, H. M., Zhang, J. X., Zheng, W., & Zheng, Y. F. (2009). *Carbon nanotube-hydroxyapatite nanocomposite: A novel platform for glucose/O<sub>2</sub> biofuel cell*. *Biosensors y bioelectronics* , 25, 463-468.
119. Zhu, Y.-F., Shi, L., David, H., & Lau, K.-t. (2008). *Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics*. *Composites: Parte B* , 39, 1136-1141.
120. Zou, H., & Lin, Y. (2004). *Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> oxides*. *Applied Catalysis A: General* , 265, 35-42.
121. *ZrO<sub>2</sub>. Oxido de Circonio*. (s.f.). Recuperado el 18 de diciembre de 2009, de <http://oxidodecirconio.blogspot.com/>