



Síntesis y caracterización de nanoreservorios de TiO₂, Soportados con platino II y solución de bicarbonato de sodio

Synthesis and characterization of TiO₂ nanoreservoirs, supported by platinum II and sodium bicarbonate solution

J. Albino. Moreno R¹, Roxana Licono-I¹, Genaro Carmona G¹, Rafael Bedolla¹, Antonio González C², Efraín Rubio³, Lilián-A. Moreno R.⁴

¹ Facultad de Ciencias Químicas, ² Facultad de Ciencias de la Computación, ³ Centro Universitario de Vinculación, ⁴ Facultad de Físico-Matemáticas. Av. San Claudio y 24 Sur 105, Ciudad Universitaria Colonia San Manuel, Puebla, Puebla. C. P. 72570. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

*E-mail: albinomx@yahoo.com

Abstract

In the past 10 years the nano-reservoirs based on TiO₂ have taken the lead to develop new and better ways to control and possible "removal" of diseases that have bewildered mankind since its existence. In the seeking to contribute to those expectations, at this first stage we synthesized nanoreservoirs of TiO₂ with NaHCO₃ 15% (NaHCO₃-15/TiO₂), with platinum II 0.1% (Pt-0.1/TiO₂) and NaHCO₃ 15%-platinum II 0.1% "in situ" (Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂) by sol-gel.

It is shown that TiO₂ and Pt-0.1/TiO₂ nanoreservoirs are amorphous and NaHCO₃-15/TiO₂ and Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ nanoreservoirs are crystalline. The NaHCO₃-15/TiO₂ and Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ nanoreservoirs are crystalline, because of the transformation of the acid salt (NaHCO₃) to TRONA (Na₃(CO₃)(HCO₃)•2H₂O). The TRONA could increase the average particle size of the Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ nanoreservoirs to 180 nm in comparison to 130 nm (NaHCO₃-15/TiO₂) and 50 nm (Pt-0.1/TiO₂).

Keywords: TiO₂, NaHCO₃, Pt, Nanoreservoirs, sol-gel.

Resumen

En los últimos 10 años los nanoreservorios a base de TiO₂ han sido la punta para el desarrollo de nuevas y mejores alternativas hacia el control y posible "eliminación" de enfermedades que han azorado a la humanidad desde su existencia. En dicha búsqueda de contribuir con dichas expectativas, en esta primera etapa se sintetizaron nanoreservorios de TiO₂ con NaHCO₃ 15% (NaHCO₃-15/TiO₂), con platino II al 0.1% (Pt-0.1/TiO₂) y con NaHCO₃ 15% - platino II al 0.1% "in situ" (Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂) por sol-gel. La caracterizaron de los nanoreservorios fue por espectroscopía UV-VIS, FTIR y DRX. Se muestra que el TiO₂ y el nanoreservorio de Pt-0.1/TiO₂ son amorfos. Los nanoreservorios de NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ son cristalinos por la transformación de la sal ácida (NaHCO₃) a TRONA (Na₃(CO₃)(HCO₃)•2H₂O). La TRONA pudiera incrementar el tamaño promedio de partícula en los nanoreservorios Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ a 180 nm respecto a 130 nm (NaHCO₃-15/TiO₂) y a 50 nm (Pt-0.1/TiO₂).

Palabras clave: TiO₂, NaHCO₃, Pt, nanoreservorios, sol-gel



Introducción

De los óxidos de los metales de transición interna, el óxido de titanio (TiO_2) ha sido uno de los más estudiados y reportados desde hace décadas como nanomaterial. Presenta propiedades fisicoquímicas, ópticas y estructurales (texturales) que pueden ser aplicables en varios procesos de tipo industrial, ambiental y del sector salud (Douglas, 2006; Fox 2000; Valencia-Alvarado, 2010; 2010;). Se ha reportado como semiconductor con excelentes propiedades fotocatalíticas en la degradación de sustancias químicas altamente contaminantes de tipo orgánico en forma líquida (Arruebo, 2007; Felsher, 2003; Monreal, 2005; Wang, 2005;) y de compuestos orgánicos volátiles (Chao, 2010; Chen, 2007; Fu, 2005; López, 2011; Peng, 2003) (COVs), como intermediarios nanocatalíticos en procesos de productos de gran valor comercial (Galanski, 2004; Liu, 2010; Seo, 2007), como desinfectante (Jadhav, 2010; Liu, 2010; López, 2008; Pang, 2007;), en orientación de ciertos genes del ADN (Chen 2007; López, 2010; Zhu. 2010), en sondas biológicas (Hogar y salud, 2009), ensayos de diagnóstico (Ouyang, 2000) y recientemente en nanoreservorios en el control de células cancerígenas (Hadjiivanov, 2002; Indovina, 1999; Jacob, 1993). Por su tamaño nanométrico (menor a 100 nm), el TiO_2 presenta un efecto cuántico mayor respecto al bulto. La generación de huecos-vacancias por la excitación de los electrones desde la banda de valencia a la banda conducción en semiconductores de nanomateriales es conocido confinamiento cuántico, por lo que el tamaño y la geometría de los materiales está en función de las propiedades de transporte en relación con los fonones y fotones (Ouyang, 1997). Estos huecos-vacancias fotogeneradas en el nanomaterial de TiO_2 pueden reaccionar con moléculas de H_2O y radicales hidroxilos (OH^-) en medio acuoso para formar radicales hidroxilo altamente reactivo (OH^\bullet), mientras los electrones puede reaccionar con oxígeno para producir iones superóxido (Chao, 2010;

Zaki, 2001; Peng, 2003). Por lo que, se estipula que estas reacciones pueden ser utilizadas para tratar células tumorales debido a la celda peroxidación de membrana (Seo, 2007). La incorporación de ciertos metales inertes de transición interna como el Pt sobre la matriz del TiO_2 puede mejorar significativamente la actividad fotocatalítica del semiconductor debido a la separación de las cargas más entre los electrones que se acumulan en el metal y los agujeros queda en la superficie fotocatalizador (Konstantinou, 2001; Konstantinou 2003). Se propone que los complejos de coordinación con platino pueden actuar como agentes citotóxicos. El cis-diaminodiclorplatino (II) o mejor conocido como cisplatino fue la más activa de esas sustancias en sistemas tumorales experimentales y ha resultado tener gran utilidad clínica. El carboplatino recibió aprobación para el tratamiento de cáncer ovárico en 1989 en Estados Unidos. El cisplatino posee amplia actividad antineoplásica y es especialmente útil en el tratamiento de cánceres epiteliales. Se ha vuelto el fundamento de regímenes curativos de cáncer testicular avanzado y posee actividad notable contra cánceres de ovario, cabeza, cuello, vejiga, esófago y pulmón (Jadhav, 2010; Liu, 2010; López, 2010; Zhu, 2010). Recientemente, un grupo de especialistas dirigido por el Dr. Simoncini, propone que la candida puede ser la causante del cáncer y establece atacar al hongo usando una solución alcalinizante como es el bicarbonato de sodio (NaHCO_3). En el libro, "Winning the War on Cancer" (Ganando la Guerra al Cáncer), el Dr. Mark Sircus aborda el tema del bicarbonato de sodio donde establece que el bicarbonato de sodio le da al cuerpo una forma natural de quimioterapia, sin los demoledores efectos secundarios y costos de los tratamientos de quimioterapia convencionales (Ouyang, 2010). En éste trabajo se reporta la síntesis y caracterización por espectroscopia UV-VIS, FTIR y DRX de tres nanomateriales a base de TiO_2 dopados con partículas de Pt al 1% en peso (Pt-



0.1/TiO₂), con solución de NaHCO₃ al 15% (NaHCO₃-15/TiO₂) y con ambas impurezas (Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂). En un trabajo posterior se evaluarán dichos nanoreservorios en el tratamiento de cáncer de piel y mamario en ratas de laboratorio.

Parte experimental.

Se prepararon tres nanoreservorios por sol-gel a base de óxido de titanio (TiO₂) como nanosoporte. A uno se le adicionó 0.1% en peso de platino (Pt-0.1/TiO₂), como precursor de platino se utilizó el Platinum(II) acetylacetonate C₁₀H₁₄O₄Pt Sigma-Aldrich, 97%; a otro se le agregó 50 ml de una solución de NaHCO₃ al 15% (NaHCO₃-15/TiO₂), utilizando como precursor NaHCO₃ ACS reactivo, 99.7% y al tercer nanoreservorio se adicionó “in situ” 0.1% en peso de platino y 50 ml de NaHCO₃ al 15% (Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂).

Los nano-reservorios Pt-0.1/TiO₂, NaHCO₃-15/TiO₂, Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ y TiO₂ (referencia) se prepararon a partir de una solución homogénea que contiene 150 ml de alcohol butílico anhidro (Sigma-Aldrich, 99.8%), 10 ml de agua desionizada, 0.5 g de polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich). En soluciones por separado se le adicionó la cantidad respectiva de platino ó solución de NaHCO₃. Posteriormente se le adicionó 21.5 ml n-butóxido de titanio (Sigma-Aldrich, 97%), cuando la temperatura de reflujo fue de 70°C con agitación constante. Terminada la adición del alcóxido, la solución final (con propiedades de gel) se sumergió en un recipiente que contiene agua con hielo a 3°C por 15 min. El solvente (agua y alcohol) de cada hidrogel sintetizado se eliminó en un rotavapor a 60°C con vacío. En una estufa se trataron térmicamente los nanoreservorios a 100°C por 24 horas.

Resultados

3.1 Espectroscopia FTIR.

La identificación de los grupos funcionales presentes en los nanoreservorios

TiO₂, Pt-0.1/TiO₂, NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂, fue a partir de un espectrofotómetro FTIR modelo Scalibur Digilab de VARIAN. Los espectros de FTIR se muestran en la figura número 2.

El TiO₂ (curva negra) presenta una banda de absorción en 3239.2 cm⁻¹, asignada al modo vibracional de alargamiento de tipo ν_{O-H} que identifica los grupos hidroxilos (OH), agua (H-OH), del solvente (butanol, R-OH) y de la hidroxilación del gel (Ti-OH). Estos grupos funcionales están presentes en los poros del TiO₂ formados durante la primera etapa de gelación (Bensitel, 1987). El modo de vibración ν_{C-H} tipo alargamiento ubicado en 2080.6 cm⁻¹ corresponde a las especies químicas C-O, que corresponde al modo de vibración (ν_{C-O}) antisimétrico de los grupos C-O metóxi, (Ti-O-CH₃) y del grupo etóxi (≡Ti-OCH₂CH₃) que no llegaron a reaccionar durante la síntesis del TiO₂ (Hadjiivanov, 2002). Hacia 1644.9 cm⁻¹ se presentan las bandas de absorción de los modos de vibración de tipo flexión (ν_{OH}) de los grupos hidroxilos del agua presentes en la superficie del nanomaterial TiO₂. Se les asocia principalmente a la humedad del nanomaterial, del solvente y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada (Jacob, 1999). Los modos de vibración de tipo flexión de los grupos OH⁻ del etóxido en la forma de la especie químicas ≡Ti-OEt que no reaccionan, se encuentran localizadas en 1435.1 cm⁻¹. En este intervalo (de ~1400 cm⁻¹ a ~1300 cm⁻¹) de radiación electromagnética se localizan los modos de vibración de tipo flexión: simétricas ν_{COO⁻}, ν_{C-H} y deformación tipo tijera δ_{CH₃} (Indovina, 1999). En 1294.7 cm⁻¹ se ubica los modos de vibración de oxidación del material, generalmente se les asocia a las impurezas presentes durante proceso de condensación del material y a los grupos etóxi (Ti-OEt) que no han alcanzado a reaccionar y además a la oxidación de algunos grupos metoxilicos. Los números de onda de 1217.3 cm⁻¹ a 1006.5 cm⁻¹ de adsorción electromagnética, corresponden a modos de vibración de tipo flexión de los grupos C-C (ν_{C-C}), y C-O (ν_{C-O}), los cuales se deben a especies metóxi puente (Ouyang,



1997), así como a solventes, productos y subproductos de la reacción de síntesis del material (Zaki, 2001). La banda de absorción localizada en 548.4 cm^{-1} se asigna al modo de vibración de tipo flexión ($\nu_{\text{Ti-O}}$) de los grupos Ti-O (Ouyang, 1997; Zaki, 2001). Respecto a los nanoreservorios Pt-0.1/TiO₂ y NaHCO₃-15/TiO₂ las bandas de absorción que se presentan son: en 2939.8 cm^{-1} (Pt-0.1/TiO₂) asignados al modo de vibración $\nu_{\text{C-H}}$ de los grupos metilos y metilenos; en 1525.5 cm^{-1} (Pt-0.1/TiO₂) del modo de vibración tipo alargamiento asimétricas ν_{COO^-} de iones carboxilato; en 1440.7 cm^{-1} (Pt-0.1/TiO₂) que corresponde a vibraciones de alargamiento simétricas ν_{COO^-} y deformación δ_{CH_3} , hacia 1356.0 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones tijeras δ_{CH_3} y flexión de los grupos C-H y en 1084.9 cm^{-1} (NaHCO₃-15/TiO₂) asignado a los modos de vibración de tipo alargamiento de los grupos C-C ($\nu_{\text{C-C}}$), y C-O ($\nu_{\text{C-O}}$), las cuales se deben a especies metóxi puente (Zaki, 2001) y la banda de absorción en 1079.3 cm^{-1} (Pt-0.1/TiO₂ y NaHCO₃-15/TiO₂) que corresponde a vibraciones de tipo alargamiento de los grupos C-C ($\nu_{\text{C-C}}$), y C-O ($\nu_{\text{C-O}}$), las cuales se deben a especies metóxi puente. En 544.8 cm^{-1} se ubican los modos de vibración de la interacción metal-oxígeno $\nu_{\text{M-O}}$ asignadas a Ti-O; Na-O, Pt-O se los nanoreservorios obtenidos.

3.2 Espectroscopia UV-VIS.

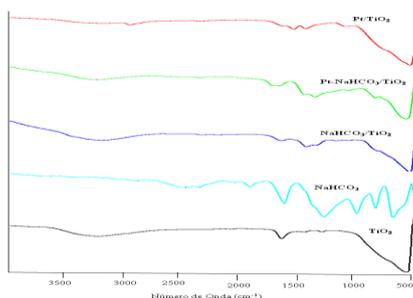


Figura 2. Espectros de FTIR de nanoreservorios TiO₂, Pt-0.1/TiO₂, NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂.

Los espectros de UV-VIS de los nanoreservorios TiO₂, Pt-0.1/TiO₂, NaHCO₃-

15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂, se realizaron en un equipo CARY 100 de VARIAN con esfera de integración acoplada de reflectancia difusa recubierta con MgO como estándar de reflectancia certificada marca Labsphere con una reflectividad del 100%. La figura número 3 muestran los espectros de UV-VIS de los nanoreservorios

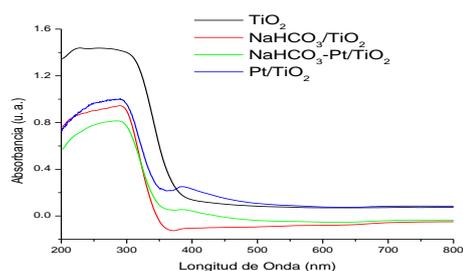


Figura 3. Espectros de UV-VIS de los nanoreservorios TiO₂, Pt-0.1/TiO₂, NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂.

sintetizados.

Respecto al nanomaterial de referencia (TiO₂), las bandas espectrales de absorción UV-VIS de los nanoreservorios NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂, se desplazan hacia la región del UV-cercano. Esta tendencia se debe a las impurezas de partículas de platino y a la formación de trona a partir del bicarbonato presente en cada matriz del TiO₂. La magnitud de la energía de banda prohibida (E_g) de los nanoreservorios de Pt-0.1/TiO₂, NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ es muy similar, se presentan fluctuaciones de magnitud del orden de centésimas y solo para los nanoreservorios que tienen partículas de platino II (Pt-0.1-NaHCO₃-15/TiO₂ y Pt-0.1/TiO₂) se observa una ligera absorción electromagnética en 2.3 eV y 2.4 eV respectivamente, debido posiblemente a la interacción entre las partículas de platino y los átomos superficiales del TiO₂, sin embargo, en los estudios de DRX para esta muestras no se observan picos de difracción que correspondan a alguna fase cristalina del platino.



La tabla número 1 se muestra el valor de E_g de los nanoreservorios estudiados. El TiO_2 se encuentra como anatasa (Martínez, 2003) de acuerdo al valor 3.2 eV registrado. El nanoreservorio $NaHCO_3-15/TiO_2$ presenta el mayor valor de E_g (3.50 eV) respecto a los demás nanoreservorios ($Pt-0.1-NaHCO_3-15/TiO_2$, $E_g = 3.44$ eV y $Pt-0.1/TiO_2$, $E_g = 3.37$ eV). Por lo que se sugiere que el $NaHCO_3$ se encuentra en la superficie del

TiO_2 en forma de fase cristalina trona como lo demuestra el estudio de DRX. La intensidad máxima de absorción del nanoreservorio $NaHCO_3-15/TiO_2$ ($\lambda = 300$ nm) coincide con el máximo de absorción UV del $NaHCO_3$ comercial (Sigma-Aldrich 99.7%) de $\lambda = 315$ nm. Cabe señalar que el $NaHCO_3$ no es considerado como un semiconductor como lo puede ser el nanoreservorio $NaHCO_3-15/TiO_2$, por la influencia del TiO_2 .

Tabla 1. Propiedades ópticas y eléctricas de los nanoreservorios.

Nanomaterial	λ (nm)	E_g (eV)	λ (nm)	E_g (eV)	ν (Hz) ($\times 10^{14}$)	Región espectral
TiO_2	389.0	3.20	-----	-----	7.7	VIS (violeta)-UV
$NaHCO_3-15/TiO_2$	351.0	3.50	-----	-----	8.5	VIS (violeta)-UV
$NaHCO_3-15-Pt-0.1/TiO_2$	360.0	3.44	530	2.3	8.3 - 5.7	UV cercano
$Pt-0.1/TiO_2$	368.0	3.37	517	2.4	8.2 - 5.8	UV cercano

La absorción máxima de radiación electromagnética que presentan los nanoreservorios de TiO_2 y $NaHCO_3-15/TiO_2$ tiende a la radiación visible (color violeta), mientras que en los nanoreservorios de $NaHCO_3-15-Pt-0.1/TiO_2$ tiende a la región UV-cercano.

3.3 Estudio de DRX.

La figura número 4 muestra los difractogramas de los nanoreservorios de TiO_2 (referencia), $Pt-0.1/TiO_2$, $NaHCO_3-15/TiO_2$ y $Pt-0.1-NaHCO_3-15/TiO_2$.

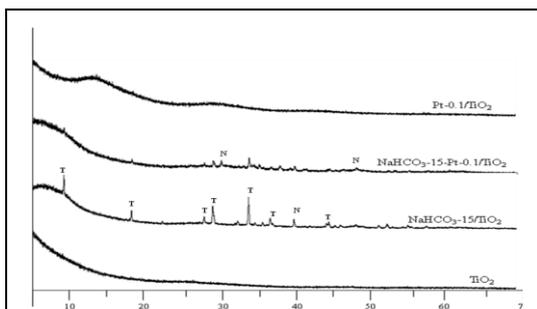
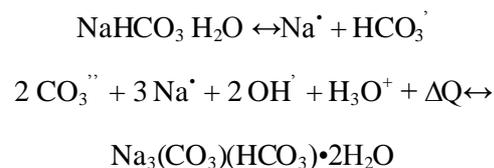


Figura 4. Difractogramas de los nanoreservorios $Pt-0.1/TiO_2$, $NaHCO_3-15/TiO_2$ y $Pt-0.1-NaHCO_3-15/TiO_2$. T es la fase trona, N otras fases.

Los nanomateriales de TiO_2 y $Pt-0.1/TiO_2$ tienden a ser amorfos. Mientras que los nanoreservorios $NaHCO_3-15/TiO_2$ y $Pt-0.1-NaHCO_3-15/TiO_2$ son cristalinos y presentan las bandas de difracción características de la fase trona [$Na_3(CO_3)(HCO_3) \cdot 2H_2O$], ubicadas en $2\theta = 9.3, 18.3, 28.3, 29.2, 33.9, 35.7$ y 44.6 , en forma monoclinica prismática 2/m, como lo muestra el difractograma de los nanoreservorios obtenidos. No se observa ninguna banda de difracción correspondiente al platino, porque su concentración es muy pobre (0.1%). La formación de la fase trona a partir del $NaHCO_3$ se lleva a cabo según la siguiente ecuación:





3.4 Microscopia Electrónica de Barrido

Las propiedades texturales y el tamaño promedio de la partícula del TiO_2 se realizó por microscopia electrónica de barrido (SEM), a través de un equipo modelo JSM-6610LV, JEOL. Los nanoreservorios fueron colocados en el porta muestras y recubiertos con Au para un mejor contraste y calidad de la imagen. La tensión aplicada para acelerar los electrones fue de 20 Kv. El equipo cuenta

con una lámpara de Tungsteno que es la fuente emisora de electrones y se utilizaron de 50 000 a 100 000 aumentos además de EDS (Energy Dispersive Spectrometer), que nos permite la identificación de los elementos presentes en la muestra de una forma semicuantitativa. La figura número 5 muestra las micrografías del nanoreservorio TiO_2 , mostrando un diámetro de partícula promedio de 70 nm con partículas de forma aglomerada semiesférica tipo coral.

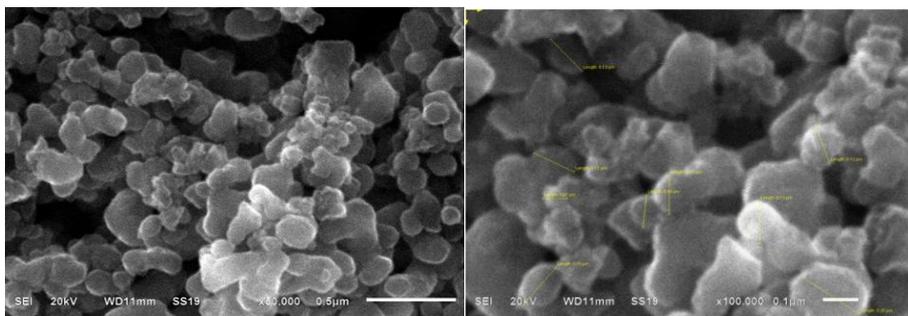


Figura 5. Micrografías de los nanoreservorios TiO_2

Las micrografías de los nanoreservorios de $\text{NaHCO}_3\text{-15/TiO}_2$, muestran un diámetro de partícula promedio entre 130 nm mayor a los nanoreservorios de TiO_2 . Tienden a presentar partículas de forma aglomerada

semiesférica soportadas sobre placas amorfas, posiblemente las placas amorfas correspondan a la fase trona y las partículas semiesféricas al TiO_2 , como lo muestra el estudio de DRX. Figura número 6.

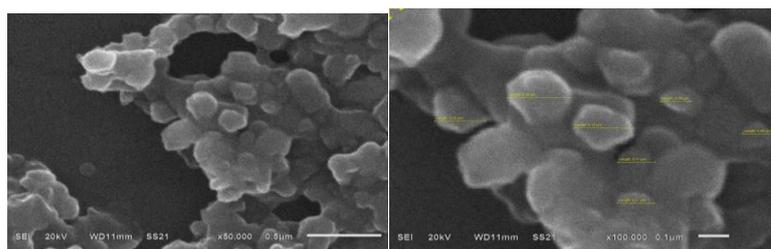


Figura 6. Micrografías de los nanoreservorios $\text{NaHCO}_3\text{-15/TiO}_2$

El tamaño promedio del diámetro de partícula de los nanoreservorios de $\text{NaHCO}_3\text{-15-Pt-}$

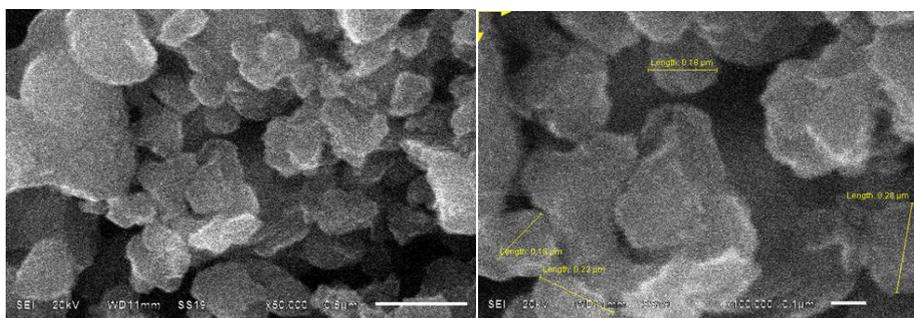


Figura 7. Micrografías de los nanoreservorios $\text{NaHCO}_3\text{-15-Pt-0.1/TiO}_2$.



0.1/TiO₂, de acuerdo a las micrografías de la figura número 7, es de 180 nm aproximadamente. Se observan partículas aglomeradas amorfas. Probablemente la presencia de partículas de platino II tenga cierta influencia en la morfología del nanoreservorio de NaHCO₃-15-Pt-0.1/TiO₂, porque no se presentan las placas amorfas como en el caso del nanoreservorio NaHCO₃-Por lo que se puede proponer que los iones de platino II presenten mayor afinidad al NaHCO₃ que al TiO₂. Ciertas moléculas del complejo de platino se ubican en la superficie del TiO₂ interaccionando físicamente (fuerzas tipo Van der Waals), mientras que otras pudieran estar dispersas en la matriz del TiO₂, como lo muestra su respectivo difractograma de Difracción de Rayos X.

Las micrografías de los nanoreservorios de Pt-0.1/TiO₂ que se muestran en la figura

15/ TiO₂. En este caso, posiblemente se forme un complejo de platino (Carboplatino) con la sal ácida de sodio (NaHCO₃) y la solución salina acetilacetato la cual es eliminada en la etapa de la síntesis del nanomaterial. De esta forma solo se incrementa el tamaño de partícula y de forma amorfa.

número 8, presentan partículas aglomeradas de forma semiesférica tipo coral siendo el tamaño de partícula promedio alrededor de 50 nm. La morfología del nanoreservorio Pt-0.1/TiO₂ es totalmente diferente respecto a los nanoreservorios NaHCO₃-15-Pt-0.1/ TiO₂, en donde la presencia de iones de platino II, tienden a formar partículas esféricas y a disminuir de forma considerable el tamaño promedio de partícula en la malla del TiO₂. Por lo que se supone que el platino se encuentra en forma de complejo.

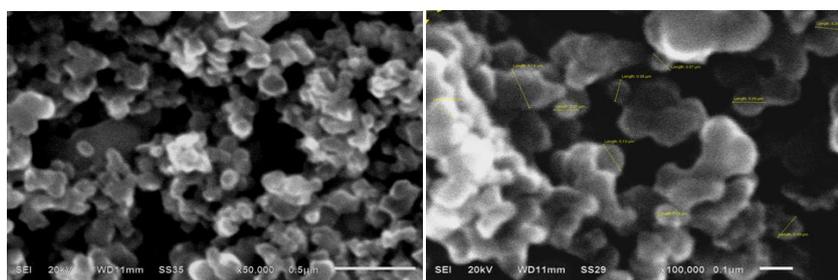
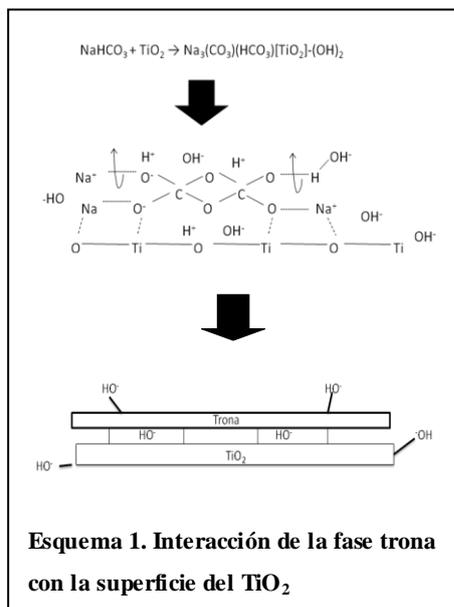
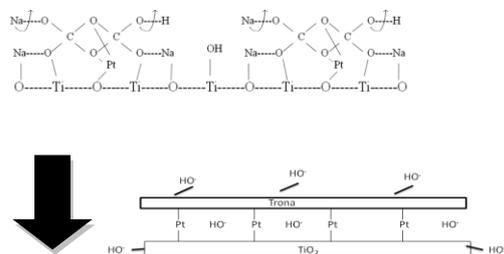


Figura 8. Micrografías de los nanoreservorios Pt-0.1/ TiO₂.



Por lo tanto, de acuerdo al estudio de DRX y micrografías se propone la interacción de fase trona de la sal ácida sobre la superficie del nanomaterial TiO₂ con la formación mostrada en el Esquema número 1.

La interacción de la trona y del platino en la malla del TiO₂ se puede representar por el esquema número 2.



Esquema 2. Propuesta de Interacción de la fase trona y el platino en forma de complejo con la superficie del TiO₂

Conclusión

El estudio de DRX de los nanoreservorios de NaHCO₃/TiO₂ y NaHCO₃-15-Pt-0.1/TiO₂, muestra que el NaHCO₃ en solución se transforma en trona. Esa fase cristalina se encuentra adsorbida en forma de capa en el TiO₂ interactuando con los centros activos Ti²⁺ y O²⁻ de la superficie del TiO₂. Con los nanoreservorios Pt-NaHCO₃/TiO₂ probablemente, en la solución previa a la reacción con el n-butóxido de titanio, el platino interactúa con la solución de bicarbonato de sodio, formando posiblemente cierto tipo de complejo (posiblemente el carboxiplatino) que interactuaría con los centros activos de la superficie del TiO₂, cubriendo dicha superficie, en donde las partículas de platino se ubicarían entre la superficie del TiO₂ y la capa de la fase trona. La presencia de platino y bicarbonato de sodio en forma de complejo (carboxiplatino) causa que se incremente el tamaño promedio de las partículas de los nanomateriales NaHCO₃-15-Pt-0.1/ TiO₂ respecto al NaHCO₃/TiO₂ de 130 nm y del Pt-0.1/ TiO₂ de 50 nm.

Bibliografía.

1. Archivado en Hogar y salud, Intemacional, Regional, salud and etiquetado: cáncer, medicina, salud. Bicarbonato de sodio la Kriptonita del Cáncer, 2009.
2. Arruebo M., Fernández-Pacheco R., Ibarra M. R., Santamaría J., (2007). *Nanotoday*, 2 (3), 22.

3. Bensitel M., Lamotte V., Saur O., Lavalley J. C., (1987). *Spectrochim. Acta*, 43A, 1487.
4. Chao L. H., Zhong Li X., Janusz N., (2010). *Solid State Phenomena*, 162, 295-328.
5. Chen X., Mao S. S., (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.*, 107, 2891-2959.
6. Chen G., Zhao J., Liu X., Gao G., Huang J., Li G., (2007). "Electrochemical sensing DNA damage with nano-titanium dioxide and repair with a medicinal herb species resveratrol", *J. Biotechnology*, 127, 653-656.
7. Douglas W. J., Harris & Harris Group, Inc, (2006). "Device and Diagnostic Report", *Nanomedicine*, 2.
8. Felsher D. W., (2003). *Nat. Rev. Cancer*, 3 (5), 375-380.
9. Fox M. A., Whitesel J. K., (2000). "Química Orgánica", 2a edición. Editorial Person Education. ISBN: 968-444-335-8, p. 191-217. México.
10. Fu G. F., Vary P. S., Lin C. T., (2005). "Anatase TiO₂ nanocomposites for antimicrobial coatings", *J. Phys. Chem. B*, 109, 8889-8898.
11. Galanski M., Baumgartner C., Meelich K., Arion V. B., Fremuth M., Jakupec M. A., Schluga P., Hartinger C. G., Keyserlingk N. G., Keppler V. K., (2004). "Synthesis, crystal structure and pH dependent cytotoxicity of (SP-4-2)-bis(2-aminoethanolato-κ2N,O)platinum(II) a representative of novel pH sensitive anticancer platinum complexes. *Inorg. Chim. Acta* 357, 3237-3244.
12. Hadjiivanov K., Avreyska V., Klissurski D. and Marinova T., (2002). *Langmuir* 18, 1619.
13. Indovina V., Occhiuzzi M., Pietrogioacomi D. and Tuti S., (1999). *J. Phys. Chem. B*, 103, 9967.
14. Jacob K., Knözinger E., Benies S., (1993). *J. Mater. Chem.*, 3, 65.
15. Jadhav V. B., Jun Y. J., Song J. H., Park M.-K., Oh J. H., Chae S. W., Kim I.-S., Choi S. J., Lee H. J., Sohn Y. S., (2010). "A novel micelle encapsulated platinum (II) anticancer agent", *J. Control. Release* 147, 144-150.
16. Konstantinou I. K., Sakkas V. A., Albanis T. A., (2001). *Appl. Catal. B-Environ.*, 34, 227-239.
17. Konstantinou T. Y., Hasegawa A., Qiu J. R., Hirao K., (2003). *Chem. Mater.*, 15, 2011-2016.
18. Liu L., Miao P., Xu Y., Tian Z., Zou Z., Li G., (2010). "Study of Pt/TiO₂ nanocomposite for cancer-cell treatment", *J. Photochem. Photobiology, B Biol.* 98, 207-210.
19. López T., Alvarez M., González R. D., Uddin M. J., Bustos J., Arroyo S., Sánchez A., (2011). "Synthesis, characterization and in vitro cytotoxicity of Pt-TiO₂ nanoparticles, *Adsorption* 17, 573-581.
20. López T., Figueras F., Manjarrez J., Bustos J., Alvarez M., Silvestre-Albero J., Rodríguez-Reinoso F., Martínez-Ferre A., Martínez E., (2010). "Catalytic nanomedicine: a new field in antitumor treatment using supported platinum nanoparticles. In vitro DNA degradation and in vivo tests with C6 animal model on Wistar rats", *Eur. J. Med. Chem.* 45, 1982-1990.



21. López T., Recillas S., Guevara P., Sotelo J., Alvarez M., Odriozola J. A., (2008). "Pt/TiO₂ brain biocompatible nanoparticles: GBM treatment using the C6 model in Wistar rats", *Acta Biomater.* 4, 2037–2044.
22. Mark Sircus, *Winning the War On Cancer E-Book*, <http://publications.imva.info/index.php/e-books/e-book-winning-cancer.html>
23. Martínez A. I., Acosta D. D., López A., (2003). "Efecto del contenido de Sn sobre las propiedades físicas de películas delgadas de TiO₂", *Superficies y Vacío* 16 (1), 5-9.
24. Monreal H. A., Villafaña A. M., Chacón J. G., Glossman D., Martínez C. A. and Casillas P. G., (2005). "Obtención de (nanocilindros) de TiO₂ dirigido por ADN mediante sol-gel", *Rev. Del Centro de Inv. (Méx.)*, 6 (23), 20-26.
25. Ouyang F., Kondo J. N., Maruya K. and Domen K., (1997). *J. of Phys. Chem. B* 101, 4867.
26. Ouyang F., Nakayama A., Tabada K. and Suzuki E., (2000). *J. Phys., Chem., B*, 104, 2012.
27. Pang S.-K., Yu C.-W., Au-Yeung S., Ho Y.-P., (2007). "DNA damage induced by novel demethylantharidin-integrated platinum anticancer complexes", *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 363, 235–240.
28. Peng T.Y., Hasegawa A., Qiu J. R., Hirao K., (2003). *Chem. Mater.*, 15, 2011-2016.
29. Sánchez B., Cardona A. y Romero M., (2003). "Tratamiento fotocatalítico de compuestos orgánicos volátiles en fase gas". CIEMAT Departamento de Energías Renovables Avda. Complutense, 22. 28040. Madrid, España.
30. Seo J.W., Chung H., Kim M. Y., Lee J., Choi I. H., Cheon J., (2007). "Development of water soluble single-crystalline TiO₂ nanoparticles for photocatalytic cancer-cell treatment", *Small*, 3, 850–853.
31. Simoncini T., *Cancer is a Fungus: A Revolution in Tumor Therapy*, September 1, 2007 Edizioni Lampis
32. Valencia-Alvarado R., López-Callejas R., Barocio S. R., Mercado-Cabrera A., Peña-Eguiluz R., Muñoz-Castro A. E., (2010). "Titanium Oxidation by F Inductively Coupled Plasma", *Int. J. Nanomanufacturing*, 5 (1, 2), 62-68
33. Valencia-Alvarado R., López-Callejas R., S. Barocio R., Mercado-Cabrera A., Peña-Eguiluz R., Muñoz-Castro A. E., De la Piedad-Beneitez A., De la Rosa-Vázquez J. M., (2010). "TiO₂ films in the rutile and anatase phase produced by inductively coupled RF plasmas", *Surface and Coatings*, 204, 3078-3081.
34. Wang Y. H., Liu S., Zhang G., Zhou C. Q., Zhu H. X., Zhou X. B., Quan L. P., Bai J. F., Xu N. Z., (2005). *Breast Cancer Res.* 7 (2), 220-228.
35. Zaki M. I., Hasan M. A. and Pasupulety L., (2001). *Langmuir*, 17, 768.
36. Zhu X., Chen Z., Zhang X., Zhu Z., Li G., (2010). "Biomolecule-directed assembly of binary gold and titanium dioxide nanoparticles", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 1021–1024.

Recibido para revisión 26 de Octubre 2011, Impreso Mayo

2012