

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

### OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE SUPERFICIES VÍTREAS PARA GENERAR PROPIEDADES AUTOLIMPIABLES

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA  
QUÍMICA

ESTEFANÍA GEOVANNA MOSQUERA ESPINEL

([tefimos@hotmail.com](mailto:tefimos@hotmail.com))

DIRECTORA: Ing. NELLY MARÍA ROSAS LAVERDE, M.Sc.

([nelly.rosas@epn.edu.ec](mailto:nelly.rosas@epn.edu.ec))

CO-DIRECTORA: Ing. Diana Endara Dranichnikova, Ph.D.

([diana.endara@epn.edu.ec](mailto:diana.endara@epn.edu.ec))

Quito, febrero 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)  
Reservados todos los derechos de reproducción

## **DECLARACIÓN**

Yo, Estefanía Geovanna Mosquera Espinel, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

---

Estefanía Geovanna Mosquera Espinel

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Estefanía Geovanna Mosquera Espinel, bajo mi supervisión.

---

**Ing. Nelly Rosas (M.Sc.)**

**DIRECTORA DE  
PROYECTO**

---

**Ing. Diana Endara Dranichnikova  
(Ph.D)**

**CO-DIRECTORA DE PROYECTO**

## **AUSPICIO**

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto semilla “Síntesis química de nanopartículas de óxido de titanio, óxido de zinc y óxido de zirconio para mejorar propiedades específicas de sustratos textiles, vítreos y metálicos” (Proyecto PIS 14-36), que se ejecuta en el Departamento de Materiales de la Escuela Politécnica Nacional.

## **AGRADECIMIENTO**

## DEDICATORIA

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	<b>PÁGINA</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>xii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>xiii</b>
<b>1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1.1 Nanopartículas de dióxido de titanio	1
1.1.1 Nanopartículas	1
1.1.2 Dióxido de titanio	3
1.1.3 Características y propiedades	4
1.2 Métodos de obtención de nanopartículas y películas delgadas de dióxido de titanio	7
1.2.1 Métodos de síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	7
1.2.2 Métodos de obtención de películas delgadas	10
1.2.3 Métodos de caracterización	11
1.3 Aplicaciones de las películas delgadas de dióxido de titanio	13
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>16</b>
2.1 Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio a partir de TiOSO <sub>4</sub> mediante el método de sol gel	17
2.2 Determinación del efecto producido por la temperatura de calcinación en la deposición de películas delgadas de nanopartículas de dióxido de titanio sintetizado sobre superficies vítreas mediante el método de spin-coating	18
2.3 Caracterización físico – química de las nanopartículas sintetizadas y las películas delgadas de dióxido de titanio depositadas sobre las superficies vítreas de acuerdo a técnicas instrumentales	20
2.3.1 Determinación del espectro de absorción y la estructura cristalina	20
2.3.2 Determinación del tamaño de partícula	20
2.3.3 Caracterización del recubrimiento obtenido sobre el sustrato vítreo	21
2.3.4 Determinación de la capacidad fotocatalítica	21

2.4	Diseño del proceso de obtención de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas y un análisis económico preliminar del proceso seleccionado	22
<b>3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>23</b>
3.1	Resultados de la síntesis y caracterización de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ a partir de $\text{TiOSO}_4$ mediante el método de sol gel	23
3.1.1	Resultados de la determinación del espectro de absorción del dióxido de titanio sintetizado por el método 1 y el método 2	23
3.1.2	Resultados de la determinación del tamaño de partícula del dióxido de titanio sintetizado por el método 1 y el método 2	26
3.1.3	Resultados de la determinación de la estructura cristalina del dióxido de titanio sintetizado por el método 1 y el método 2	31
3.2	Resultados de la determinación del efecto producido por la temperatura de calcinación en la deposición de películas delgadas de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ sintetizado sobre superficies vítreas mediante el método de spin-coating	34
3.2.1	Resultados de la determinación de la capacidad fotocatalítica mediante la degradación de una solución de azul de metileno	41
3.3	Resultados del diseño del proceso de obtención de películas delgadas de $\text{TiO}_2$ sobre superficies vítreas y un análisis económico preliminar del proceso seleccionado	41
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	<b>47</b>
4.1.	CONCLUSIONES	47
4.2.	RECOMENDACIONES	48
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>49</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>56</b>

**ÍNDICE DE TABLAS****PÁGINA**

<b>Tabla 1.1</b>	Aplicaciones para recubrimientos y nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	15
<b>Tabla 3.2</b>	Valores de polidispersidad del dióxido de titanio sintetizados por el método 1 y método 2 obtenidos con tiempo de envejecimiento de 24 horas	27
<b>Tabla 3.3</b>	Valores de los ángulos 2 $\theta$ bibliográficos para TiO <sub>2</sub> en fase anatasa y de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas por el método 132	
<b>Tabla 3.4</b>	Valores de los ángulos 2 $\theta$ bibliográficos para TiO <sub>2</sub> en fase anatasa y de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas por el método 233	
<b>Tabla 3.5</b>	Valores de los ángulos 2 $\theta$ bibliográficos para TiO <sub>2</sub> en fase anatasa-rutilo y de la muestra de dióxido de titanio sintetizada por el método 1 con la adición de HNO <sub>3</sub>	35
<b>Tabla 3.6</b>	Resumen de las corrientes del proceso del diagrama PFD	44
<b>Tabla 3.7</b>	Resumen de los equipos utilizados en el proceso	45
<b>Tabla 3.8</b>	Estimación preliminar de costos del proceso	45

## ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
<b>Figura 1.1</b>	Estructura cristalográfica del TiO <sub>2</sub> donde a) rutilo, b) anatasa y c) brookita	5
<b>Figura 1.2</b>	Actividad fotocatalítica generada en la superficie de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	6
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama general de la metodología seguida para la obtención de dióxido de titanio nanoparticulado	18
<b>Figura 3.1</b>	Coefficiente de correlación obtenido al comparar las muestras de dióxido de titanio sintetizadas por el método 1 y 2 con TiO <sub>2</sub> comercial mediante FTIR	24
<b>Figura 3.2</b>	Coefficiente de correlación obtenido al comparar las muestras de dióxido de titanio sintetizadas por el método 1 y 2 con TiO <sub>2</sub> comercial con 24 horas de envejecimiento mediante FTIR	25
<b>Figura 3.3</b>	Tamaños de partículas de TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método 1 y 2 determinados mediante DLS	26
<b>Figura 3.4</b>	Tamaños de partículas de TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método 1 y 2 con tiempo de envejecimiento de 24 horas determinados mediante DLS	28
<b>Figura 3.5</b>	Micrografías TEM de las partículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas por el método 1 tratadas térmicamente:(a) 300 °C-30 min, (b) 300 °C-60 min, (c) 500 °C-30 min, (d) 500 °C-60 min	30
<b>Figura 3.6</b>	Micrografías TEM de las partículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas por el Método 2 tratadas térmicamente:(a) 300 °C-30 min, (b) 300 °C-60 min, (c) 500 °C-30 min, (d) 500 °C-60 min	31
<b>Figura 3.7</b>	Difractograma del dióxido de titanio sintetizado por el método 1 y 2 calcinado a las diferentes condiciones de calcinación	32
<b>Figura 3.8</b>	Análisis TEM para una muestra sintetizada por el método 1 modificado	36
<b>Figura 3.9</b>	Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 300 °C por 30 min	37
<b>Figura 3.10</b>	Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 300 °C por 60 min	37

<b>Figura 3.11</b>	Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 500 °C por 30 min	38
<b>Figura 3.12</b>	Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 500 °C por 60 min	39
<b>Figura 3.13</b>	Degradación del azul de metileno para una muestra con recubrimiento y sin él	40
<b>Figura 3.14</b>	Diagrama de bloques propuesto para el proceso de producción de películas delgadas de TiO <sub>2</sub> sobre superficies vítreas	42
<b>Figura 3.15</b>	Diagrama PFD para el proceso propuesto	43
<b>Figura AI 1</b>	Ficha técnica de identificación de TiO <sub>2</sub> comercial	57
<b>Figura AII 1</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 min	58
<b>Figura AII 2</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 min	58
<b>Figura AII 3</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 30 min	59
<b>Figura AII 4</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 60 min	59
<b>Figura AII 5</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 min	60
<b>Figura AII 6</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 min	60
<b>Figura AII 7</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 min	61
<b>Figura AII 8</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 min	61

<b>Figura A III 1</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 min	62
<b>Figura A III 2</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 y calcinada a 300 °C por 60 min	62
<b>Figura A III 3</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 y calcinada a 500 °C por 30 min	63
<b>Figura A III 4</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 y calcinada a 500 °C por 60 min	63
<b>Figura A III 5</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a 300 °C por 30 min	64
<b>Figura A III 6</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a 300 °C por 60 min	64
<b>Figura A III 7</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a 500 °C por 30 min	65
<b>Figura A III 8</b>	Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO <sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a 500 °C por 60 min	65
<b>Figura A IV 1</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 min	66
<b>Figura A IV 2</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 min	66
<b>Figura A IV 3</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 30 min	67

<b>Figura A IV 4</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 60 min	67
<b>Figura A IV 5</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 min	68
<b>Figura A IV 6</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 min	68
<b>Figura A IV 7</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 min	69
<b>Figura A IV 8</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 min	69
<b>Figura A V 1</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por min	70
<b>Figura A V 2</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 min	70
<b>Figura A V 3</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 30 min	71
<b>Figura A V 4</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 60 min	71
<b>Figura A V 5</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 min	72
<b>Figura A V 6</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 min	72

<b>Figura A V 7</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 min	73
<b>Figura A V 8</b>	Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 min	73
<b>Figura A VI 1</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 minutos	74
<b>Figura A VI 2</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 minutos	74
<b>Figura A VI 3</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 30 minutos	75
<b>Figura A VI 4</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 60 minutos	75
<b>Figura A VI 5</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 minutos	76
<b>Figura A VI 6</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 minutos	76
<b>Figura A VI 7</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 minutos	77
<b>Figura A VI 8</b>	Difractograma obtenido para una muestra de TiO <sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 minutos	77
<b>Figura AVII 1</b>	Difractograma para muestra sintetizada por el método 1 modificado con la adición de HNO <sub>3</sub>	78
<b>Figura A VIII 1</b>	Curva de calibración y coeficiente de correlación de 0,99 del azul de metileno	79
<b>Figura A IX 1</b>	Diagrama del proceso de precipitación	80
<b>Figura A IX 2</b>	Diagrama del proceso de evaporación	81
<b>Figura A IX 3</b>	Diagrama del proceso de calcinación	82

## ÍNDICE DE ANEXOS

	<b>PÁGINA</b>
<b>ANEXO I</b>	
Información presentada por la empresa comercializadora Nanoamor para identificación de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> comercial	57
<b>ANEXO II</b>	
Comparación entre análisis FTIR para cada síntesis realizada	58
<b>ANEXO III</b>	
Comparación entre análisis FTIR para muestras con período de envejecimiento	62
<b>ANEXO IV</b>	
Análisis DLS para cada método de síntesis utilizado	66
<b>ANEXO V</b>	
Análisis DLS de partículas obtenido con período de envejecimiento	70
<b>ANEXO VI</b>	
Análisis DRX para cada método de síntesis realizado	74
<b>ANEXO VII</b>	
Difractograma para muestra sintetizada por el método 1 modificado con la adición de HNO <sub>3</sub>	78
<b>ANEXO VIII</b>	
Curva de calibración y coeficiente de correlación del azul de metileno	79
<b>ANEXO IX</b>	
Balance de masa	80
<b>ANEXO X</b>	
Balance de energía	83

## RESUMEN

El dióxido de titanio nanoparticulado es de gran interés tecnológico porque puede utilizarse en diversas aplicaciones industriales. Una de las aplicaciones que ha cobrado gran importancia es la obtención de materiales autolimpiables. En este trabajo se depositaron películas delgadas de nanopartículas de dióxido de titanio sobre sustratos vítreos mediante la técnica spin-coating. Con el fin de evaluar las propiedades fotocatalíticas de los sustratos recubiertos se realizaron análisis de degradación de una solución de azul de metileno. La síntesis de las nanopartículas de dióxido de titanio se realizó por medio de dos métodos diferentes de sol-gel, con el uso de oxisulfato de titanio como precursor e hidróxido de amonio como agente de precipitación y regulador del pH a 8,5. Los métodos 1 y 2 utilizaron el precipitado con etanol absoluto y peróxido de hidrógeno como medio de síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. Al producto obtenido en cada método se trató a temperaturas de 300 y 500°C y tiempos de 30 y 60 min. Los polvos obtenidos a las diferentes condiciones de calcinación fueron caracterizados mediante espectrofotometría de infrarrojo, dispersión dinámica de luz, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X. Con base en los resultados se determinó que al utilizar el método 1 y calcinar a 500 °C durante 1 h se obtienen nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa con tamaño de partícula menor a 10 nm. Posteriormente, se depositaron las nanopartículas sobre los sustratos vítreos mediante spin-coating y con la adición de ácido nítrico al precipitado obtenido por el método 1. El recubrimiento obtenido fue caracterizado por análisis de microscopía de fuerza atómica y se determinó que se obtienen recubrimientos homogéneos que cubren totalmente la superficie del vidrio y con un espesor cercano a 50 nm al calcinarlo a 500 °C por 60 min. El recubrimiento obtenido presentó actividad fotocatalítica y de autolimpieza al disminuir la concentración de una solución de azul de metileno de 5 ppm a 3,18 ppm. Para finalizar, con los resultados obtenidos se diseñó un proceso de obtención de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas a partir de 1 t de precursor.

## INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha sido impulsada a nivel mundial por los gobiernos de países desarrollados como Estados Unidos, Canadá, Japón, entre otros y se han formulado políticas que permiten el desarrollo de programas de investigación en esta área. Este desarrollo se debe a que su campo de aplicación es muy amplio e involucra a diferentes beneficiarios como pueden ser la industria automotriz, de la construcción, textil, farmacéutica, alimenticia, además de incluir el área médica. La nanotecnología se encarga de estudiar, fabricar, diseñar y caracterizar estructuras funcionales a escala nanométrica modificando variables como la forma, tamaño y propiedades estructurales de la materia (Mendoza, 2005, p. 38; Mendoza y Rodríguez, 2007, p. 162). Gracias a esto, el interés científico en la última década por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas ha crecido debido a que estas partículas presentan propiedades mejoradas e incluso diferentes a las de tamaño macro. Esta diferencia de propiedades se debe a que su tamaño de partícula está en el orden de los nanómetros ( $10^{-9}$  m). Se estima que la producción de nanopartículas de óxido de metal como del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , entre otros, en el 2012 fue de 270,041 t y que para el 2020 será de 1663,168 t.

Entre las nanopartículas de interés actual se encuentran las nanopartículas de dióxido de titanio ya que presentan una amplia gama de aplicaciones. Éstas pueden ser empleadas en pinturas, cosméticos, medicamentos, colorantes alimentarios y otros productos de uso diario (Evic International Group, 2012, p. 1). Una de las aplicaciones más interesantes que tienen actualmente las nanopartículas de dióxido de titanio es la deposición de las mismas sobre vidrio con la finalidad de mejorar su visibilidad. Esto se debe a que cuando caen las gotas de lluvia sobre la superficie del vidrio y con la ayuda de la radiación solar se produce un efecto hidrofóbico fotocatalítico que descompone las partículas contaminantes (Aegerter et al., 2008, p. 208). De esta manera, se logran materiales que se pueden emplear en edificios residenciales y de oficina, así como también materiales para construcción de caminos, vehículos y hospitales.

# 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

La nanotecnología se ha convertido en una prioridad en el desarrollo científico para la producción de nuevos materiales. El número de productos y dispositivos que utilizan nanomateriales y nanotecnología ha crecido en los últimos años, así como también lo han hecho los instrumentos y técnicas que cubren las necesidades en el control de procesos y control de calidad de estos productos. Adicionalmente, existe la preocupación de los efectos que pueden producir las nanopartículas en la salud del ser humano y el medioambiente. El dióxido de titanio es conocido por ser un catalizador utilizado en tratamientos de aire y agua así como también en la producción de gases. Al ser un compuesto fotocatalítico potente, descompone casi cualquier compuesto orgánico al estar expuesto bajo luz solar por lo que muchas empresas buscan sacar provecho de dicha capacidad desarrollando una amplia variedad de productos que sean más amigables con el ambiente (Baraton, 2015, p. 499; Rezaei y Mosaddeghi, 2006, pp. 1–2).

### 1.1.1 NANOPARTÍCULAS

Se define como nanopartícula a cualquier partícula con un tamaño entre 1 y 100 nanómetros (nm), la cual se comporta como una unidad en términos de transporte, funcionalidad en las propiedades estructurales y en su interacción con otras especies y su entorno (Lu, 2013, p. 2).

El interés científico por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas se debe a que estas partículas presentan propiedades diferentes e incluso mejoradas a las de tamaño macro, debido a que su tamaño de partícula está en el orden de los nanómetros ( $10^{-9}$  m). Por ejemplo, las nanopartículas de cobre pasan de ser opacas a transparentes, el platino en su estado macro es inerte, pero en

tamaño nanoparticulado es un catalizador, el oro nanoparticulado a temperatura ambiente es líquido y el silicio semiconductor se vuelve conductor al llegar a los nanómetros. Al incrementar el área superficial de las nanopartículas con respecto a su volumen se observa un incremento importante en el comportamiento de la superficie de los átomos, al igual que una modificación en las propiedades de la partícula en sí y de su interacción con el medioambiente que la rodea. Esto hace que adquieran propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas que las hacen eficientes para su utilización en diversos campos, así como excelentes agentes antibacteriales, sensores y catalizadores. Propiedades como la dureza, elasticidad, conductividad térmica, magnética y eléctrica mejoran a escala nanométrica. Las nanopartículas pueden ser metales, óxidos, semiconductores o polímeros de formas variadas tales como: polvos, suspensiones o partículas sintetizadas al granel (Agarwal et al., 2011, p. 5; Dávila et al., 2011, pp. 157–158; Lu, 2013, pp. 3–4).

Se utilizan métodos físicos, síntesis química y procesos mecánicos para la producción de nanopartículas. Al ser una poderosa y versátil técnica, los métodos físicos se basan en la ablación con láser para obtener nanopartículas o nanopelículas con una alta pureza. La calidad y tamaño de las nanopartículas derivadas por este método depende ya sea de la optimización de los parámetros del láser o de la presión del gas inerte utilizado. En el caso de nanopartículas metálicas y cerámicas de óxidos metálicos se utiliza la condensación de vapor, que implica la evaporación de un metal sólido seguido por una rápida condensación para formar el material nanoestructurado. El tamaño de la partícula es controlado por la variación de la temperatura, las condiciones de flujo y el gas utilizado (Agarwal et al., 2011, p. 6).

La síntesis química más utilizada consiste en el crecimiento de las nanopartículas en un medio líquido compuesto por varios reactantes. El crecimiento químico de los materiales de tamaño nanométrico involucra inevitablemente un proceso de precipitación de la fase sólida de una solución. Para un disolvente particular hay una cierta solubilidad del soluto, por lo que la adición en exceso de cualquier soluto

dará lugar a la precipitación y la formación de nanocristales (Agarwal et al., 2011, p. 6).

Dentro de los métodos mecánicos utilizados para obtener nanopartículas, el método que ha sido acogido de mejor manera en la industria mundial es la molienda con perlas. El tamaño de partícula que se alcanza está directamente relacionado con el tamaño de las perlas utilizadas en el proceso de molienda. Las aplicaciones de este método son primordialmente en la producción de pigmentos y en la industria de la tinta (Agarwal et al., 2011, p. 8).

### **1.1.2 DIÓXIDO DE TITANIO**

El dióxido de titanio o “titania” ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los 10 compuestos más abundantes en la corteza terrestre y es un material muy atractivo debido a la diversidad de aplicaciones en las que se lo puede utilizar. Las características físicas y químicas únicas que posee, combinadas con su baja toxicidad, alta estabilidad física, química y térmica lo convierten en uno de los materiales más utilizados en pigmentos, recubrimientos anticorrosivos, protectores solares, cosméticos, implantes médicos, pasta dentales y sensores. Adicionalmente, a estas aplicaciones tradicionales, el  $\text{TiO}_2$  está siendo empleado en muchas otras aplicaciones actuales como la optoelectrónica, energía fotovoltaica, catálisis, en pilas de combustible, baterías, ventanas inteligentes y superficies autolimpiables y antiniebla. Las partículas y estructuras de titania al tener un valor nanométrico pueden mostrar una alta transparencia a la luz visible combinada con la absorción de luz UV, y en varios casos mostrar iridiscencia. Las nanopartículas pueden mejorar los coeficientes de adsorción de moléculas orgánicas adsorbidas sobre sus superficies (Cargnello, Gordon y Murray, 2014, p. 9319; Khatee y Mansoori, 2012, p. 8; Vargas et al., 2011, p. 188).

Una extensa investigación sobre las propiedades químicas y físicas del  $\text{TiO}_2$  se ha realizado en las últimas cinco décadas y se han publicado varios estudios sobre diversos aspectos del mismo. La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio

debe ser bien controlada para impartir características al material final. El tamaño de partícula, forma y fase es crítica en la determinación de las propiedades finales del nanomaterial (Cargnello et al., 2014, p. 9319; Gupta y Tripathi, 2012, p. 1640).

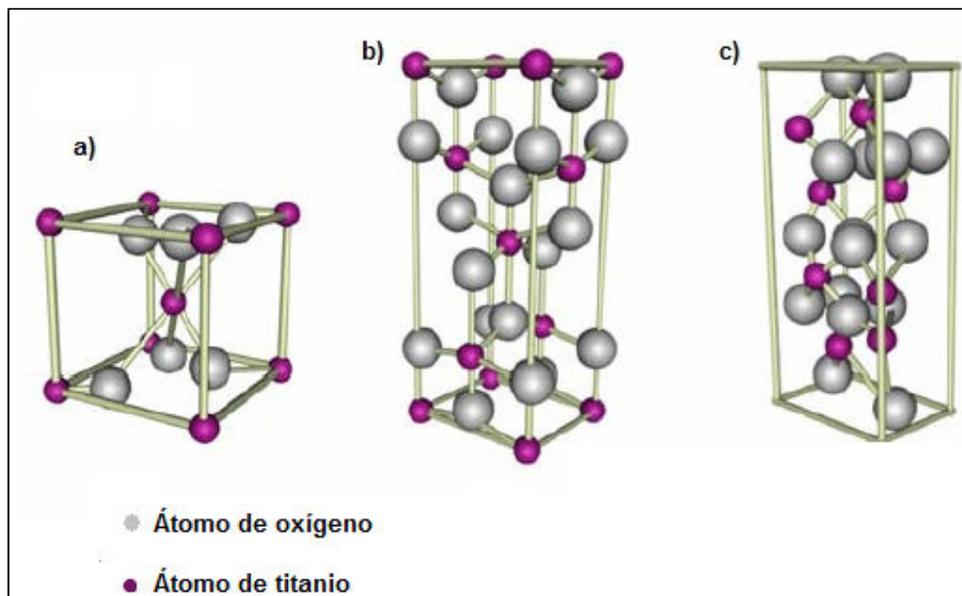
### **1.1.3 CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES**

El  $\text{TiO}_2$  en su forma nanocristalina constituye un producto comercial muy importante. Los pigmentos blancos de dióxido de titanio tienen un tamaño promedio de diámetro entre 200 a 300 nm, aunque dependiendo de las condiciones de las mismas, las partículas que se producen forman aglomeraciones de diferentes tamaños. El grado de aglomeración depende de muchos factores y son controlados por las condiciones de las síntesis. Al reducir el tamaño de los cristales a una escala nanométrica, la reflectancia de la luz visible descende y el material se vuelve más transparente (Ismagilov et al., 2009, p. 874; Khatee y Mansoori, 2012, p. 5).

Debido a la alta absorción UV y la transparencia para la luz visible que presentan los nanocristales de  $\text{TiO}_2$  con un tamaño menor a 100 nm, éstas han encontrado uso en varias áreas como en cosméticos para protección contra el sol, materiales de empaque o revestimientos protectores de madera. Aparte del uso ya establecido, el incremento de uso de los nanocristales del  $\text{TiO}_2$  en aplicaciones catalíticas es notorio en los últimos años (Gnaser, Huber y Ziegler, 2004, p. 506).

La elevada actividad de la titania se debe a su estructura cristalina. Las formas alotrópicas del dióxido de titanio son anatasa, rutilo y brookita. En sus estructuras, el bloque básico que presentan consiste en un átomo de titanio rodeado por 6 átomos de oxígeno en una configuración octaédrica distorsionada, especialmente en la fase anatasa donde la distorsión es ligeramente mayor a la fase rutilo. En los tres casos de cristalización del dióxido de titanio, el apilamiento del octaedro resulta en una tripleta con átomos de oxígeno coordinados en los cuales las estructuras se visualizan como cadenas de octaedros que comparten dos lados para rutilo y cuatro para anatasa. La Figura 1.1 muestra las estructuras de la fase rutilo, anatasa y

brookita que presenta el dióxido de titanio respectivamente (Banerjee, 2011, p. 38; Khatee y Mansoori, 2012, p. 5).

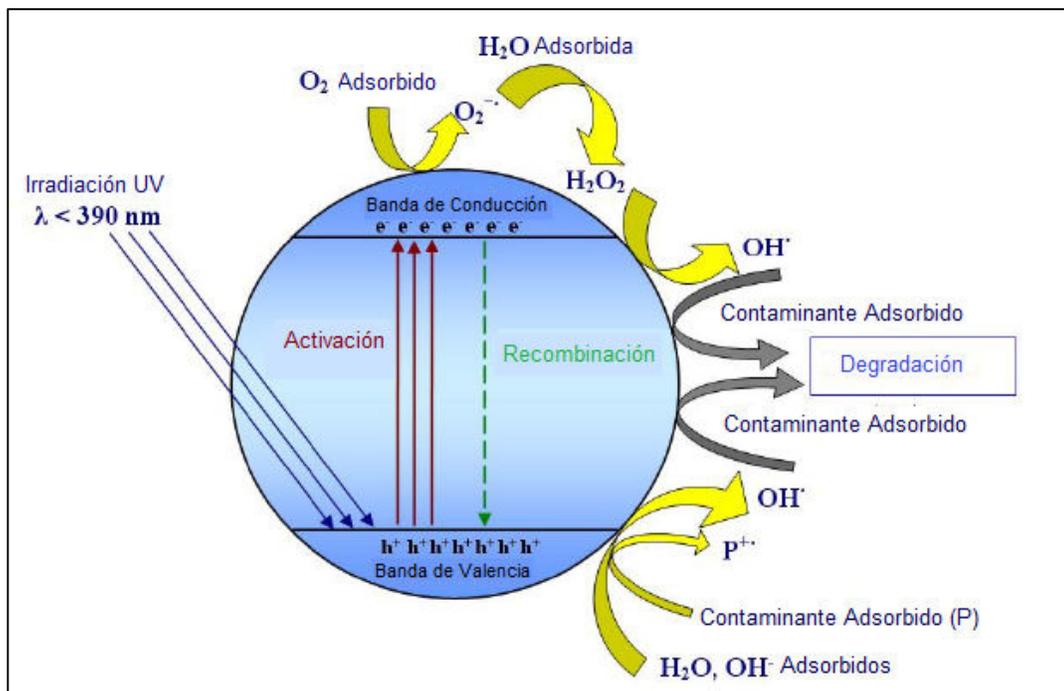


**Figura 1.1** Estructura cristalográfica del  $\text{TiO}_2$  donde a) rutilo, b) anatasa y c) brookita (Khatee y Mansoori, 2012, p. 2)

De las formas en las cuales puede existir el dióxido de titanio solamente las fases de rutilo y anatasa son utilizadas en fotocatalisis, ya que poseen una banda prohibida (“band gap”) de 3,1 y 3,2 eV respectivamente, lo que provoca que la tasa de fotodegradación en la fase anatasa sea más rápida que la rutilo. Al darse la interacción entre un óxido metálico semiconductor con fotones que poseen una energía igual o mayor a su “band gap” se puede producir la separación de las bandas de conducción y valencia, es decir, se genera un par electrón-hueco. Para el  $\text{TiO}_2$ , la luz solar puede ser utilizada como fuente de energía (Khatee y Mansoori, 2012, pp. 8–9).

Como se muestra en la Figura 1.2, al iluminar al  $\text{TiO}_2$  con luz ultravioleta ( $\lambda < 390\text{nm}$ ) los electrones ( $e^-$ ) pasan de la banda de valencia a la de conducción generando huecos ( $h^+$ ) en la misma. Los electrones fotogenerados reaccionan con el oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) produciendo aniones radicales superóxido ( $^{\bullet}\text{O}_2^-$ ). Los huecos fotogenerados reaccionan con el agua y producen radicales hidroxilo ( $\text{OH}^{\bullet}$ ). Estos

dos tipos de radicales ayudan a llevar a cabo reacciones rédox con especies contaminantes cercanas a la superficie del  $\text{TiO}_2$  degradando estos compuestos tóxicos a especies menos dañinas como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. (Augugliaro, Loddo, Pagliaro, Palmisano y Palmisano, 2010, pp. 18–19; Khatee y Mansoori, 2012, p. 9).



**Figura 1.2** Actividad fotocatalítica generada en la superficie de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  (Khatee y Mansoori, 2012, p. 10)

Los pares electrón-hueco que se generan son inestables y de vida corta. Aquellos que no participan en las reacciones de oxidación en la superficie de la nanopartícula se recombinan en el seno de la partícula generando energía que se disipa en forma de calor. Se debe evitar que se dé la recombinación ya que disminuye la fotoeficiencia del proceso (Sánchez, 2009, p. 14).

La actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  puede ser empleado en varias aplicaciones, por ejemplo ayuda en la descomposición de agentes causantes de la contaminación ambiental como  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  presentes en la atmósfera. Se lo puede utilizar como deodorizante, debido a que el dióxido de titanio no cubre los malos olores como lo hacen los ambientadores convencionales sino que ataca al compuesto gaseoso causante del mal olor como el amonio, aldehídos presentes en el humo del tabaco,

entre otros. Otra aplicación importante es la purificación de agua, ya que el  $\text{TiO}_2$  causa la descomposición de materia orgánica y de compuestos inorgánicos como el tetracloroetileno, trihalometanos y otras sustancias. También la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio puede ser utilizada en aplicaciones farmacéuticas para esterilización, ya que puede destruir la membrana de las células de los virus además de frenar su actividad y capturarlos. Puede remover bacterias como coliformes, bacillus, cocos dorados, hongos, etc. hasta en un 99,97%, (Rezaei & Mosaddeghi, 2006, p. 2).

## **1.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO**

### **1.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$**

Existen varios estudios acerca de la obtención de nanopartículas de dióxido de titanio. Entre las rutas más utilizadas se encuentran las de precipitación, método hidrotérmico, vapor químico y sol-gel.

#### **1.2.1.1 Método por precipitación**

Un precipitado se forma debido a una transformación física dada por las variaciones de temperatura, pH, evaporación de un solvente, entre otros, o por la adición de un ácido o una base. Asimismo, la formación de una nueva fase sólida en un medio líquido se produce por dos procesos que se dan simultáneamente. El primero se lo conoce como nucleación, la cual consiste en la formación de pequeñas partículas de la nueva fase bajo condiciones estables de precipitación. El segundo se denomina crecimiento e implica la aglomeración de las partículas. La cinética de dichos procesos en soluciones homogéneas puede ser ajustada con la liberación de aniones y cationes. Para la síntesis de óxidos, el proceso de precipitación de los

hidróxidos se da por la adición de una solución de NaOH, NH<sub>4</sub>OH, úrea, etc. a un material crudo, seguido de un tratamiento calórico como la calcinación para cristalizar el óxido (Gupta y Tripathi, 2012, p. 282). Si se tiene cuidado en la cinética de la precipitación se puede obtener nanopartículas monodispersas. Al controlar factores como el pH y la concentración de los reactantes se producen mejores distribuciones del tamaño de partícula, ya que al no tener un control en la precipitación se pueden obtener partículas más grandes (Gupta y Tripathi, 2012, p. 283).

#### **1.2.1.2 Método hidrotérmico**

Este método utiliza la solubilidad de las sustancias inorgánicas en agua a temperaturas y presiones elevadas provocando la cristalización del material disuelto en el fluido. Varios autores han estudiado la influencia de parámetros como la temperatura ( $T \leq 200^{\circ}\text{C}$ ), tiempo, presión ( $P < 100$  bar), tipo de solvente, pH y la carga del producto utilizados para producir nanopartículas monodispersas y homogéneas, además este método procesa materiales nanocompuestos o nanohíbridos utilizados mundialmente en la industria cerámica y nanotubos o nanofibras de dióxido de titanio (Chen y Mao, 2007, p. 2898).

La síntesis se la lleva a cabo en pequeños autoclaves del tipo Morey provistos con revestimientos de teflón que ayudan a obtener partículas más puras y homogéneas. Las ventajas de este método están asociadas con la disminución en la aglomeración de las partículas, obtención de distribuciones monodispersas, fases más homogéneas y control en la morfología de la partícula. Además de proveer una composición más uniforme, alta pureza del producto y control sobre la forma y tamaño de las partículas (Gupta y Tripathi, 2012, p. 284; Khatee y Mansoori, 2012, p. 18).

### 1.2.1.3 Método sol-gel

Es una de las técnicas más simples y exitosas para sintetizar nanopartículas de titania a condiciones ambientales. A través de este método se pueden mejorar las propiedades físico-químicas y electroquímicas del TiO<sub>2</sub> aumentando su eficiencia. En términos de pureza, homogeneidad, control en el tamaño de partícula y control en la composición y estequiometría, el sol-gel tiene ventaja en comparación con otros métodos de síntesis. Presenta cuatro etapas características: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición térmica (Gupta y Tripathi, 2012, pp. 279–280; Khatee y Mansoori, 2012, pp. 29–30).

La hidrólisis del material precursor se produce en un medio alcohólico o acuoso, con la adición de una base o un ácido. En la determinación tanto de la velocidad de hidrólisis como la de policondensación el pH del medio es un factor muy importante, pues este influye en la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo en medio ácido se forman partículas en fase rutilo, mientras que en medio básico se favorece la formación de anatasa (Gupta y Tripathi, 2012, p. 279; Rodríguez, Candal, Solís, Estrada y Blesa, 2005, p. 138). Las ecuaciones [1.1] y [1.2] describen el proceso de síntesis por sol-gel para obtener TiO<sub>2</sub>.



El precursor completamente hidrolizado TiO(OH)<sub>2</sub> se somete a reacciones de condensación para formar el óxido (gel). En la última etapa, en la cual, tiene lugar el tratamiento térmico se trabaja a temperaturas mayores a 200 °C. Este tratamiento ayuda a controlar las propiedades y la superficie del material, así como a eliminar el agua, la parte orgánica del precursor, el exceso de alcohol y ácido (o base), además que permite alcanzar la fase cristalina deseada (Guldin, 2013, p. 52; Gupta y Tripathi, 2012, p. 279; Rodríguez et al., 2005, p. 139).

## **1.2.2 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS**

Existen varios métodos de deposición de recubrimientos en fase líquida dentro de los cuales los más utilizados son el dip y spin coating, pues son técnicas de deposición más prácticas a comparación de los métodos flow-coating, spray drying, deposición física del vapor, deposición química del vapor, oxidación térmica o anódica y deposición electroforética (Augugliaro et al., 2010, p. 41).

### **1.2.2.1 Dip-coating**

El método dip-coating consiste en la inmersión de un sustrato en una solución con el precursor deseado, la velocidad de inmersión determina el espesor del recubrimiento, por ello el sustrato se extrae a una velocidad controlada. Se ha utilizado dip-coating para recubrir vidrio, sistemas solares, filtros ópticos, espejos dieléctricos, entre otros. A pesar de ser una técnica sencilla y de bajo costo, no es útil para producir multicapas, pues se necesitan grandes cantidades de solución (Albella, 2003, p. 328; Augugliaro et al., 2010, p. 60; Rodríguez et al., 2005, p. 140).

### **1.2.2.2 Spin-coating**

El método spin-coating consiste en colocar sobre el sustrato en reposo un exceso de la solución con el precursor deseado, para luego aplicar una alta velocidad angular al sustrato. Con esto el líquido fluye radialmente sobre la superficie hacia el perímetro exterior y abandona el sustrato en forma de gotas. El grosor de la película depende de la duración y de la velocidad a la que rota el sustrato. Este método de recubrimiento utiliza pequeñas cantidades de solución a diferencia del dip-coating y se pueden obtener multicapas de manera rápida, pero su limitante radica en que no se pueden recubrir sustratos con dimensiones mayores a 10x10 cm (Albella, 2003, p. 330; Augugliaro et al., 2010, p. 64; Rodríguez et al., 2005, p. 141).

### **1.2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

Entre las técnicas más importantes para la caracterización de nanopartículas se encuentran dispersión dinámica de luz, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, microscopía de fuerza atómica y espectroscopia de infrarrojo.

#### **1.2.3.1 Dispersión dinámica de luz (DLS)**

La dispersión dinámica de luz es una técnica que permite determinar la distribución del tamaño de las partículas en suspensiones, emulsiones y polímeros en solución. La ventaja de esta técnica es que emplea tiempos cortos de medición con resultados precisos y reproducibles, su rango de medición es amplio y permite manejar una variedad de muestras. El principio de funcionamiento consiste en que las fluctuaciones del haz de luz, que se producen al pasar por la muestra son detectadas por un detector de fotones que, analiza y brinda información sobre la distribución de tamaño de las partículas (Dávila et al., 2011, p. 187; LS Instruments, 2014).

#### **1.2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier es una técnica que investiga las estructuras moleculares de una muestra a partir de sus grupos funcionales. Para ello, mide la absorción en el rango infrarrojo. Así, cuando absorbe radiación un compuesto, orgánico o inorgánico, ciertos grupos de átomos producen una banda a una frecuencia determinada, cada banda que se produce representa un grupo funcional característico del compuesto (Dávila et al., 2011, p. 185; Guldin, 2013, p. 67; Universidad de Colorado, 2002, pp. 153–158).

### **1.2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)**

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para identificar especies y sus estructuras cristalinas. Consiste en la incidencia de un haz de rayos X sobre un material, el detector mide la fracción de intensidad que se produce al atravesar el material, obteniéndose así un difractograma propio para cada sustancia (Dávila et al., 2011, p. 174; Florez, 2013, p. 14).

### **1.2.3.4 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica proporciona imágenes con una resolución casi atómica que ayudan a obtener información sobre las propiedades físicas como el tamaño, la morfología y textura de la superficie. Al realizar un barrido sobre la superficie de una muestra con la ayuda de una punta aguda se produce una interacción entre la punta y la superficie que genera una imagen (Baraton, 2015, p. 510; Dávila et al., 2011, p. 181; Lu, 2013, p. 134).

### **1.2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

En este método se irradia con un haz de electrones de alta energía una muestra. Los electrones transmitidos son detectados, generando así una imagen sobre una pantalla fluorescente. Esta imagen puede revelar información sobre las características morfológicas, composición estructural y cristalinidad de la muestra (Dávila et al., 2011, p. 179; Guldin, 2013, p. 58).

### **1.2.3.6 Degradación del azul de metileno (actividad fotocatalítica)**

El azul de metileno ayuda a determinar la actividad fotocatalítica y la autolimpieza de un material, pues absorbe radiación visible y al estar en disolución acuosa origina un color azul. La concentración de la solución de azul de metileno puede

determinarse con la ayuda de la espectroscopia UV-VIS. El método de determinación de la actividad consiste en hacer una curva de la cinética de degradación del azul de metileno por acción de la radiación UV. Una de las desventajas que presenta este método es que el azul de metileno al estar expuesto a la radiación ultravioleta produce un fenómeno conocido como fotólisis, en el cual la molécula de azul de metileno pasa a un estado inestable y que puede degradarse mediante reacciones químicas con radicales libres. Por ello, es necesario evaluar la exposición del azul metileno en presencia y en ausencia del material fotocatalizador (Bordes, Moreno, Bou y Sanz, 2007, p. 274; Khatee y Mansoori, 2012, p. 10; Paucar, García, García, Hernández y Muñoz, 2014, p. 2).

### **1.3 APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO**

El gran poder oxidante que presentan los huecos fotogenerados del dióxido de titanio nanoparticulado junto con su bajo costo y la relativa estabilidad física y química que posee, hacen que sea un material semiconductor muy atractivo en diversas aplicaciones que aprovechan la luz solar. Entre estas aplicaciones se pueden citar las DSSC (celdas solares sensibilizadas por colorante), donde la luz del sol es capturada y convertida en electricidad con un bajo costo de producción, en la fotoelectrólisis del agua, para la cual la energía solar es convertida en un combustible químico (hidrógeno), en la conversión fotocatalítica del CO<sub>2</sub> a combustibles de hidrocarburos, y como fotocatalizador, en el cual contaminantes orgánicos son degradados a especies menos perjudiciales para el ambiente. Todas estas aplicaciones requieren que el dióxido de titanio esté en contacto con un electrolito sólido, líquido o gaseoso. De esta manera, el dióxido de titanio se convierte en un candidato ideal para el desarrollo de arquitecturas a escala nanométrica y en un compuesto que ayuda en la búsqueda de nuevas fuentes de energía alternativas, con la finalidad de evitar la contaminación ambiental que no solo afecta al medioambiente sino también origina efectos adversos sobre la salud del hombre (Banerjee, 2011, p. 47; Khatee y Mansoori, 2012, pp. 39, 43).

El mayor éxito de la fotoquímica que se alcanza con  $\text{TiO}_2$  es probablemente el fenómeno relacionado con la autolimpieza. Por ejemplo, al fotoactivar un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  en una pieza cerámica o de vidrio se da lugar a dos procesos simultáneos. En primer lugar ocurre la fotooxidación asistida por el  $\text{TiO}_2$  que descompone los compuestos orgánicos. Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  junto con la UV foto-inducida origina un fenómeno conocido como super anfifilicidad, la cual fuerza el desprendimiento de polvo y/o componentes orgánicos, seguido de un proceso de secado rápido. La súper anfifilicidad del dióxido de titanio exhibe un alto rendimiento cuántico a bajas intensidades de radiación UV. Por lo tanto, puede ser explotada de manera eficiente dentro de una instalación cubierta iluminada con una luz fluorescente convencional (Banerjee, 2011, p. 53).

En la vida cotidiana, existen varios problemas al realizar la limpieza de cualquier superficie que tenga que ver con materiales de construcción como tejas, fachadas y ventanales. Los inconvenientes que se presentan son el alto consumo eléctrico y químico por el uso de detergentes, así como también problemas con la seguridad para el personal de limpieza, lo que se traduce en elevados gastos de dinero. Debido a esto los fabricantes al por mayor de vidrio y cerámicas han empezado a comercializar materiales autoaccionables que se basan en la súper anfifilicidad del dióxido de titanio para espejos de automóviles y baños, y en la autolimpieza para ventanas y paneles (Banerjee, 2011, p. 53).

Debido a las propiedades únicas que presentan las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , éstas pueden ser utilizadas en varios campos de la ciencia y tecnología, como la microbiología, nanobiotecnología y en medicina. En 1985 se realizó la primera publicación sobre el uso de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en microbiología para la esterilización fotoelectroquímica de células microbianas. Asimismo, se ha buscado diseñar una nueva generación de medicamentos basados en compuestos sintéticos con nanopartículas de titania combinadas con metales, lípidos, polímeros y carbono para así crear un potente conjunto de herramientas dirigidas a curar el cáncer o enfermedades genéticas. Pocos grupos han estudiado la biocompatibilidad y la bioseguridad de la nanoestructura del dióxido de titanio ya que existe contacto entre el óxido con células vivas humanas por lo que se espera que ésta sea considerada

una zona muy importante de investigación futura (Banerjee, 2011, p. 54; Ismagilov et al., 2009, p. 873; Khatee y Mansoori, 2012, p. 59).

Las nanopartículas de dióxido de titanio pueden ser aplicados en la fotocatalisis, electroquímica, óptica, microelectrónica, en la producción de colorantes, cerámicos, cosméticos, sensores de gas, membranas inorgánicas, dieléctricos, en la síntesis de recubrimientos mesoporosos, procesos de limpieza del ambiente por catálisis, entre otros (Ismagilov et al., 2009, p. 874). En la Tabla 1.1 se muestran varios ejemplos de las posibles aplicaciones que pueden tener las nanopartículas de titania como recubrimiento de un material o como partícula en sí.

**Tabla 1.1** Aplicaciones para recubrimientos y nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

<b>Aplicación</b>	<b>Ejemplo</b>
Celdas fotovoltaicas	Celdas solares sensibilizadas por colorante.
Producción de hidrógeno	División fotocatalítica de agua. Producción de hidrógeno utilizando agua de mar. Separación del H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> del agua bajo irradiación de luz visible.
Almacenamiento de hidrógeno	Almacenamiento reversible de H <sub>2</sub> en matrices de TiO <sub>2</sub> nanotubulares.
Sensores	Sensor de humedad, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , COV, amoníaco, O <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> . Monitoreo de DQO. Sensor de gases de combustión en un motor de encendido por chispa.
Baterías	Baterías de iones de litio. Baterías recargables de un compuesto de Polianilina/TiO <sub>2</sub> .
Prevención y tratamiento de cáncer	Liberación controlada de fármacos. Depósitos de temozolomida (TMZ). Tratamiento fotocatalítico de células cancerígenas.
Actividad antibacterial y de auto-limpieza	Materiales para edificios residenciales y de oficina, materiales para construcción de caminos, vehículos, hospitales, limpieza de aire y autolimpieza de vidrios.
Electrocatalisis	Electrocatalisis de metanol. Oxidación electrocatalítica de óxido en un nanocompuesto de TiO <sub>2</sub> -Au. Tratamiento electroquímico de agua residual.

(Khatee y Mansoori, 2012, pp. 38)

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio a partir de oxisulfato de titanio por dos métodos diferentes de sol-gel. Las nanopartículas obtenidas se emplearon como recubrimiento para sustratos de vidrio y posteriormente se evaluó la actividad fotocatalítica de las mismas por medio de la degradación de una solución de azul de metileno. El recubrimiento sobre los sustratos vítreos se realizó a las condiciones más adecuadas de temperatura y tiempo de calcinación. Para la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio a partir de oxisulfato de titanio por los métodos de sol-gel se utilizaron los siguientes reactivos, materiales y equipos.

Se utilizó agua purificada tipo 2 y todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico entre los que se puede mencionar: Oxisulfato de titanio (IV),  $\geq 29\%$  Ti (como  $\text{TiO}_2$ ) base, Sigma-Aldrich y azul de metileno, Panreac y como material de soporte para la deposición de las nanopartículas de dióxido de titanio se utilizó vidrio flotado de 2 mm de espesor.

Los equipos empleados en el trabajo experimental fueron: Análisis DLS, Brookhaven Instruments Corporation 90 Plus, análisis FTIR, espectrofotómetro PerkinElmer Spectrum Spotlight 200, análisis TEM, microscopio Tecnai G2 Spirit Twin de FEI, análisis DRX, Difractómetro Empyrean de Panalytical, análisis AFM, microscopio Nanosurf, NaioAFM, espectrofotómetro UV-VIS, SHIMADZU, UV-1601, spin coater, Holmarc, HO-TH-05, sonicador ultrasónico, Misonix 4000, lámpara UV, UVP, UVGL-58, 254/365 nm, 6 Watt.

A continuación, se describe de manera detallada el proceso experimental que se llevó a cabo tanto para la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio como para la obtención de los recubrimientos sobre la superficie vítrea. Finalmente, se describe como se realizó la evaluación fotocatalítica de los recubrimientos sobre los sustratos vítreos.

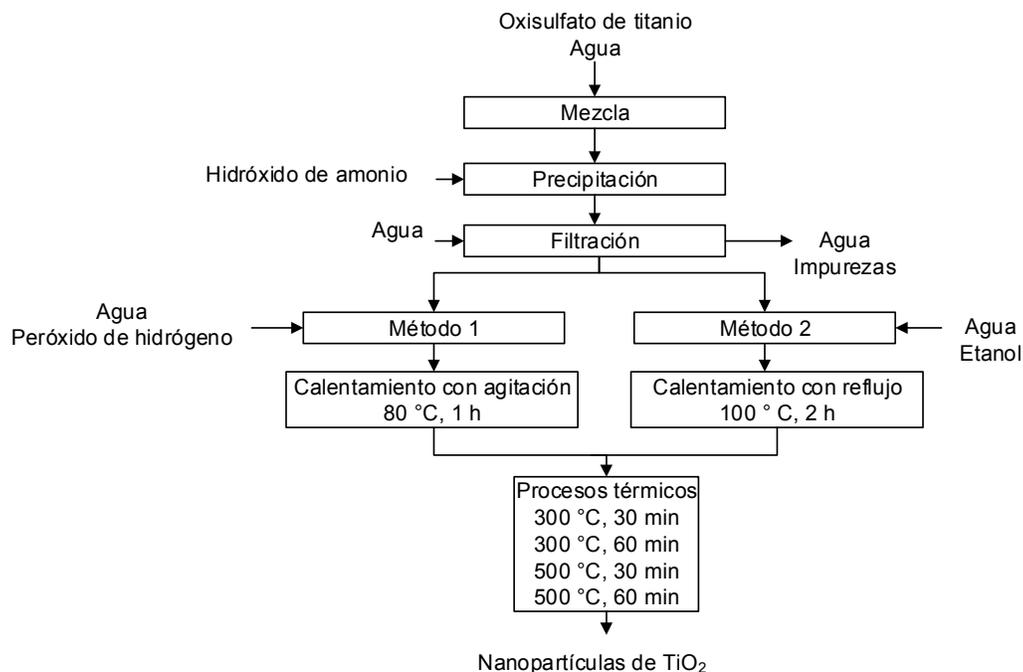
## **2.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO A PARTIR DE $TiOSO_4$ MEDIANTE EL MÉTODO DE SOL GEL**

Para obtener las nanopartículas de dióxido de titanio se disolvió aproximadamente 2,5 g de oxisulfato de titanio en 300 ml de agua purificada a temperatura ambiente y con agitación constante. A la mezcla obtenida se le agregó una solución de hidróxido de amonio al 10% w/w hasta formar un precipitado con un pH aproximado de 8,5 (Aegerter et al., 2008, p. 219). Este precipitado fue lavado y filtrado para eliminar las impurezas y el exceso de reactivo. El filtrado resultante fue sometido a dos procesos de síntesis, los cuales, se describen a continuación:

En el primer procedimiento se agregó al filtrado 40 ml de alcohol etílico absoluto y 100 ml de agua purificada con agitación constante por una hora a una temperatura de 80 °C (Aegerter et al., 2008, p. 219). Finalmente, se obtuvo una solución de coloración blanca. El segundo método consistió en la adición de 7,4 ml de peróxido de hidrógeno al 30% w/w y 70 ml de agua purificada al filtrado. La mezcla fue sometida a un proceso de reflujo por 2 horas a 100 °C (Ge y Xu, 2007, p. 2, Ge, Xu, y Fang, 2007, p. 4927). La solución obtenida por este método presentó una coloración amarillenta translúcida.

Las soluciones obtenidas por los métodos descritos anteriormente fueron sometidas a procesos de calcinación con el uso de una mufla. Para estos tratamientos se consideraron como variables la temperatura y el tiempo de calcinación. Se trabajó con temperaturas de 300 y 500 °C y tiempos de 30 y 60 minutos, para cada uno de los métodos de síntesis.

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama con las condiciones empleadas para cada método de síntesis de nanopartículas de  $TiO_2$ .



**Figura 2.1** Diagrama general de la metodología seguida para la obtención de dióxido de titanio nanoparticulado

Se repitió el proceso de síntesis de nanopartículas por el método 1 y 2 antes descrito con la diferencia de que previo a los procesos térmicos las soluciones tuvieron un tiempo de envejecimiento de 24 horas, para así estudiar la influencia que tiene el tiempo sobre el tamaño de las partículas sintetizadas.

## 2.2 DETERMINACIÓN DEL EFECTO PRODUCIDO POR LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO SINTETIZADO SOBRE SUPERFICIES VÍTREAS MEDIANTE EL MÉTODO DE SPIN-COATING

Para obtener películas delgadas de dióxido de titanio fue necesario escoger un método de síntesis de dióxido de titanio nanoparticulado. Con base en los resultados de la caracterización de las partículas obtenidas se seleccionó el método que permitió obtener nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de menor tamaño en fase anatasa.

Con la finalidad de depositar los recubrimientos sobre las superficies vítreas se siguió el mismo procedimiento descrito para la obtención de las nanopartículas de dióxido de titanio hasta los procesos de precipitación y lavado antes descritos. Posteriormente, se modificó el método 1 de síntesis ya que además de mezclar los 40 ml de alcohol etílico absoluto y los 100 ml de agua purificada con el precipitado se adicionó 13 ml de ácido nítrico al 10% w/w. Este último actúa como agente peptizante, el cual convierte el precipitado en una solución coloidal y le da estabilidad a la solución (Bischoff y Anderson, 1995, p. 1773; Sivakumar, Pillai, Mukundan y Warriar, 2002, p. 331). La solución obtenida se mantuvo con agitación constante por una hora a 80 °C. Finalmente, la solución obtenida por este método presentó una coloración blanca translúcida.

Para la aplicación de los recubrimientos sobre los sustratos vítreos, se utilizaron 4 piezas de vidrio de 0,7 x 4,0 cm<sup>2</sup>. Cada sustrato fue lavado con una solución de ácido sulfúrico grado analítico y agua oxigenada al 50% w/w en una proporción 1/1 v/v por 30 minutos. Posteriormente se lavó con agua purificada, sonicó por 15 minutos y secó a temperatura ambiente. Una vez que el sustrato de vidrio estuvo limpio y seco, se realizó la deposición de la película delgada de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> por el método de spin coating. Para esto, las condiciones de deposición fueron 6000 rpm de velocidad durante 30 segundos con 500 µl de la solución blanca translúcida obtenida. Se repitió el mismo procedimiento de deposición de las nanopartículas para el resto de sustratos de vidrio.

Los sustratos vítreos obtenidos fueron sometidos a procesos de calcinación con el propósito de promover la adherencia de la película delgada del óxido sintetizado. Para el proceso de calcinación se consideraron como variables la temperatura y el tiempo. Las temperaturas analizadas fueron 300 y 500 °C, mientras que los tiempos fueron de 30 y 60 minutos. Se emplearon rampas de calentamiento y de enfriamiento de 10 °C/min (Ge et al, 2007, p. 4927).

## **2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICO – QUÍMICA DE LAS NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS Y LAS PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO DEPOSITADAS SOBRE LAS SUPERFICIES VÍTREAS DE ACUERDO A TÉCNICAS INSTRUMENTALES**

La caracterización de las nanopartículas obtenidas consistió en la determinación del tamaño de partícula, la estructura cristalina y la obtención del espectro de absorción mediante espectroscopia FTIR. Estos análisis se efectuaron en las muestras de material nanoparticulado obtenido en cada proceso de síntesis química y tratamiento térmico. En cada caso fue necesario realizar un proceso de disgregación del polvo obtenido con la finalidad de homogenizarlo. Con esta caracterización se determinó el proceso de síntesis de nanopartículas asociado con el menor tamaño de partícula y en fase anatasa, requerido para obtener los recubrimientos sobre los sustratos de vidrio.

### **2.3.1 DETERMINACIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN Y LA ESTRUCTURA CRISTALINA**

Con el propósito de determinar el espectro de absorción y la estructura cristalina de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , se realizaron análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) y de difracción de rayos X (XRD), respectivamente. Para cada análisis se utilizaron aproximadamente 0,5 g del material nanoparticulado.

### **2.3.2 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA**

Para determinar el tamaño de partícula se realizaron análisis de dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para cada análisis se tomó 0,05 g del material nanoparticulado y se dispersó con 7 ml de

etanol absoluto. La solución obtenida fue colocada en la celda de análisis y sonicada por 4 minutos a 20 Hz. Para realizar el análisis en el DLS fue necesario colocar el valor de índice de refracción correspondiente a 2,613 para TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (Malvern Instruments Ltd., 1997, p. 7).

Una vez establecido el proceso de síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> que permite obtener el menor tamaño de partícula y fase anatasa se realizó la deposición sobre los sustratos de vidrio. La caracterización de los recubrimientos sobre los sustratos vítreos consistió en la evaluación mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para establecer el grado de recubrimiento del sustrato.

### **2.3.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO SOBRE EL SUSTRATO VÍTREO**

Para realizar la caracterización por AFM fue necesario obtener 4 sustratos de vidrio de 1 x 1 cm<sup>2</sup>, en los cuales se realizaron los mismos procedimientos de lavado, deposición de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y de calcinación descritos anteriormente. Con los resultados obtenidos de la caracterización de fuerza atómica se seleccionó el proceso de calcinación requerido para obtener los recubrimientos sobre los sustratos vítreos y de esta manera evaluar su propiedad de autolimpieza a través de la degradación de una solución de azul de metileno (Amet).

### **2.3.4 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA**

La propiedad de autolimpieza de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre los sustratos se evaluó mediante la degradación de una solución de 5 ppm de Amet con el uso de espectroscopía UV-VIS. Para esta evaluación, se cortaron sustratos de vidrio de 1 x 5 cm<sup>2</sup>, los cuales fueron lavados y secados previo al proceso de deposición de las nanopartículas. Estos sustratos fueron calcinados a las condiciones antes determinadas. Para medir el valor de absorbancia inicial de la solución de Amet se realizó un barrido en todo el espectro visible con el fin de

determinar la longitud de onda de máxima absorción. A esta longitud de onda se realizaron las mediciones de adsorción de los sustratos vítreos preparados anteriormente y un blanco. En la celda de policarbonato se colocó el sustrato de vidrio con la solución de Amet con el fin de realizar la primera determinación de la absorción. Posteriormente, los sustratos fueron colocados bajo la lámpara UV en una caja oscura y se realizaron medidas de absorción cada 15 min por 2 h y luego cada hora por 4 h. Después de cada medición la celda retornaba a la caja oscura. Se elaboró una curva de calibración de Amet donde se prepararon soluciones a concentraciones de 0,5; 1; 1,5; 2; 4; 7; 8 y 10 ppm con la finalidad de obtener una ecuación lineal que relacione la concentración de Amet con la absorbancia medida.

## **2.4 DISEÑO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE SUPERFICIES VÍTREAS Y UN ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR DEL PROCESO SELECCIONADO**

Con base en los ensayos realizados se determinó el método de síntesis con el que se obtienen las nanopartículas con menores tamaños en fase cristalina anatasa. Además se identificaron las condiciones de calcinación que permitieron la obtención de los mejores resultados de adherencia de la película de nanopartículas sobre los sustratos vítreos. En función del método de síntesis y las condiciones de calcinación elegidas, se formuló un diagrama de bloques con las operaciones principales requeridas para lograr la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a nivel industrial. Se realizaron los balances de masa y energía del proceso considerando una tonelada mensual de precursor utilizado, con lo que se realizó el diagrama PFD que detalla todas las operaciones y equipos requeridos. Se definió además la energía necesaria en los procesos de calentamiento y se calculó el costo de la materia prima y energía requeridas.

### **3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este capítulo se presentan y se discuten los resultados obtenidos en el proceso de la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio. También se analiza la deposición del recubrimiento sobre sustratos de vidrio, su actividad fotocatalítica y un análisis económico preliminar del proceso de síntesis seleccionado para obtener nanopartículas de dióxido de titanio y su deposición sobre sustratos de vidrio.

#### **3.1 RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> A PARTIR DE TiOSO<sub>4</sub> MEDIANTE EL MÉTODO DE SOL GEL**

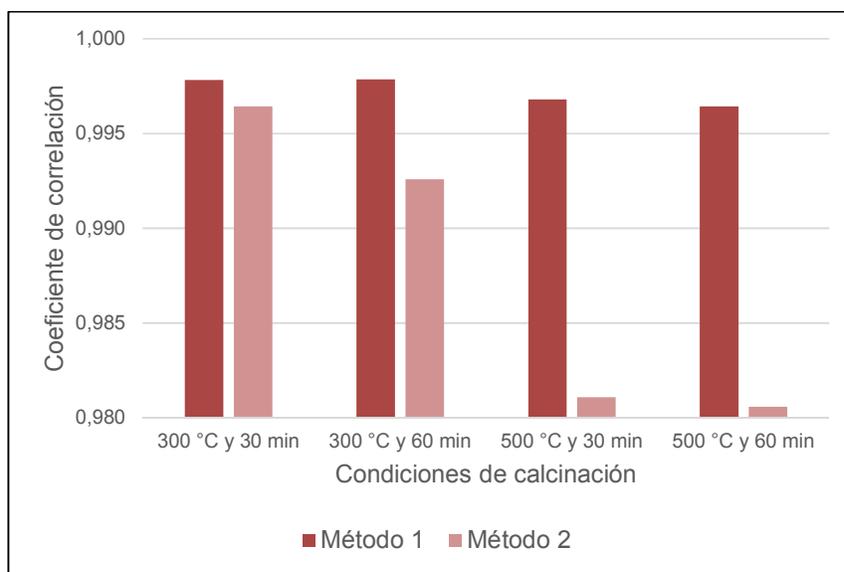
La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio se realizó mediante el procedimiento descrito en el acápite 2.1. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de las partículas sintetizadas de dióxido de titanio mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), dispersión dinámica de luz (DLS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (XRD) de acuerdo al acápite 2.3.

##### **3.1.1 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO SINTETIZADO POR EL MÉTODO 1 Y EL MÉTODO 2**

Para evaluar el material nanoparticulado sintetizado se efectuaron comparaciones con una muestra de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa distribuido comercialmente. La hoja de identificación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial se muestra en el Anexo I. Se sabe que el espectro FTIR para dióxido de titanio presenta bandas que aparecen alrededor de los 1600 cm<sup>-1</sup> y se deben a deformaciones tipo tijera de los protones del agua adsorbida. Existen bandas situadas en el intervalo de 700-500 cm<sup>-1</sup>

características de los enlaces Ti-O-Ti (Hernández et al., 2008; Ochoa, Ortigón, y Rodríguez, 2010; Sivakumar et al., 2002; Vargas et al., 2011). Los valores cercanos a 551, 602, 650, 685 y 800  $\text{cm}^{-1}$  indican enlaces Ti-O para la estructura en fase anatasa (El-Sherbiny, Morsy, Samir, y Fouad, 2013, p. 309).

Con el fin de identificar las muestras sintetizadas mediante la obtención del espectro de absorción por FTIR, a las diferentes condiciones de calcinación, se utilizó el coeficiente de correlación, el mismo que indica la similitud entre la muestra de  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado comercial en fase anatasa con la muestra sintetizada. Mientras más cercano sea el valor a la unidad, mayor correlación existe entre las muestras comparadas (Perkin Elmer, 2008, p. 3). Los gráficos del  $\text{TiO}_2$  comercial comparado con las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método 1 y método 2 y tratados a las diferentes condiciones de calcinación se muestran en el Anexo II. La Figura 3.1 presenta los coeficientes de correlación obtenidos al comparar las muestras sintetizadas con la muestra de  $\text{TiO}_2$  comercial.

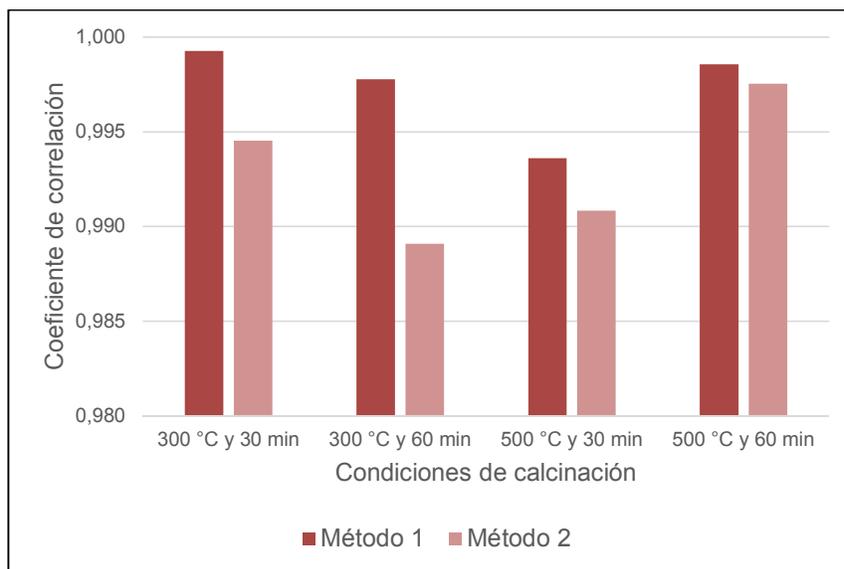


**Figura 3.1** Coeficiente de correlación obtenido al comparar las muestras de dióxido de titanio sintetizadas por el método 1 y 2 con  $\text{TiO}_2$  comercial mediante FTIR

Como se pueden observar los coeficientes de correlación correspondientes a las muestras sintetizadas por el método 1 fueron iguales a 0,997; 0,997; 0,996 y 0,996,

que son mayores a los obtenidos por el método 2 de síntesis e iguales a 0,996; 0,992; 0,981 y 0,980 para las diferentes condiciones de calcinación realizadas.

En la Figura 3.2 se presentan los coeficientes de correlación de las muestras sintetizadas con un tiempo de envejecimiento de 24 horas comparadas con la muestra comercial. En el Anexo III se muestran los gráficos FTIR de estas muestras.



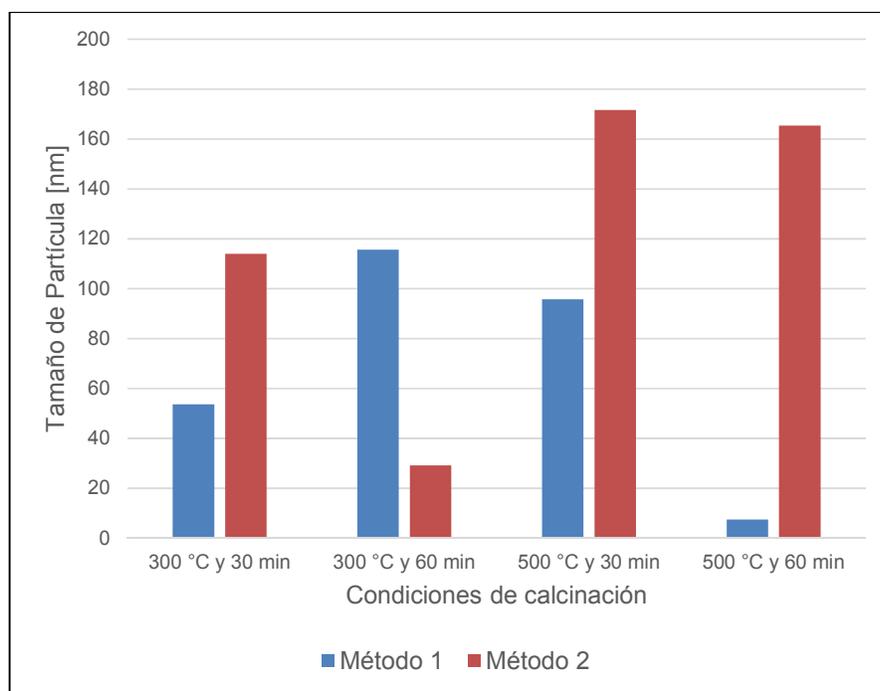
**Figura 3.2** Coeficiente de correlación obtenido al comparar las muestras de dióxido de titanio sintetizadas por el método 1 y 2 con  $\text{TiO}_2$  comercial con 24 horas de envejecimiento mediante FTIR

Se observa que al igual que el caso anterior, los coeficientes obtenidos por el método 1 de síntesis fueron iguales a 0,999; 0,997; 0,993 y 0,998 mayores en comparación a los obtenidos por el método 2 cuyos valores fueron de 0,994; 0,989; 0,990 y 0,997 para las diferentes condiciones de calcinación realizadas.

Cabe destacar que los valores de los coeficientes de correlación de las muestras sintetizadas por el método 1 y método 2 a las diferentes condiciones de calcinación superaron el valor de referencia del espectro de 0,98. Esto evidencia y permite verificar que estas muestras son muestras de dióxido de titanio (Perkin Elmer, 2008, p. 3).

### 3.1.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL DIÓXIDO DE TITANIO SINTETIZADO POR EL MÉTODO 1 Y EL MÉTODO 2

La Figura 3.3 presenta los diámetros efectivos obtenidos al realizar los análisis DLS para la determinación del tamaño de partícula en las muestras sintetizadas por los métodos 1 y 2. Las muestras fueron tratadas a diferentes tiempos y temperaturas de calcinación de acuerdo a lo descrito en el acápite 2.1. Los gráficos obtenidos del análisis por DLS de las muestras sintetizadas se encuentran en el Anexo IV.



**Figura 3.3** Tamaños de partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método 1 y 2 determinados mediante DLS

Simultáneamente, al medir el tamaño de partícula se obtuvo el índice de polidispersidad para cada una de las muestras obtenidas por los métodos 1 y 2 a las diferentes condiciones de calcinación. Este índice indica que a valores menores a 0,02 la muestra es monodispersa, a valores entre 0,02 y 0,08 la muestra es casi dispersa y mientras que, a valores mayores a 0,08 la muestra es polidispersa (Brookhaven Instruments Corporation, 1995, p. 35). Los valores de polidispersidad

para cada una de las muestras obtenidas se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

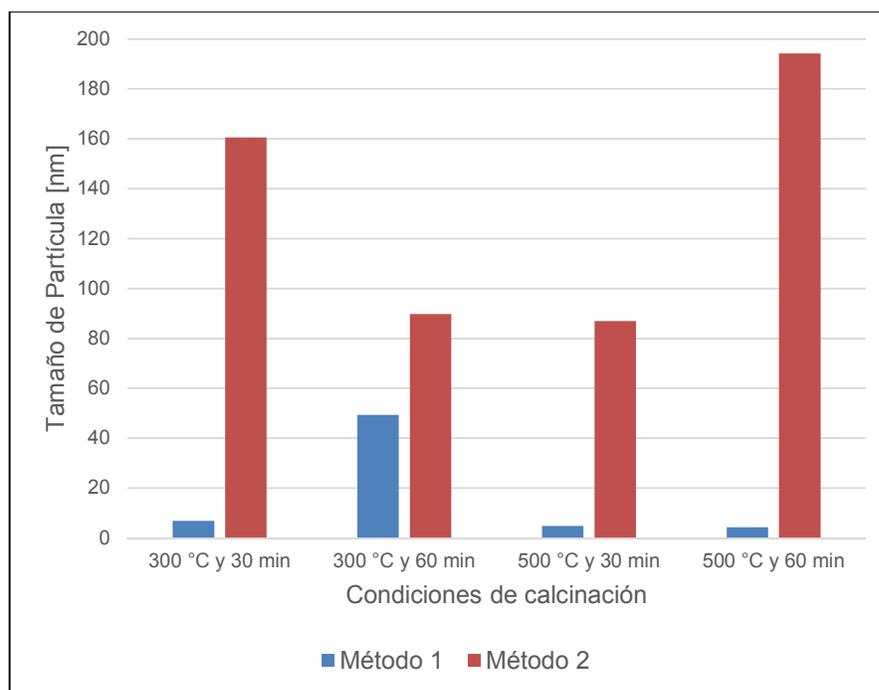
Como se observa en la Figura 3.3, se obtiene un menor tamaño de partícula al utilizar el método 1 de síntesis, los valores que se obtienen del diámetro efectivo de partícula fueron iguales a 57,3; 115,7; 95,8 y 7,4 nm, mientras que, los diámetros efectivos obtenidos por el método 2 de síntesis fueron iguales a 114,1; 29,1; 171,7 y 165,4 nm. Se observa además que las dimensiones de las partículas obtenidas por el método 2 superan los 100 nm, lo que puede deberse a que las partículas se encuentran significativamente aglomeradas.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra que para las condiciones de calcinación de 300 °C y 60 min los valores de polidispersidad mostrados son de 0,005 y 0,0057 para el método 1 y método 2, respectivamente, lo que indica que estas muestras son homogéneas. Sin embargo, para las demás muestras sintetizadas los valores de polidispersidad superan el valor de 0,08, presentando así tamaños de partícula heterogéneos, con dos grupos de distribución del tamaño de partícula, como se puede observar en los gráficos obtenidos del análisis por DLS mostrados en el ANEXO IV.

Adicionalmente, se realizaron nuevos procesos de síntesis por los métodos 1 y 2 descritos en el acápite 2.1 y se consideró 24 horas de envejecimiento previas al proceso de calcinación. Los gráficos obtenidos del análisis por DLS de las muestras sintetizadas con este procedimiento se encuentran en el Anexo V y en la Figura 3.4 se presentan los resultados obtenidos. Además en la Tabla 3.1 se muestran los valores de polidispersidad obtenidos para cada muestra.

**Tabla 3.1** Valores de polidispersidad del dióxido de titanio sintetizados por el método 1 y método 2 obtenidos con tiempo de envejecimiento de 24 horas

Condiciones de Calcinación	Método 1	Método 2
300 °C y 30 min	0,182	0,034
300 °C y 60 min	0,223	0,177
500 °C y 30 min	0,200	0,160
500 °C y 60 min	0,188	0,269



**Figura 3.4** Tamaños de partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método 1 y 2 con tiempo de envejecimiento de 24 horas determinados mediante DLS

Como se observa en la Figura 3.4, se obtiene menor tamaño de partícula al utilizar el método 1 de síntesis, los valores del diámetro efectivo de partícula obtenidos fueron iguales a 6,8; 49,2; 4,7 y 4,3 nm, mientras que, los diámetros efectivos obtenidos por el método 2 de síntesis fueron iguales a 160,5; 89,8; 86,9 y 194,2 nm. Los valores de tamaño de partícula obtenidos por el método 1 en la Figura 3.4 son menores a comparación con los mostrados en la Figura 3.3 para el mismo método. El valor de la polidispersidad mostrado en la Tabla 3.1 para el método 1 aumenta en comparación al valor mostrado en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** para el mismo método, esto podría deberse a que a medida que disminuye el tamaño de partícula el área superficial es mayor por lo que las fuerzas de Van der Waal's aumentan y provocan el incremento en el grado de aglomeración de las partículas (Othman, Rashid, Mohd, y Abdullah, 2012, p. 1). Un menor tamaño de partícula se obtiene tanto en la Figura 3.3 como en la Figura 3.4 al utilizar el método 1 de síntesis. Esto puede deberse a que éste método de síntesis utiliza etanol como reactivo y de acuerdo al estudio realizado por Herrera, Cadena y Lascano (2012), el etanol mejora la conformación de la estructura del

material a sintetizar, disminuye el tamaño de las partículas y beneficia la formación de partículas con morfología definida (p. 49).

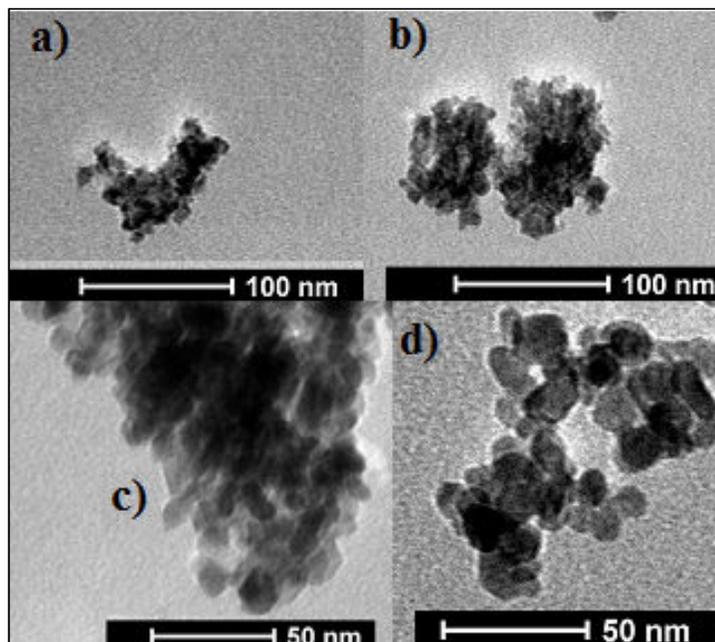
En el caso del método 2 de síntesis, la mayoría de los valores de tamaño de partícula mostrados en la Figura 3.4 son superiores a los valores mostrados en la Figura 3.3. Esto puede deberse a que el tiempo de envejecimiento fomenta el grado de aglomeración de las partículas (Herrera, Cadena y Lascano, 2012, p. 49). Adicionalmente, el valor de la polidispersidad mostrado en la Tabla 3.1 para el método 2, supera el valor de 0,08 lo que indica que estas muestras son heterogéneas con dos grupos de distribución del tamaño de partícula, como se puede observar en el Anexo V.

Como se observa en la Figura 3.3 y Figura 3.4 menor tamaño de partícula se obtiene al sintetizar por el método 1 y al tratar térmicamente a las partículas obtenidas a 500 °C y 60 min. Se puede observar que en ambos casos se obtienen valores de tamaño de partícula menores a 10nm. Sin embargo, al analizar la influencia del tiempo de envejecimiento se puede apreciar que el diámetro de partícula no varía significativamente, por lo tanto, para los análisis de TEM y DRX no se consideró el tiempo de envejecimiento.

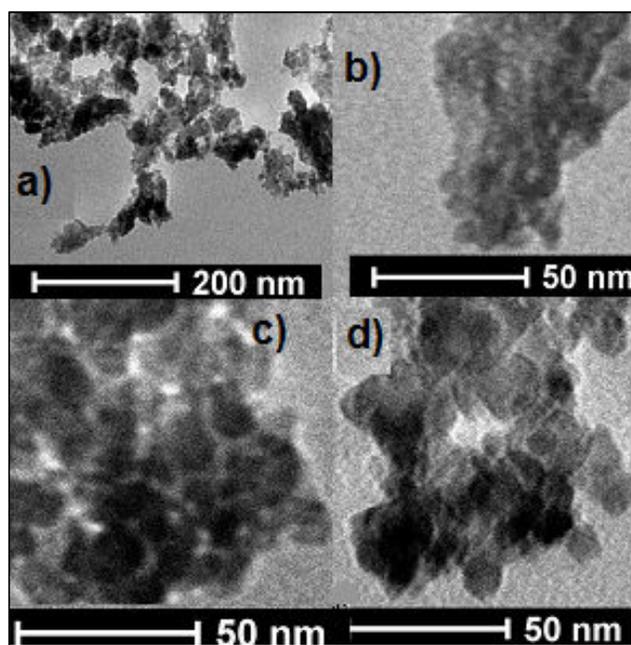
Los tamaños de partícula obtenidos por otros autores que utilizan sol-gel como método de síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y calcinación a 500 °C por 60 min pueden ser comparados con los resultados alcanzados en este trabajo. En el estudio realizado por Deorsola y Vallauri (2008) en el cual utilizan tetraisopropóxido de titanio como precursor tuvieron un tamaño de partícula de 50 nm (p. 3278). En el caso de Hernández et al (2008) se utiliza tetracloruro de titanio y se observa que las partículas que obtienen son en promedio de 15 a 20 nm (p. 3). En ambos estudios, las partículas sintetizadas por los autores tienen en promedio un tamaño de partícula superior al obtenido por el método 1 de síntesis igual a 4,3 nm.

El análisis TEM permite visualizar la morfología y comprobar la tendencia a aglomerarse que presentan las partículas sintetizadas por los métodos 1 y 2. En la Figura 3.5 se presentan las micrografías obtenidas por TEM de las nanopartículas

sintetizadas por el método 1 a diferentes condiciones de calcinación y sin tiempo de envejecimiento.



**Figura 3.5** Micrografías TEM de las partículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por el método 1 tratadas térmicamente:(a) 300 °C-30 min, (b) 300 °C-60 min, (c) 500 °C-30 min, (d) 500 °C-60 min



**Figura 3.6** Micrografías TEM de las partículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por el Método 2 tratadas térmicamente: (a) 300 °C-30 min, (b) 300 °C-60 min, (c) 500 °C-30 min, (d) 500 °C-60 min

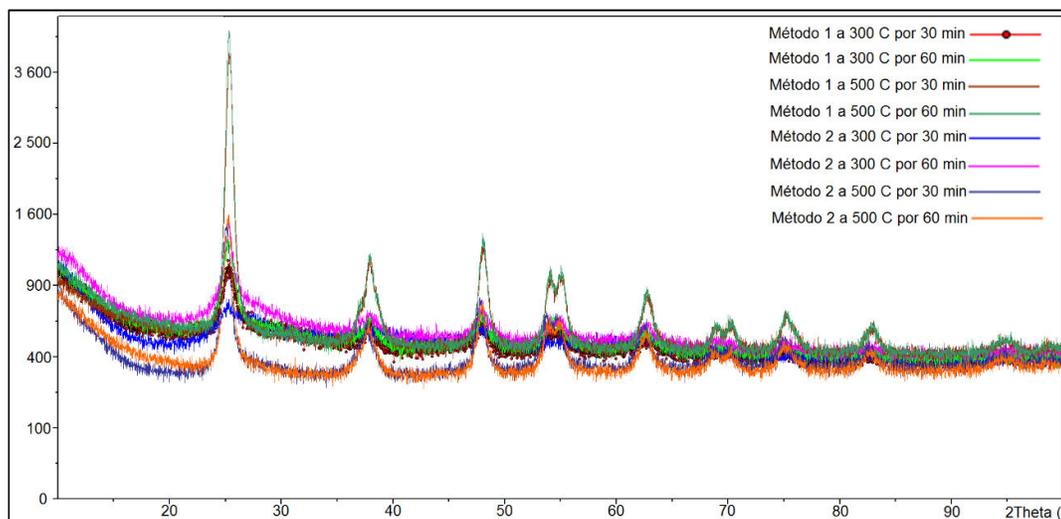
En las micrografías a) y b) de la Figura 3.5 se aprecian aglomerados con un tamaño aproximado de 100 nm. En la micrografía c) existen aglomerados con un tamaño superior a 50 nm, sin embargo se puede observar que las partículas presentan una estructura cuasi esférica con un tamaño de partícula cercano a 10 nm. En la micrografía d), se observa que las nanopartículas se encuentran más dispersas en relación a las micrografías a), b) y c), además se observa que las partículas son esféricas y tienen un tamaño de partícula menor a 10 nm, lo que corrobora los resultados obtenidos por el análisis DLS para las condiciones de calcinación de 500 °C y 60 min. En la Figura 3.6 se muestran las micrografías obtenidas por TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método 2 a diferentes condiciones de calcinación y sin tiempo de envejecimiento.

En la micrografía a) de la Figura 3.6 se aprecian aglomerados con un tamaño superior a 200 nm, mientras que las micrografías b), c) y d) presentan aglomerados con un tamaño superior a 50 nm. Se puede apreciar además que las partículas presentan una estructura cuasi esférica y un tamaño de partícula cercano a 10 nm. Al comparar las micrografías d) de las Figuras 3.5 y 3.6 que fueron obtenidas a 500 °C y 60 min por el método 1 y método 2, respectivamente, se observa que se obtienen partículas menos aglomeradas y con una mejor estructura esférica al utilizar el método 1 de síntesis.

### **3.1.3 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL DIÓXIDO DE TITANIO SINTETIZADO POR EL MÉTODO 1 Y EL MÉTODO 2**

Para determinar la fase cristalina en las muestras de dióxido de titanio sintetizadas por los métodos 1 y 2 a las diferentes condiciones de calcinación y sin tiempo de envejecimiento se realizaron análisis por difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos de estas muestras se encuentran en el Anexo VI.

La Figura 3.7 muestra los difractogramas obtenidos al analizar las muestras sintetizadas a las diferentes condiciones de calcinación.



**Figura 3.7** Difractograma del dióxido de titanio sintetizado por el método 1 y 2 calcinado a las diferentes condiciones de calcinación

Como se puede observar en la Figura 3.7, los difractogramas de las muestras sintetizadas presentan ruido en sus gráficas. Esto podría deberse a la presencia de aire en la muestra empleada al momento de realizar el análisis por DRX.

En la Tabla 3.2 se muestran los valores de los ángulos  $2\theta$  de los picos de los difractogramas de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método 1 y tratadas a las diferentes condiciones de calcinación. También se compara estos datos con los valores de los ángulos  $2\theta$  de picos característicos para el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa encontrados en bibliografía (Ge et al., 2007, p. 4929; Hernández et al., 2008, p. 3).

**Tabla 3.2** Valores de los ángulos  $2\theta$  bibliográficos para  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método 1

Método 1				Fase Anatasa
300 °C y 30 min	300 °C y 60 min	500 °C y 30 min	500 °C y 60 min	$2\theta$
25,50	25,30	25,40	25,30	25,30
37,90	38,07	38,00	38,00	37,90

48,00	47,70	48,07	48,10	48,00
54,30	54,40	54,14	54,01	54,50
--	--	55,03	55,10	55,00
63,03	62,80	62,80	62,74	62,80

Al comparar los valores de los ángulos  $2\theta$  de los picos obtenidos en las muestras sintetizadas por el método 1 con los valores de los ángulos encontrados en bibliografía, se puede apreciar que al trabajar a una temperatura de calcinación igual a 300 °C se observa una variación en la estructura de las partículas para fase anatasa debido a que no se obtiene un pico a 55° en los difractogramas obtenidos. A diferencia del caso anterior, se observa que al trabajar a una temperatura de 500 °C se obtiene TiO<sub>2</sub> en fase anatasa pura, ya que todos los valores de los picos de los difractogramas presentan valores cercanos a los mostrados en bibliografía.

La Tabla 3.3 muestra los valores de los ángulos  $2\theta$  de los picos de los difractogramas de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por el método 2 tratadas a las diferentes condiciones de calcinación, comparadas con los valores de los ángulos  $2\theta$  de picos característicos para TiO<sub>2</sub> en fase anatasa encontrados en bibliografía.

**Tabla 3.3** Valores de los ángulos  $2\theta$  bibliográficos para TiO<sub>2</sub> en fase anatasa y de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por el método 2

Método 2				Fase Anatasa
300 °C y 30 min	300 °C y 60 min	500 °C y 30 min	500 °C y 60 min	$2\theta$
25,30	25,20	25,18	25,30	25,30
38,07	38,00	38,07	37,92	37,90
48,00	48,07	47,85	48,00	48,00
--	54,60	53,70	54,07	54,50
--	--	54,80	55,03	55,00
62,80	62,74	62,51	62,66	62,80

Se observa que, al igual que el caso anterior, los valores de los ángulos  $2\theta$  de las muestras sintetizadas por el método 2 a las diferentes condiciones de calcinación revelan variaciones en la estructura de la fase anatasa, ya que al trabajar a una temperatura de 300 °C no se obtuvo el valor de los picos a 54,5° y 55° para el tiempo de 30 min y a 55° para 60 min. Pero, al trabajar a una temperatura de 500 °C se

obtiene  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa pura, ya que todos los valores de los picos de los difractogramas presentan valores cercanos a los mostrados en bibliografía. Esto se podría explicar de acuerdo a lo mencionado por el estudio Ge, Xu y Fang (2007) en el cual se indica que a partir de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se obtienen mayoritariamente muestras de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (p. 4929).

Con base en los resultados obtenidos en la caracterización por DLS, TEM, FTIR y DRX de las muestras sintetizadas por los métodos 1 y 2 a las diferentes condiciones de calcinación, se determinó que menor tamaño de partícula en fase anatasa se obtuvo al utilizar el método 1 sin tiempo de envejecimiento y tratado térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  y 60 min.

### **3.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL EFECTO PRODUCIDO POR LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN LA DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2$ SINTETIZADO SOBRE SUPERFICIES VÍTREAS MEDIANTE EL MÉTODO DE SPIN-COATING**

Para determinar el efecto producido por la temperatura de calcinación en la deposición de las películas delgadas de nanopartículas de dióxido de titanio sintetizado sobre una superficie vítrea mediante el método spin coating se realizaron análisis de microscopía de fuerza atómica sobre las superficies vítreas. Los sustratos vítreos fueron recubiertos de acuerdo al procedimiento descrito en el acápite 2.2 a las diferentes condiciones de calcinación.

Con el fin de obtener recubrimientos de dióxido de titanio sobre sustratos vítreos fue necesario adicionar 13 ml de ácido nítrico al proceso de síntesis por el método 1. Se realizó una caracterización por DRX y TEM a las nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas con este procedimiento y tratadas térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por

60 min con el fin de establecer si existen o no cambios en la configuración de las partículas al añadir el ácido nítrico.

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de los ángulos  $2\theta$  de los picos del difractograma de la muestra de dióxido de titanio sintetizado a estas condiciones y los valores de los ángulos  $2\theta$  de picos característicos para el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y rutilo encontrados en bibliografía (Ge et al., 2007, p. 4929; Hernández et al., 2008, p. 3). El difractograma obtenido de esta muestra se encuentra en el Anexo VII.

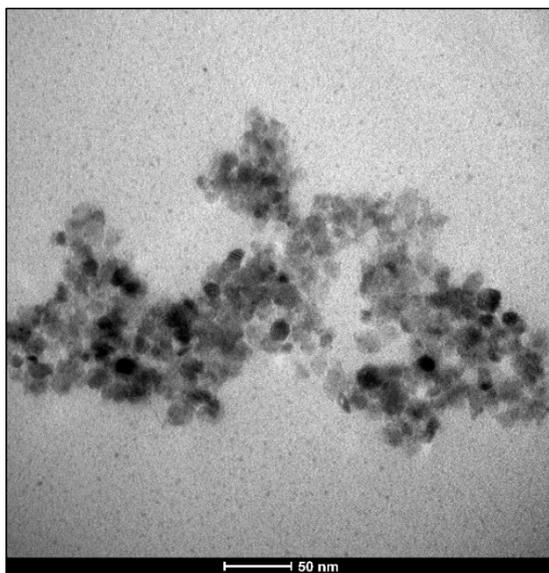
**Tabla 3.4** Valores de los ángulos  $2\theta$  bibliográficos para  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa-rutilo y de la muestra de dióxido de titanio sintetizada por el método 1 con la adición de  $\text{HNO}_3$

Calcinación	Fase Anatasa	Fase Rutilo
<b>500 °C y 60 min</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>2<math>\theta</math></b>
25,27	25,30	--
27,33	--	27,40
--	--	36,14
37,71	37,90	--
--	--	41,16
--	--	44,00
47,98	48,00	--
53,95	54,50	--
55,03	55,00	--
--	--	57,00
62,70	62,80	--

Al comparar los valores de los ángulos  $2\theta$  de los picos obtenidos en la muestra sintetizada por el método 1 con la adición de  $\text{HNO}_3$  con los valores de los ángulos encontrados en bibliografía, se observó que en este caso aparece un pico en el ángulo  $2\theta$  igual a  $27,33^\circ$  característico para fase rutilo. Esto puede deberse a que al adicionar el  $\text{HNO}_3$  el pH de la solución disminuye de 6 a 2 y que de acuerdo a lo estudiado por Rodríguez et al (2005) el pH juega un rol muy importante en la estructura cristalina de las partículas. Es decir, que en un medio ácido es más probable que se formen partículas en fase rutilo (p. 138). No obstante, el resto de los valores de los ángulos  $2\theta$  de los picos obtenidos en el difractograma presentan

todos los valores similares a los ángulos  $2\theta$  encontrados en bibliografía para el dióxido de titanio en fase anatasa.

En la Figura 3.8 se presenta la micrografía obtenida por el análisis TEM de las nanopartículas sintetizadas por el método 1 modificado con la adición de  $\text{HNO}_3$  y calcinadas a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min.



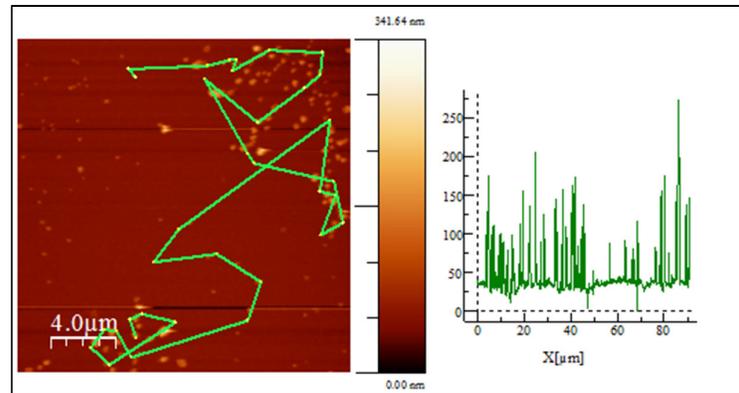
**Figura 3.8** Análisis TEM para una muestra sintetizada por el método 1 modificado

En la micrografía se observa que las partículas de dióxido de titanio sintetizadas por el método 1 modificado presentan una estructura esférica homogénea con un tamaño de partícula cercano a 10 nm.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización por TEM y DRX de las nanopartículas sintetizadas por el método 1 con la adición de  $\text{HNO}_3$  y calcinadas  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min, se establece que no existen cambios significativos en la configuración de las partículas al añadir el ácido.

El análisis por microscopía de fuerza atómica permitió determinar la rugosidad del recubrimiento sobre la superficie del vidrio. Se obtuvieron los recubrimientos de acuerdo al procedimiento descrito en el acápite 2.3. La Figura 3.9 muestra los

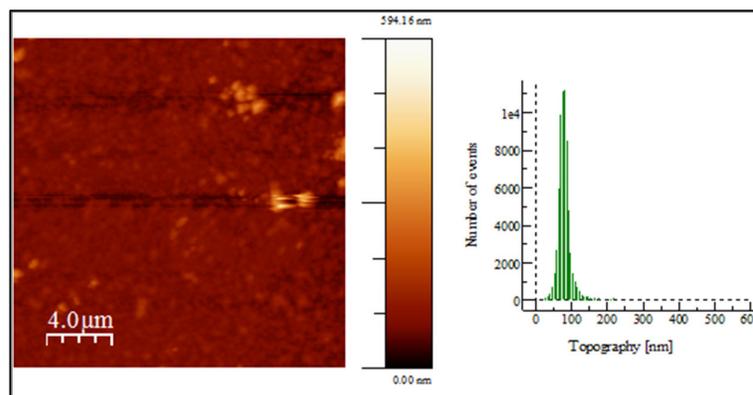
resultados obtenidos al realizar el análisis por AFM del recubrimiento de dióxido de titanio sintetizado sobre el sustrato vítreo calcinado a 300 °C por 30 min.



**Figura 3.9** Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 300 °C por 30 min

La imagen topográfica que se presenta en la Figura 3.9 muestra una cobertura parcial del recubrimiento sobre la superficie vítrea. Además se muestran partículas del orden de 0,5 μm en zonas puntuales de la superficie del sustrato, lo que provoca que la rugosidad del recubrimiento sea no homogéneo y supere las 250 nm.

La Figura 3.10 muestra los resultados obtenidos al realizar el análisis por AFM del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sobre el sustrato vítreo calcinado a 300 °C por 60 min.

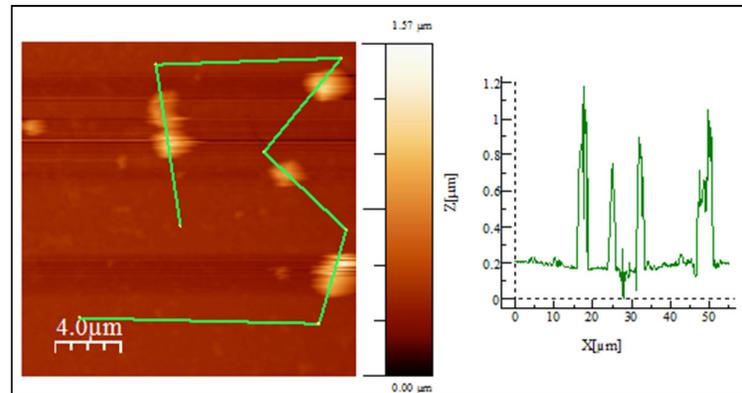


**Figura 3.10** Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 300 °C por 60 min

La imagen topográfica que se presenta en la Figura 3.10 muestra una cobertura parcialmente homogénea del recubrimiento sobre la superficie vítrea. Además se

observan aglomerados con tamaños inferiores a  $1\ \mu\text{m}$  dispersados en la superficie. El recubrimiento presenta un espesor superior a  $100\ \text{nm}$ , con ciertas partículas que superan los  $500\ \text{nm}$ .

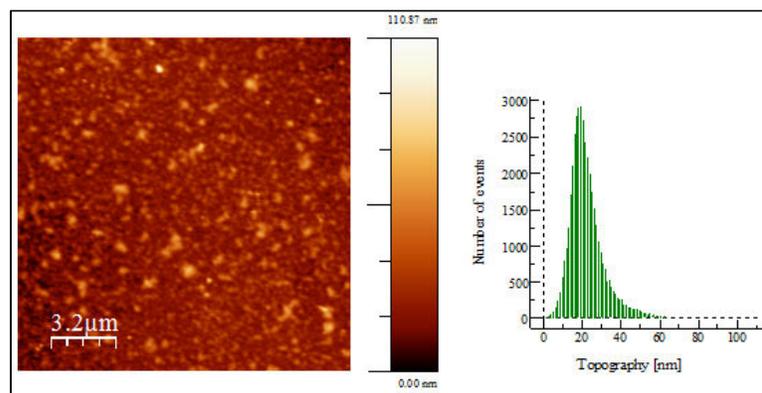
La Figura 3.11 muestra los resultados obtenidos al realizar el análisis por AFM del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato vítreo calcinado a  $500\ ^\circ\text{C}$  por  $30\ \text{min}$ .



**Figura 3.11** Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a  $500\ ^\circ\text{C}$  por  $30\ \text{min}$

En la imagen topográfica de la Figura 3.11 se tiene una presencia de partículas del orden de  $1,5\ \mu\text{m}$  en zonas puntuales de la superficie del sustrato vítreo, lo que provoca que la rugosidad del recubrimiento supere las  $1,2\ \mu\text{m}$ . Además, se observa que el recubrimiento no es homogéneo y cubre parcialmente la superficie analizada.

La Figura 3.12 muestra los resultados obtenidos al realizar el análisis por AFM del recubrimiento de dióxido de titanio sintetizado sobre el sustrato vítreo calcinado a  $500\ ^\circ\text{C}$  por  $60\ \text{min}$ .



**Figura 3.12** Imagen topográfica AFM para una muestra calcinada a 500 °C por 60 min

La imagen topográfica que se presenta en la Figura 3.12 muestra una cobertura homogénea del recubrimiento sobre la superficie vítrea. Además, se observan aglomerados con tamaños inferiores a 0,5  $\mu\text{m}$  dispersados en la superficie. El recubrimiento presenta un espesor entre 30 y 50 nm, con tamaños de partícula menores a 100 nm.

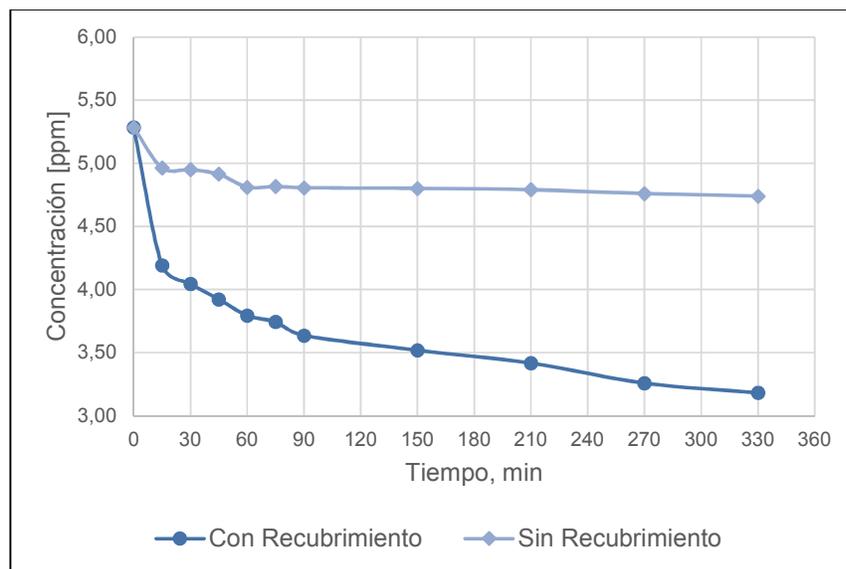
Con base en los resultados obtenidos de la caracterización de fuerza atómica se determinó que las condiciones más adecuadas para la deposición de la película delgada de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato vítreo fueron de 500 °C por 60 min, a estas condiciones el recubrimiento obtenido presenta un espesor entre 30 a 50 nm y mayor homogeneidad.

### **3.2.1 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD FOTOCATALÍTICA MEDIANTE LA DEGRADACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE AZUL DE METILENO**

La actividad fotocatalítica de los recubrimientos de dióxido de titanio sobre los sustratos vítreos obtenidos a 500 °C por 60 min, se evaluó mediante la degradación de una solución de azul de metileno de acuerdo al acápite 2.3. En la Figura 3.13 se muestra la variación de la concentración de la solución de azul de metileno en función del tiempo utilizando un blanco (sustrato vítreo sin recubrimiento) y un sustrato vítreo con recubrimiento.

La curva de calibración obtenida para el azul de metileno se encuentra en el Anexo VIII y fue ajustada a una línea recta con un valor de coeficiente de correlación de 0,993.

En la Figura 3.13 se muestra que a los 15 min existe la mayor disminución en la concentración de la solución de azul de metileno. Para el caso del blanco la disminución es de aproximadamente 6,03%, mientras que para la muestra con recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  la disminución es del 20,64%.



**Figura 3.13** Degradación del azul de metileno para una muestra con recubrimiento y sin él

A partir de los 15 min hasta las 6 h para el blanco la disminución de la concentración de azul de metileno fue del 10,29%. Esta disminución, de acuerdo al estudio de Bourdes et al. (2007) se produce debido a reacciones químicas con radicales libres que se generan al estar bajo la luz UV (p. 274).

De esta misma manera se observa, que a partir de los 15 min hasta las 6 h para la muestra con el recubrimiento de dióxido de titanio sobre el sustrato de vidrio la disminución de la concentración de la solución de azul de metileno fue de 39,79%. Esto puede deberse a la adsorción del azul de metileno por parte de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  soportadas en la superficie del vidrio, a las reacciones con radicales libres y a que el recubrimiento presenta actividad fotocatalítica (Bourdes et al., 2007, p. 274).

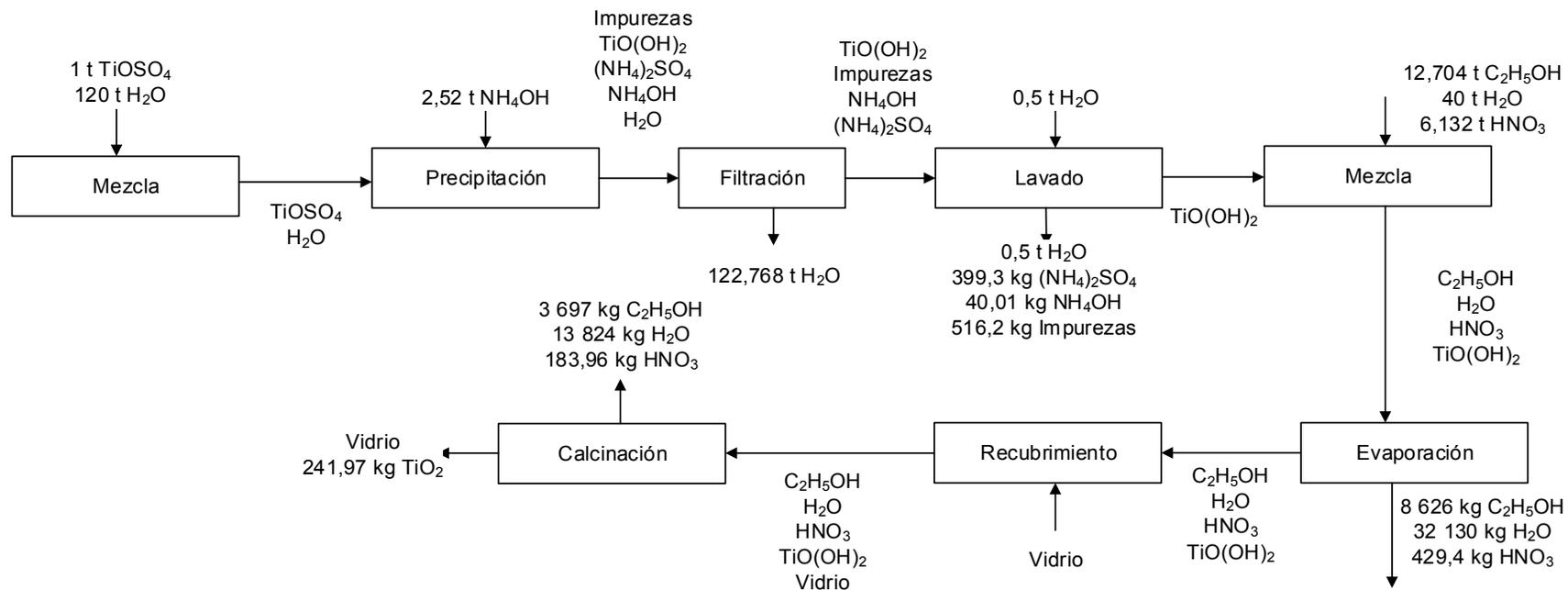
En el trabajo realizado por Martínez R. (2010), se utilizó 62 g de  $\text{TiO}_2$  sintetizado por hidrólisis para la evaluación del porcentaje de disminución de la concentración de la solución de azul de metileno después de transcurridos 60 min y este fue de 27,97% (p. 69). En el caso de Martínez A. (2010) en el cual se utilizó 50 g de  $\text{TiO}_2$  Aldrich, el porcentaje de disminución fue de 27,31% (p. 31). Como se puede

observar, estos porcentajes son ligeramente menores en comparación al 28,28% obtenido para el mismo tiempo de exposición, 60 min, en este estudio.

### **3.3 RESULTADOS DEL DISEÑO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub> SOBRE SUPERFICIES VÍTREAS Y UN ANÁLISIS ECONÓMICO PRELIMINAR DEL PROCESO SELECCIONADO**

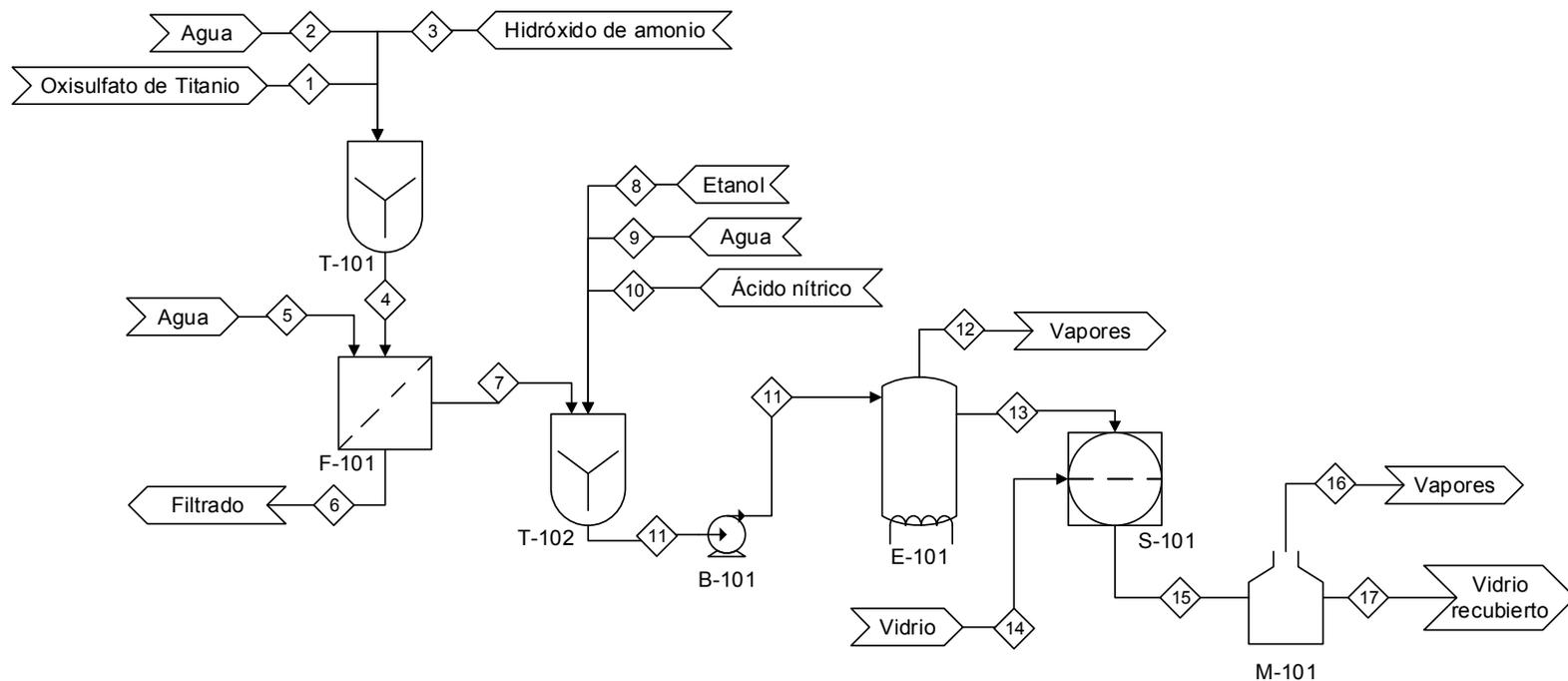
Con base en los resultados de los ensayos experimentales realizados se determinó que el proceso que provee nanopartículas más pequeñas con fase cristalina anatasa fue el método 1 con la adición de HNO<sub>3</sub>. Las condiciones de calcinación que permitieron la mejor adherencia de la película de dióxido de titanio nanoparticulado sobre superficies vítreas fueron 500 °C durante 60 min como temperatura y tiempo de calcinación, respectivamente. Los balances de masa y energía además del análisis económico preliminar se realizaron de acuerdo al acápite 2.3 y se encuentran en los Anexo IX y Anexo X, respectivamente.

En la Figura 3.14 y Figura 3.15 se muestran el diagrama BFD y PFD propuestos para la producción de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas de 8 x 8 cm<sup>2</sup> a partir de 1 t de precursor.



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
Nombre del proyecto: Producción de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas	
Línea de producción	
Elaborado por: Estefanía Geovanna Mosquera Espinel	Páginas: 1 de 1 BFD
Fecha: 11/12/2015	

**Figura 3.14** Diagrama de bloques propuesto para el proceso de producción de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre superficies vítreas



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
Nombre del proyecto: Producción de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas	
Línea de producción	
Elaborado por: Estefanía Geovanna Mosquera Espinel	Páginas: 1 de 1 PFD
Fecha: 11/12/2015	

**Figura 3.15** Diagrama PFD para el proceso propuesto



**Tabla 3.6** Resumen de los equipos utilizados en el proceso

<b>Equipo</b>	<b>Descripción</b>
T-101	Tanque de mezcla y precipitación
F-101	Filtro de la solución y para lavado
T-102	Tanque de mezcla
B-101	Bomba de transporte de la solución
E-101	Evaporador de la solución
S-101	Spin-Coater
M-101	Horno para calcinación

La cantidad de dióxido de titanio obtenido a partir de 1 000 kg de precursor es igual a 241,97 kg con un rendimiento másico del 24,19%. El rendimiento de la reacción que viene dada por la ecuación [1.2] es de 90,48%.

El análisis preliminar del costo del proceso se muestra en la Tabla 3.7 y se basa en la suma de los costos de los reactivos, insumos y servicios básicos, considerando como fuente de energía diésel.

**Tabla 3.7** Estimación preliminar de costos del proceso

<b>Insumo</b>	<b>Requerimiento por mes</b>	<b>Precio unitario</b>	<b>Costo total mensual (USD)</b>
Oxisulfato de titanio	1 000,00 kg	334,80 USD/kg	334 800,00
Agua	160,50 m <sup>3</sup>	0,50 USD/m <sup>3</sup>	80,25
Hidróxido de amonio	2 520,00 kg	0,85 USD/kg	2 142,00
Etanol absoluto	16 000,00 L	2,97 USD/L	47 520,00
Ácido nítrico	6 000,00 L	1,57 USD/L	9 420,00
Diésel	8 162,01 L	0,24 USD/L	2 400,00
Vidrio	50 000,00 piezas	0,10 USD/pieza	5 000,00
<b>Total (USD/mes)</b>			<b>400 921,13</b>

De acuerdo a lo observado en la Tabla 3.8, el costo mensual para la producción de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sobre superficies vítreas es de 400 921,13 USD a partir de 1 t de precursor. El costo de 1 kg de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> es de 1 642 USD. En el mercado 1 kg de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa y con tamaño de

partícula de 15 nm cuesta 350 USD. La diferencia entre los costos radica en el precursor utilizado. Esto puede deberse a que, aunque el rendimiento de la reacción de síntesis de las nanopartículas de dióxido de titanio superó el 90%, el grado de pureza del reactivo precursor utilizado fue del 48%, además el diseño del proceso presentado en este trabajo se basó en el empleo de reactivos de grado analítico y de la instrumentación usada a escala laboratorio, esto provoca que los costos de producción mensual para obtener los recubrimientos de nanopartículas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas sean elevados.

## 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. CONCLUSIONES

- Los métodos 1 y 2 permitieron sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa con tamaños de partículas hasta 200 nm a partir de  $\text{TiOSO}_4$ .
- Los análisis por FTIR, DLS, TEM y DRX revelaron que el método 1 de síntesis permitió obtener nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa con tamaños de partícula menores a 10 nm.
- Al adicionar ácido nítrico al proceso de síntesis por el método 1 no existieron cambios significativos en el tamaño de partícula ni en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  sintetizado.
- Los análisis por microscopía de fuerza atómica revelaron que el recubrimiento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre los sustratos vítreos obtenidos a 500 °C por 60 min presentan un espesor entre 30 a 50 nm y una mayor homogeneidad en comparación con las demás condiciones de calcinación.
- El comportamiento de la película delgada de nanopartículas de dióxido de titanio sobre los sustratos vítreos mostró cierta actividad fotocatalítica y de autolimpieza al degradar la solución azul de metileno en 39,79% por un tiempo de 6 h.
- El gasto económico mensual para la producción de vidrios de 8x8 cm<sup>2</sup> con recubrimiento de dióxido de titanio nanoparticulado fue de 400 921,13 USD a partir de 1 t de precursor.

## 4.2. RECOMENDACIONES

- Utilizar otros métodos de deposición de las nanopartículas de dióxido de titanio sobre los sustratos vítreos como por ejemplo la deposición por spray.
- Realizar análisis de degradación fotocatalítica de una solución de azul de metileno en sustratos vítreos con tamaños de partícula del  $\text{TiO}_2$  en el orden de las micras
- Analizar la capacidad de degradación que presenta el recubrimiento de dióxido de titanio para otro tipo de colorantes por un tiempo mayor a 48 horas.
- Determinar la factibilidad de utilizar luz solar como fuente de radiación UV para determinar la capacidad fotocatalítica en los vidrios recubiertos con nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aegerter, M. A., Almeida, R., Soutar, A., Tadanaga, K., Yang, H., y Watanabe, T. (2008). Coatings made by sol-gel and chemical nanotechnology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 47, 203–236. doi:10.1007/s10971-008-1761-9
2. Agarwal, A., Bakshi, S. R., Lahiri, D., Altavilla, C., Ciliberto, E., Dong, L., y Lee, J. (2011). *Inorganic Nanoparticles Synthesis, Applications, and Perspectives*. (C. Altavilla y E. Ciliberto, Eds.) Composites. Boca Ratón.
3. Albella Martín, J. M. (2003). *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*. (C. S. D. I. Científicas, Ed.) (11ava ed.). Madrid. Recuperado de: [https://books.google.com.ec/books?id=0ofVZ0pBh-4Cypg=PA328ylpg=PA328ydq=recubrimientos+por+dip+coating+and+spin+coating&source=blyots=M91IDWhCLX&sig=ZUUE5wlgdmL0679Y20\\_OOS7LRUMyhl=esysa=Xyved=0CEwQ6AEwB2oVChMIh9-c0aWayAIVif0eCh2hjQ S1#v=onepage&q=recubrimi](https://books.google.com.ec/books?id=0ofVZ0pBh-4Cypg=PA328ylpg=PA328ydq=recubrimientos+por+dip+coating+and+spin+coating&source=blyots=M91IDWhCLX&sig=ZUUE5wlgdmL0679Y20_OOS7LRUMyhl=esysa=Xyved=0CEwQ6AEwB2oVChMIh9-c0aWayAIVif0eCh2hjQ S1#v=onepage&q=recubrimi) (Octubre, 2015)
4. Augugliaro, V., Loddo, V., Pagliaro, M., Palmisano, G., y Palmisano, L. (2010). Clean by Light Irradiation: Practical Applications of Supported TiO<sub>2</sub>. Cambridge-Reino Unido: *The Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/9781849732031
5. Banerjee, A. (2011). The design, fabrication, and photocatalytic utility of nanostructured semiconductors: focus on TiO<sub>2</sub>-based nanostructures. *Nanotechnology, Science and Applications*, 4, 35–65. doi: 10.2147/NSA.S9040
6. Baraton, M. (2015). Surface Chemical Analysis of Nanoparticles for Industrial Applications. In M. V. de V. Hans-Jörg Fecht, Matthias Werner (Ed.), *The Nano-Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, 2, pp. 499–535). Alemania. Recuperado de: <https://books.google.com.ec/books?id>

=DPmRBgAAQBAJypg=PA499ylpg=PA499ydq=Surface+Chemical+Analysis+of+Nanoparticles+for+Industrial+Applicationsysource=blyots=2EX4ggC0mKysig=zBuCk9wdYapGvGWGEgbnVa-na8cyhl=es-419ysa=Xyei=yVQA VfLtLcTksATj0oGoDQyved=0CCEQ6AEwA (Octubre, 2015)

7. Bischoff, B. L., y Anderson, M. A. (1995). Peptization Process in the Sol-Gel preparation of Porous Anatase (TiO<sub>2</sub>). *Chemistry of Materials*, 7(10), 1772–1778. doi:10.1021/cm00058a004
8. Bordes, M. C., Moreno, A., Bou, E., y Sanz, V. (2007). Cerámica y Vidrio sobre soporte cerámico. *Cerámica y Vidrio*, 46(6), 273–279.
9. Brookhaven Instruments Corporation. (1995). Instruction Manual for 90Plus/BI-MAS. Multi Angle Particle Sizing Option Operation Manual. Holtsville, NY.
10. Cargnello, M., Gordon, T. R., y Murray, C. B. (2014). Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals. *Chemical Reviews*, 114(19), 9319–9345. doi:10.1021/cr500170p
11. Chen, X., y Mao, S. (2007). Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891–2959. doi:10.1021/cr0500535
12. Dávila, J. L., Galeas, S., Guerrero, V. H., Pontón, P., Rosas, N., Sotomayor, V., y Valdivieso, C. (2011). *Nuevos materiales: aplicaciones estructurales e industriales*. (V. H. Guerrero, Ed.) (Primera). Quito-Ecuador: imprefepp.
13. Deorsola, F., y Vallauri, D. (2008). Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles through the Gel Combustion process. *Journal of Materials Science*, 43(9), 3274–3278. doi:10.1007/s10853-008-2530-4
14. El-Sherbiny, S., Morsy, F., Samir, M., y Fouad, O. (2013). Synthesis, characterization and application of TiO<sub>2</sub> nanopowders as special paper

- coating-pigment. *Applied Nanoscience*, 4(3), 305–313. doi: 10.1007/s13204-013-0196-y
15. Evic International Group, N. N. (2012). Nanotecnología y cosméticos-2. *Progress Evic International Group. Neuronal Net's*, 13, 1–2. Recuperado de: <http://www.evic.ro/en/wp-content/uploads/2015/03/progress-13.pdf> (Octubre, 2015)
  16. Florez, T. (2013). Elaboración de materiales compuestos poliméricos reforzados con nanopartículas de dióxido de titanio para aplicaciones industriales. Universidad Pontificia Bolivariana. Recuperado de: <http://repository.upb.edu.co:8080/jspui/bitstream/123456789/1416/1/Trabajodegrado.TatianaFlorezGonzalez.pdf> (Octubre, 2015)
  17. Ge, L., y Xu, M. (2007). Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalytic thin film prepared from peroxo titanic acid sol. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 43(1), 1–7. doi:10.1007/s10971-007-1545-7
  18. Ge, L., Xu, M., y Fang, H. (2007). Synthesis of titanium oxide layers on glass substrates with aqueous refluxed sols (RS) and photocatalytic activities. *Journal of Materials Science*, 42, 4926–4934. doi:10.1007/s10853-006-0553-2
  19. Gnaser, H., Huber, B., y Ziegler, C. (2004). Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> for Photocatalysis. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (Vol. 6), 505-535.
  20. Guldin, S. (2013). *Inorganic Nanoarchitectures by Organic Self-Assembly*. doi:10.1007/978-3-319-00312-2
  21. Gupta, S. M., y Tripathi, M. (2012). A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. *Central European Journal of Chemistry*, 10(2), 279–294. doi:10.2478/s11532-011-0155-y

22. Hernández, J., García, L., Zeifert, B., García, R., Zermeño, B., Del Angel, T., y Hernández, C. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> – Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1–5.
23. Herrera, E., Cadena, F., y Lascano, L. L. (2012). Estudio de la influencia del número de lavados y del tiempo de envejecimiento en la síntesis de nanopartículas de óxido de cinc por el Método de Precipitación Controlada Materiales y métodos. *Revista Politécnica*, 31, 41–50.
24. Ismagilov, Z. R., Tsikoza, L. T., Shikina, N. V, Zarytova, V. F., Zinoviev, V. V, y Zagrebelyi, S. N. (2009). Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide. *Russian Chemical Reviews*, 78(9), 873–885. doi:10.1070/RC2009v078n09ABEH004082
25. Khatee, A., y Mansoori, G. A. (2012). *Nanostructured Titanium Dioxide Materials*. doi:10.1142/9789814374736
26. LS Instruments. (2014). *Dynamic Light Scattering - For Particle Sizing and Measurement of Particle Size Distribution*. Recuperado de: [http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic\\_light\\_scattering\\_dls/](http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/) (Octubre, 2015)
27. Lu, K. (2013). *Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing*. New Jersey: John Wiley y Sons, Inc. ISBN: 9781118291429
28. Malvern Instruments Ltd. (1997). *Sample dispersion y refractive index guide* (No. MAN 0079). Inglaterra. Recuperado de :[https://www.thm.de/ibva/images/stories/doku/mastersizer/man0079\\_sample\\_dispersion\\_and\\_refractive\\_index\\_guide.pdf](https://www.thm.de/ibva/images/stories/doku/mastersizer/man0079_sample_dispersion_and_refractive_index_guide.pdf) (Octubre, 2015)
29. Martínez, A. (2010). *Degradación de azul de metileno y 4- clorofenol por fotocatalisis con luz ultravioleta, utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador*. Instituto tecnológico de TOLUCA-México.

30. Martínez, R. (2010). *Síntesis y caracterización de semiconductores nanoestructurados de titanio y su actividad en la degradación fotocatalítica del colorante azul de metileno con luz UV y UV-VIS*. Universidad de Oriente-Venezuela.
31. Mendoza, D. (2005). NANOTECNOLOGÍA : arte de manipular la materia átomo por átomo. *Contacto Nuclear*, 35, 38–41. Recuperado de: <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/35NANOTECNOLOGIA.pdf> (Octubre, 2015)
32. Mendoza, G., y Rodríguez, J. (2007). *La nanociencia y la nanotecnología : una revolución en curso*, 161–186. Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=11502906> (Octubre, 2015)
33. Ochoa, Y., Ortegón, Y., y Rodríguez, J. (2010). Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método solgel: Estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 52, 29–40. Recuperado de: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.07955609850ypartnerID=40ymd5=7e17b2825ba28d9105e8513f2f22c139> (Octubre, 2015)
34. Othman, S., Rashid, S., Mohd, T., y Abdullah, N. (2012). Dispersion and Stabilization of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aqueous Suspension for Coatings Applications. *Journal of Nanomaterials*, 1–10. doi:10.1155/2012/718214
35. Paucar, C., García, C., García, C., Hernández, S., y Muñoz, A. (2014). *Propiedades autolimpiantes de nanopartículas de dióxido de titanio sobre sustratos vítreos*. Recuperado de: [http://www.enid.unal.edu.co/2014/documentos/memorias\\_enid\\_2014/PropiedadesAutolimpiantesdeNanopartículas de Dióxido de Titanio Sobre Sustratos Vítreos.pdf](http://www.enid.unal.edu.co/2014/documentos/memorias_enid_2014/PropiedadesAutolimpiantesdeNanopartículas de Dióxido de Titanio Sobre Sustratos Vítreos.pdf) (Octubre, 2015)
36. Perkin Elmer, I. (2008). *Spectrum Express Software for the Spectrum 100 and Spectrum One Series Spectrometers*. Waltham, USA. Recuperado de:

[http://www.vtpup.cz/common/manual/PrF\\_kach\\_PerkinElmer\\_SpectrumOneSoftware\\_datasheet\\_EN.pdf](http://www.vtpup.cz/common/manual/PrF_kach_PerkinElmer_SpectrumOneSoftware_datasheet_EN.pdf) (Octubre, 2015)

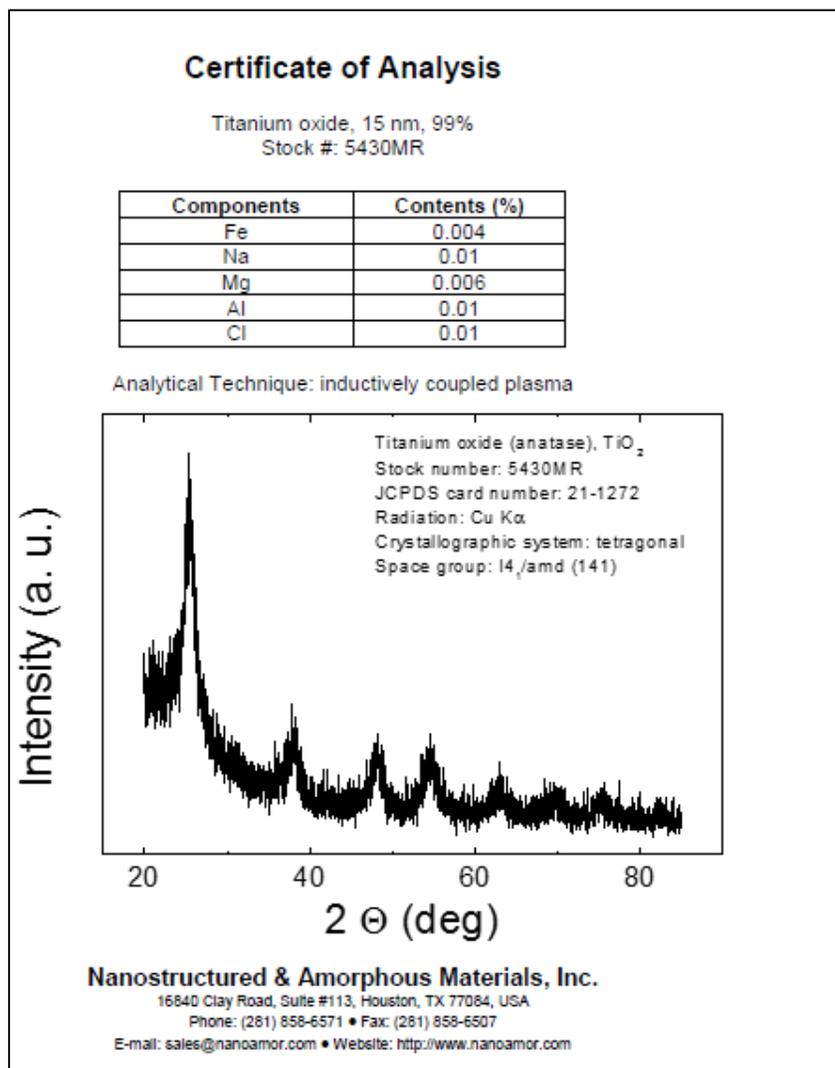
37. Rezaei, B., y Mosaddeghi, H. (2006). *Applications of Titanium Dioxide Nanocoating*. In *Nano-Technology in Environments Conference* (p. 6). Isfahan, Iran: Isfahan University of Technology. Recuperado de: [https://www.researchgate.net/publication/215721240\\_Applications\\_of\\_Titanium\\_Dioxide\\_Nanoparticles](https://www.researchgate.net/publication/215721240_Applications_of_Titanium_Dioxide_Nanoparticles)
38. Rodríguez, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., y Blesa, M. (2005). *El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua (UNSAM, pp. 129–145). San Martín. Recuperado de: <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsaewater/curso.php> (Octubre, 2015)
39. Sánchez, R. (2009). *Síntesis de TiO<sub>2</sub> mediante procesos SOL-GEL para su aplicación en procesos fotocatalíticos*. Junio 2011. Universidad Rey Juan Carlos. Recuperado de: [http://www.ccom.urjc.es/informacion/estatutos/archivos/estatutos\\_urjc.pdf](http://www.ccom.urjc.es/informacion/estatutos/archivos/estatutos_urjc.pdf) (Octubre, 2015)
40. Sivakumar, S., Pillai, P., Mukundan, P., y Warriar, K. (2002). Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate. *Materials Letters*, 57(2), 330–335. doi:10.1016/S0167-577X(02)00786-3
41. Universidad de Colorado. (2002). *Infrared Spectroscopy: Theory*. doi:10.1006/jmsp.2002.8570
42. Vargas, M. a., Franco, Y., Ochoa, Y., Ortegón, Y., y Rodríguez, J. (2011). TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método de precursor polimérico (Pechini): Estructura de la resina intermedia. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámico y Vidrio*, 50(5), 267–272. doi:10.3989/cyv.352011

43. Vargas, M., Ochoa, Y., Ortegón, Y., Mosquera, P., Rodríguez, J., y Camargo, R. (2011). Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y Desarrollo*, 29(2), 186–201.

**ANEXOS**

## ANEXO I

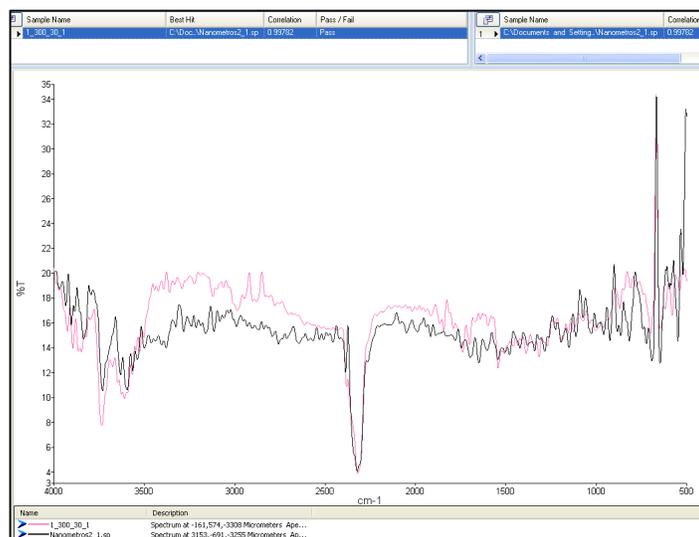
**INFORMACIÓN PRESENTADA POR LA EMPRESA  
COMERCIALIZADORA NANOAMOR PARA IDENTIFICACIÓN DE  
NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> COMERCIAL**



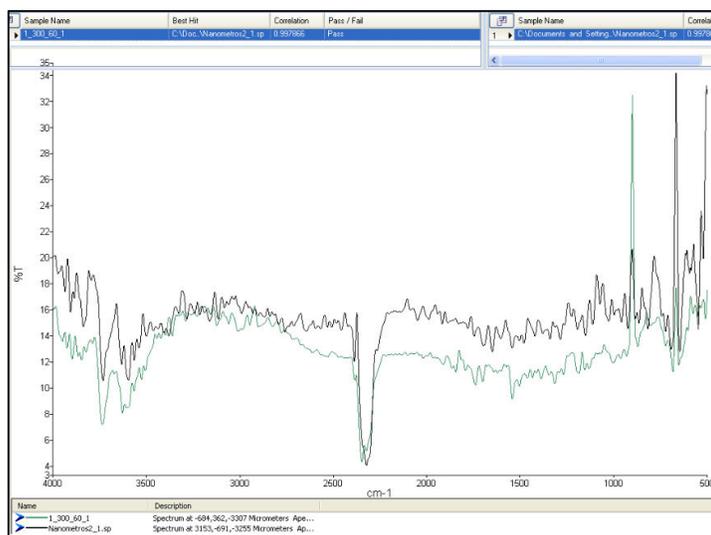
**Figura AI 1** Ficha técnica de identificación de TiO<sub>2</sub> comercial

## ANEXO II

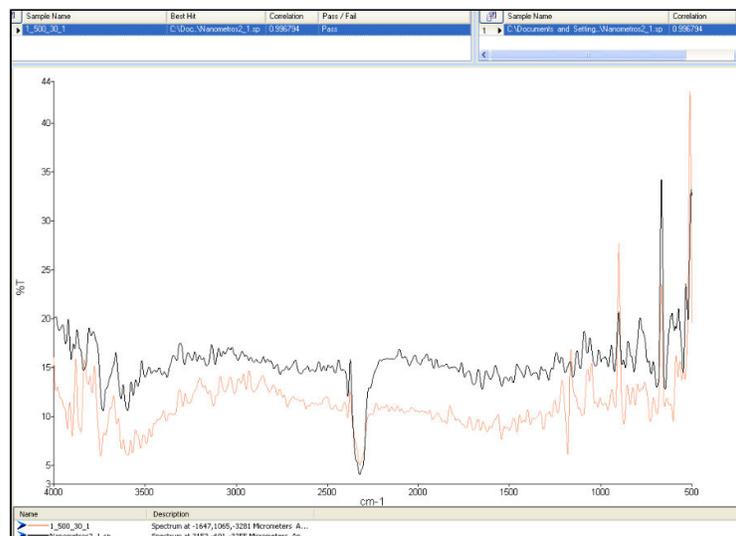
## COMPARACIÓN ENTRE ANÁLISIS FT IR PARA CADA SÍNTESIS REALIZADA



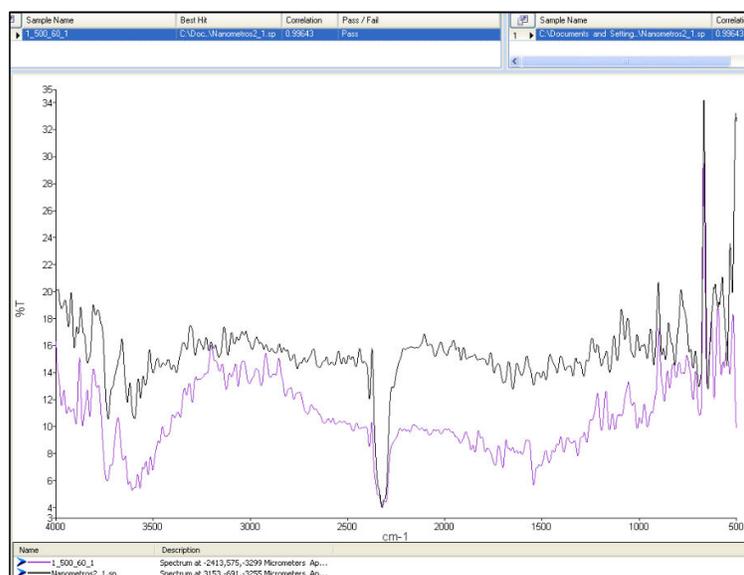
**Figura AII 1** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 min



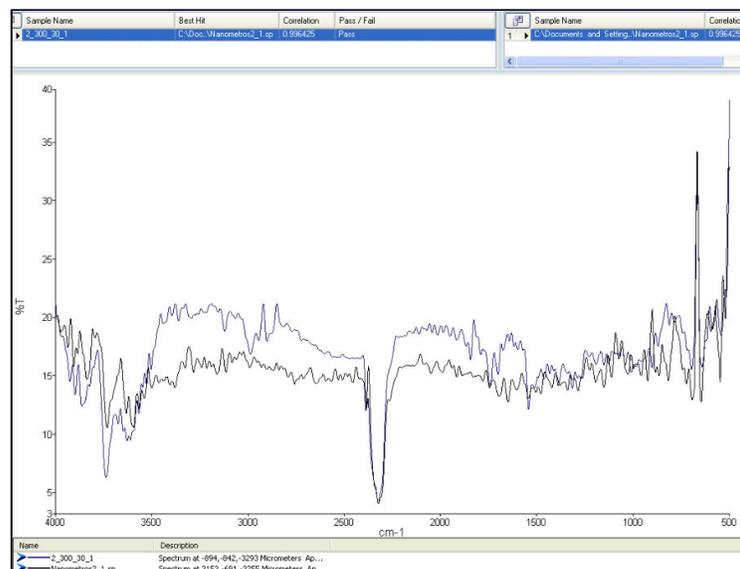
**Figura AII 2** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 min



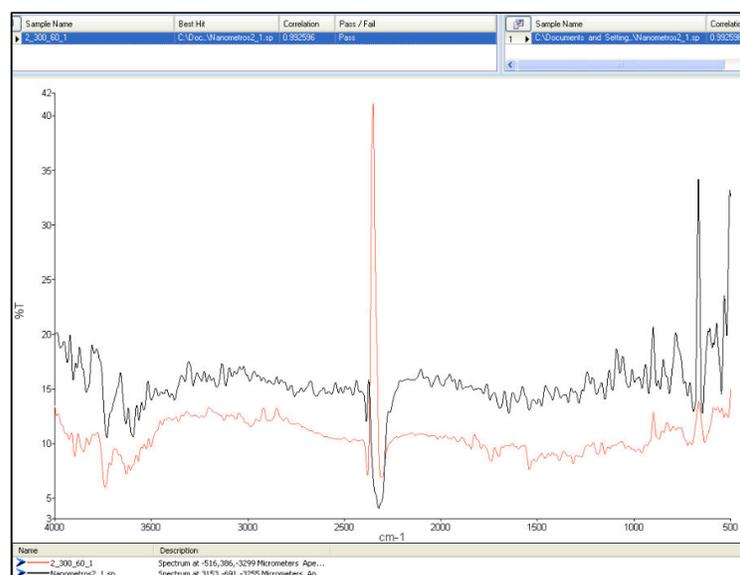
**Figura AII 3** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 30 min



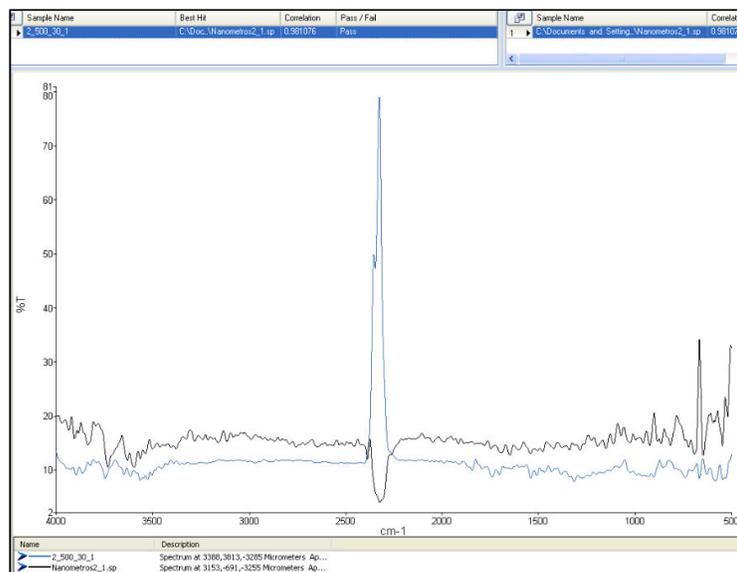
**Figura AII 4** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 60 min



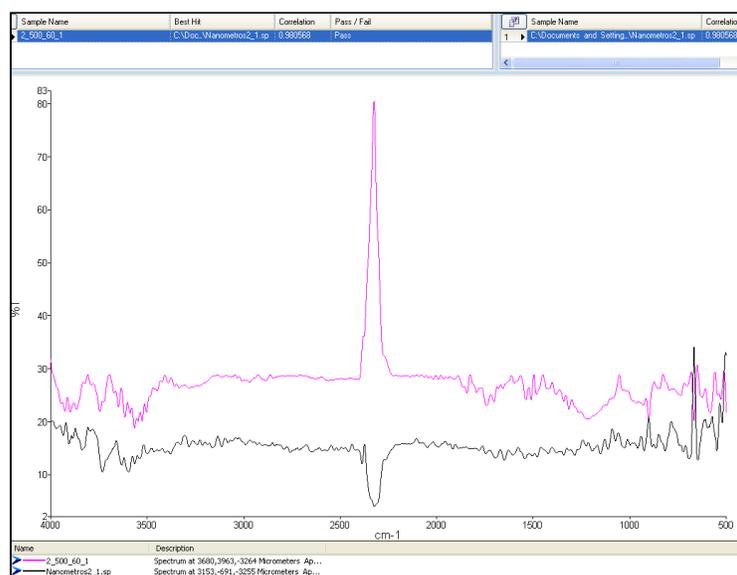
**Figura AII 5** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 min



**Figura AII 6** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 min



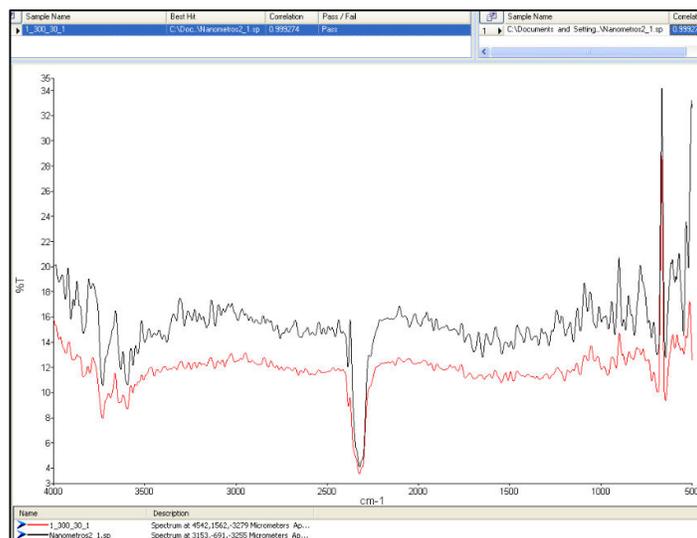
**Figura AII 7** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 min



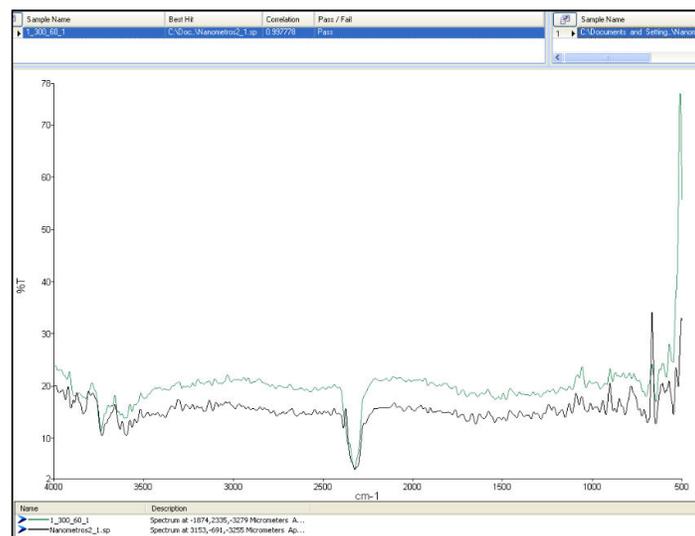
**Figura AII 8** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 min

### ANEXO III

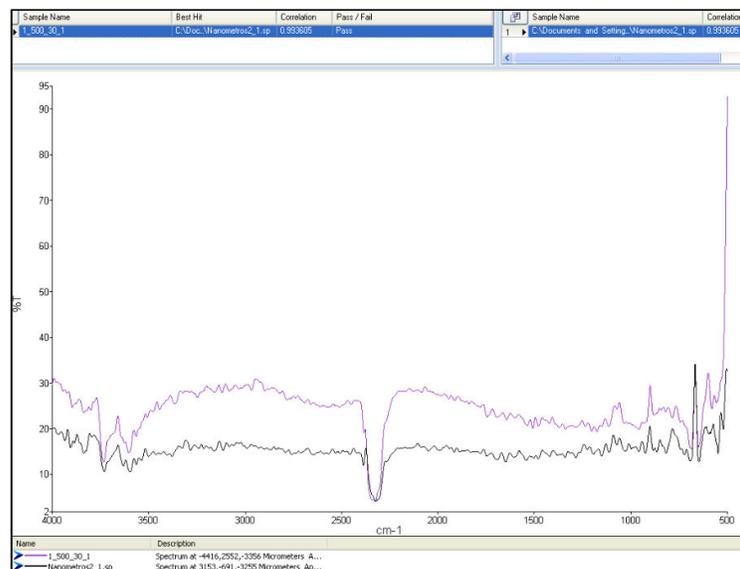
## COMPARACIÓN ENTRE ANÁLISIS FTIR PARA MUESTRAS CON PERÍODO DE ENVEJECIMIENTO



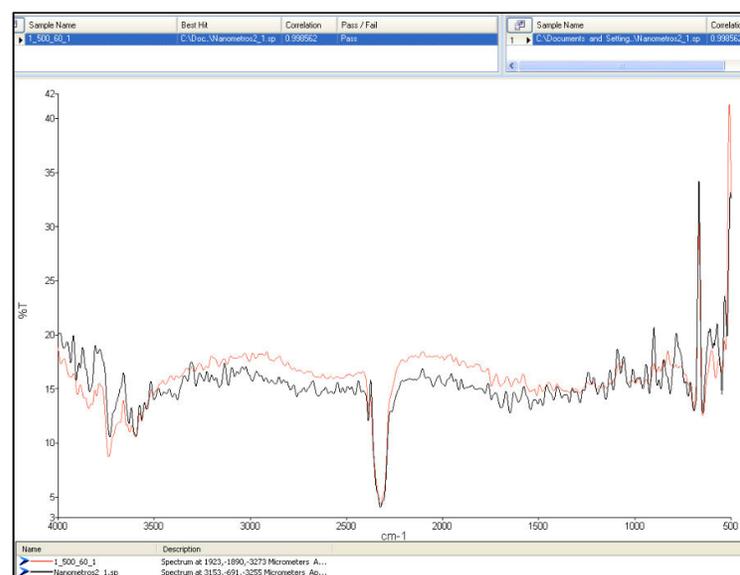
**Figura A III 1** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 min



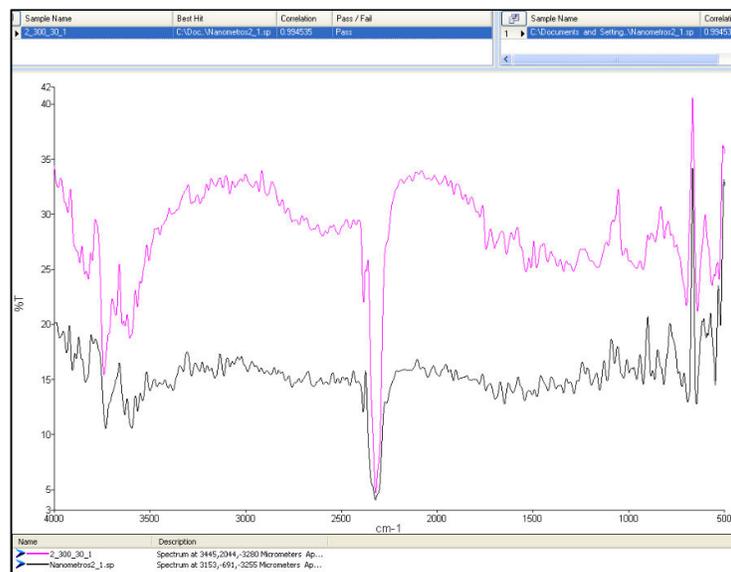
**Figura A III 2** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 y calcinada a 300 °C por 60 min



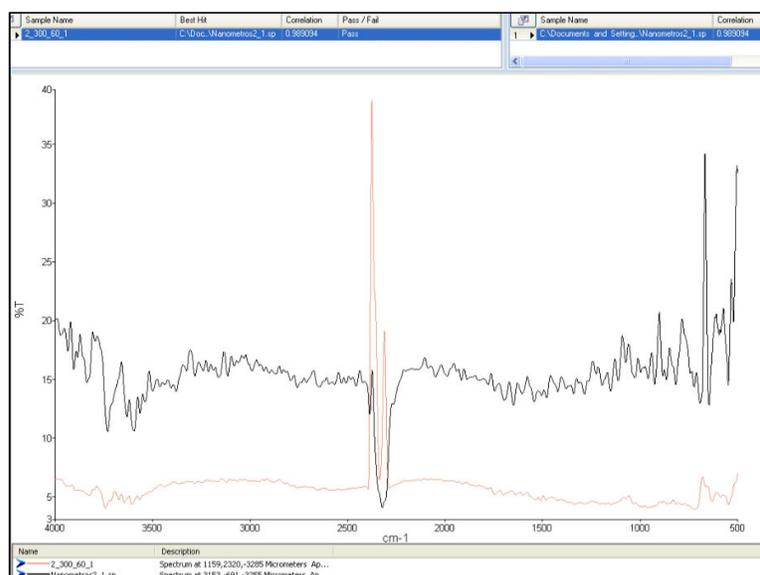
**Figura A III 3** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 y calcinada a 500 °C por 30 min



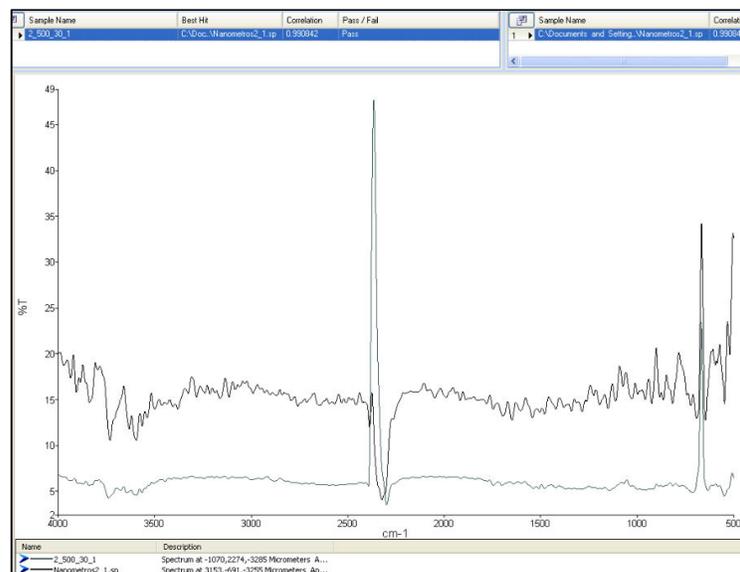
**Figura A III 4** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 1 y calcinada a 500 °C por 60 min



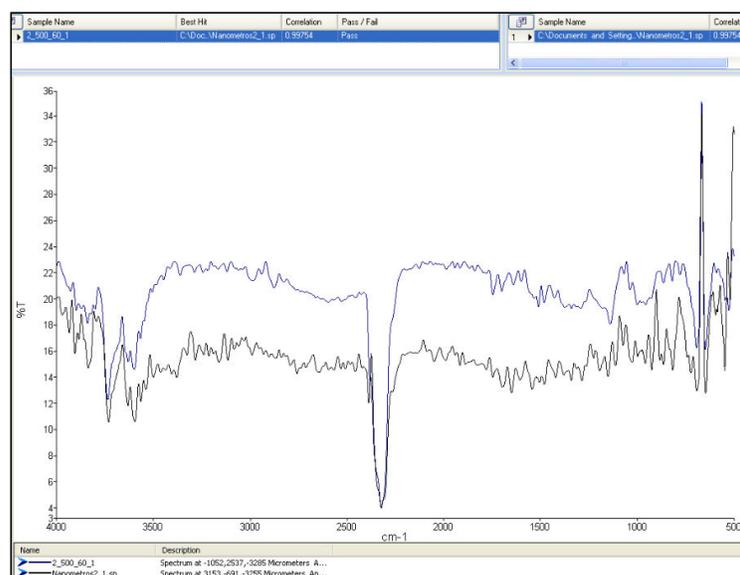
**Figura A III 5** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a 300 °C por 30 min



**Figura A III 6** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para TiO<sub>2</sub> comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a 300 °C por 60 min



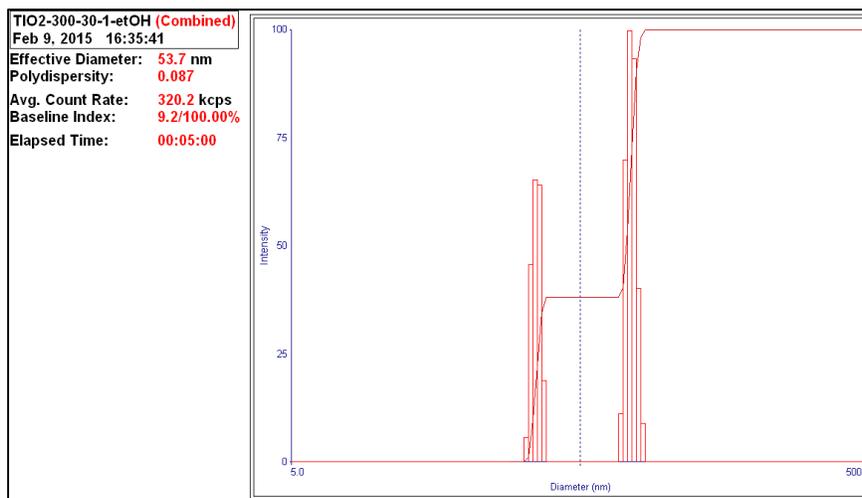
**Figura A III 7** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para  $\text{TiO}_2$  comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min



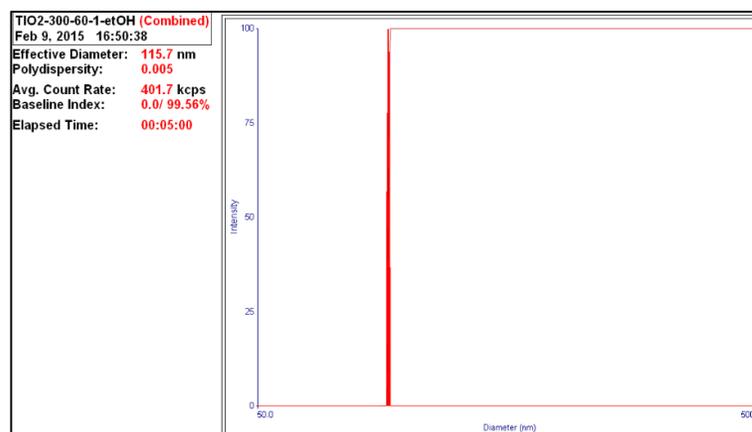
**Figura A III 8** Comparación entre los espectros obtenidos por FTIR para  $\text{TiO}_2$  comercial y una muestra sintetizada por el método 2 y calcinada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min

## ANEXO IV

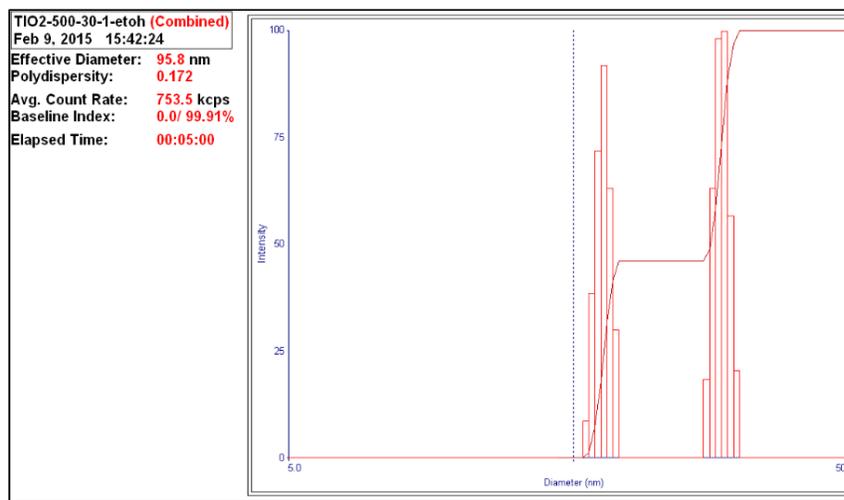
## ANÁLISIS DLS PARA CADA MÉTODO DE SÍNTESIS UTILIZADO



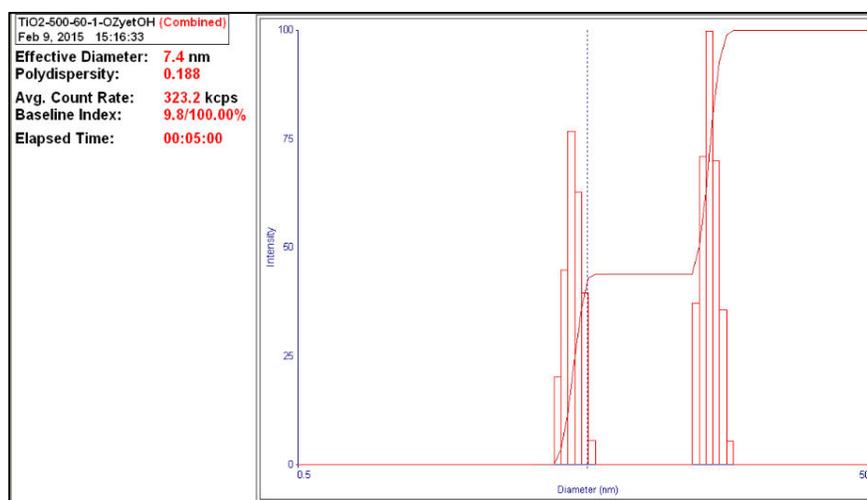
**Figura A IV 1** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 min



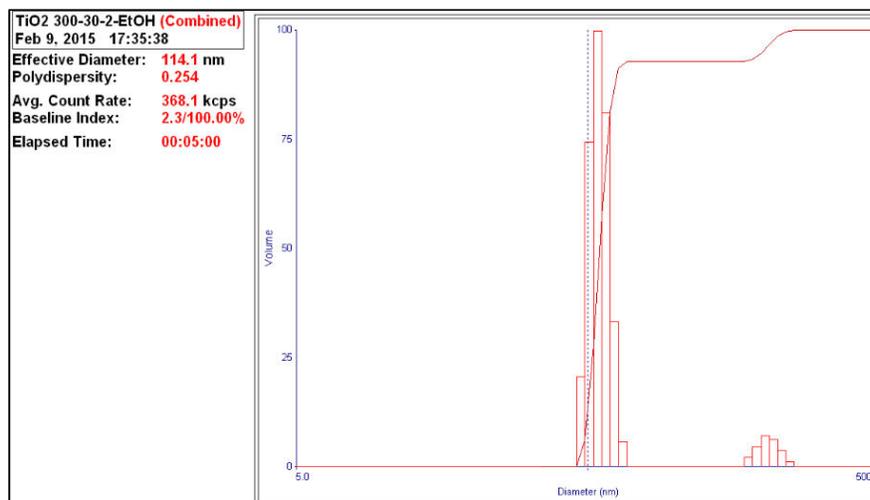
**Figura A IV 2** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 min



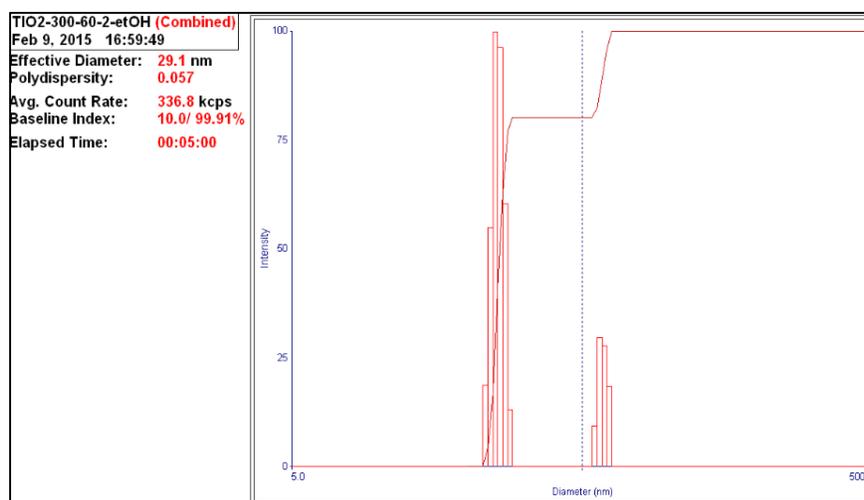
**Figura A IV 3** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min



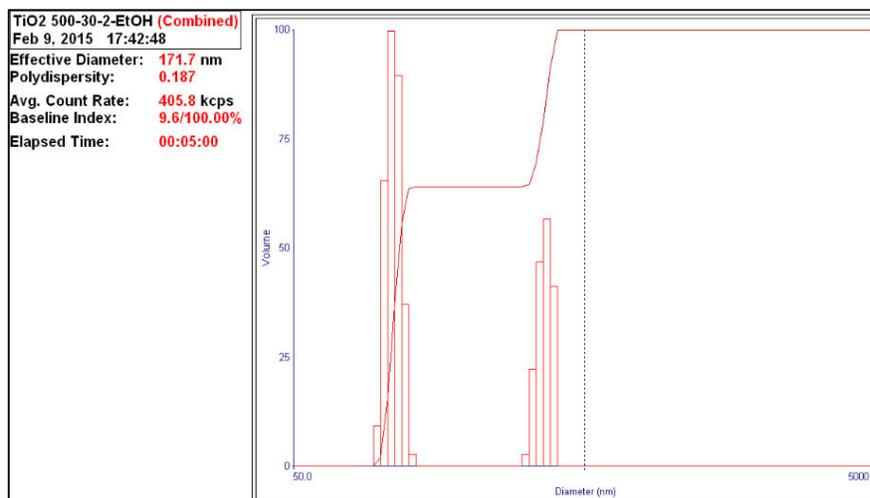
**Figura A IV 4** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 60 min



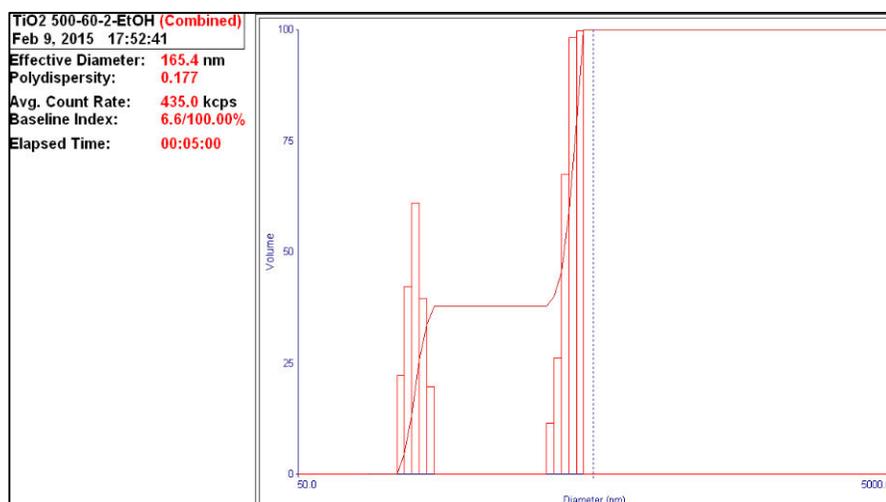
**Figura A IV 5** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 2 calcinada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min



**Figura A IV 6** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 2 calcinada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min



**Figura A IV 7** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 min



**Figura A IV 8** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 min

## ANEXO V

## ANÁLISIS DLS DE PARTÍCULAS OBTENIDO CON PERÍODO DE ENVEJECIMIENTO

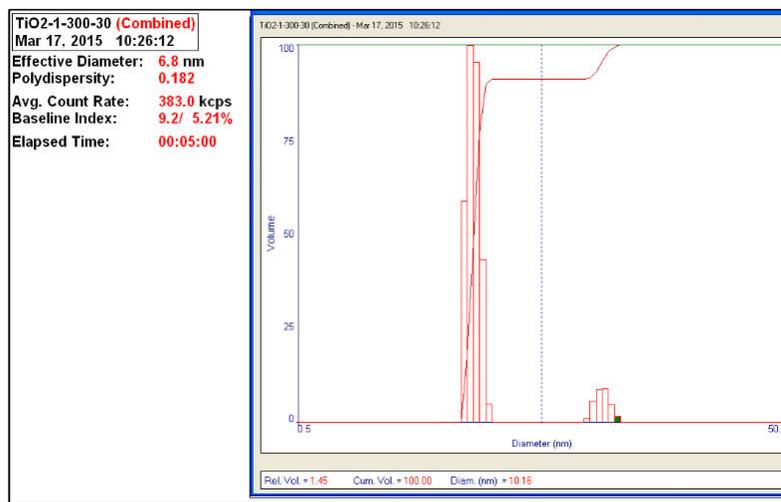


Figura A V 1 Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a  $300^\circ\text{C}$  por 30 min

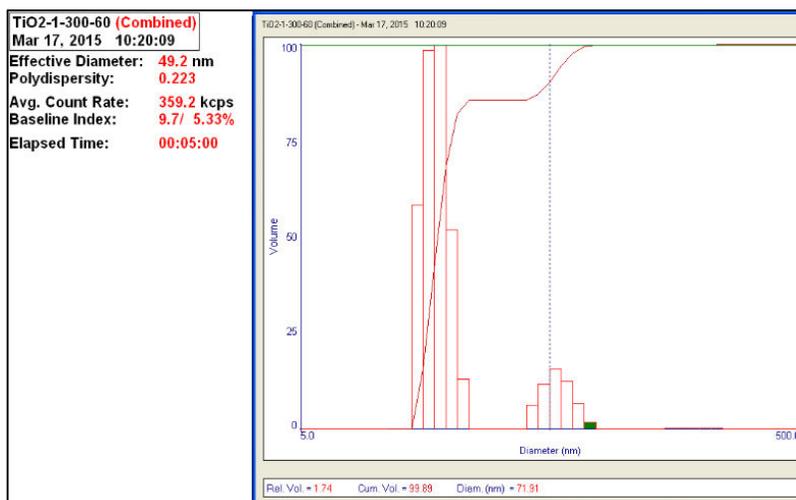
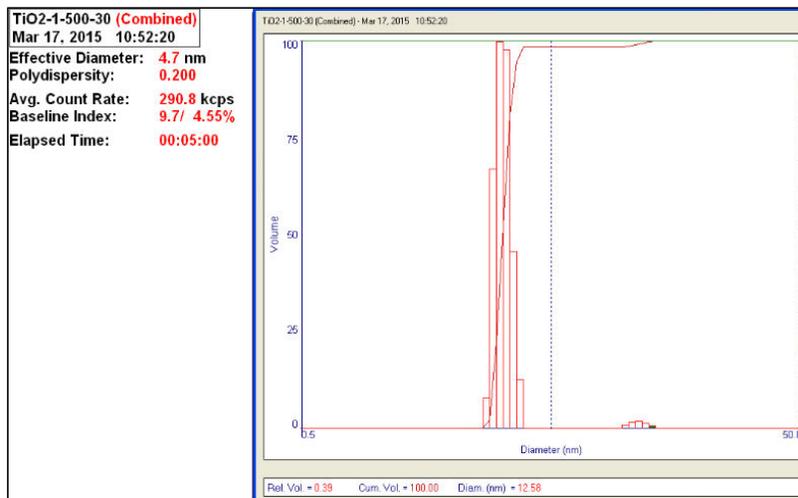
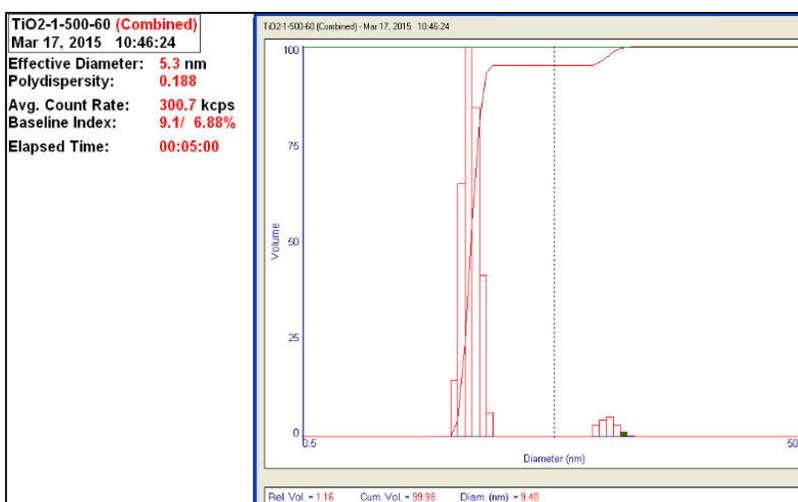


Figura A V 2 Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a  $300^\circ\text{C}$  por 60 min



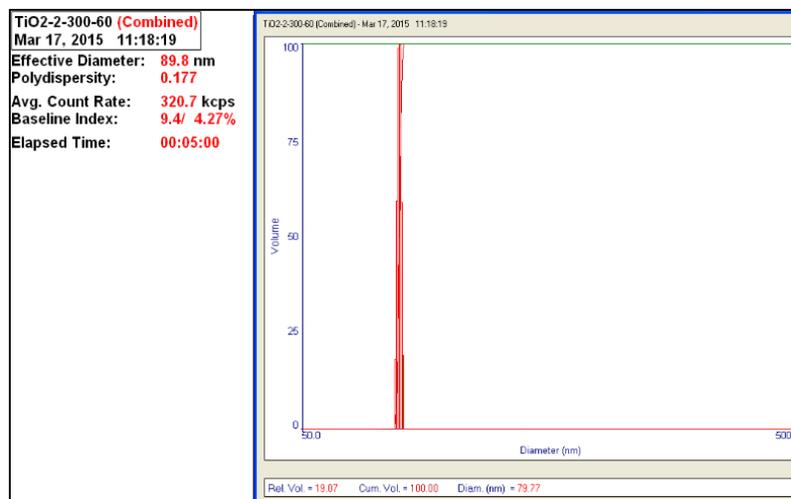
**Figura A V 3** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min



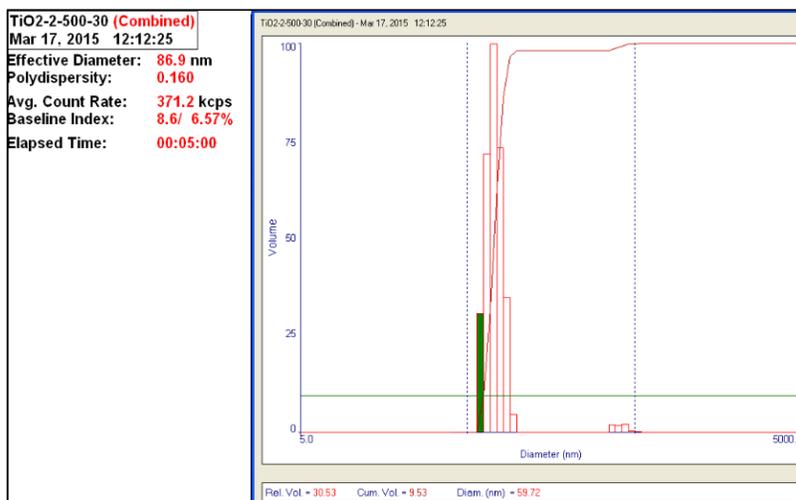
**Figura A V 4** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 1 calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 60 min



**Figura A V 5** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 min



**Figura A V 6** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 min



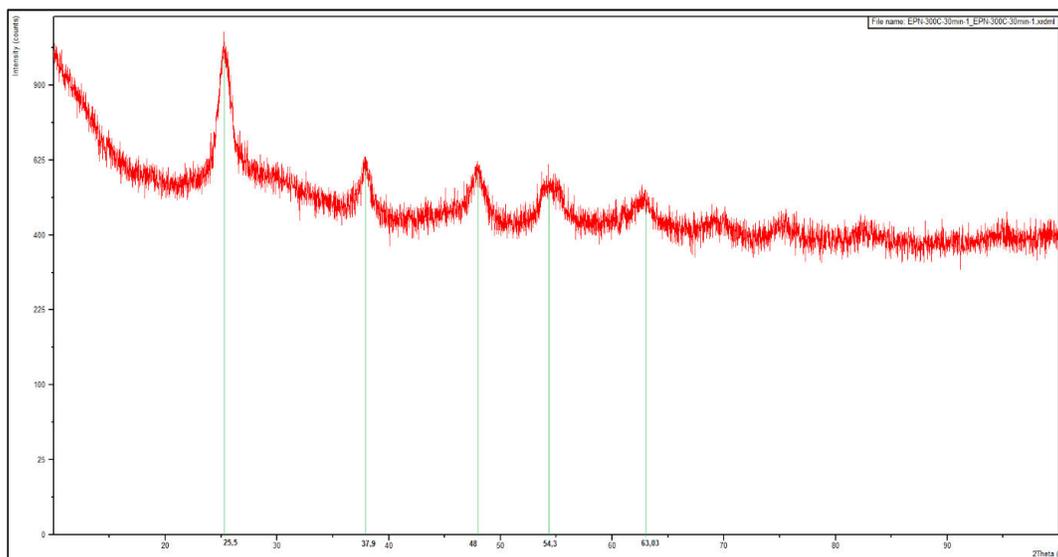
**Figura A V 7** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 2 calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 30 min



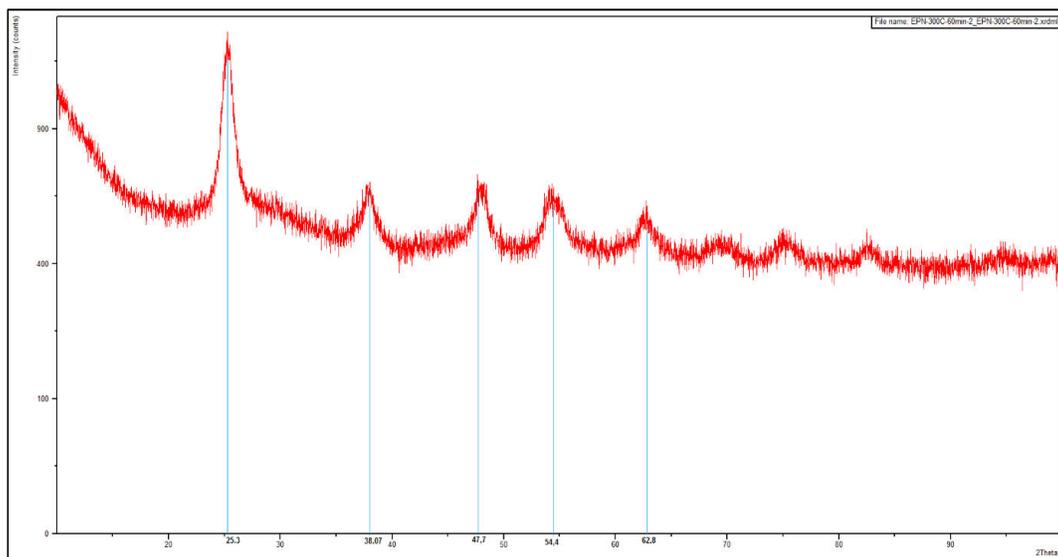
**Figura A V 8** Análisis obtenido mediante DLS para una muestra de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sintetizada por el método 2 calcinada a  $500^\circ\text{C}$  por 60 min

## ANEXO VI

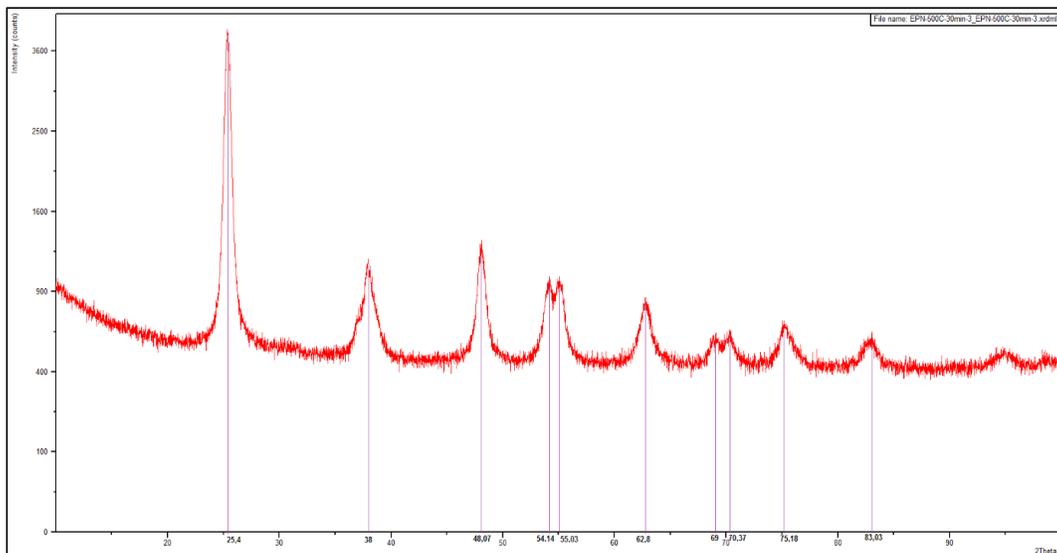
## ANÁLISIS DRX PARA CADA MÉTODO DE SÍNTESIS REALIZADO



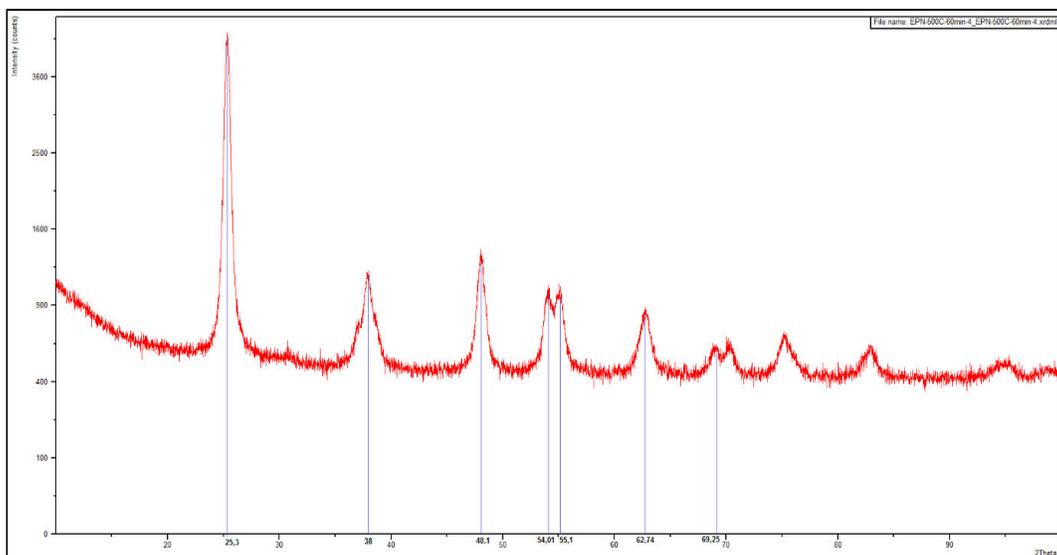
**Figura A VI 1** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 30 minutos



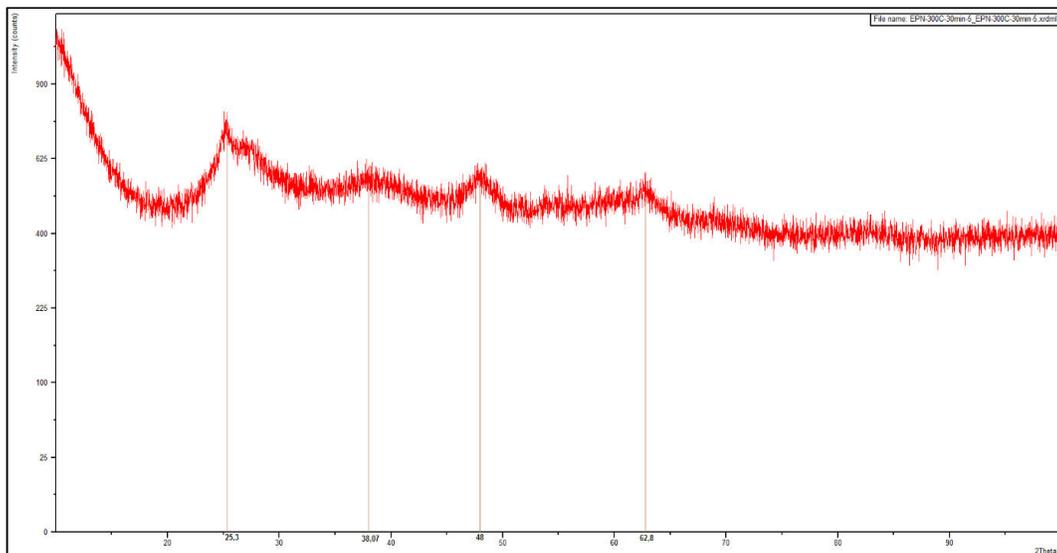
**Figura A VI 2** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 300 °C por 60 minutos



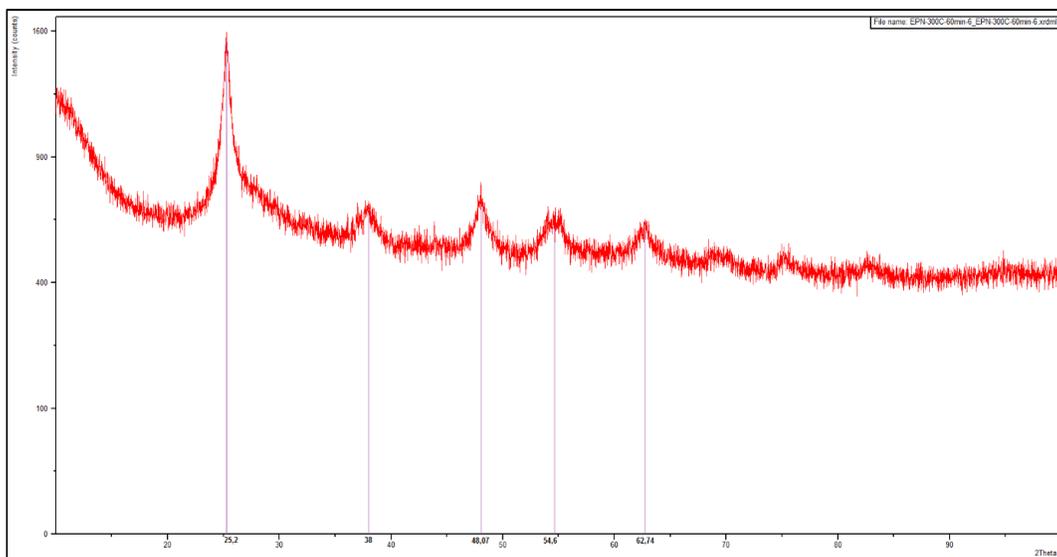
**Figura A VI 3** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 30 minutos



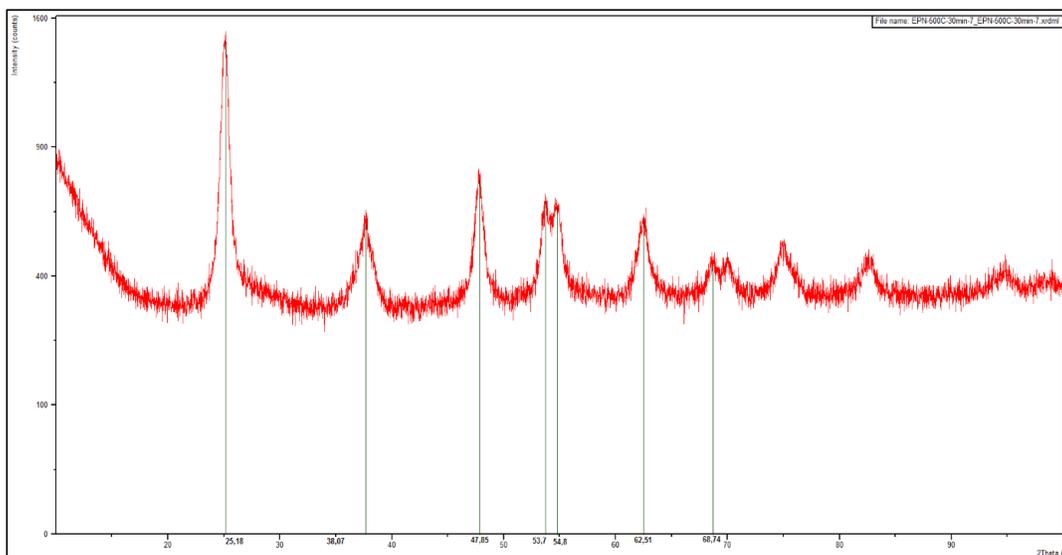
**Figura A VI 4** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 1 calcinada a 500 °C por 60 minutos



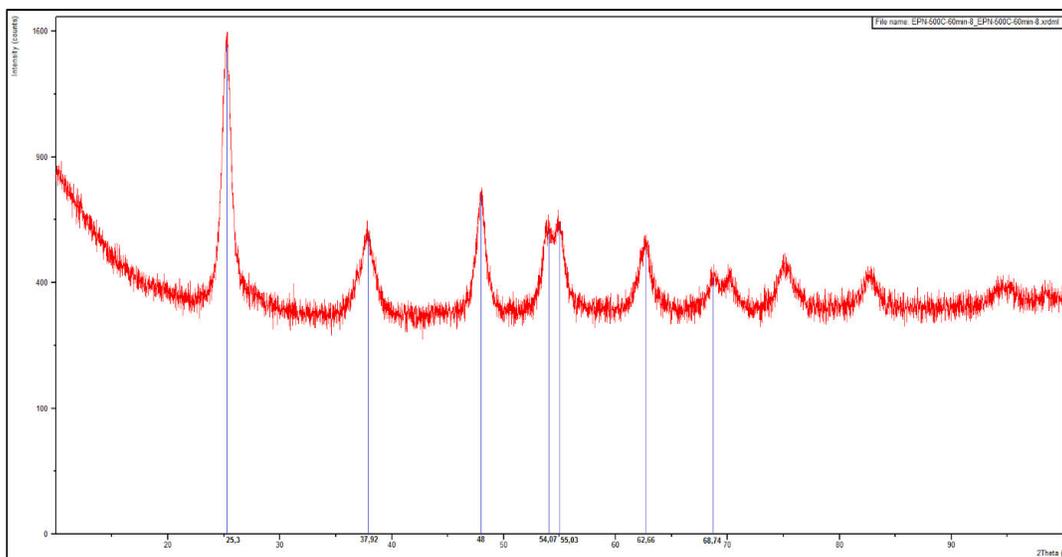
**Figura A VI 5** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 30 minutos



**Figura A VI 6** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 300 °C por 60 minutos



**Figura A VI 7** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 30 minutos



**Figura A VI 8** Difractograma obtenido para una muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada por el método 2 calcinada a 500 °C por 60 minutos

## ANEXO VII

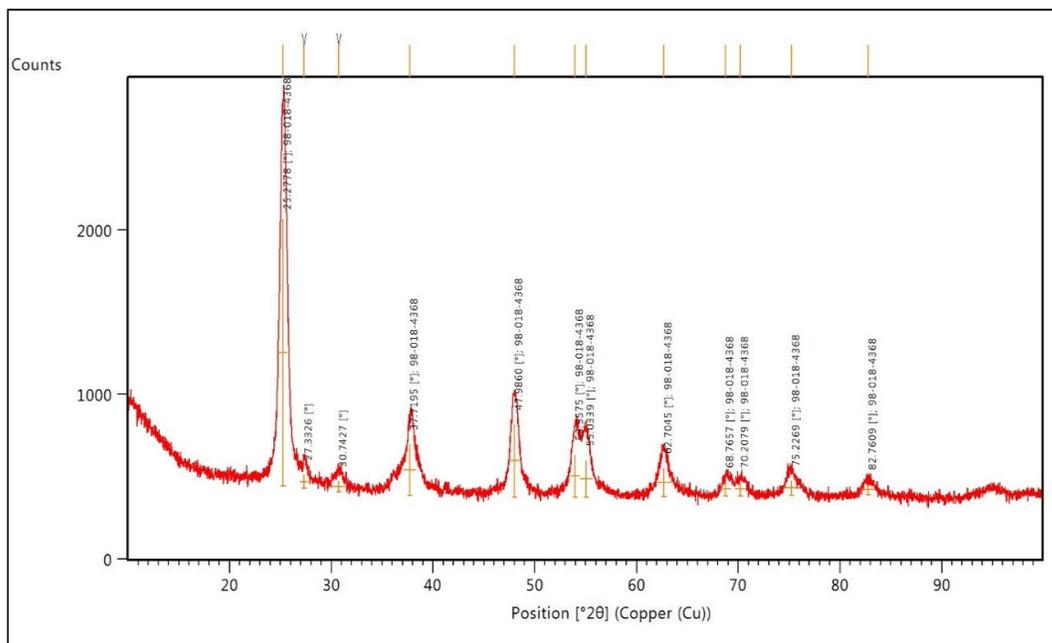
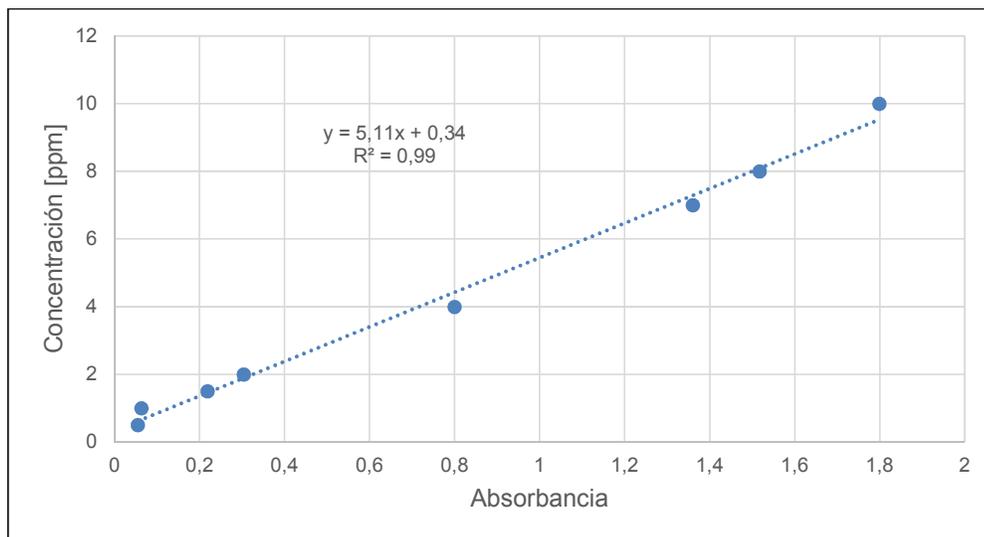
DIFRACTOGRAMA PARA MUESTRA SINTETIZADA POR EL MÉTODO 1 MODIFICADO CON LA ADICIÓN DE HNO<sub>3</sub>

Figura AVII 1 Difractograma para muestra sintetizada por el método 1 modificado con la adición de HNO<sub>3</sub>

## ANEXO VIII

### CURVA DE CALIBRACIÓN Y COEFICIENTE DE CORRELACIÓN DEL AZUL DE METILENO



**Figura A VIII 1** Curva de calibración y coeficiente de correlación de 0,99 del azul de metileno

## ANEXO IX

## BALANCE DE MASA

A escala laboratorio:

Etapa: Precipitación

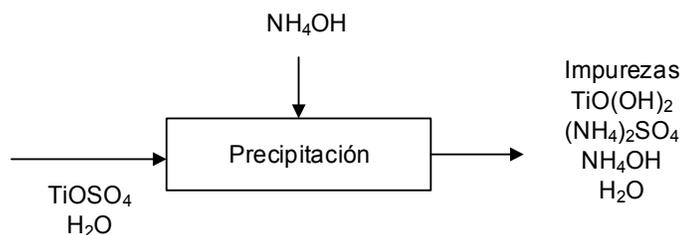


Figura A IX 1 Diagrama del proceso de precipitación

De acuerdo a la etiqueta que presenta el oxisulfato de titanio ( $\geq 29\%$  Ti como base de  $\text{TiO}_2$ ), reactivo utilizado como precursor del dióxido de titanio, se obtiene que:

$$1\,000\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4} \times 0,29 = 290\text{ kg}_{\text{Ti}}$$

$$290\text{ kg}_{\text{Ti}} \times \frac{79,9\text{ kg}_{\text{TiO}_2}}{47,9\text{ kg}_{\text{Ti}}} = 483,74\text{ kg}_{\text{TiO}_2}$$

$$\% \text{Pureza del reactivo} = \frac{483,74\text{ kg}_{\text{TiO}_2}}{1\,000\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4}} \times 100 = 48,38\%$$

$$\therefore 1\,000\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4} \times (1 - 0,4838) = 516,2\text{ kg}_{\text{Impurezas}}$$

De acuerdo a la ecuación [1.1]

$$1\,000\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4} \times 0,4838 \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{TiOSO}_4}}{159,93\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4}} \times \frac{2\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{ kmol}_{\text{TiOSO}_4}} = 6,05\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\therefore \text{RL} = \text{TiOSO}_4$$

$$6,05\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{18\text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{O}}} = 108,9\text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\therefore \text{Sobran } 119\,891,1\text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$$

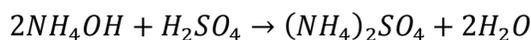
$$1\,000\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4} \times 0,4838 \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{TiOSO}_4}}{159,93\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4}} \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{TiO(OH)}_2}}{1\text{ kmol}_{\text{TiOSO}_4}} = 3,025\text{ kmol}_{\text{TiO(OH)}_2}$$

$$1\,000\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4} \times 0,4838 \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{TiOSO}_4}}{159,93\text{ kg}_{\text{TiOSO}_4}} \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1\text{ kmol}_{\text{TiOSO}_4}} = 3,025\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

En el caso del hidróxido de amonio al 10% w/w,

$$2800\text{ L}_{\text{NH}_4\text{OH}} \times 0,9 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 2\,520\text{ kg}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

De acuerdo a la reacción siguiente:



$$2\,520\text{ kg}_{\text{NH}_4\text{OH}} \times 0,1 \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}}{35,04\text{ kg}_{\text{NH}_4\text{OH}}} \times \frac{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2\text{ kmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 3,59\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\therefore \text{RL} = \text{H}_2\text{SO}_4$$

Se obtiene que:

$$3,025\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \frac{2\text{ kmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \times \frac{35,04\text{ kg}_{\text{NH}_4\text{OH}}}{1\text{ kmol}_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 211,99\text{ g}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$\therefore \text{Sobran } 40,01\text{ kg}_{\text{NH}_4\text{OH}}$$

$$3,025\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1\text{ kmol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \times \frac{132\text{ kg}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{1\text{ kmol}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}} = 399,3\text{ kg}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}$$

$$3,025\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \frac{2\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \times \frac{18\text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{1\text{ kmol}_{\text{H}_2\text{O}}} = 108,9\text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$2\,520\text{ kg}_{\text{NH}_4\text{OH}} \times (1 - 0,1) = 2\,268\text{ kg}_{\text{H}_2\text{O}}$$

Etapas: Evaporación

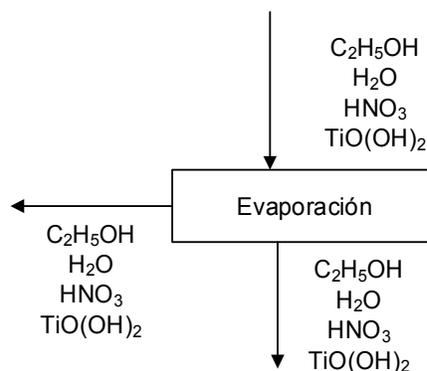


Figura A IX 2 Diagrama del proceso de evaporación

En el caso de etanol absoluto 97% w/w y ácido nítrico 10% w/w:

$$16\,000\text{ L}_{C_2H_5OH} \times 0,794 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 12\,704\text{ kg}_{C_2H_5OH}$$

$$12\,704\text{ kg}_{C_2H_5OH} \times (0,97) = 12\,322,9\text{ kg}_{C_2H_5OH} \therefore 381,1\text{ kg}_{H_2O}$$

$$6\,000\text{ L}_{HNO_3} \times 1,022 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 6\,132\text{ kg}_{HNO_3}$$

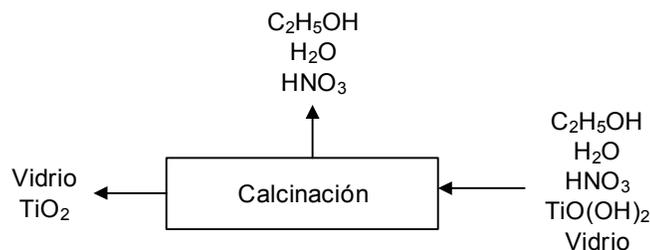
$$6\,132\text{ kg}_{HNO_3} \times (0,1) = 613,2\text{ kg}_{HNO_3} \therefore 5\,518,9\text{ kg}_{H_2O}$$

$$\text{Agua total} = 40\,000 + 381,1 + 5\,518,9 = 45\,900\text{ kg}_{H_2O}$$

El 70% de evaporación de agua, etanol y ácido nítrico asumido fue determinado con base en varios ensayos previos realizados a lo largo del desarrollo experimental, en el proceso de evaporación se obtiene lo siguiente:

$$\text{Se evapora} = 0,7 \times [12\,322,9\text{ g}_{C_2H_5OH} + 613,2\text{ kg}_{HNO_3} + 45\,900\text{ kg}_{H_2O}] = 41\,185,3\text{ kg}$$

Etapa: Calcinación



**Figura A IX 3** Diagrama del proceso de calcinación

De acuerdo a la ecuación [1.2]:

$$3,025\text{ kmol}_{TiO(OH)_2} \times \frac{1\text{ kmol}_{TiO_2}}{1\text{ kmol}_{TiO(OH)_2}} \times \frac{79,9\text{ kg}_{TiO_2}}{1\text{ kmol}_{TiO_2}} = 241,97\text{ kg}_{TiO_2}$$

$$3,025\text{ kmol}_{TiO(OH)_2} \times \frac{1\text{ kmol}_{H_2O}}{1\text{ kmol}_{TiO(OH)_2}} \times \frac{18\text{ kg}_{H_2O}}{1\text{ kmol}_{H_2O}} = 54,12\text{ kg}_{H_2O}$$

## ANEXO X

## BALANCE DE ENERGÍA

Etapa: Evaporación

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} \times cp_{H_2O} \times \Delta T + m_{H_2O} \times Lp_{H_2O}$$

$$Q_{H_2O} = \frac{45\,900 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{18 \text{ kg}} \times 75\,256 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} + \frac{32\,130 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{18 \text{ kg}} \times 41708\,000 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$$

$$= 8,5 \times 10^{10} \text{ J}$$

$$Q_{EtOH} = m_{EtOH} \times cp_{EtOH} \times \Delta T + m_{EtOH} \times Lp_{EtOH}$$

$$Q_{EtOH} = \frac{12\,323 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{46 \text{ kg}} \times 124\,280 \frac{\text{J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} + \frac{8\,626 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{46 \text{ kg}} \times 38654000 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} = 9,0796 \times 10^9 \text{ J}$$

$$Q_{HNO_3} = m_{HNO_3} \times cp_{HNO_3} \times \Delta T + m_{HNO_3} \times Lp_{HNO_3}$$

$$Q_{HNO_3} = \frac{613,2 \text{ kg} \cdot 1000 \cdot \text{g}}{1 \text{ kg}} \times 1,744 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} + \frac{429,24 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{63 \text{ kg}} \times 14832000 \frac{\text{J}}{\text{kmol}}$$

$$= 1,598 \times 10^8 \text{ J}$$

$$Q_{Ti(OH)_2} = m_{Ti(OH)_2} \times cp_{Ti(OH)_2} \times \Delta T$$

$$Q_{Ti(OH)_2} = \frac{296,09 \text{ kg} \cdot 1000 \cdot \text{g}}{1 \text{ kg}} \times 1\,100 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} = 1,791 \times 10^{10} \text{ J}$$

$$Q_{requerido} = Q_{H_2O} + Q_{HNO_3} + Q_{EtOH} + Q_{Ti(OH)_2}$$

$$Q_{requerido} = 8,5 \times 10^{10} + 9,0796 \times 10^9 + 1,598 \times 10^8 + 1,791 \times 10^{10} = 1,212 \times 10^{11} \text{ J}$$

Poder calórico del Diesel: 43,10 MJ/kg

$$m_{Diesel} = \frac{1,212 \times 10^{11} \text{ J} \cdot \text{MJ}}{1\,000\,000 \text{ J}} \times \frac{\text{kg}}{43,10 \text{ MJ}} = 2602,24 \text{ kg}$$

Etapa: Calcinación

$$Q_{H_2O} = m_{H_2O} \times cp_{H_2O} \times \Delta T + m_{H_2O} \times Lp_{H_2O} + m_{H_2O} \times cp_{H_2O} \times \Delta T$$

$$Q_{H_2O} = \frac{13824 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{18 \text{ kg}} \times \left( \frac{75\,256 \text{ J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} \times \frac{41708\,000 \text{ J}}{\text{kmol}} \times \frac{8,657 \cdot 4,18 \cdot 1000 \text{ g mol}^{-1} \cdot \text{cal}}{\text{cal} \cdot \text{g mol}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{kmol}} \times (500 - 80) \right) = 4,688 \times 10^{10} \text{ J}$$

$$Q_{EtOH} = m_{EtOH} \times cp_{EtOH} \times \Delta T + m_{EtOH} \times Lp_{EtOH} + m_{EtOH} \times cp_{EtOH} \times \Delta T$$

$$Q_{EtOH} = \frac{3697 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{46 \text{ kg}} \times \left( \frac{124280 \text{ J}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} + \frac{38654000 \text{ J}}{\text{kmol}} + \frac{24,319 \cdot 4,18 \cdot 1000 \text{ g mol} \cdot \text{J} \cdot \text{cal}}{\text{cal} \cdot \text{g mol} \cdot \text{K} \cdot \text{kmol}} \times (500 - 80) \right) = 7,087 \times 10^9 \text{ J}$$

$$Q_{HNO_3} = m_{HNO_3} \times cp_{HNO_3} \times \Delta T + m_{HNO_3} \times Lp_{HNO_3} + m_{HNO_3} \times cp_{HNO_3} \times \Delta T$$

$$Q_{HNO_3} = \frac{183,96 \text{ kg} \cdot 1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 1,744 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \times (80 - 25) \cdot \text{K} + \frac{183,96 \text{ kg} \cdot \text{kmol}}{63 \text{ kg}} \times 14832000 \frac{\text{J}}{\text{kmol}} + \frac{183,96 \text{ kg} \cdot 1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 0,8586 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \times (500 - 80) = 1,273 \times 10^8 \text{ J}$$

$$Q_{Ti(OH)_2} = m_{Ti(OH)_2} \times cp_{Ti(OH)_2} \times \Delta T$$

$$Q_{Ti(OH)_2} = \frac{241,97 \text{ kg} \cdot 1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times 1100 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \times (500 - 25) \cdot \text{K} = 1,264 \times 10^{11} \text{ J}$$

$$Q_{requerido} = Q_{H_2O} + Q_{HNO_3} + Q_{EtOH} + Q_{Ti(OH)_2}$$

$$Q_{requerido} = 4,688 \times 10^{10} + 7,087 \times 10^9 + 1,273 \times 10^8 + 1,264 \times 10^{11} = 1,805 \times 10^{11} \text{ J}$$

Poder calórico del Diesel: 43,10 MJ/kg

$$m_{Diesel} = \frac{1,805 \times 10^{11} \text{ J} \cdot \text{MJ}}{1\,000\,000 \text{ J}} \times \frac{\text{kg}}{43,10 \text{ MJ}} = 4188,55 \text{ kg}$$

Litros totales necesarios para los procesos de calentamiento

$$m_{Diesel} = 4188,55 + 2602,24 = \frac{6790,8 \text{ kg} \cdot 1000 \cdot \text{L} \cdot \text{m}^3}{832 \text{ kg} \cdot \text{m}^3} = 8162,01 \text{ L}$$