



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

“Estudio de la Conductividad Térmica de un
Recubrimiento basado en nanopartículas de TiO_2
Sintetizadas por el método sol-gel y su aplicación en tejas”

Tesis para obtener el grado de:
Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:
David Mendoza Cachú

Asesor:
Dr. Gerardo A. Rosas Trejo
Doctor en Ciencias e Ingeniería de Materiales

MORELIA, MICHOACÁN, MÉXICO; FEBRERO DE 2014

DEDICATORIA

A mis padres, pilares fundamentales en la construcción de mi vida; por el apoyo que me han brindado a lo largo de los años, sin ellos nada sería posible.

A mis hermanos, quienes siempre han creído en mí y me han apoyado incondicionalmente.

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por el apoyo brindado durante el periodo de estancia en el posgrado, contribuyendo a concluir en tiempo y forma el proyecto de investigación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por abrirme sus puertas y brindarme la posibilidad de superarme personal y profesionalmente.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por la capacitación proporcionada. También por todas las facilidades ofrecidas en el uso de las herramientas necesarias para el desarrollo del proyecto de investigación.

Al Dr. Gerardo A. Rosas Trejo quien me apoyó durante dos años en el programa de Maestría. Su asesoría académica fue esencial para la consecución de los objetivos establecidos en principio.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
RESUMEN	x
ABSTRACT	xi
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Objetivo general del proyecto	4
I.1.1. Objetivos particulares	4
I.2. Justificación	5
I.3. Hipótesis	6
CAPÍTULO II. REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE	7
II.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2	8
II.2. Dispersión de nanopartículas	19
II.3. Recubrimientos compuestos: nanomateriales/resinas	25
II.4. Medición de la conductividad térmica en nanofluidos	25
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
III.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2	29
III.1.1. Procedimiento	30
III.1.2. Adición de agentes modificadores	32
III.1.3. Muestras seleccionadas	34
III.1.4. Caracterización química y estructural de nanopartículas	35
III.2. Dispersión de nanopartículas en un medio polimérico	36
III.2.1. Materiales	36
III.2.2. Procedimiento	37

III.2.3. Caracterización del grado de dispersión	39
III.3. Aplicación del recubrimiento en el material base (teja)	39
III.3.1. Procedimiento	40
III.3.2. Caracterización del recubrimiento aplicado sobre la teja	41
III.4. Conductividad térmica en el recubrimiento	41
III.4.1. Conductividad térmica en el recubrimiento aplicado sobre la teja	42
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
IV.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2	45
IV.1.1. Espectroscopía de infrarrojo-ATR	48
IV.1.2. Espectroscopía UV-Vis	57
IV.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	61
IV.2. Dispersión de nanopartículas en un medio polimérico	70
IV.2.1. Estudio de la dispersión de TiO_2 por MET	71
IV.3. Aplicación del recubrimiento en el material base y evaluación de su adherencia	74
IV.3.1. Estudio de la adherencia del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido (MEB)	78
IV.4. Estudio de la conductividad térmica	89
IV.4.1. Conductividad térmica en el material base sin recubrimiento	89
IV.4.2. Conductividad térmica en la teja recubierta	91
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	96
VI. REFERENCIAS	100
VII. ANEXOS	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Fases polimórficas más comunes del TiO_2 : (a) anatasa, (b) espacios interatómicos en una molécula de TiO_2 en fase anatasa y, (c) rutilo.....	2
Figura 2.1. Patrón de DRX de los nanopulvos tal como fueron preparados.....	8
Figura 2.2. Micrografía de MEB con emisión de campo de los polvos de TiO_2 tal como fueron preparados por el proceso de combustión de gel (electrones secundarios).....	9
Figura 2.3. Patrón de DRX de la titania tal como fue sintetizada.....	10
Figura 2.4. (a) Patrón de DRX de las muestras recocidas a varias temperaturas. (b) Variación del tamaño de partícula en función de la temperatura de calcinación (fase anatasa).....	11
Figura 2.5. Imágenes de MET de alta resolución de la titania amorfa en (a) baja y (b) alta magnificación. El recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier.....	13
Figura 2.6. Patrones de DRX de nanopartículas de TiO_2 preparadas por tratamiento hidrotérmal: (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita.....	14
Figura 2.7. Imágenes de alta resolución en MET de las nanopartículas de anatasa en (a) baja y (b) alta magnificación. El recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier.....	15
Figura 2.8. Imágenes de MET de nanopartículas uniformes de TiO_2 en fase anatasa.....	16
Figura 2.9. Patrones de DRX de los polvos de TiO_2 sintetizados: (a) sin ácido, (b) HCl , (c) HNO_3 , (d) H_2SO_4 , (e) CH_3COOH , y (f) H_3PO_4 . A denota anatasa y R denota rutilo.....	18
Figura 2.10. Imágenes de MEB de los polvos de TiO_2 sintetizados: (a) Ti-sin ácido, (b) Ti-HCl, (c) Ti- HNO_3 , (d) Ti- H_2SO_4 , (e) Ti- CH_3COOH , y (f) Ti- H_3PO_4	18
Figura 2.11. Micrografías ópticas de nanopartículas de TiO_2 , (a) tal como se recibieron, (b) dispersas en epoxi sin tratamiento superficial, (c) con el surfactante A y, (d) con el surfactante B.....	20
Figura 2.12. MET de la dispersión de nano-fibras de ZnO en la matriz de resina tratadas con el método de surfactante y tratamiento de deposición de compuestos inorgánicos.....	21
Figura 2.13. Imágenes de MEB de las nanopartículas estudiadas.....	22
Figura 2.14. Imágenes de MET de las nanopartículas de CN en nanofluidos a base de agua preparados por método en dos pasos (la barra de escala es equivalente a 200nm)...	23
Figura 2.15. Imágenes de MET de partículas de Ag en nanofluidos a base de aceite preparados por el método en dos pasos (la barra de escala es 50 nm).....	24
Figura 2.16. (a) Imagen de MET y (b) distribución de tamaño de las partículas de Ag en nanofluidos basados en aceite preparados por el sistema de pulverización con magneto (método en un paso).....	25

Figura 2.17. Evolución de la conductividad térmica del nanofluido etilenglicol/ZnO, en función de: (a) la fracción en volumen de ZnO y, (b) la temperatura.....	27
Figura 3.1. Procedimiento general para el desarrollo del proyecto.....	29
Figura 3.2. Diagrama de bloques acerca de la síntesis de nanopartículas de TiO ₂ siguiendo una ruta “sol-gel”.....	30
Figura 3.3. Proceso de síntesis de partículas de TiO ₂ , (a) agitación constante durante 3 horas y, (b) obtención de una coloración lechosa por la reacción de hidrólisis del precursor de titanio.....	32
Figura 3.4. (a) Proceso de centrifugación y precipitación de las partículas y, (b) redispersión de los polvos en alcohol etílico.....	32
Figura 3.5. Diagrama de bloques para el proceso de dispersión de nanopartículas de TiO ₂ en una matriz polimérica.....	37
Figura 3.6. (a) Dispersión manual de las partículas de TiO ₂ y, (b) baño ultrasónico ELMA D-7824, operando con una frecuencia de 50-60 Hz y 40 W de potencia.....	38
Figura 3.7. Proceso de aplicación del recubrimiento resina-TiO ₂ en el material base (teja).....	40
Figura 3.8. Diagrama de bloques para el estudio térmico de la teja con y sin recubrimiento.....	42
Figura 3.9. (a) Medición de la temperatura superficial de la teja recubierta y, (b) termómetro infrarrojo.....	43
Figura 4.1. Muestras seleccionadas para el estudio, cuyas composiciones se establecen en la Tabla 3.2.: (a) sin agentes modificadores, (b) con PVP, (c) con PVP + ácido acético y, (d) con PVP + dietilentriamina.....	46
Figura 4.2. (a) Muestra sin agentes modificadores mostrando precipitación de partículas y (b) Muestra con PVP observando sedimentación de las partículas primarias.....	47
Figura 4.3. Espectro ATR-IR del alcohol isopropílico.....	49
Figura 4.4. Espectro ATR-IR del alcohol etílico.....	50
Figura 4.5. Espectro ATR-IR del precursor de titanio (TTIP).....	51
Figura 4.6. Espectro ATR-IR del ácido acético (modificador de pH).....	51
Figura 4.7. Espectro ATR-IR de la dietilentriamina.....	52
Figura 4.8. Espectro ATR-IR del agente inhibidor del crecimiento (PVP).....	53
Figura 4.9. Espectros ATR-IR de las muestras seleccionadas para el estudio acerca de la síntesis de TiO ₂ : (a) muestra estándar, (b) muestra con PVP, (c) muestra con PVP + ácido acético y, (d) muestra con PVP + dietilentriamina.....	54
Figura 4.10. Espectro UV-Vis del alcohol etílico.....	57
Figura 4.11. Espectros UV-Vis obtenidos a partir de las muestras 1, 2 y 3.....	58
Figura 4.12. Espectro UV-Vis de la muestra modificada con dietilentriamina.....	60
Figura 4.13. Imágenes por MET de las partículas sintetizadas bajo las condiciones establecidas para la muestra estándar, vía sol-gel: (a) baja resolución, mostrando una morfología esférica en las partículas sintetizadas y, (b) alta resolución, el recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier.....	62
Figura 4.14. Imágenes por MET de la muestra con adición de PVP, en: (a) baja resolución y (b) alta resolución, el recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier.....	63
Figura 4.15. Imagen por MET de las partículas obtenidas de la muestra con adición de PVP, mostrando bajo grado de cristalización y fase anatasa (d está medida en nm).....	63

Figura 4.16. Imágenes de MET de las partículas sintetizadas con la inclusión de ácido acético con aparente aglomeración de las partículas primarias.....	64
Figura 4.17. Imágenes de MET de las partículas de TiO_2 sintetizadas con la adición de ácido acético mostrando la presencia de partículas dentro del rango nanométrico.....	65
Figura 4.18. Imágenes por MET de las partículas sintetizadas a partir de la muestra con PVP + ácido acético, mostrando la formación de TiO_2 : (a) partículas de 4 a 6 nm, fase anatasa y rutilo, (b) y (c) partículas en fase anatasa y tamaño de 4 a 6 nm y, (d) partículas con tamaño superior a los 6 nm y en fase anatasa; las imágenes interiores corresponden a la rápida transformada de Fourier (d está medida en nm.).....	66
Figura 4.19. Imágenes por MET de las partículas sintetizadas mediante la muestra con PVP + dietilentriamina: (a) zona con alta resolución correspondiente a los planos (2 0 0) del rutilo y, (b) zona con alta resolución con distancias correspondientes a los planos (1 1 1) de la fase rutilo, de acuerdo con las tarjetas de difracción de R-X.....	68
Figura 4.20. Espectro EDS de la muestra con PVP + dietilentriamina.....	69
Figura 4.21. Imágenes por MEB de emisión de campo: (a) baja magnificación y, (b) alta magnificación.....	69
Figura 4.22. Dispersión de nanopartículas en resina epóxica: (a) 50%, (b) 25% y, (c) 12.5% en volumen de suspensión de partículas de TiO_2 en etanol y, (d) 100% resina....	70
Figura 4.23. Imagen de MET de campo claro de la resina epóxica con 12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol disperso en la matriz.....	72
Figura 4.24. Imagen de MET de campo claro del recubrimiento base resina + 25% en volumen de la suspensión de nanopartículas de TiO_2 en etanol.....	73
Figura 4.25. Imagen de MET de campo claro del recubrimiento base resina + 50% en volumen de la suspensión de nanopartículas de TiO_2 en etanol.....	74
Figura 4.26. (a) Aplicación del recubrimiento en la teja y, (b) obtención de un acabado arquitectónicamente atractivo.....	75
Figura 4.27. Imágenes de las muestras de teja recubiertas después de un mes de exposición a las condiciones de uso: (a) 100% resina, (b) resina+12.5%, (c) resina+25.0% y, (d) resina+50.0% vol. de la suspensión de partículas de TiO_2 en etanol.....	77
Figura 4.28. Imágenes por MEB de la muestra recubierta con resina sin TiO_2 : (a) baja magnificación y, (b) mayor magnificación en la interfase resina-teja.....	79
Figura 4.29. (a) Imagen por MEB de la interfase entre la teja y el recubrimiento de resina+12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol y, (b) mapeo químico.....	81
Figura 4.30. (a) Imagen de MEB del recubrimiento base resina+12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico mostrando la presencia de Titanio en la muestra.....	82
Figura 4.31. (a) Imagen por MEB de la interfase teja (zona 1)-recubrimiento (zona 2) con 25% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico de la región mostrando la formación de cloruros en la superficie de la teja.....	84

Figura 4.32. (a) Imagen de MEB del recubrimiento base resina+25% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico confirmando la presencia de titanio en el recubrimiento.....	85
Figura 4.33. (a) Imagen por MEB de la interfase teja-recubrimiento base resina+50% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico desarrollado con la finalidad de evaluar la presencia de carbonatos y cloruros.....	87
Figura 4.34. (a) Recubrimiento base resina+50% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico mostrando la presencia de titanio (los óvalos indican las zonas con mayor aglomeración de Ti).....	88
Figura 4.35. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja sin recubrimiento.....	90
Figura 4.36. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina.....	92
Figura 4.37. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina + 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.....	93
Figura 4.38. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina + 25% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.....	94
Figura 4.39. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina + 50% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Porcentaje de las fases observadas.....	12
Tabla 3.1. Reactivos empleados para la síntesis de nanopartículas de TiO_2	30
Tabla 3.2. Composiciones de las muestras seleccionadas para la síntesis y estudio de nanopartículas de TiO_2	34
Tabla 3.3. Diseño de los recubrimiento seleccionados para ser estudiados y, posteriormente, aplicados sobre el material base.....	39
Tabla 4.1. Número de onda para las bandas características de los grupos O-H y C-H presentes en las muestras elaboradas para la síntesis de TiO_2	55
Tabla 4.2. Absorbancia máxima y longitud de onda de la banda de absorción característica de las muestras estudiadas por UV-Vis.....	60
Tabla 4.3. Efecto de la adición de dióxido de titanio sobre el tiempo de fraguado del recubrimiento.....	76
Tabla 4.4. Temperatura superficial de la teja sin recubrimiento expuesta a condiciones climáticas de uso común: arriba y abajo.....	90
Tabla 4.5. Temperaturas superficiales de la teja recubierta expuesta a las condiciones climáticas de uso común: arriba y abajo.....	91
Tabla A1.1. Propiedades del dióxido de titanio.....	107
Tabla A2.1. Región X-H Estiramiento ($3600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$).....	111
Tabla A2.2. Región $\text{C}\equiv\text{X}$ Estiramiento ($2300\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$).....	112
Tabla A2.3. Región $\text{C}=\text{X}$ Estiramiento ($1850\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$).....	112
Tabla A2.4. Región de huella digital ($1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).....	113
Tabla A2.5. Frecuencias de absorción IR características de grupos funcionales orgánicos.....	114
Tabla A2.6. Frecuencias de absorción IR de grupos funcionales que contiene un carbonilo ($\text{C}=\text{O}$).....	115
Tabla A3.1. Distancias interplanares del TiO_2 : anatasa.....	117
Tabla A3.2. Distancias interplanares del TiO_2 : brooquita.....	118
Tabla A3.3. Distancias interplanares del TiO_2 : rutilo.....	119

RESUMEN

Los nanofluidos, que son materiales compuestos con un fluido base y nanopartículas, han adquirido gran importancia en el área de la ciencia de materiales. La mayoría de estos nanofluidos se basan en la inclusión de partículas metálicas, lo cual le infiere nuevas características al fluido base. La principal razón por la cual se han desarrollado es el incremento en las propiedades de conducción de calor. Por otro lado, se espera que incluyendo nanopartículas de materiales cerámicos, especialmente de óxidos metálicos, el nanofluido se pueda utilizar como recubrimiento y además presentar características de aislante térmico. El dióxido de titanio (TiO_2), debido a su gran actividad fotocatalítica y a su carácter birrefringente, es uno de los candidatos más importantes para su estudio en nanofluidos, esperando la obtención de materiales con buenas características aislantes.

En este trabajo, se desarrolla la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio mediante un método alternativo sol-gel y siguiendo una ruta orgánica, la cual emplea isopropóxido de titanio (IV) como precursor. Además, se evalúa la influencia de aditivos en la morfología y tamaño de los productos. Los materiales sintetizados fueron evaluados por técnicas de infrarrojo ATR, UV-Vis y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Los resultados muestran la formación efectiva de dióxido de titanio y también se demuestra que un medio ácido durante la síntesis es favorable para la eliminación de especies hidroxiladas de titanio y promoviendo la cristalización de TiO_2 en fase anatasa.

Se evalúa el grado de dispersión de las partículas en una matriz polimérica, esperando que se mejoren las características de conductividad térmica del fluido. El estudio de MET demostró que una dispersión homogénea es posible en función del porcentaje de TiO_2 adicionado en la matriz polimérica siendo mejor cuando se aumenta la cantidad en volumen de nanopartículas. Por último, se realiza la aplicación del recubrimiento en el material base con la finalidad de estudiar la conductividad térmica del material recubierto. Por último, se realizó un estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con el propósito de evaluar la adherencia del recubrimiento, aspecto que constituye parte primordial en la viabilidad para el uso del mismo.

Palabras Clave: Nanomateriales, sol-gel, aislante térmico, recubrimientos.

ABSTRACT

Nanofluids, which are materials formed by fluids and nanoparticles have acquired much attention in the materials science area. Most of them are based in the addition of metallic particles that gives a new series of characteristics to the base fluid. The increase in heat conduction properties constitutes the main reason of its development. On the other hand, it is expected that including nanoparticles of ceramic materials, especially metal oxides, in polymeric fluids can be used as coatings and promote its capacity to act as thermal insulating. Titanium dioxide (TiO_2), due to its high photocatalytic activity can be counted as the principal candidate to be studied along with polymers and form nanofluids that are capable to enhance their insulating properties.

In this work the synthesis of titanium dioxide nanoparticles is carried out by means of an alternative “sol” method and following an organic route, which employs titanium (IV) isopropoxide as precursor. Furthermore, the influence of additives over morphology and size of the products is evaluated. The synthesized materials were studied by ATR-IR techniques, UV-Vis and Transmission Electron Microscopy (TEM). Results show the formation of titanium dioxide and the capacity to avoid formation of hydroxyl groups under acidic conditions can also be demonstrated. This allows the crystallization of the anatase phase.

Moreover, particles dispersion degree in a polymeric matrix is evaluated, hoping for an increment in the thermal conductivity of the fluid. TEM studies indicate that homogeneous dispersion can be reached by varying the amount of TiO_2 added to the polymer, and being increased when the volume of particles is higher. Finally, coatings are applied to the base material and thermal studies are carried out in order to establish the insulating behavior of the composite material. At last, Scanning Electron Microscopy (MEB) analysis was made to evaluate coating adhesion, which is a key issue to obtain a suitable coating material.

Keywords: Nanomaterials, sol-gel, thermal insulator, coatings.

Capítulo I

Introducción

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material que ha adquirido gran importancia en varios procesos tecnológicos de nuestros días, encontrando una amplia variedad de aplicaciones, ya sea como el principal objeto de estudio o como parte secundaria en otros procesos. Algunos de los campos en donde ha encontrado bastante actividad son: celdas solares, dispositivos médicos, en pinturas y pigmentos [1-4], y sobre todo en la fotocatalisis [5-9].

El TiO_2 puede ser encontrado en tres fases polimórficas: (a) anatasa, que tiene una estructura tetragonal (densidad= 3.894 g/cm^3); (b) rutilo, con una estructura tetragonal (densidad= 4.25 g/cm^3); y (c) brookita, que se caracteriza por su estructura ortorrómbica (densidad= 4.12 g/cm^3), siendo la última una fase metaestable. Es por ello que, durante la síntesis de dióxido de titanio se espera la obtención de partículas en fase rutilo o anatasa. En la Figura 1.1 se puede observar con más claridad cada una de estas estructuras. Tanto la anatasa como el rutilo tienen estructuras tetragonales pero pertenecen a diferentes grupos espaciales. La anatasa pertenece al grupo espacial $I4_1/amd$ [10] con cuatro unidades fórmula en una celda unitaria, y el rutilo pertenece al grupo espacial $P4_2/mnm$ [11] con dos unidades fórmula en una celda unitaria. Otras características importantes del TiO_2 son mostradas en el Anexo I.

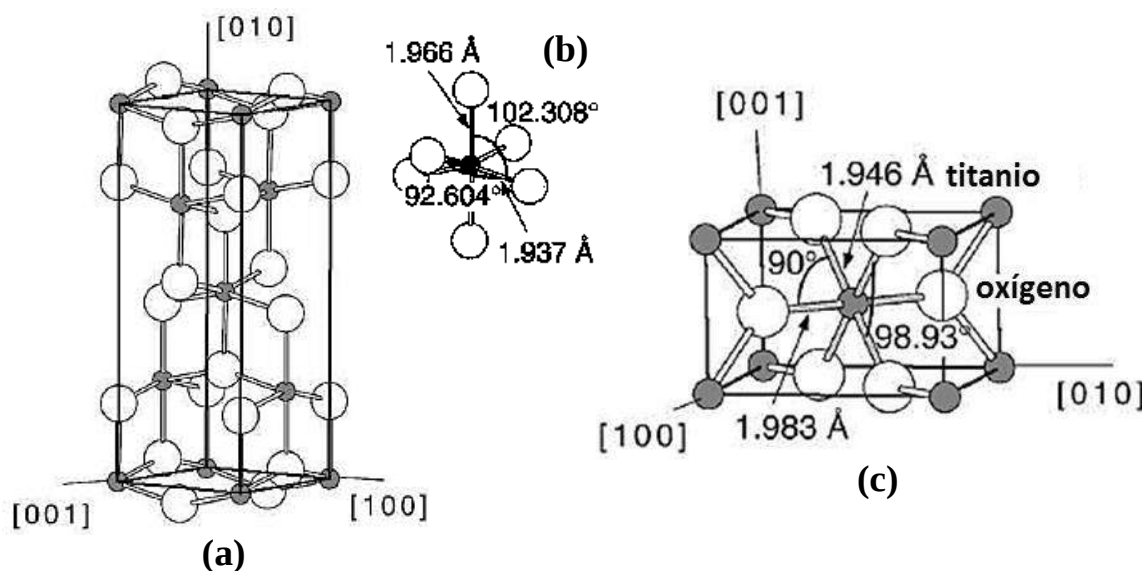


Figura 1.1. Fases polimórficas más comunes del TiO_2 : (a) anatasa, (b) espacios interatómicos en una molécula de TiO_2 en fase anatasa y, (c) rutilo [12].

En materiales a escalas micrométricas e incluso submicrónicas, la estructura más estable es el rutilo, sin embargo, los métodos de síntesis favorecen la formación de la estructura de la anatasa. Es de vital importancia tener en cuenta que, las fases con un tamaño de partícula más pequeño son menos estables, de manera que, si nuestro objetivo es la síntesis de nanomateriales, lograr la estabilidad de este tipo de fases es un tópico de gran importancia. De las estructuras de TiO_2 antes mencionadas, se establece que la fase anatasa es aquella que puede presentar menores tamaños de partícula, lo cual le infiere su gran actividad fotocatalítica superior a cualquiera de las otras fases [13,14]. Como sabemos, la fotocatalisis es un fenómeno de superficie, así, aquellos materiales con mayor área superficial presentarán mejores condiciones en lo referente a esta propiedad y, por supuesto, materiales con pequeño tamaño de partícula presentan una mayor área superficial, siendo la anatasa la fase que puede encontrarse en la escala nanométrica y, por lo tanto, convirtiéndose en la estructura idónea para ser sintetizada [15-17].

El uso de las nanopartículas, siendo éstas de cualquier elemento o compuesto que se desee, ha enfrentado un problema, comúnmente se encuentran dispersas en diversas soluciones (normalmente polímeros), sin embargo, debido a su gran actividad superficial tienden a aglomerarse, por lo tanto, lograr una dispersión homogénea y estable es uno de los principales tópicos de estudio en el área de la nanociencia. En este trabajo de investigación, la dispersión estable será un punto crítico para la consecución del objetivo general ya que se espera que la eficiencia para actuar como aislante térmico esté directamente relacionada con el grado de dispersión.

Por otro lado, en el mundo moderno una de las principales preocupaciones es la velocidad con la que hemos consumido muchos de los recursos naturales, algunos de los cuales han sido empleados en la generación de las diversas fuentes de energía que tenemos. Es por esto, que muchos investigadores se han enfocado en dos aspectos primordiales con la finalidad de poner fin a este problema: (1) la generación de fuentes alternas de energía, entre las cuales podemos encontrar la energía solar, lo que ha llevado al desarrollo de celdas solares cada vez más eficientes; la energía eólica; y los combustibles obtenidos de fuentes no fósiles [18,19]; y, por otro lado, (2) el ahorro de energía, donde se han tratado de desarrollar materiales que permitan un menor consumo de energía, esto nos ha llevado al desarrollo de lo que en la actualidad

conocemos como casas inteligentes, donde muchos de los materiales utilizados permiten la eliminación o disminución en el uso de climas artificiales, sobre todo en aquellas zonas con condiciones climáticas extremas.

Además, se trata de explotar un campo que ha sido casi olvidado por los científicos en materiales, que es el área de la construcción, aun cuando éste es uno de los consumidores más importantes a nivel mundial. Se espera que, a partir de esta investigación, muchos otros materiales convencionales de la construcción (ladrillo, bloque, concretos, etc.) puedan ser mejorados y de esta manera, crear mejores condiciones de vida para los usuarios.

En el territorio michoacano, el uso de materiales tradicionales de la construcción aún es muy común. Sin embargo, poca o nula investigación se ha centrado en ellos, sin duda, la teja es uno de los materiales que más se ha utilizado en la industria de la construcción. En principio fue parte importante, ya que protegía a los habitantes de las condiciones ambientales y aún en nuestros días, donde la tecnología ha evolucionado a pasos agigantados, este material sigue siendo muy utilizado ya sea en esta industria o como simple decoración. Es por ello, que el enfoque principal de esta investigación va dirigido al mejoramiento del uso de la teja materia prima en la construcción, cuya actividad ha sido olvidada, la cual será recubierta de nanopartículas de dióxido de titanio con la finalidad de explotar las propiedades fotocatalíticas de las mismas, dando a este material mejores propiedades térmicas, las cuales pueden emplearse en climas extremos, constituyendo así un ahorro de energía.

I.1. Objetivo general del proyecto.

Estudiar la capacidad para actuar como aislante térmico de una teja tradicional recubierta con una resina polimérica con nanopartículas de TiO_2 , para una nueva propuesta de uso de este material en la construcción.

I.1.1. Objetivos particulares.

- Sintetizar partículas de TiO_2 con tamaños nanométricos y en fase anatasa. Para ello se empleará la técnica de sol-gel usando isopropóxido de titanio (IV) como precursor orgánico.

- Establecer una técnica adecuada y reproducible que nos permita tener una dispersión homogénea y estable de las nanopartículas en un medio polimérico. Con ello será posible obtener un recubrimiento con las características de conductividad térmica esperadas.
- Aplicar el recubrimiento sobre la superficie de la teja. Además, se espera realizar un estudio de la adherencia del recubrimiento sobre el material base. Esto se llevará a cabo mediante técnicas de microscopía, evaluando la interfase recubrimiento-material base.
- Estudiar la conductividad térmica en el material base, con y sin aplicación de recubrimiento.

I.2. Justificación.

A lo largo de toda la historia, el ser humano ha desarrollado los medios necesarios para facilitar su vida. Las diversas fuentes de energía que se tienen en la actualidad fueron estudiadas por muchos años, obteniendo resultados efectivos pero sacrificando recursos naturales y poniendo en riesgo la vida de muchas personas.

En México, y en general en el mundo moderno, el excesivo consumo de energía es motivo de preocupación y ha llamado la atención de los investigadores. Es por ello, que la generación de fuentes alternas de energía constituye uno de los principales campos de investigación en la actualidad. Por otro lado, los recursos tanto económicos como naturales que se necesitan para la generación de estas nuevas energías, son escasos y en algunas ocasiones nulos, de tal manera que los científicos en materiales han encontrado un nuevo campo de estudio en el desarrollo de materiales que puedan ser empleados para el ahorro de energía, la nanotecnología.

Es por ello, que en este trabajo de investigación se busca desarrollar un material que mejore las características de otros materiales convencionales, con la finalidad de que al ser utilizados en sus funciones específicas puedan, seguir con su función original así como prestar nuevos

servicios, ofreciendo la capacidad de actuar como aislante térmico y, de esta manera, contribuir al ahorro de energía por medio de la disminución en el uso de mecanismos de control de climas artificiales (aire acondicionado y calefacción).

I.3. Hipótesis.

La aplicación de un recubrimiento basado en un material polimérico y con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) dispersas, podrá aplicarse y ser estable para mejorar las características de aislante térmico de materiales de uso común, como es la teja.

Logrando una buena dispersión de nanopartículas de TiO_2 en el material polimérico se ayudará a mejorar la capacidad del recubrimiento para actuar como aislante térmico en conjunto con el material base (teja). La síntesis de las nanopartículas es de vital importancia para la consecución de una adecuada dispersión, ya que en este punto, se pueden controlar ciertas características de las nanopartículas, como es la gran actividad química de la superficie. Controlando este fenómeno se dará un gran paso hacia el logro de los objetivos del proyecto.

Por último, la efectividad del recubrimiento estará directamente relacionada con la capacidad de adherencia del mismo. Mientras mejor sea la adherencia, mayor será la interacción entre el recubrimiento y la teja, formando un material compuesto con mejores propiedades de aislante térmico.

Capítulo II

Revisión y Discusión del estado del arte

CAPÍTULO II.

REVISIÓN Y DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.

II.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 .

En la actualidad la aplicación de la síntesis química, tanto en investigación como en la industria ha crecido de gran manera, ya que gracias a este tipo de métodos es posible manipular o controlar los materiales a un nivel atómico o molecular. Estas técnicas, también conocidas en la nanociencia como abajo-arriba [20], constituyen la base para la síntesis de la mayoría de los materiales cerámicos avanzados, entre los cuales podemos encontrar el dióxido de titanio (TiO_2).

Varios trabajos han sido publicados en cuanto a la síntesis de TiO_2 en la escala nanométrica, utilizando diversas técnicas y obteniendo diferentes resultados, ya sea en cuanto a tamaño de partícula, cristalinidad o fase obtenida. Por ejemplo, Deorsola y Vallauri [21] utilizaron un proceso de combustión de gel para la síntesis de nanopartículas de titanía, partiendo del uso de un precursor orgánico y utilizando agua oxigenada como la sustancia combustible. Mediante este método pudieron encontrar que el grado de cristalinidad de las nanopartículas obtenidas era bajo, aunque se logró observar la presencia de la fase anatasa, como se muestra en el patrón de difracción de rayos-X (DRX) mostrado en la Figura 2.1.

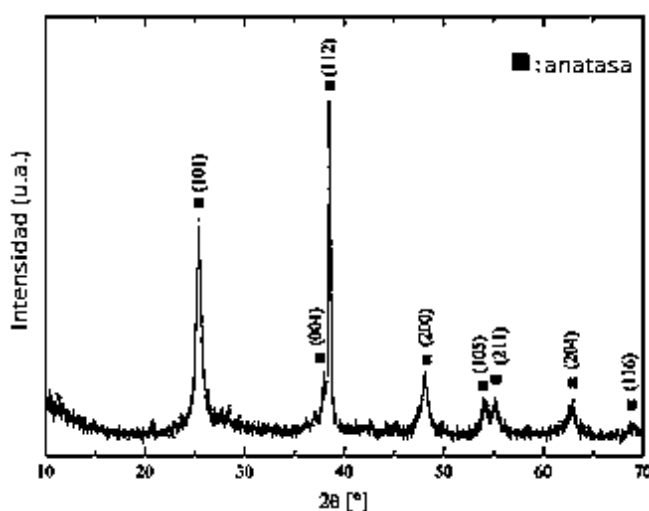


Figura 2.1. Patrón de DRX de los nanopolvos tal como fueron preparados [21].

A pesar del bajo grado de cristalinidad se obtuvieron partículas que se encontraban dentro del rango nanométrico, sin embargo, cierta aglomeración fue observada, tal y como se muestra en la Figura 2.2. Otra desventaja en los nanopolvos fue una distribución del tamaño de partícula muy amplia, estando entre 6 y 130 nm.

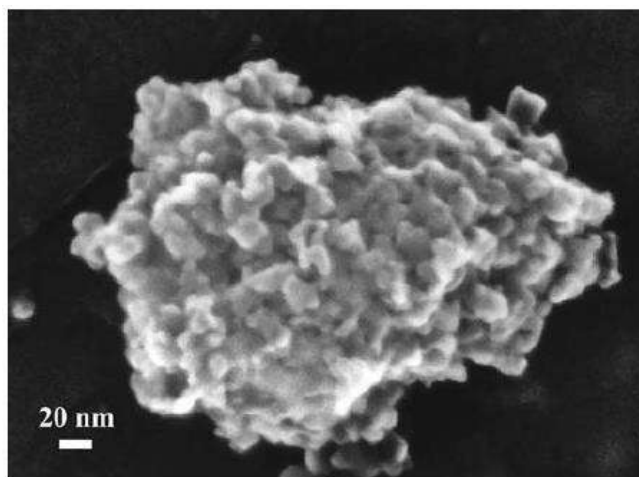


Figura 2.2. Micrografía de MEB con emisión de campo de los polvos de TiO_2 tal como fueron preparados por el proceso de combustión de gel (electrones secundarios) [21].

Por último, se establece que para mejorar la cristalinidad de los polvos y disminuir la aglomeración, es necesario aplicar un tratamiento térmico posterior, aunque no se asegura una completa cristalinidad de las nanopartículas y una posible desventaja es que las transformaciones de fase son poco predecibles para ciertos rangos de temperatura.

El método de sol-gel ha sido ampliamente utilizado para la síntesis de materiales cerámicos avanzados, convirtiéndose en la técnica preferida para la obtención de los mismos [22,23]. Como se estableció anteriormente, esta técnica tiene dos vertientes principales: (1) la síntesis mediante el uso de precursores inorgánicos (principalmente sales) y, (2) el uso de precursores orgánicos (normalmente alcóxidos). La ruta orgánica ha sido la más utilizada, pero podemos encontrar resultados positivos en ambos caminos de la síntesis sol-gel.

Dentro de las investigaciones realizadas empleando precursores inorgánicos, Ahamad y col. [24] lograron la síntesis de nanopartículas de TiO_2 bajo las condiciones que se mencionan a continuación. El precursor utilizado fue tetracloruro de titanio (TiCl_4), así como etanol como solvente, los cuales fueron mezclados en una campana extractora debido a la gran cantidad de

gases desprendidos durante la reacción. En primera instancia se obtuvo un material amorfo, lo cual es común para casi todos los procesos realizados vía sol-gel, tal como se muestra en el patrón de difracción de rayos-X mostrado en la Figura 2.3.

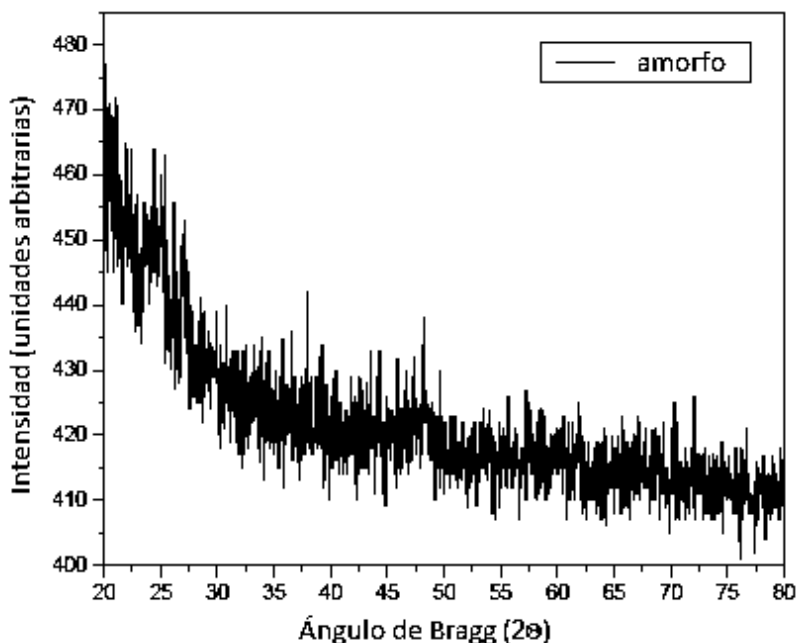
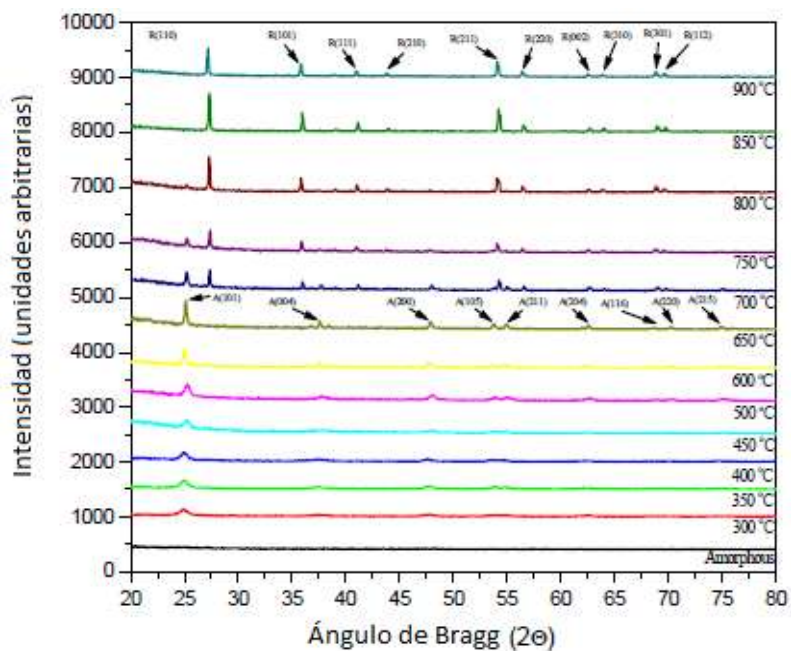


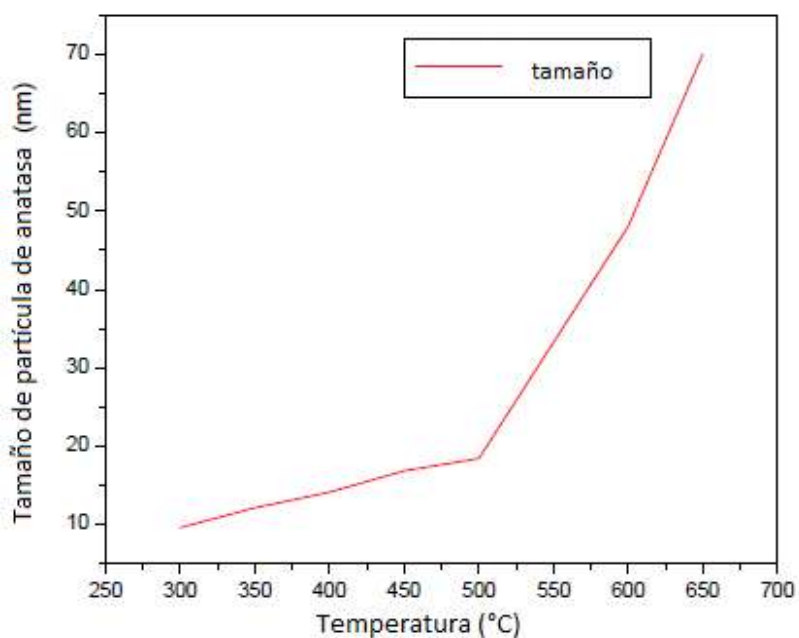
Figura 2.3. Patrón de DRX de la titania tal como fue sintetizada [24].

Para obtener nanopartículas cristalinas fue necesario un recocido, el cual se llevó a cabo variando la temperatura con la finalidad de mostrar la dependencia del tamaño y estructura de la partícula con respecto a este parámetro. Los autores muestran un rango de temperaturas en las cuales se puede encontrar las diferentes fases de dióxido de titanio. Los resultados son mostrados en la Figura 2.4. El recocido resultó en picos de difracción relacionados solamente a la anatasa y el rutilo. De 300°C a 650°C solamente picos relacionados a la estructura de anatasa fueron evidentes. Arriba de 650°C los picos de rutilo comenzaron a aparecer y una mezcla de ambas fases (anatasa y rutilo) existe arriba de los 800°C. A 850°C, el patrón de DRX mostró una completa transformación de anatasa a rutilo. Por otro lado, también se puede apreciar que el tamaño de partícula aumenta mientras se incrementa la temperatura de calcinación. Otro aspecto importante que se debe tomar en cuenta es el grado de pureza de cada una de las fases obtenidas, ya que de acuerdo al uso que se espera dar a los materiales, este es un aspecto que puede adquirir más o menos importancia; los datos de este estudio son

mostrados en la Tabla 2.1, los cuales en general coinciden con lo obtenido en los estudios realizados por DRX.



(a)



(b)

Figura 2.4. (a) Patrón de DRX de las muestras recocidas a varias temperaturas. (b) Variación del tamaño de partícula en función de la temperatura de calcinación (fase anatasa) [24].

Tabla 2.1. Porcentaje de las fases observadas. [24]

Temperatura	Tiempo	% Rutilo	% Anatasa
40°C	48h.	Amorfo	
300°C	1h.	0	100
400°C	1h.	0	100
500°C	1h.	0	100
600°C	1h.	0	100
650°C	1h.	0	100
700°C	1h.	24	76
750°C	1h.	78.7	21.3
800°C	1h.	96.9	3.1
850°C	1h.	100	0
900°C	1h.	100	0

Como se puede apreciar, el método de sol-gel en el cual se involucra un precursor inorgánico muestra buenos resultados en cuanto a la obtención de nanopartículas [25]. Sin embargo, también se demostró que ellas son amorfas por naturaleza, por lo tanto, es necesario realizar tratamientos posteriores, los cuales requieren altas temperaturas para la cristalización de las mismas [26].

Dos factores importantes durante la síntesis de nanopartículas de TiO_2 , empleando TiCl_4 como precursor son:

- 1) Las condiciones de síntesis deben ser controladas ya que en ocasiones, el TiCl_4 puede hidrolizar fácilmente, incluso con la humedad del ambiente. Es por ello que el control de la atmósfera de las reacciones es de vital importancia.

- 2) Durante el mezclado de los reactivos se liberaron grandes cantidades de gases de Cl_2 y HCl , por lo que la seguridad es un aspecto a considerar.

Como ya se mencionó anteriormente en este apartado, la síntesis con la técnica de sol-gel tiene mayor aplicación con el uso de precursores inorgánicos. A continuación, se muestran trabajos de investigación en los cuales se utilizaron alcóxidos. Estos tratan de mostrar la importancia de diferentes parámetros involucrados en las reacciones para la obtención de ciertas estructuras y morfologías.

En la investigación de Reyes-Coronado y Col. [27], se estudió la dependencia de la formación de una estructura determinada con la temperatura de la reacción y los reactivos utilizados. Ellos sintetizaron, por el método de sol-gel, nanopartículas de TiO_2 amorfas, las cuales fueron empleadas como material de partida para tratamientos posteriores que permitieran la cristalización de las mismas. Su método de síntesis se basó en la hidrólisis y condensación a partir de un precursor inorgánico, en este caso se trató de isopropóxido de titanio (IV) y empleando un alcohol como solvente (propanol). Mediante esta técnica se obtuvieron las partículas amorfas como se muestran en la Figura 2.5, las cuales fueron sometidas a diversas condiciones de pH y temperatura.

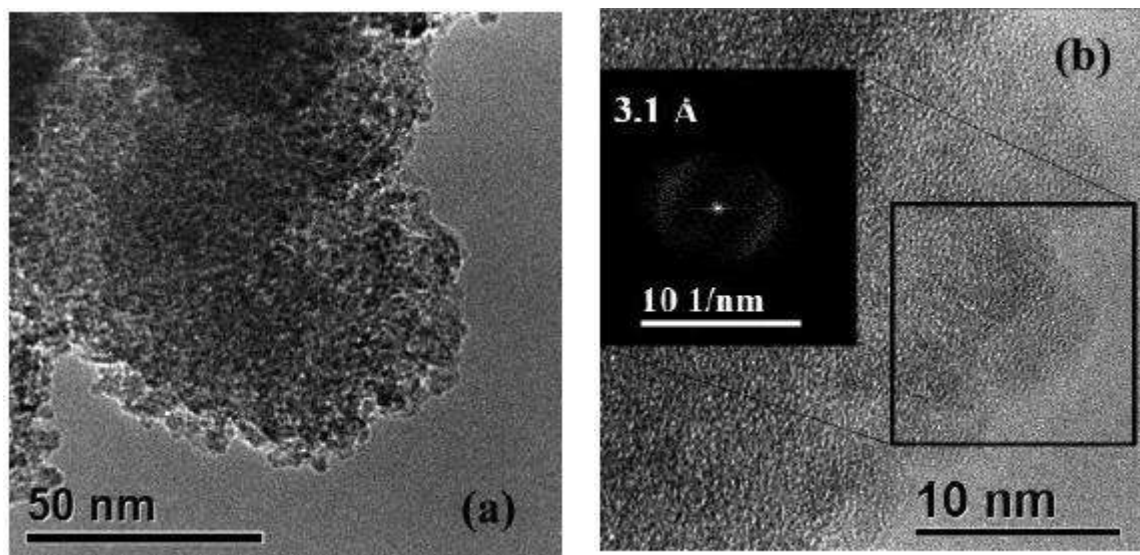


Figura 2.5. Imágenes de MET de alta resolución de la titania amorfa en (a) baja y (b) alta magnificación. El recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier [27].

Para obtener nanopartículas de TiO_2 en su fase anatasa se requirió un ajuste de pH y temperaturas, la fase fue obtenida a partir de una solución de las partículas amorfas en 1.5M de ácido acético y a una temperatura de 200°C . En las Figuras 2.6 y 2.7, se muestra el patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas después del tratamiento hidrotérmal y las micrografías de las nanopartículas de anatasa que se obtuvieron, respectivamente.

En resumen, se reporta la síntesis de nanopartículas de anatasa a partir de titania amorfa por tratamiento hidrotérmal a temperaturas de 200°C con los reactantes apropiados. Las nanopartículas de anatasa mostraron un cristal bien facetado con un diámetro de partícula de 13nm y una distribución de partícula relativamente estrecha. Además, se propone que la formación de anatasa está dominada por los efectos de energía superficial.

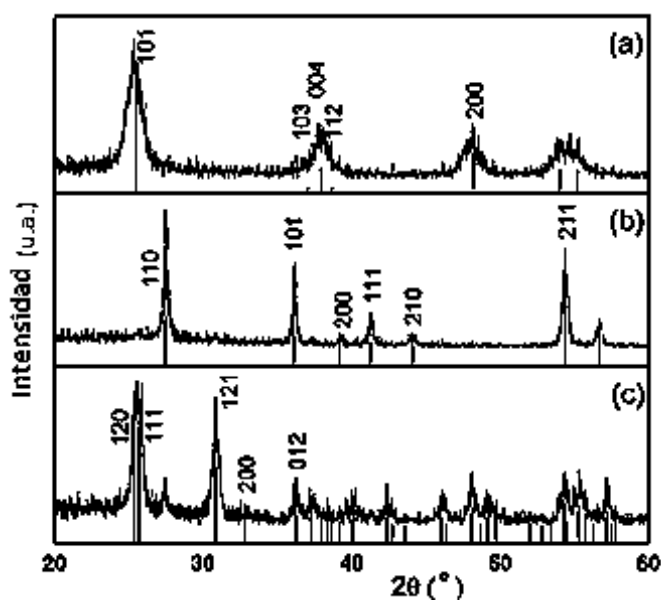


Figura 2.6. Patrones de DRX de nanopartículas de TiO_2 preparadas por tratamiento hidrotérmal: (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brookita [27].

Observaciones en muchas zonas mostraron que la mayoría de las partículas cristalizaron con una morfología tetragonal-bipiramidal. Las micrografías de MET ilustran la presencia de partículas primarias y pequeños agregados asegurando, de esta manera, la presencia de nanopartículas.

Por otro lado, el control de la forma de las nanopartículas es otro aspecto importante durante la síntesis de los materiales, sobre todo en aquellos en los que se espera que ciertas características dependientes de los efectos de superficie estén presentes. Hacia este objetivo ha estado encaminado el trabajo de muchos investigadores.

Nanopartículas de anatasa altamente cristalinas con diferentes tamaños y formas han sido obtenidas por la policondensación del alcóxido de titanio con la presencia de hidróxido de tetrametilamonio. En un procedimiento típico, el alcóxido de titanio es agregado a la base a 2°C en solventes alcohólicos en un frasco de tres cuellos y es calentado de 59-60°C por 13 días, o de 90-100°C por 6 horas. Un tratamiento secundario involucra un calentamiento en autoclave a 175 y 200°C que se desarrolla para mejorar la cristalinidad de las nanopartículas de TiO_2 .

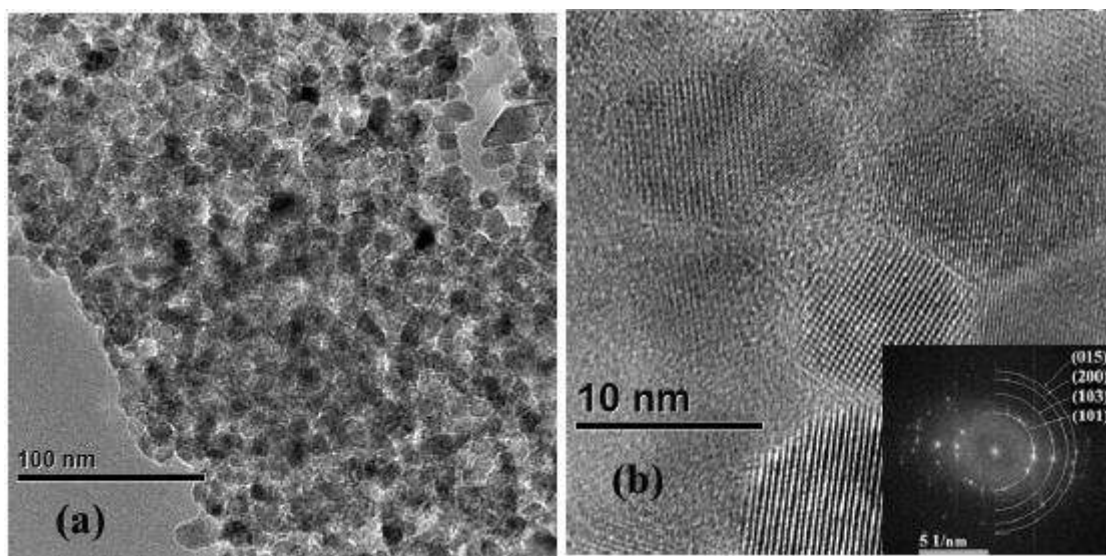


Figura 2.7. Imágenes de alta resolución en MET de las nanopartículas de anatasa en (a) baja y (b) alta magnificación. El recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier [27].

Una serie de estudios completos han sido conducidos por Sugimoto y col. [28], usando el método de sol-gel para la formación de nanopartículas de TiO_2 con diferentes tamaños y formas por la variación de los parámetros de reacción. Típicamente, una solución stock 0.5M como fuente de titanio es preparada mezclando tetraisopropóxido de titanio (TTIP) con trietanolamina (TEOA) ([TTIP]/[TEOA]=1:2), seguido de la adición de agua. La solución stock es diluida con una solución controladora de forma y después envejecida a 100°C por 1

día y a 140°C por 3 días. El pH de la solución puede ser modificado por la adición de una solución de HClO_4 o NaOH . Las aminas son utilizadas como los controladores de forma de los nanomateriales de TiO_2 y actúan como surfactantes [29]. Estas aminas, incluyen TEOA, dietilentriamina, etilendiamina, trimetilendiamina, y trietilentetramina. La morfología de las nanopartículas de TiO_2 cambia de cuboidal a elipsoidal con un pH arriba de 11 con TEOA. La forma de las nanopartículas de TiO_2 evoluciona a elipsoidal por arriba de pH 9.5 con dietilentriamina, las cuales tienen una mayor relación de aspecto que aquellas con TEOA.

La Figura 2.8, muestra imágenes representativas de MET de nanopartículas de TiO_2 bajo diferentes condiciones iniciales de pH, con el control de forma empleando TEOA en una relación $[\text{TEOA}]/[\text{TIPO}]=2.0$. Aminas secundarias como la dietilamina, y aminas terciarias como la trimetilamina y trietilamina, actúan como agentes acomplejantes de iones de Ti(IV) para promover el crecimiento de partículas elipsoidales con menores relaciones de aspecto. La forma de las nanopartículas de TiO_2 también puede ser modificada de cubos con esquinas redondeadas a cubos con bordes afilados mediante el uso de oleato de sodio y estearato de sodio. El control de forma es atribuido a la variación de la velocidad de crecimiento de los diferentes planos cristalinos de las nanopartículas de TiO_2 por la absorción específica del controlador de forma de estos planos bajo diferentes condiciones de pH.

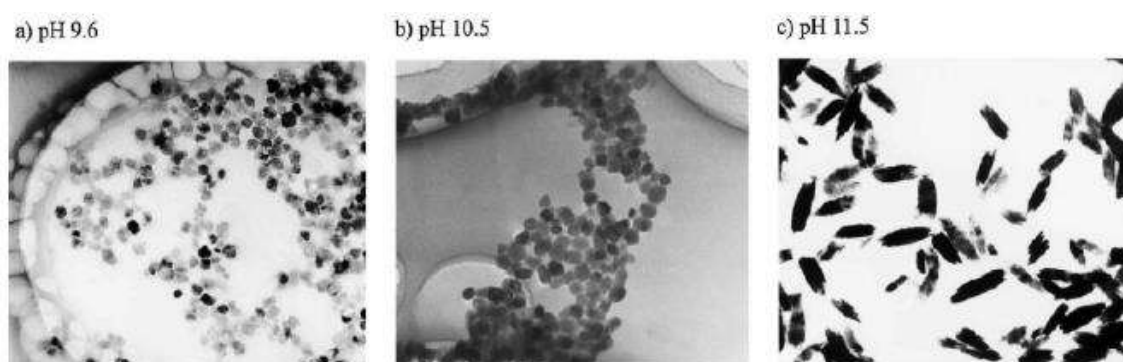


Figura 2.8. Imágenes de MET de nanopartículas uniformes de TiO_2 en fase anatasa [28].

De acuerdo a lo observado en los trabajos antes mencionados, se puede establecer que el método de sol-gel es el más adecuado para la síntesis de materiales cerámicos, entre los cuales se encuentra el TiO_2 . Esto se debe a que esta técnica permite tener cierto control sobre la estructura y morfología que se ha de obtener en las partículas [30,31]; también se puede pensar

en controlar el crecimiento de las mismas y obtener nanopartículas [22,23], lo cual constituye uno de los objetivos primordiales del proyecto. Además, dentro de los dos procesos característicos de este método, se observa que aquel basado en el uso de precursores orgánicos es el más viable ya que requiere de menores temperaturas para la obtención de la fase deseada y además, las condiciones de reacción requieren de menor control en comparación con el uso de sales inorgánicas.

Otro factor importante a considerar durante la síntesis de nuevos materiales es la viabilidad del proceso empleado para su escalación en el campo comercial. En el caso del dióxido de titanio, como se ha podido observar en los estudios analizados hasta ahora, la mayoría de los procesos involucran altas temperaturas e incluso aquellas rutas consideradas de baja temperatura están arriba de los 200°C, o se requiere tratamiento en autoclave, lo cual para casos prácticos significa un incremento considerable en costos de fabricación. Por lo tanto, la creación de un método de síntesis efectivo a baja temperatura es clave, por ello, Kanna y Wongnawa [32], en su investigación desarrollaron un proceso de síntesis de partículas de dióxido de titanio a baja temperatura y siguiendo una ruta inorgánica. El precursor utilizado fue tetracloruro de titanio (TiCl_4) y parte importante de la investigación consistió en determinar las condiciones de pH para la obtención de dióxido de titanio en fase anatasa. La Figura 2.9, muestra los patrones de difracción de rayos-X de los polvos sintetizados bajo varias condiciones de pH, las cuales fueron modificadas mediante el uso de diversos tipos de ácido e incluyendo una muestra sin ácido. Como se puede observar, las muestras analizadas consistieron principalmente de polvos amorfos con pequeñas cantidades de fase anatasa, y para ciertas condiciones muy pequeñas cantidades de fase rutilo.

La Figura 2.10 muestra imágenes de MEB de los polvos sintetizados. Como se puede observar, los polvos constan básicamente de partículas esféricas con diferentes grados de agregación, en función del ácido utilizado en el proceso de síntesis, estableciendo así, gran influencia del pH en la morfología y grados de aglomeración de las partículas. Aunque como se puede observar, todo los polvos mostraron un fuerte grado de aglomeración, por lo cual, es indispensable establecer las condiciones adecuadas para la síntesis, es decir, encontrar el ácido y la cantidad del mismo que permitan obtener nanopartículas que no se aglomeren.

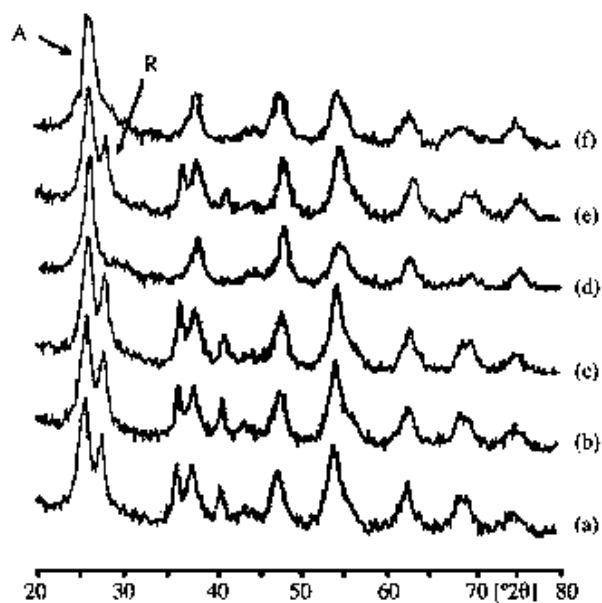


Figura 2.9. Patrones de DRX de los polvos de TiO_2 sintetizados: (a) sin ácido, (b) HCl , (c) HNO_3 , (d) H_2SO_4 , (e) CH_3COOH , y (f) H_3PO_4 . A denota anatasa y R denota rutilo [32].

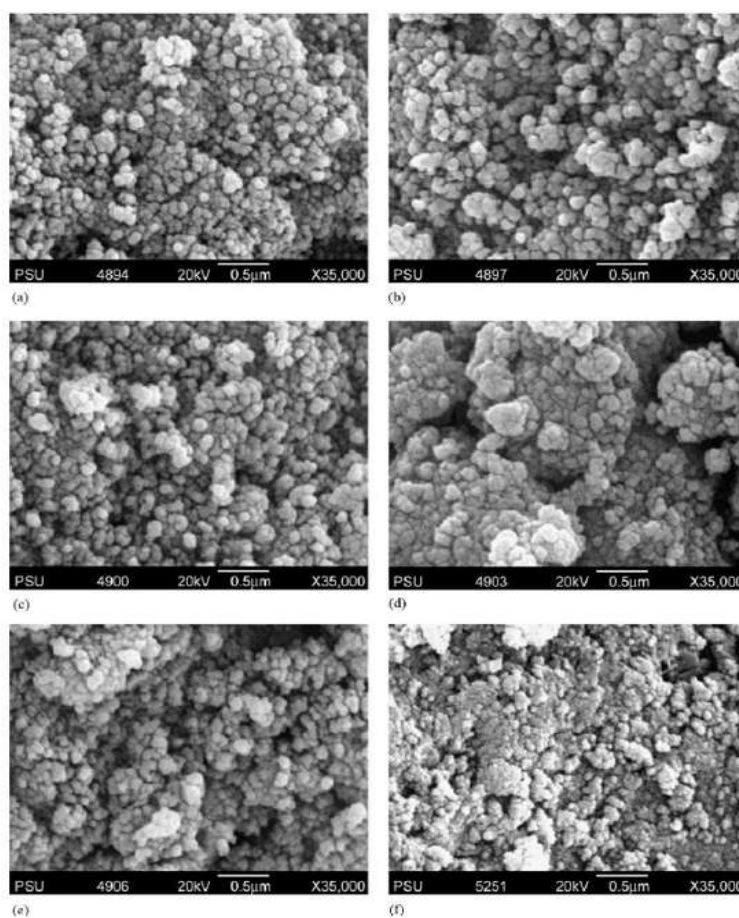


Figura 2.10. Imágenes de MEB de los polvos de TiO_2 sintetizados: (a) Ti-sin ácido, (b) Ti- HCl , (c) Ti- HNO_3 , (d) Ti- H_2SO_4 , (e) Ti- CH_3COOH , y (f) Ti- H_3PO_4 [32].

Por último, se establece que es posible sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio mediante métodos con baja temperatura, sin embargo, los polvos obtenidos tienen bajo grado de cristalinidad, por lo tanto, más investigación puede ser realizada en este aspecto. Además, es importante la adecuada selección del ácido que catalizará la reacción, ya que de él depende, en gran medida, el grado de aglomeración de las partículas. Sin embargo, las reacciones no sólo pueden ser catalizadas por ácidos, también bases pueden usarse, obteniendo diversos resultados, tal como ha sido investigado anteriormente [33].

II.2. Dispersión de nanopartículas.

Un aspecto importante a considerar para el buen desarrollo del proyecto y el logro de los objetivos del mismo es la dispersión de las nanopartículas en el medio polimérico. Poco trabajo se ha realizado con respecto a la dispersión de nanopartículas de TiO_2 , sin embargo, los resultados obtenidos en los trabajos de investigación ayudan a establecer ciertas características del método de dispersión más adecuado.

En una investigación [34], dirigida a un fin muy diferente a lo esperado en el presente proyecto de investigación, pero conteniendo información relevante para el presente, se establecieron ciertas características para la dispersión homogénea y estable de micropartículas de TiO_2 en una resina epóxica.

En primer lugar, las micropartículas no fueron sintetizadas por los investigadores, sino que fueron compradas, de tal manera que pudieron elegir el tipo de micropartículas con las características adecuadas para la función que habían de desempeñar. A éstas se les aplicó un tratamiento superficial con la finalidad de eliminar la humedad adsorbida en la superficie. Posteriormente, se emplearon dos surfactantes diferentes, los cuales no se mencionan debido a que fueron proporcionados por un laboratorio y apenas se encuentran en desarrollo, así, solo serán mencionados como surfactantes A y B. Cada uno de ellos, tuvo diferente capacidad para evitar la aglomeración de las micropartículas como se muestra en la Figura 2.11.

Como se puede observar, el tratamiento superficial es indispensable para la dispersión homogénea de las micropartículas en la resina epóxica. La Figura 2.11 (b) muestra una micrografía óptica de micropartículas de TiO_2 dispersas en la resina sin modificación

superficial y, como consecuencia, se observa una aglomeración significativa. Las Figuras 2.11 (c) y 2.11 (d) muestran micrografías ópticas con la superficie modificada, dispersas en epoxi con los surfactantes A y B, respectivamente. Una comparación de las micrografías demuestra que la química del surfactante afecta directamente la dispersabilidad en el material polimérico. Una aglomeración significativa se sigue observando cuando están recubiertas con el surfactante A. Sin embargo, cuando la superficie es modificada usando un surfactante adecuado, surfactante B, la dispersabilidad de las partículas se mejora drásticamente, como muestra la Figura 2.11 (d). Es por ello que la elección de un surfactante adecuado se convierte en un aspecto importante, ya que de esta manera se asegura una buena dispersión.

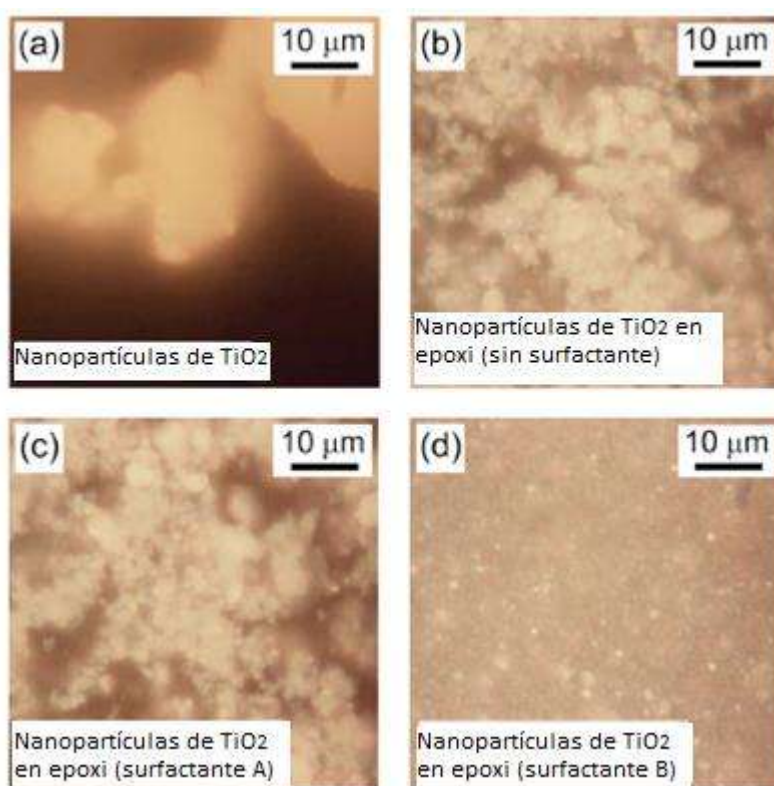


Figura 2.11. Micrografías ópticas de nanopartículas de TiO_2 , (a) tal como se recibieron, (b) dispersas en epoxi sin tratamiento superficial, (c) con el surfactante A y, (d) con el surfactante B [34].

En otro trabajo representativo Lei [35], estudió la dispersión de nano-fibras de ZnO en una resina acrílica. Para ello, desarrollaron varios métodos de tratamiento superficial para las

nano-fibras, encontrando que cada uno de ellos influye de manera diferente en el grado de dispersión, los tres métodos desarrollados fueron los siguientes:

- i. Tratamiento con un agente de acoplamiento.
- ii. Recubrimiento por deposición inorgánica.
- iii. Surfactante y tratamiento de deposición de compuestos inorgánicos.

De estos, el más significativo de acuerdo a lo propuesto, en este trabajo de investigación, es el método de surfactante y tratamiento de deposición de compuestos inorgánicos, ya que una de las propuestas iniciales es que el uso de surfactantes, ayudará a lograr una dispersión uniforme de las nanopartículas. Las imágenes mostradas en la Figura 2.12 muestran la dispersión de las fibras tratadas con el método señalado.

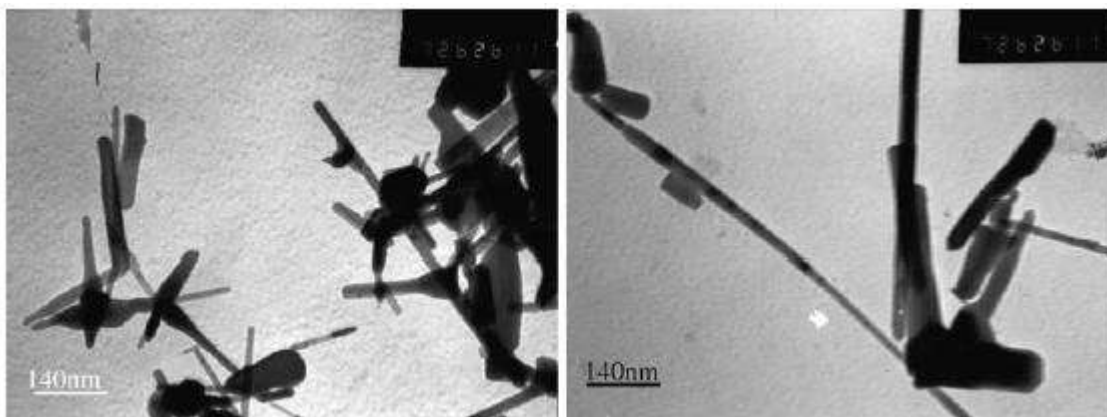


Figura 2.12. MET de la dispersión de nano-fibras de ZnO en la matriz de resina tratadas con el método de surfactante y tratamiento de deposición de compuestos inorgánicos [35].

Algunas de las observaciones más importantes de los autores fueron las siguientes: (1) Se observó que las nano-fibras pueden estar dispersas de manera uniforme en la matriz de resina utilizando un tratamiento de superficie adecuado. (2) El uso del método con la inclusión de un surfactante, resultó en una dispersión uniforme de las fibras en la matriz polimérica con buenas características de funcionalidad.

Por otro lado, Hwang y Col. [36], presentan en su investigación diversos métodos físicos para la dispersión de nanopartículas de carbón negro (CN) y plata (Ag) en un fluido. La finalidad

de este trabajo fue obtener una dispersión estable de las nanopartículas en el medio líquido y de esta manera optimizar y mejorar las propiedades de los nanofluidos.

En general, se establecieron dos procesos para la dispersión de las nanopartículas: a) una técnica basada en dos pasos, donde se sintetizan las nanopartículas, las cuales posteriormente se dispersan en un fluido; b) otra técnica en un solo paso, que consiste en la generación simultánea de las nanopartículas y el nanofluido, es decir, las partículas crecen dentro de la matriz líquida. En la Fig. 2.13 se muestran imágenes de MEB de las nanopartículas que se utilizaron, las cuales mostraron aglomeración de las partículas primarias.

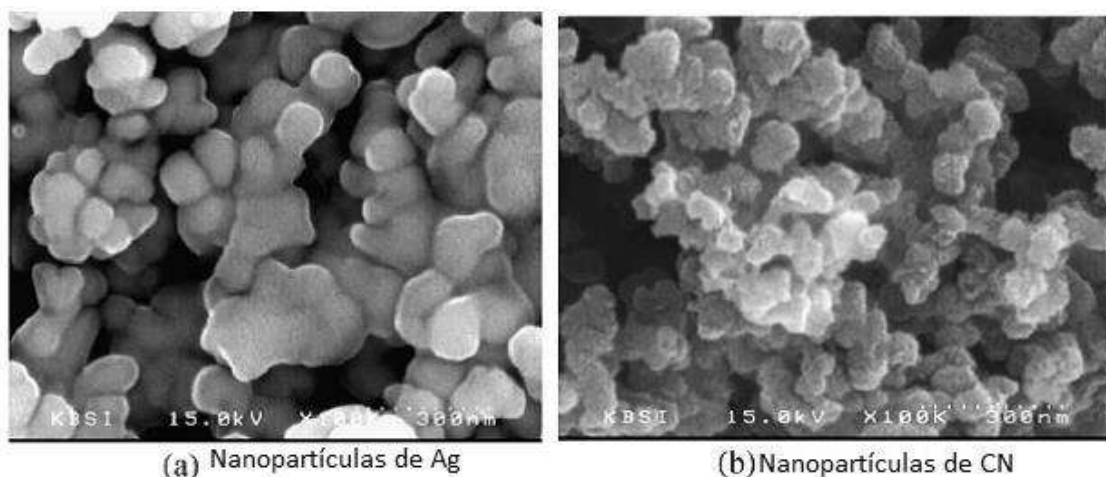


Figura 2.13. Imágenes de MEB de las nanopartículas estudiadas [36].

El proceso en dos pasos fue desarrollado mediante varias técnicas, las cuales mostraron diferentes resultados en el grado de dispersión, como se puede observar en la Fig. 2.14 para las nanopartículas de CN, y en la Fig. 2.15 para las nanopartículas de Ag. Las técnicas empleadas fueron: agitación, baño ultrasónico, disruptor ultrasónico y homogeneizador de alta presión, siendo este último el que mejores resultados presentó.

Por otro lado, el método de elaboración de nanofluido en un solo paso, el cual involucró un proceso con sistema de pulverización con magneto, demostró ser un método eficiente para la elaboración de nanofluidos con una alta estabilidad, es decir, con partículas en el rango nanométrico y con un excelente grado de dispersión, tal como se muestra en la Figura 2.16.

Por lo tanto, es recomendable el uso de métodos en un solo paso para la elaboración de nanofluidos, aun cuando se requieran métodos de alta energía.

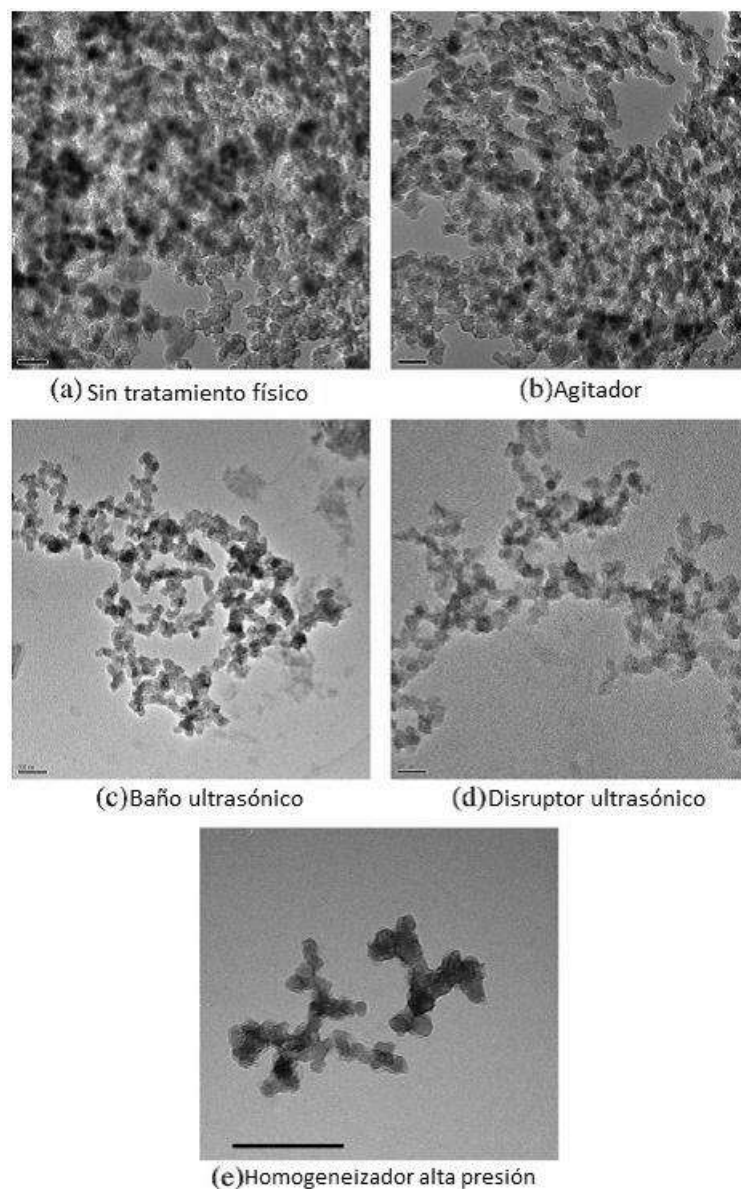


Figura 2.14. Imágenes de MET de las nanopartículas de CN en nanofluidos a base de agua preparados por método en dos pasos (la barra de escala es equivalente a 200nm) [36].

Por último, se establece que los métodos físicos pueden ser utilizados para la dispersión de nanopartículas en un fluido, sin embargo, si se desea una dispersión estable y homogénea, estos procesos pueden no ser los más adecuados. Además, una ruta de fabricación de nanofluidos en un solo paso es recomendable para la obtención de los mejores resultados, es

por ello que mayores esfuerzos pueden ser realizados en el desarrollo de nuevas técnicas aplicables a estos procesos.

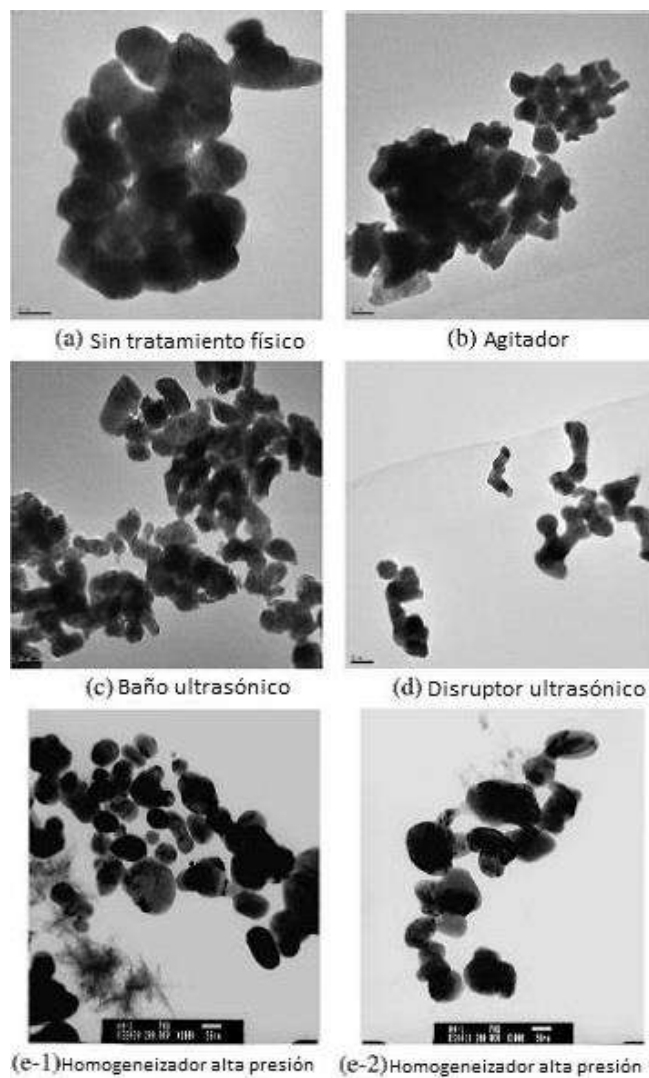


Figura 2.15. Imágenes de MET de partículas de Ag en nanofluidos a base de aceite preparados por el método en dos pasos (la barra de escala es 50 nm) [36].

De todos los métodos de dispersión observados en las investigaciones de diversos autores se puede establecer que el método en un solo paso es el más efectivo, sin embargo, ciertos métodos físicos pueden ser aplicables si no es un requisito indispensable la obtención de un nanofluido con dispersión extremadamente homogénea.

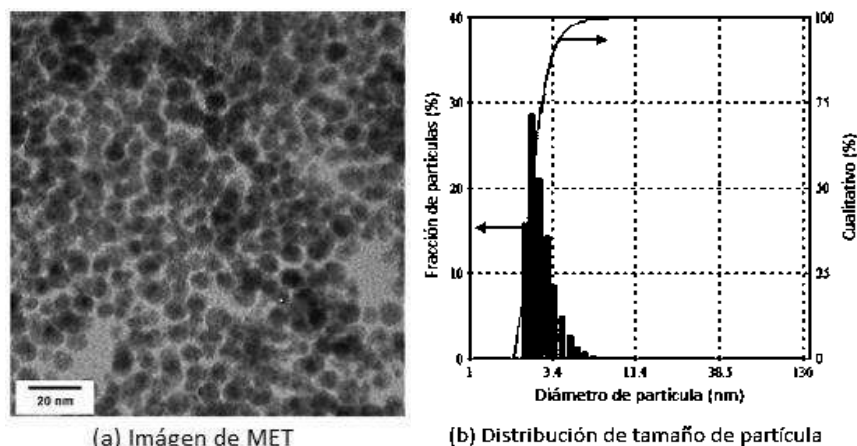


Figura 2.16. (a) Imagen de MET y (b) distribución de tamaño de las partículas de Ag en nanofluidos basados en aceite preparados por el sistema de pulverización con magneto (método en un paso) [36].

II.3. Recubrimientos compuestos: nanomateriales/resinas.

Lei [35] trabajó en la elaboración de un recubrimiento basado en una resina acrílica y nanofibras de ZnO dispersas. Las fibras fueron sometidas a un tratamiento de superficie, tal y como se explica en el apartado anterior. En este trabajo, el recubrimiento compuesto de nanofibras de ZnO/resina acrílica, fue preparado con la finalidad de formar un material nano-funcional. Se observa que cuando se logra la dispersión uniforme, el recubrimiento compuesto adquiere ciertas características de multifuncionalidad.

Para un estudio más completo se hicieron pruebas del recubrimiento con nanofibras de ZnO y nanopartículas convencionales de ZnO. Una de las características mostradas por el recubrimiento fue su capacidad de actuar como agente antibacterial. Se llegó a la conclusión de que las nano-fibras que han sido sometidas a un tratamiento superficial tienen una influencia directa en las características del recubrimiento compuesto que se obtenga. De tal manera, dependiendo de las capacidades requeridas en el recubrimiento, es necesario determinar un método de tratamiento de las nano-fibras.

II.4. Medición de la conductividad térmica en nanofluidos.

En la actualidad, el estudio de materiales compuestos que incluyen un fluido base (resina, etilen glicol, agua, entre otros) y una fase dispersa (nanopartículas) ha adquirido gran

importancia debido a las aplicaciones potenciales de los mismos, sobre todo como fluidos para la transferencia de calor [37]. Desde este punto de vista, la determinación de las propiedades de transporte de calor constituye el principal objetivo de los investigadores. Entre estas características encontramos principalmente dos: (1) la conductividad térmica y, (2) la viscosidad de los nanofluidos.

En su trabajo de investigación, Yu [38] estudió las propiedades de conductividad térmica y viscosidad en un nanofluido de etilenglicol conteniendo nanopartículas de óxido de zinc (ZnO). Los factores a considerar para una medición precisa de las propiedades en el nanofluido fueron: la temperatura y la concentración de las nanopartículas. La Figura 2.17, muestra como mejoró la conductividad térmica en función de cada uno de los parámetros mencionados anteriormente. En el caso de la dependencia del incremento de la conductividad térmica en función de la fracción en volumen de las nanopartículas (Figura 2.17.a), se observó un incremento no lineal en la conductividad térmica mientras se aumentó la fracción en volumen de nanopartículas. Por último, en la Figura 2.17.b, se puede apreciar que la temperatura tiene un pequeño efecto en la conductividad térmica efectiva de los nanofluidos, lo cual se debe a la alta viscosidad de este y a la formación de agregados de nanopartículas.

De acuerdo al estudio anterior, y en base a que ha sido señalado que la conductividad térmica se ve afectada en función de la temperatura y, a su vez, ésta se encuentra directamente relacionada con la viscosidad, ésta se convierte en un factor importante que debe ser estudiado, con la finalidad de establecer el valor adecuado para el realce de las características deseadas.

En conclusión, existen ciertos factores que afectan en menor o mayor medida a la propiedad de conductividad térmica de los nanofluidos, para lo cual se deben establecer ciertos criterios que permitan conocer los valores adecuados, de acuerdo al uso que se espera dar al material final. Además, la conductividad térmica es fuertemente dependiente de la fracción en volumen de nanopartículas, sin embargo, es indispensable evitar la aglomeración de las mismas y, de esta manera, asegurar un adecuado funcionamiento del nanofluido.

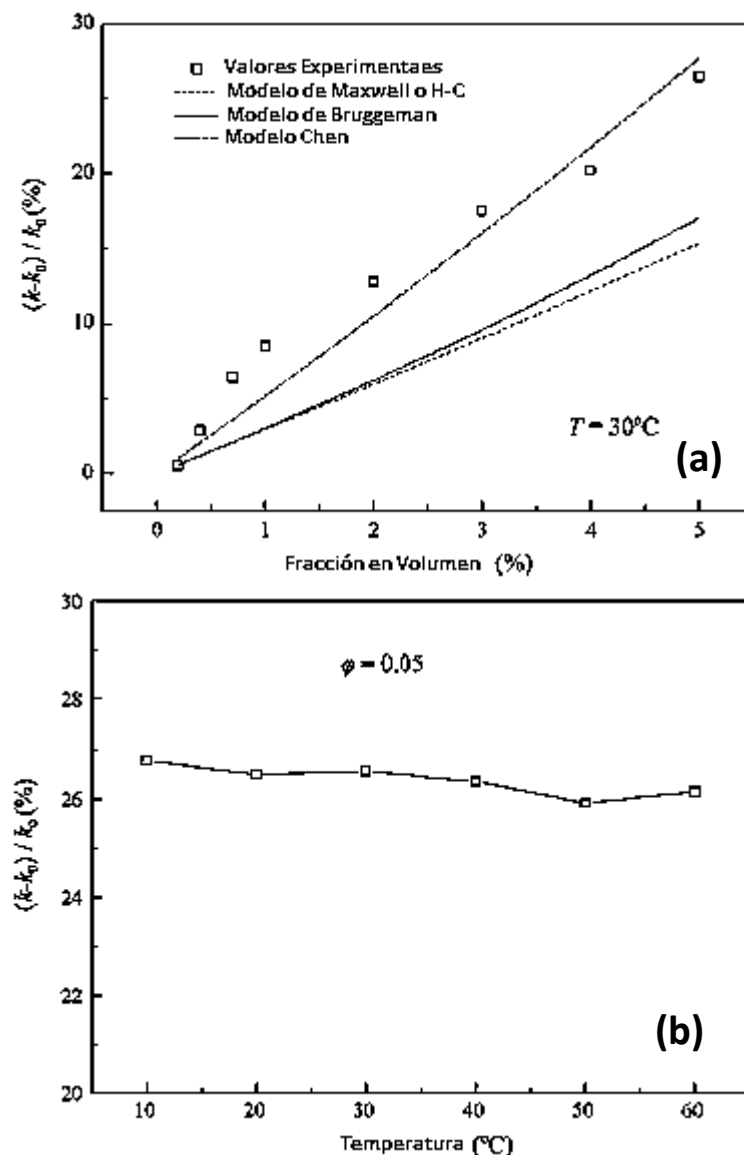


Figura 2.17. Evolución de la conductividad térmica del nanofluido etilenglicol/ZnO, en función de: (a) la fracción en volumen de ZnO y, (b) la temperatura. [38].

Finalmente, del análisis anterior, se establece que el método sol-gel es el más adecuado para desarrollar la síntesis de nanopartículas de TiO_2 debido a que se constituye como una técnica relativamente económica y sencilla. Por otro lado, la técnica de dispersión por baño ultrasónico demostró ser un proceso eficiente para la dispersión de partículas en un fluido, además de ser uno de los más simples que se pueden encontrar. Por último, el uso de materiales compuestos con una matriz de un fluido y nanopartículas dispersas constituye un área de desarrollo en el campo de los recubrimientos.

Capítulo III

Metodología Experimental

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La metodología experimental se constituye como parte esencial de cualquier trabajo de investigación. Aquí se establece el procedimiento que ha de seguirse para llevar a cabo el trabajo y alcanzar los objetivos señalados en la parte introductoria del mismo. Además, se describen las técnicas y equipos que se involucran en el proceso. Es importante que todo siga un orden adecuado con la finalidad de asegurar la reproducibilidad del proceso, es decir, que los experimentos diseñados puedan ser repetidos por cualquier persona, en cualquier lugar y que los resultados sean los mismos. A continuación, se muestra un diagrama general del proceso experimental seguido en este trabajo (Figura 3.1). Cada parte del proceso será detallada por separado en los diversos apartados de este capítulo.



Figura 3.1. Procedimiento general para el desarrollo del proyecto.

III.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 .

La síntesis de nanopartículas de TiO_2 se llevó a cabo aplicando las bases del método sol-gel, que es una técnica ideal para la síntesis de materiales cerámicos, sobre todo de óxidos metálicos. Esta técnica tiene dos vertientes principales: (a) la primera se basa en la síntesis de materiales a partir de precursores orgánicos (alcóxidos) y, (b) la segunda tiene como característica principal el uso de precursores inorgánicos (generalmente sales del metal) [39]. En nuestro caso se empleó un precursor inorgánico, sin embargo, el método de síntesis tiene algunas variantes, en comparación con el método sol-gel convencional. Lo anterior, es

explicado a detalle más adelante. En la Figura 3.2, se presenta un diagrama del procedimiento general empleado para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 . Además, los materiales utilizados para el desarrollo de la síntesis de las nanopartículas son mostrados en la Tabla 3.1.

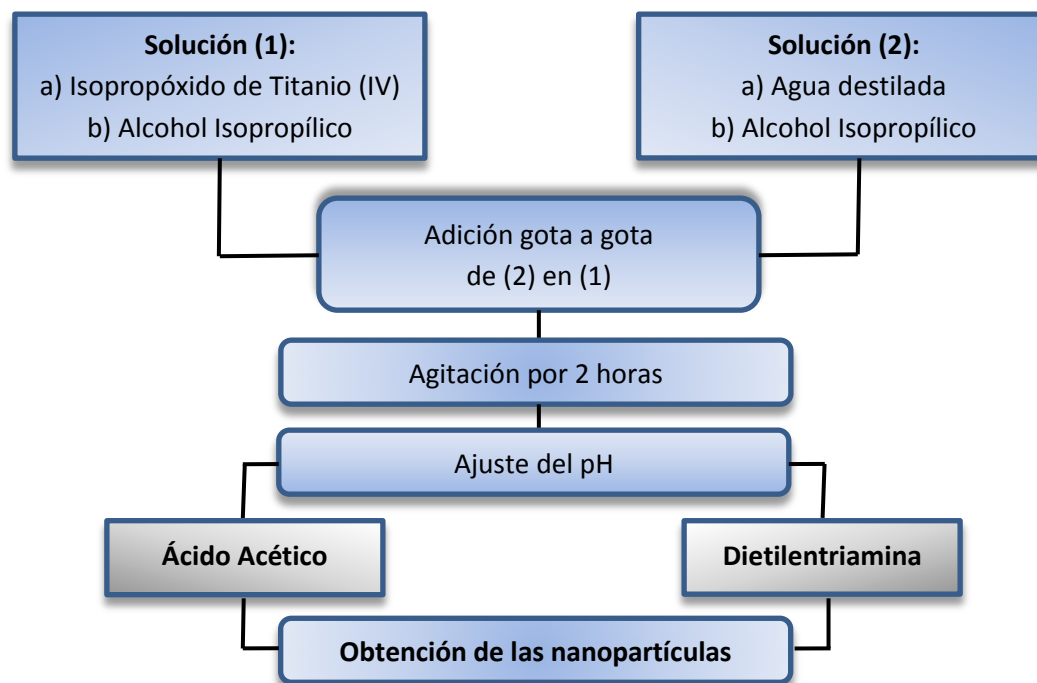


Figura 3.2. Diagrama de bloques acerca de la síntesis de nanopartículas de TiO_2 siguiendo una ruta “sol-gel”.

Tabla 3.1. Reactivos empleados para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 .

Síntesis Básica	1. Isopropóxido de titanio (IV) (TTIP) (Sigma-Aldrich).
	2. Alcohol isopropílico marca Fermont.
	3. Agua destilada.
Modificadores de pH	1. Dietilentriamina marca Sigma-Aldrich.
	2. Ácido acético Glacial (ACS) marca Fermont.
Agente desaglomerante	1. Polivinilpirrolidona (PVP) marca Sigma-Aldrich.

III.1.1. Procedimiento.

A continuación, se describe paso a paso el procedimiento que se siguió para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 , señalando las variantes que se incluyeron en comparación con el método sol-gel.

(a) Se realizaron experimentos preliminares con la finalidad de establecer las condiciones más adecuadas para la formación de nanopartículas de TiO_2 , es decir, aquellas formulaciones que nos permitieron evitar el crecimiento excesivo de los núcleos y de esta manera obtener partículas dentro del rango nanométrico. Lo anterior, fue definido en base a la apariencia física de las muestras, es decir, se seleccionaron las composiciones que mostraron mayor transparencia lo cual implica menor tamaño de las partículas primarias.

(b) Una vez conocidas las condiciones óptimas se establecieron dos soluciones principales, las cuales tuvieron las siguientes características:

- **Solución (1):** se prepararon 0.09 g. de tetraisopropóxido de titanio en 10 mL de alcohol isopropílico.
- **Solución (2):** se preparan 0.11 mL de agua destilada en 10 mL de alcohol isopropílico.

(c) La solución (2) fue vertida gota a gota en la solución (1), por medio de este paso se llevó a cabo la reacción de hidrólisis, que resulta en la formación de las partículas primarias. Todo esto procedió bajo agitación. Dicha agitación se mantuvo constante durante dos horas, tiempo en el cual se logró observar una coloración lechosa en la solución, tal como se muestra en la Figura 3.3. Este tipo de reacciones son muy comunes e indican el desarrollo de las primeras etapas de nucleación, además, esto ha sido reportado en un trabajo previo [27].

(d) Por último, la solución fue sometida a centrifugación con la finalidad de precipitar las partículas (Figura 3.4a). Este proceso se llevó a cabo en una centrífuga Kitlab PLC-05. Se decantó el líquido quedando solamente los polvos, los cuales fueron redispersos en alcohol etílico, para ser centrifugados de nuevo (Figura 3.4b). Este proceso se repitió en tres ocasiones con la finalidad de asegurar la eliminación de los rastros de alcohol isopropílico que pudieran estar presentes en la solución final. Las condiciones de centrifugación fueron las siguientes:

- Tiempo de centrifugación: **15 minutos.**
- Velocidad de centrifugación: **3000 rpm.**

Al final, los polvos permanecieron dispersos en alcohol, con la finalidad de que su incorporación en la resina fuera más sencilla, tal como se menciona en el apartado III.2.



Figura 3.3. Proceso de síntesis de partículas de TiO_2 , (a) agitación constante durante 3 horas y, (b) obtención de una coloración lechosa por la reacción de hidrólisis del precursor de titanio.

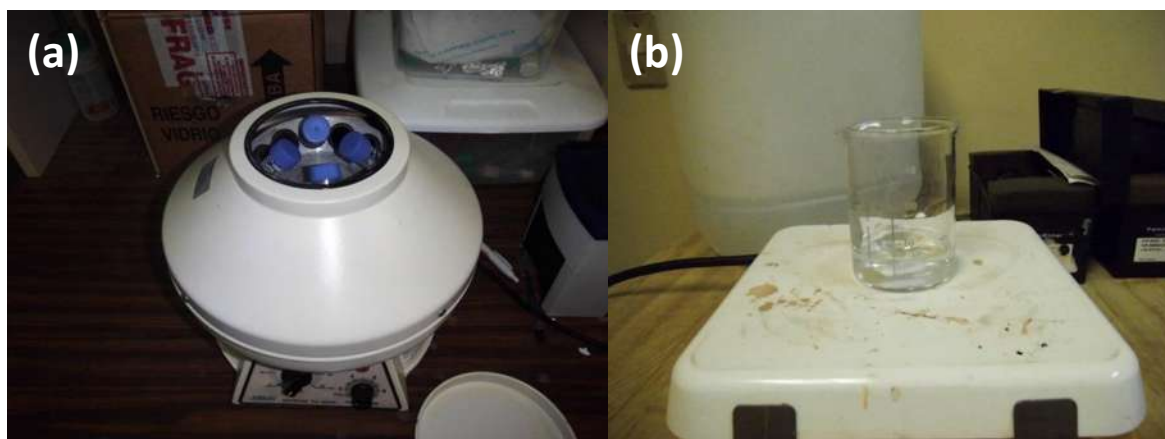


Figura 3.4. (a) Proceso de centrifugación y precipitación de las partículas y, (b) redispersión de los polvos en alcohol etílico.

III.1.2. Adición de agentes modificadores.

(a) Agente inhibidor del crecimiento, polivinilpirrolidona (PVP).

Es importante señalar que el agente inhibidor del crecimiento debe ser incorporado a la solución en el instante de la nucleación con la finalidad de evitar el crecimiento excesivo de los mismos. Para ello se determinó el tiempo en el cual comenzaban a aparecer los primeros núcleos, que fue de aproximadamente 2 horas y, en ese momento, se adicionó el PVP. Los efectos que el aditivo infiere a las partículas serán discutidos en el Capítulo IV. Por otro lado,

también es importante establecer la cantidad adecuada de PVP, la cual fue determinada como se señala a continuación:

(1) En primer lugar se calcula el peso molecular del isopropóxido de titanio (IV), cuya fórmula molecular es $Ti[OC_3H_7]_4$:

$$Ti \rightarrow 1 \times 47.87$$

$$O \rightarrow 4 \times 15.99$$

$$C \rightarrow 12 \times 12.01$$

$$H \rightarrow 28 \times 1.00$$

donde obtenemos:

$$P.M._{isop.Ti(IV)} = 283.95 g \cdot mol^{-1}$$

(2) Se calcula qué porcentaje es el aportado por el titanio, que será la cantidad de material disponible para la formación de dióxido de titanio:

$$\%Ti = \frac{N \cdot P.A._{Ti}}{P.M._{Ti[OC_3H_7]_4}} * 100 \quad Ec. (3.1)$$

donde N es el número de moles y para este caso $N=1$, $P.A._{Ti}$ es el peso atómico del titanio y, $P.M._{Ti[OC_3H_7]_4}$ es el peso molecular del isopropóxido de titanio (IV). Teniendo como resultado:

$$\%Ti = 16.86$$

(3) Por lo tanto se establece que la cantidad de agente desaglomerante que debe ser incluida en la formulación debe ser:

$$PVP \approx 16.86\% \text{ de } Ti[OC_3H_7]_4$$

(b) Modificadores de pH: ácido acético y dietilentriamina.

Con el objeto de mejorar la cristalinidad de las partículas o de modificar su morfología, éstas pueden ser tratadas con diversos compuestos ácidos o básicos, tal y como ha sido señalado por varios investigadores en sus respectivos trabajos [40, 41]. Es por ello que, en el proceso de síntesis establecido mediante los pasos señalados, se incluyó un proceso adicional que

involucra un tratamiento de las partículas mediante modificación del pH, como se menciona a continuación:

- Después del proceso de centrifugación y lavado de las partículas, quedando éstas dispersas en alcohol etílico se llevó a cabo la adición del ácido acético o dietilentriamina, dependiendo del pH deseado en cada solución, el cual se determinó con ayuda de un medidor de pH marca HANNA modelo HI 98121.
- Al adicionar los agentes modificadores de pH, las muestras se mantuvieron bajo agitación constante durante 30 minutos a temperatura ambiente.
- Por último se desarrolló un nuevo proceso de centrifugación para precipitar las partículas, y se lavaron en alcohol etílico. El lavado en alcohol etílico se realizó dos veces, tratando de eliminar los rastros de ácido o amina que pudieran estar presentes en la muestra final.

III.1.3. Muestras seleccionadas.

Finalmente, se eligieron cuatro composiciones, las cuales fueron consideradas como las más representativas. Éstas, así como las condiciones de síntesis son descritas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composiciones de las muestras seleccionadas para la síntesis y estudio de nanopartículas de TiO_2 .

Muestra	Componentes	pH de la solución
1	Isopropóxido de titanio (IV) Alcohol isopropílico Agua destilada	Neutro
2	Isopropóxido de titanio (IV) Alcohol isopropílico Agua destilada PVP	Neutro
3	Isopropóxido de titanio (IV) Alcohol isopropílico Agua destilada PVP Ácido acético	4.0
4	Isopropóxido de titanio (IV) Alcohol isopropílico Agua destilada PVP Dietilentriamina	10.0

Dichas composiciones fueron seleccionadas en base a evaluaciones del comportamiento de las partículas con el tiempo, esperando que éstas permanecieran en suspensión y no precipitaran, excepto para el caso de la muestra sin la adición de polivinilpirrolidona (PVP), donde se observó precipitación en todos los casos. Los efectos observados durante la síntesis de las partículas de TiO_2 serán explicados a fondo en el Capítulo IV, donde se analizan los resultados de la investigación.

III.1.4. Caracterización química y estructural de nanopartículas.

Es importante establecer las características químicas y estructurales de los materiales sintetizados, esto con la finalidad de poder determinar si éstos son adecuados para los usos previamente establecidos. En primer lugar, se trató de determinar si las partículas sintetizadas se encontraban dentro del rango nanométrico y, posteriormente, saber si las mismas se encuentran en la fase polimórfica deseada (anatasa). Para desarrollar el estudio se emplearon diversas técnicas las cuales son señaladas a continuación.

- **Espectroscopía de Infrarrojo de reflectancia total atenuada (ATR-IR):** La técnica de Infrarrojo con unidades ATR, por sus siglas en inglés (Attenuated Total Reflection), es una técnica que permite conocer los grupos funcionales y los tipos de enlace presentes en las muestras. Mediante este estudio fue posible determinar la presencia de aquellos grupos que permiten establecer la formación de dióxido de titanio en función de las bandas características de ese compuesto, y si éstas se encontraban presentes o no en el espectro de la muestra estudiada. El instrumento utilizado fue un espectrofotómetro de IR marca Bruker modelo Tensor 27, con una resolución de 4cm^{-1} .
- **Espectroscopía ultravioleta/visible (UV-Vis):** La espectroscopía UV-Vis se constituye como una espectroscopía de emisión de fotones y una espectrofotometría que utiliza radiación de luz en la región visible, cercana al ultravioleta (UV) y cercano al infrarrojo (NIR) del espectro electromagnético, esto es, una longitud de onda comprendida entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Por tal motivo, se utilizó para determinar el contenido de dióxido de titanio. También

es utilizada de manera general en la determinación cuantitativa de iones y nanopartículas de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados, en base al conocimiento de la longitud de onda que poseen éstos.

- **Microscopía electrónica de transmisión (MET):** Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en el estudio de los nanomateriales debido a su gran capacidad de resolución (0.21nm), y a las ampliificaciones con las cuales se puede trabajar ($1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^6 \times$). Una parte primordial para el estudio de los materiales por MET es la preparación de la muestra. En este caso, deben ser muestras delgadas o polvos. El tipo de estructura cristalina puede ser estudiada gracias a una característica única de estos microscopios, la obtención de imágenes en alta resolución, a partir de las cuales se obtienen las distancia interplanares características de las partículas y, por lo tanto, la fase polimórfica de las mismas. Con MET también se estudió el tamaño de partícula, que conforma parte importante de esta investigación. Para este estudio se utilizó un microscopio de la marca Phillips modelo Tecnai F-20.

III.2. Dispersión de nanopartículas en un medio polimérico.

Una vez obtenidas las nanopartículas a través del procedimiento establecido en el apartado anterior, el siguiente paso es la dispersión de las nanopartículas en el medio polimérico. En la Figura 3.5, se muestra un diagrama de bloques acerca del procedimiento desarrollado para la dispersión de partículas en una matriz polimérica. Es importante señalar que, de acuerdo a lo establecido en la hipótesis de este trabajo, esta parte del proceso se constituye como un punto esencial, ya que si se obtiene una dispersión homogénea y estable las propiedades del producto final serán las mejores, en cuanto a su capacidad de actuar como aislante térmico se refiere.

III.2.1. Materiales.

La dispersión de las nanopartículas en el medio polimérico constituyó una parte importante en esta investigación, ya que al final de este proceso, el recubrimiento en estudio quedó constituido. A continuación, se mencionan los materiales que han se utilizaron para llevar a cabo esta parte del proceso:

- Nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa.
- Material polimérico: Resina epóxica MPT-XX de la marca EPLOYGLAS.

Entre sus características encontramos: acabado terso y de alto brillo, buena resistencia a la carbonatación, excelente resistencia a los químicos, especialmente a los solventes orgánicos, detergentes, ácidos, entre otros [42].

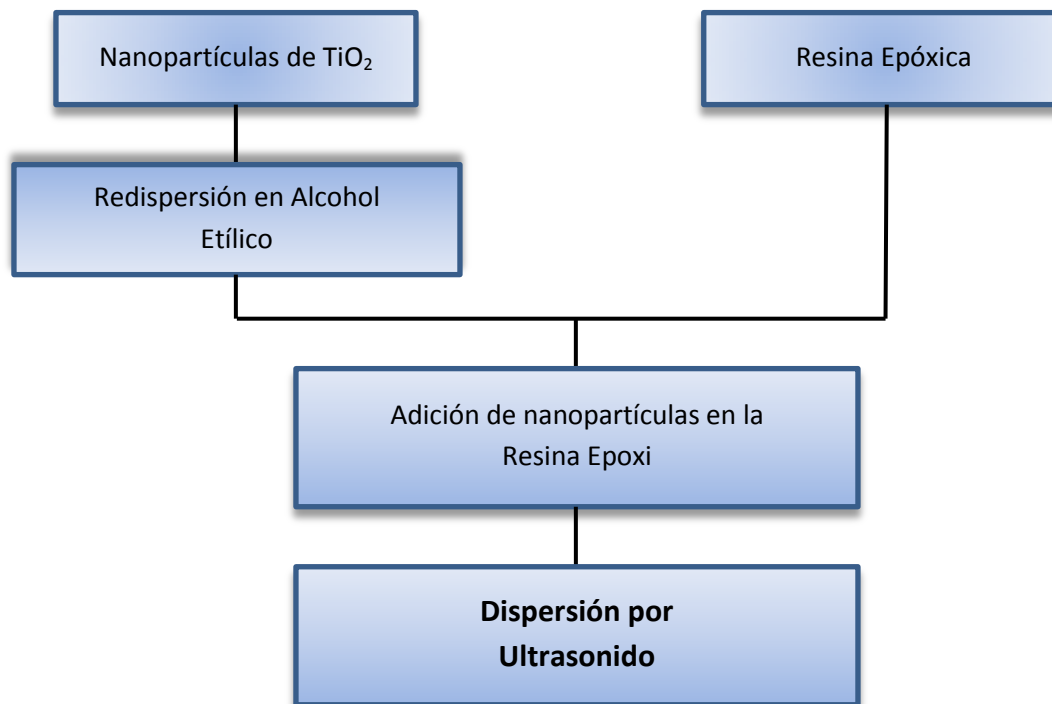


Figura 3.5. Diagrama de bloques para el proceso de dispersión de nanopartículas de TiO_2 en una matriz polimérica.

III.2.2. Procedimiento.

En el diagrama de bloques mostrado anteriormente se estableció el procedimiento general que se siguió para la dispersión de las nanopartículas de TiO_2 en la matriz polimérica. Por otro lado, en este apartado también se trata de explicar de manera más clara y concisa este proceso, el cual puede ser desglosado en los siguientes pasos:

(a) Las nanopartículas de TiO_2 permanecieron en suspensión después de ser sintetizadas, por lo que, como primer paso, fue necesario centrifugar las soluciones y precipitar las partículas. Posteriormente, se decantó el líquido y quedaron solamente los polvos de titania.

(b) Los polvos se redispersaron en alcohol etílico mediante agitación magnética y fueron nuevamente centrifugados; este proceso se repitió en dos ocasiones. Lo anterior se realizó con la finalidad de lavar y obtener partículas con una superficie menos activa, lo cual es de vital importancia para su adecuada dispersión.

(c) Una vez que se tuvieron preparadas las nanopartículas se procedió con la agregación de las suspensiones conteniendo TiO_2 a la resina epoxi. Se sometió a una agitación manual con la finalidad de llevar a cabo una dispersión primaria (Figura 3.6a).

(e) Por último, se procedió a dispersar las nanopartículas mediante baño ultrasónico, el equipo empleado fue: baño ultrasónico ELMA D-78224 (Figura 3.6b). Las condiciones bajo las cuales se aplicó el tratamiento fueron las siguientes:

- Tiempo del baño ultrasónico: 60 minutos.
- Frecuencia: 50-60Hz.

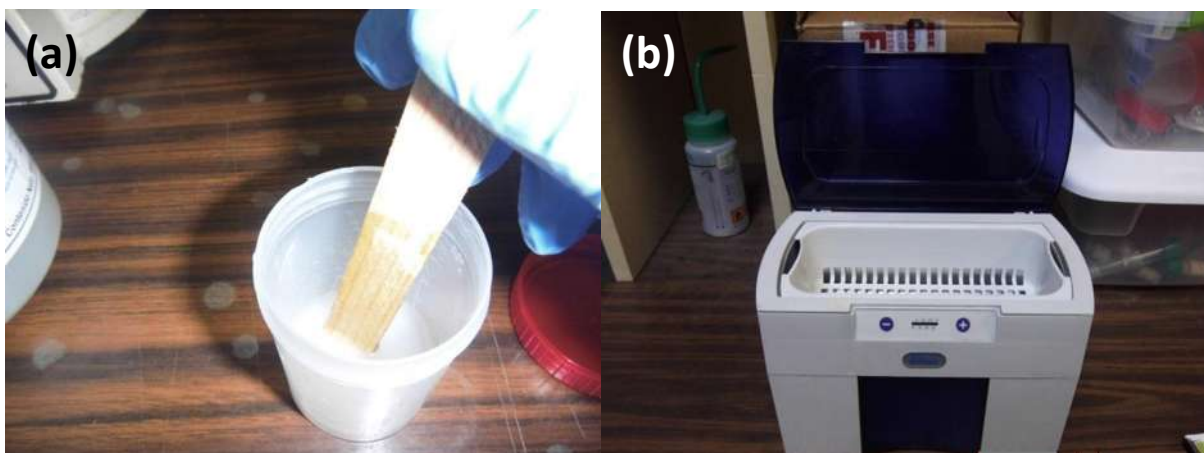


Figura 3.6. (a) Dispersión manual de las partículas de TiO_2 y, (b) baño ultrasónico ELMA D-7824, operando con una frecuencia de 50-60 Hz y 40 W de potencia.

(f) La dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica se hizo variando la fracción en volumen de la suspensión de partículas de TiO_2 en etanol, esto se hace para estudiar el efecto de la cantidad de TiO_2 presente en la resina, sobre el grado de dispersión y la conductividad térmica del recubrimiento. El diseño de los recubrimientos seleccionados se describe en la Tabla 3.3. De esta manera, quedó constituido el recubrimiento para ser aplicado posteriormente en el material base (teja).

Tabla 3.3. Diseño de los recubrimiento seleccionados para ser estudiados y, posteriormente, aplicados sobre el material base.

Dispersión	Volumen de la muestra (mL)	Resina (mL)	% en volumen de la suspensión de TiO ₂ en etanol
1	20.0	20.0	0
2	20.0	17.5	12.5
3	20.0	15.0	25.0
4	20.0	10.0	50.0

III.2.3. Caracterización del grado de dispersión.

La caracterización de la dispersión de las nanopartículas en la resina epóxica se realizó con la finalidad de poder determinar la capacidad de obtención de una dispersión homogénea. Dicha caracterización se llevó a cabo mediante técnicas de microscopía electrónica.

- Microscopía electrónica de transmisión (MET). Para la caracterización del recubrimiento por MET la preparación de la muestra fue parte fundamental para un procedimiento adecuado. En primer lugar, se prepararon las muestras establecida con los diferentes porcentajes en volumen de la suspensión de partículas de TiO₂ en etano. Posteriormente se procedió con la elaboración de una película muy delgada, de la cual se obtuvo una muestra de 3 mm una vez que ésta había endurecido. Mediante esta técnica se determinó la capacidad de las nanopartículas para formar una dispersión homogénea. Nuevamente se utilizó el microscopio Phillips modelo Tecnai F-20.

III.3. Aplicación del recubrimiento en el material base (teja).

Otro paso dentro del procedimiento experimental fue la aplicación del recubrimiento sobre el material base en estudio, que en este caso es la teja. Lo que se pretendió durante el desarrollo de este paso del proceso es la aplicación de una película delgada del recubrimiento en la teja, logrando una buena adherencia y además se esperaba obtener un buen acabado, tipo vítreo, en la misma. Uno de los aspectos a considerar fue el número de capas depositadas sobre la superficie, ya que proporcionalmente significó la posible eficiencia como material aislante, pero a la vez la capacidad adherente sobre la superficie porosa de la pieza.

III.3.1. Procedimiento.

De acuerdo a la viscosidad del recubrimiento pueden emplearse dos métodos convencionales de aplicación:

1. Si el material es muy viscoso, éste se aplica mediante el uso de espátula.
2. Si el material es poco viscoso el uso de brocha o pincel es ideal.

De acuerdo al método de dispersión de nanopartículas en el medio polimérico que se desarrolló en este trabajo, se obtuvo un material poco viscoso por lo cual se empleó el método de aplicación mencionado en el punto 2, el cual, en general puede ser descrito por los pasos señalados en el diagrama de bloques de la Figura 3.7.

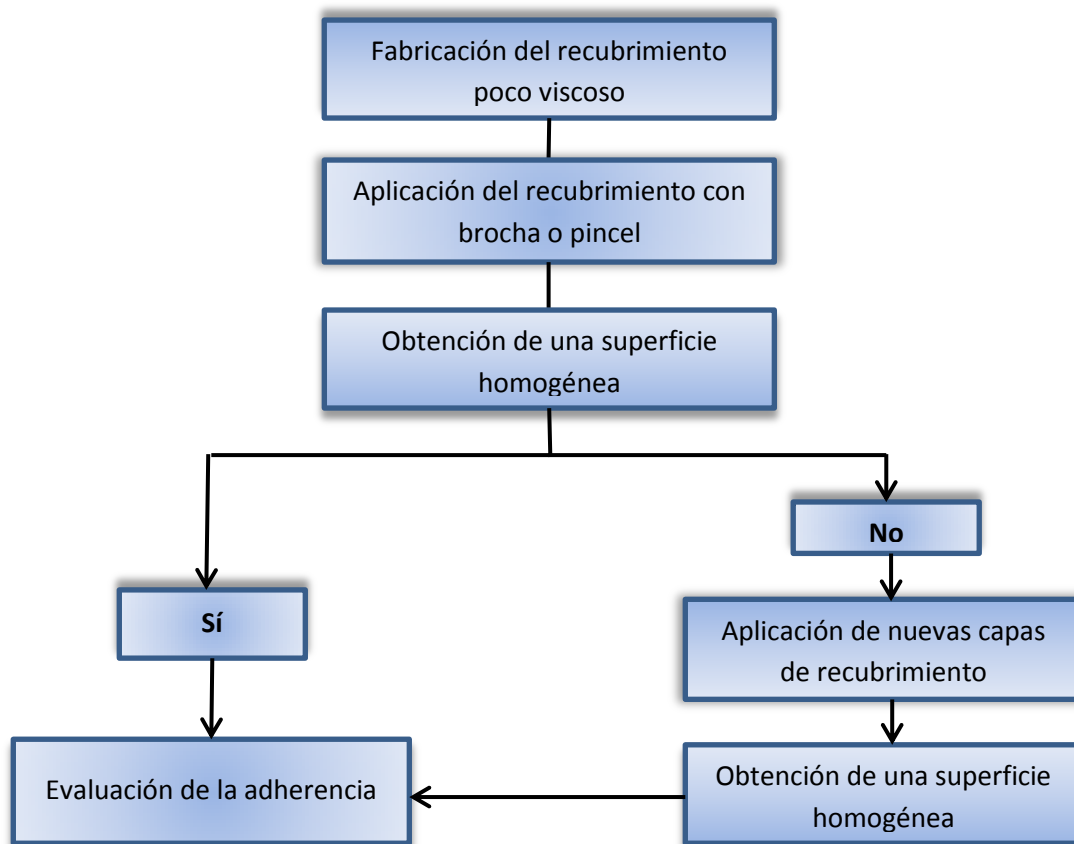


Figura 3.7. Proceso de aplicación del recubrimiento resina-TiO₂ en el material base (teja).

Es importante señalar que se espera que, mediante la aplicación del recubrimiento hasta la obtención de una superficie homogénea, la distribución de nanopartículas sea, de igual

manera, más o menos uniforme, logrando así los mejores resultados en cuanto a la capacidad del material compuesto para actuar como aislante térmico.

Una vez desarrollado el proceso de aplicación del recubrimiento sobre la teja se debe establecer la capacidad de adherencia del mismo, esto será explicado más a fondo en apartados posteriores. Si las características del recubrimiento son las adecuadas se procede a estudiar la conductividad térmica del mismo.

III.3.2. Caracterización del recubrimiento aplicado sobre la teja.

Es muy importante determinar si el recubrimiento ha tenido una buena adherencia con el material base o no. Para ello se utilizaron técnicas de caracterización que permiten establecer la interacción entre las partículas del material base y las del recubrimiento. Para ello se emplearon las siguientes técnicas:

- Microscopía electrónica de barrido (MEB). Se debe tener una muestra pequeña la cual, al tratarse de un material no metálico, tuvo que ser metalizada. Mediante esta técnica se observó la capacidad que puede tener el recubrimiento para penetrar en la matriz arcillosa por medio del análisis de la interface teja-recubrimiento. Además, se estudió el espesor del recubrimiento para un número determinado de capas aplicadas. Para llevar a cabo esta caracterización una pieza fue finamente segmentada en forma transversal. Para el estudio se utilizó un microscopio JEOL modelo 6400.

III.4. Conductividad térmica en el recubrimiento.

Una manera de conocer las posibles propiedades del material elaborado es estableciendo la capacidad del recubrimiento para mejorar la capacidad de actuar como aislante térmico de un material convencional como es la teja. Para poder comparar la influencia de las características del material polimérico en la conductividad, se hicieron evaluaciones bajo diferentes condiciones de aplicación del recubrimiento, es decir, se estudiaron las propiedades del material en función de la fracción en volumen de la suspensión de partículas de TiO_2 en etanol presente en el recubrimiento.

Además, parte importante para el análisis de la característica deseada es establecer las propiedades del material sin el recubrimiento. De esta manera se puede determinar la capacidad del recubrimiento y del TiO_2 para mejorar las características de aislante térmico de un material convencional como es la teja.

III.4.1. Conductividad térmica en el recubrimiento aplicado sobre la teja.

La propiedad medida en el recubrimiento aplicado sobre la teja se llevó a cabo sometiendo al material a las condiciones reales de uso, es decir, la teja es expuesta a los entornos climáticos y de temperatura a las cuales estaría sometida durante su vida útil. El estudio se aplicó a la teja sin y con aplicación del recubrimiento de acuerdo al diagrama mostrado en la Figura 4.8.

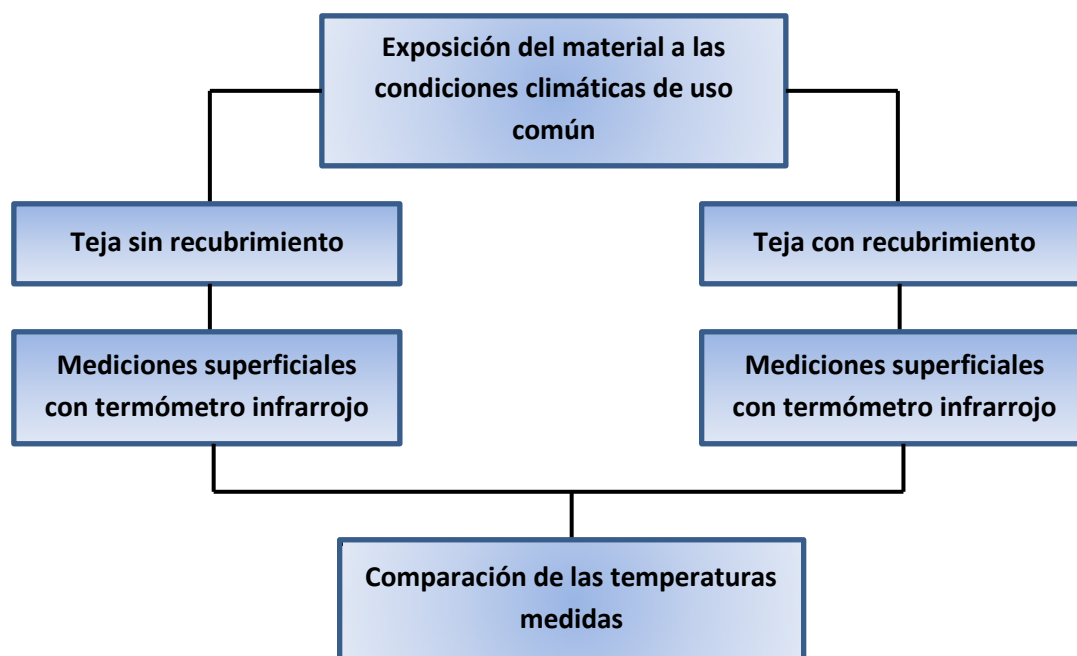


Figura 3.8. Diagrama de bloques para el estudio térmico de la teja con y sin recubrimiento.

En primer lugar se colocó la teja recubierta en un lugar donde se encontraba expuesta al sol, posteriormente se realizaron mediciones de la temperatura superficial de la misma, por arriba y abajo (Figura 3.9a). Para ello se utilizó un termómetro infrarrojo de la marca HANNA modelo HI 99550 (Figura 3.9b). Estas mediciones permitieron establecer la capacidad del

recubrimiento para evitar el paso del calor, mejorando así el comportamiento aislante del material.

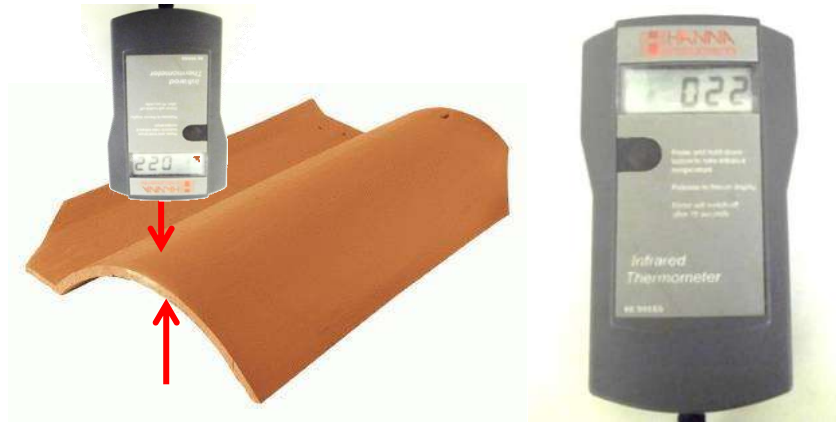


Figura 3.9. (a) Medición de la temperatura superficial de la teja recubierta y, (b) termómetro infrarrojo.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En ciencia de materiales, parte primordial de un trabajo de investigación es establecer las características y propiedades de los materiales en cuestión, con la finalidad de determinar el campo de aplicación de los mismos. Para ello es indispensable la adecuada interpretación de los resultados obtenidos para cada experimento realizado y que ha sido detallado en el procedimiento experimental. Dichos resultados deben ser evaluados una vez que el experimento ha sido terminado y antes de iniciar procesos subsecuentes, lo cual permite establecer modificaciones en el proceso, en caso de no obtener lo esperado. En este apartado, se presentan los resultados de manera cronológica, de acuerdo al proceso establecido, además, se hace una discusión con la cual se pretende determinar diferencias, ventajas o desventajas, en comparación con el procedimiento y resultados que han sido reportados por diversos autores.

IV.1. Síntesis de nanopartículas de TiO_2 .

En el apartado III.1.2. del desarrollo experimental, se establecieron las composiciones a partir de las cuales se prepararon las muestras representativas que han de ser sometidas a diversos análisis, con la finalidad de determinar bajo qué condiciones experimentales se obtienen los mejores resultados que, para nuestro caso, es la obtención de nanopartículas. Estos resultados permiten determinar la composición que será utilizada para estar dispersa en la matriz polimérica y, de esta manera, constituir el producto final. Además, se puede establecer una comparación con los resultados de otros autores, considerando que se trata de un método de baja temperatura [32, 43-45]. En la Figura 4.1, se observan las muestras preparadas, sus características físicas serán discutidas a continuación.

a) Sin uso de agentes modificadores.

Como puede apreciarse en la Figura 4.1(a), se observa una coloración blanca la cual es característica durante la síntesis de dióxido de titanio, según previas investigaciones [46]. Después de completar el proceso de síntesis se logró observar que las partículas tienden a precipitarse tal como se aprecia en la Figura 4.2(a) formando de esta manera un gel, sin embargo, en este trabajo se busca que dicho gel no se extienda, de tal forma que las partículas

primarias permanezcan separadas y dentro de la escala nanométrica; es por ello que se recomienda usar agente desaglomerante (PVP). Otro aspecto importante es la opacidad de la muestra, lo cual es un indicativo de la presencia de partículas con tamaños más grandes, posiblemente excediendo el rango nanométrico.

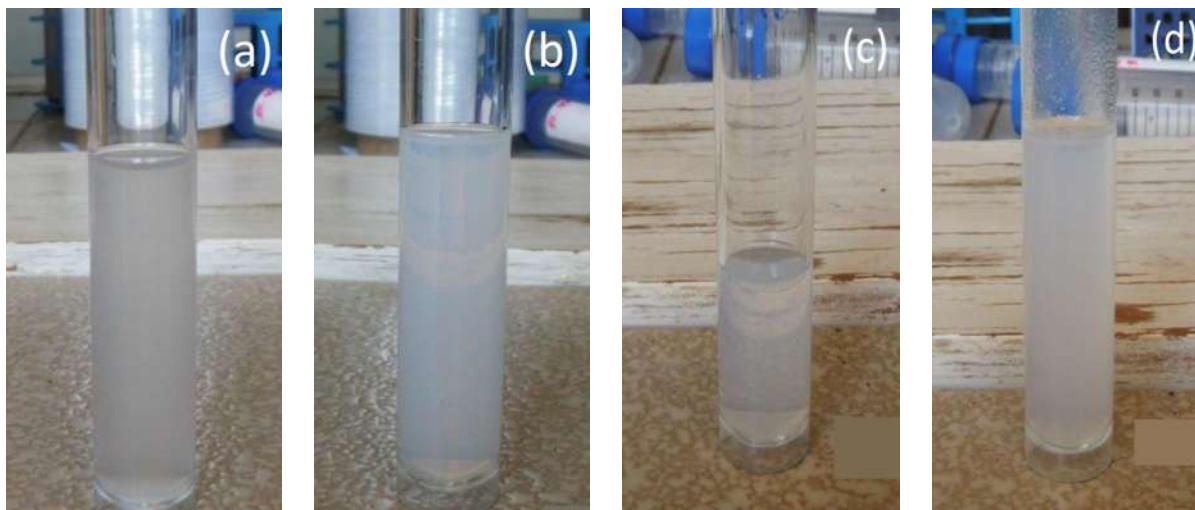


Figura 4.1. Muestras seleccionadas para el estudio, cuyas composiciones se establecen en la Tabla 3.2.: (a) sin agentes modificadores, (b) con PVP, (c) con PVP + ácido acético y, (d) con PVP + dietilentriamina.

b) Con adición de PVP.

Con respecto a la muestra 2 (Figura 4.1.b), la cual incluye en su composición PVP, ésta presentó ciertas características que no fueron observadas en el caso de la muestra 1. Aunque la coloración es similar en ambas, se puede observar que la muestra 2 es transparente, lo cual nos indica que las partículas en suspensión son más pequeñas y, de esta manera, corroboran la necesidad de incluir agentes desaglomerantes e inhibidores del crecimiento en las composiciones destinadas a la síntesis de TiO_2 . Además, no se observó precipitación de las partículas lo cual indica que no hubo formación de un gel.

c) Con adición de PVP y ácido acético.

En función de la apariencia física de la muestra, se considera que ésta composición (Figura 4.1.c), presentó los mejores resultados en el sentido de evitar un crecimiento descontrolado de las partículas, lo cual se establece hasta ahora, por comparación visual. La coloración blanquiza de la muestra fue mucho menor en comparación con el resto de las muestras. Además, la transparencia conseguida fue superior en comparación con el resto las muestras, lo

cual indica un menor tamaño de las partículas en suspensión. El ácido acético, utilizado como modificador de pH, es un modificador de la estructura cristalina [25], promoviendo la formación de anatasa, que es una fase estable solo en el rango nanométrico. Además, no se presentó precipitación de las partículas lo cual indica que las partículas primarias son de tamaño suficientemente pequeño para evitar los efectos de la gravedad y que su movimiento se rige por el fenómeno conocido como movimiento Browniano [47, 48].

d) Con adición de PVP y dietilentriamina.

La dietilentriamina es un compuesto que ha sido utilizado como agente estabilizante y modificador de forma durante la síntesis de TiO_2 [29]. En nuestro caso puede observarse que la adición de ésta provocó la aglomeración de las partículas como se aprecia en la Figura 4.2.b, las cuales tienden a precipitarse aunque la muestra no presentó opacidad y esto puede ser interpretado como una aglomeración sin crecimiento de las partículas primarias.

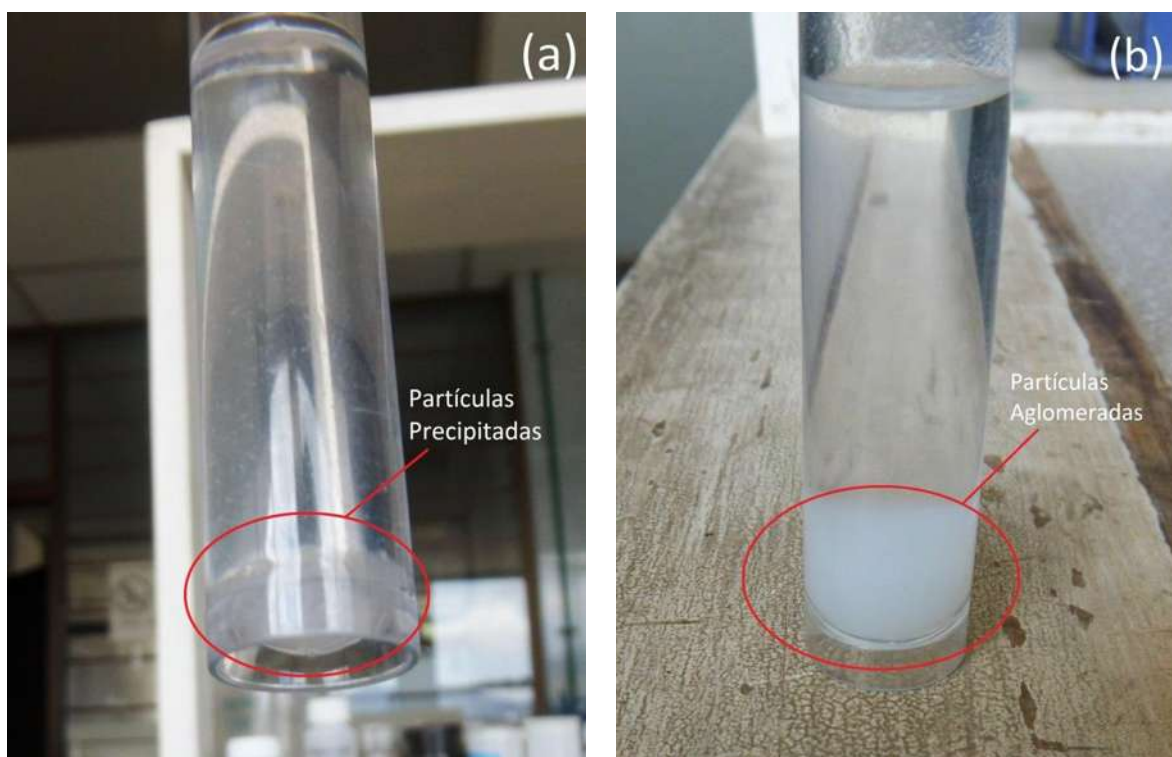


Figura 4.2. (a) Muestra sin agentes modificadores mostrando precipitación de partículas y (b) Muestra con PVP observando sedimentación de las partículas primarias.

Es importante señalar que lo establecido hasta ahora se ha basado en la observación de las condiciones físicas de las muestras y en la teoría establecida por otros investigadores [49]. Para determinar adecuadamente la capacidad de formación de TiO_2 , así como las características morfológicas y microestructurales de los materiales sintetizados es necesario emplear técnicas más sofisticadas, incluyendo: Infrarrojo, UV-Vis y MET.

IV.1.1. Espectroscopía de infrarrojo-ATR.

La técnica de infrarrojo es altamente utilizada para establecer los grupos funcionales presentes en una muestra en particular. En nuestro caso, esta técnica fue desarrollada con la finalidad de establecer la presencia de los enlaces Ti-O o Ti-OH correspondientes al producto y precursor, respectivamente, lo que nos garantiza la presencia de TiO_2 en las muestras elaboradas. Para establecer un estudio adecuado, en primer lugar, se estudiaron los compuestos que fueron utilizados en la síntesis por separado, comenzando por el precursor, hasta los modificadores de pH.

En las Figuras 4.3-4.8 se muestran los espectros característicos de los compuestos empleados en la síntesis de las partículas de TiO_2 : el isopropóxido de titanio que es el precursor, así como los alcoholes, isopropanol utilizado como solvente y, etanol que fue empleado para lavar y eliminar los rastros de isopropanol de las muestras finales. Además, se incluyen los espectros de los modificadores de pH (ácido acético y dietilentriamina) y el agente desaglomerante polivinilpirrolidona (PVP).

Es importante recordar que en los alcoholes normalmente encontraremos el grupo funcional OH y los enlaces C-H, C-C y C-OH. Por ejemplo, el enlace O-H correspondiente a una vibración con estiramiento (stretch vibration) se presenta para un número de onda cercano a 3400 cm^{-1} , con una fuerte intensidad y pico ancho; esto puede ser observado claramente en el espectro del isopropanol (Figura 4.3), presentándose con un número de onda de 3334.8 cm^{-1} . Otras bandas características del isopropanol apreciables en el espectro de este compuesto son: la banda de 2970.26 cm^{-1} que es correspondiente al grupo alquilo que presenta un enlace C-H, además, el enlace C-O que normalmente se ubica en el rango de $1000\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, en este caso lo encontramos en 1128.31 cm^{-1} . Por último, se observa un pico afilado por debajo de 1000

cm^{-1} correspondiente al grupo C-H pero con la presencia de oxígeno asociado al mismo (C-OH) [50].

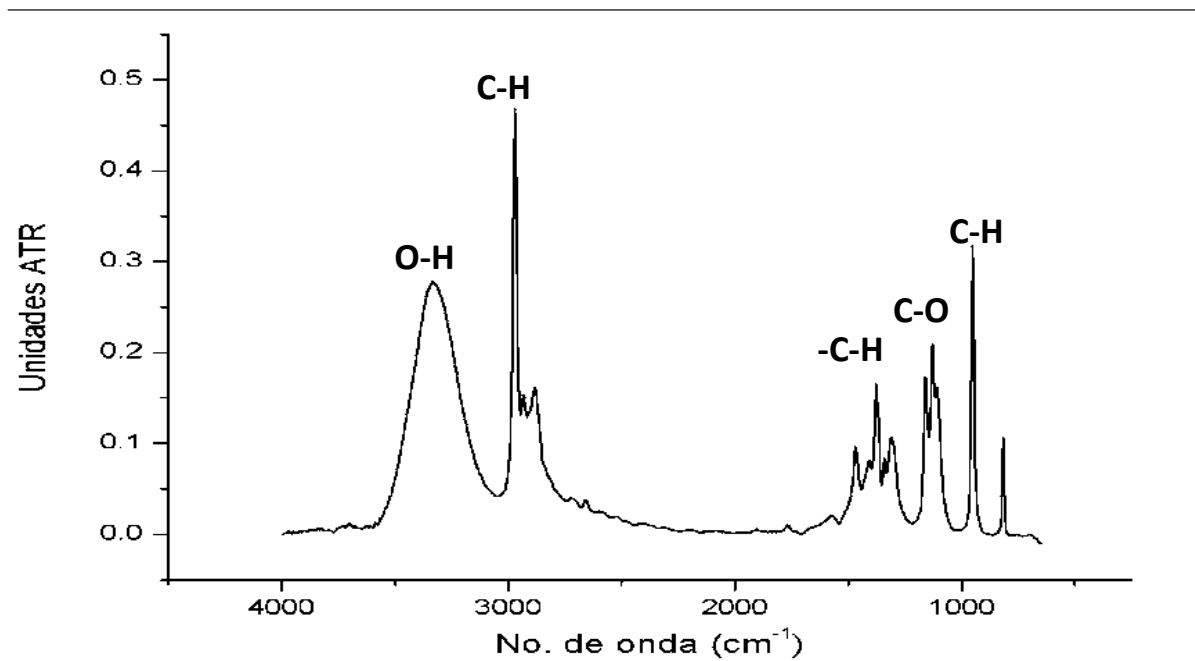


Figura 4.3. Espectro ATR-IR del alcohol isopropílico.

En la Figura 4.4 se muestra el espectro de infrarrojo del etanol. Haciendo una comparación con el espectro del alcohol isopropílico se observan similitudes entre ambos. Nuevamente es evidente la presencia del grupo OH para una vibración con estiramiento cerca del número de onda de 3400 cm^{-1} . El grupo alquilo (C-H) puede aparecer en el rango de $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, en el caso del alcohol etílico, éste se presenta en 2883.47 cm^{-1} . Además, encontramos el enlace C-O para un número de onda de 1047.31 cm^{-1} . Por último, al igual que en el espectro del isopropanol, se aprecia la banda característica del enlace C-H con presencia de oxígeno, por debajo de 1000 cm^{-1} [50].

Es claro que los espectros mostrados en las Figuras 4.3 y 4.4 tienen similitudes evidentes, lo cual es obvio debido a que ambos compuestos son alcoholes y éstos son formados por los mismos grupos funcionales, cambiando solamente la longitud de las cadenas y por lo tanto, la cantidad de enlaces. Por ejemplo, ambos compuestos incluyen grupos OH en su estructura molecular (banda aproximada de 3400 cm^{-1}), sin embargo, la intensidad de la banda nos

permite establecer, cualitativamente, que el alcohol etílico posee en mayor cantidad este grupo funcional.

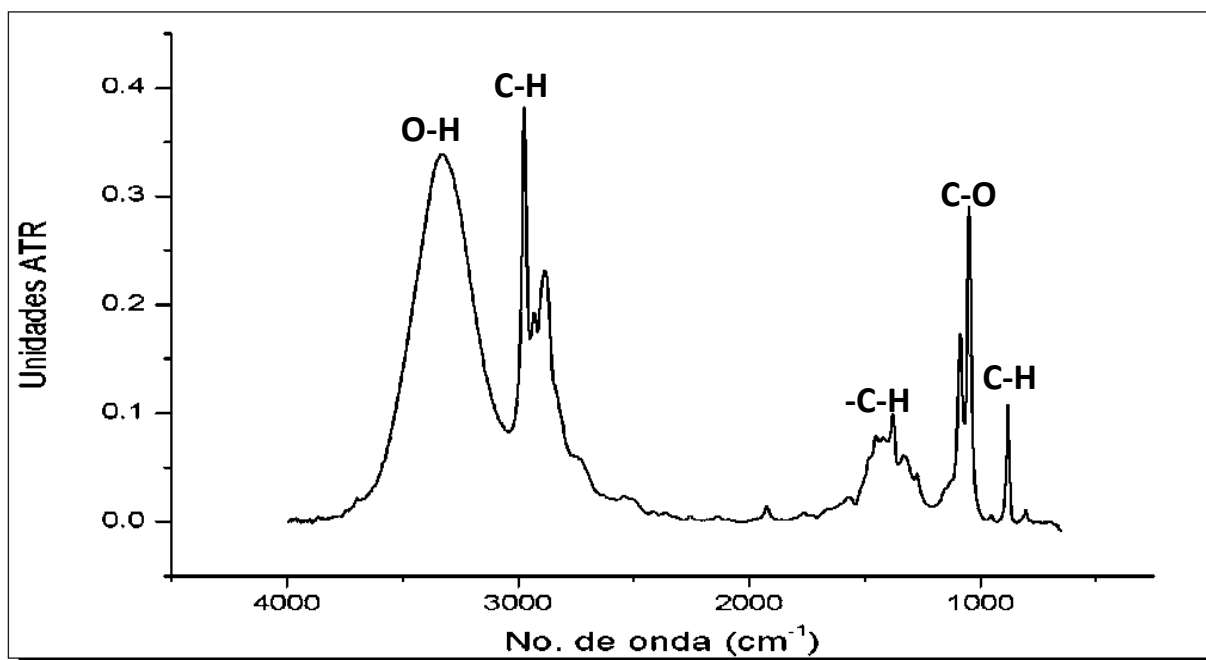


Figura 4.4. Espectro ATR-IR del alcohol etílico.

Para el caso del isopropóxido de titanio (IV) (Figura 4.5), con fórmula molecular $\text{Ti}[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4]$, es evidente la ausencia de la banda correspondiente al grupo OH arriba de 3000 cm^{-1} . Sin embargo, esto no indica la ausencia total de este tipo de enlaces. Al igual que en los espectros del isopropanol y etanol encontramos la banda característica del grupo alquilo (C-H) en 2968.33 cm^{-1} , el cual es un grupo característico de compuestos orgánicos. Otras bandas principales del isopropóxido de titanio (IV) son las encontradas en 991.37 y 1116.74 cm^{-1} asociadas con los ligandos terminales (OIso^n). Estas bandas son importantes ya que nos ayudan a determinar la eficiencia en el proceso de formación del dióxido de titano, es decir, en función de la presencia o ausencia de las mismas se establece el grado de reacción.

También, en la Figuras 4.6 y 4.7, se presentan los espectros de los aditivos utilizados para la síntesis de TiO_2 , siendo éstos los modificadores de pH: ácido acético y dietilentriamina. Como se puede observar, los espectros de los modificadores de pH presentan comportamientos muy diferentes debido a la presencia de grupos funcionales no observados en los espectros anteriores, aunque algunos puedan parecer similares.

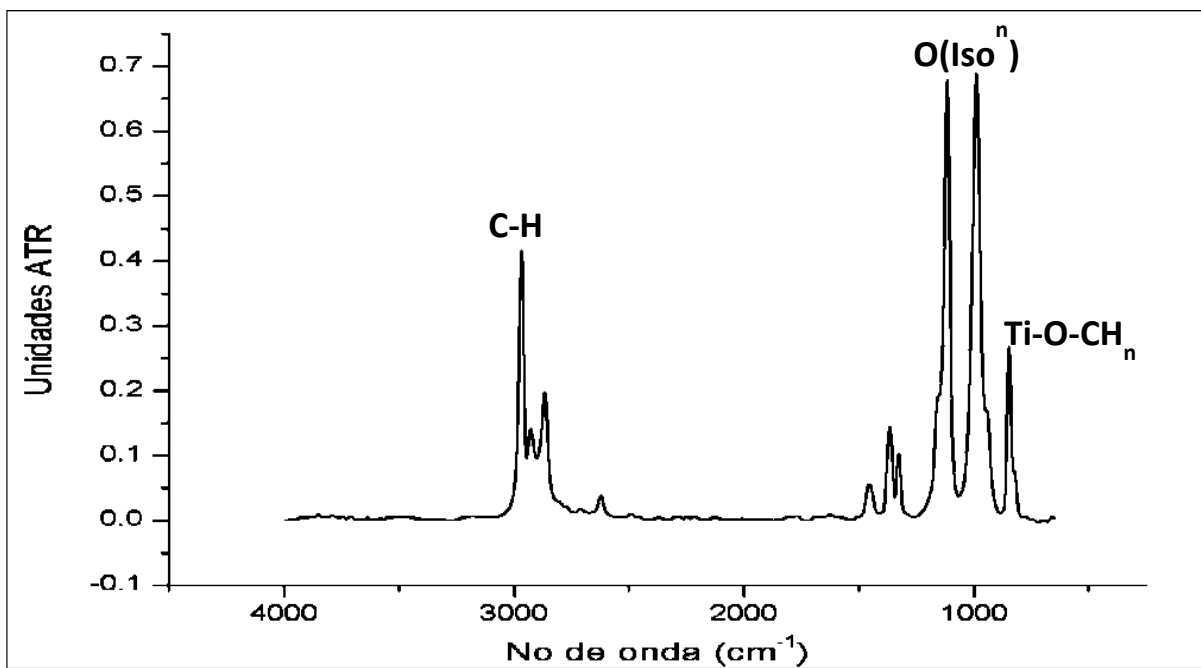


Figura 4.5. Espectro ATR-IR del precursor de titanio (TTIP).

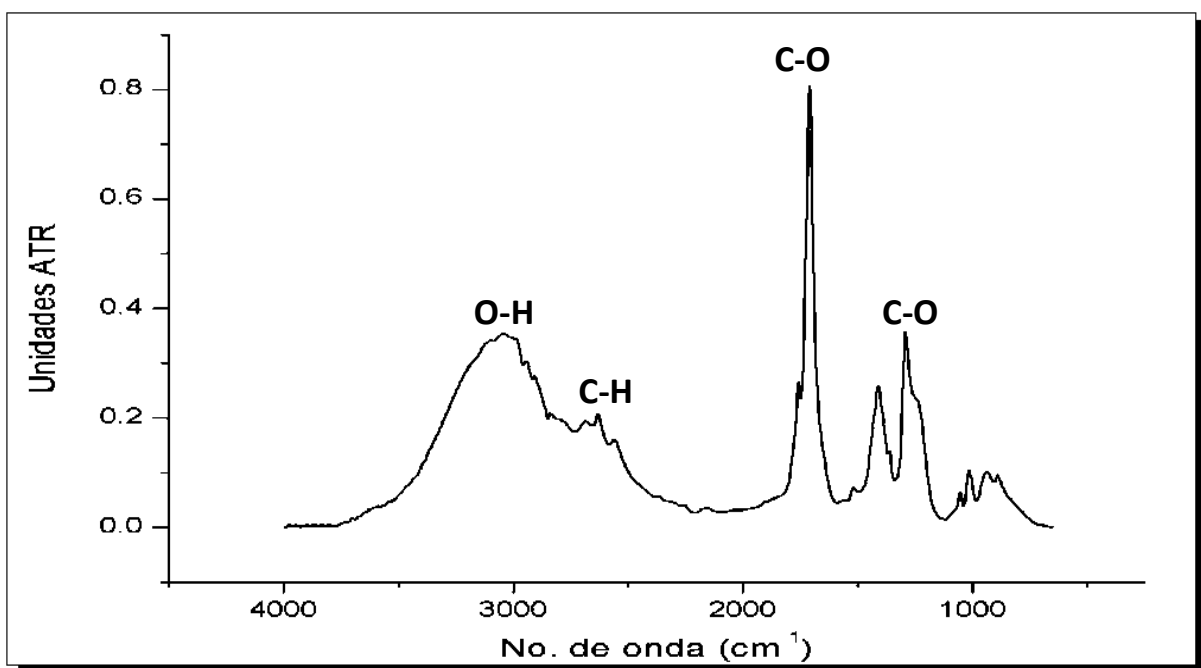


Figura 4.6. Espectro ATR-IR del ácido acético (modificador de pH).

Por ejemplo, comparando el etanol y el ácido acético, en ambos casos encontramos el grupo OH, sin embargo, el número de onda característico para este grupo difiere en cada uno de los casos. El ácido acético (Figura 4.6), con fórmula molecular $C_2H_4O_2$, se compone

principalmente de enlaces O-H, C-H, C-OH y C=O. Es posible apreciar una banda cercana a los 3000 cm^{-1} (3045.48 cm^{-1}), la cual, de acuerdo con lo establecido en las bases de datos, corresponde al grupo OH característico de los ácidos por tratarse de una banda ancha. De acuerdo con lo conocido acerca de esta técnica, cuando el enlace C=O se encuentra en el rango de $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ es el pico más intenso del espectro, lo cual coincide con lo observado en la Figura 4.6, donde el pico más intenso es asociado con este enlace para el número de onda 1708.87 cm^{-1} . La banda 2630.8 cm^{-1} corresponde al grupo C-H, y esto puede ser confirmado por la existencia del grupo carbonilo (C=O); por último, el enlace C-O que se ubica dentro del rango de $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ puede ser encontrado para un número de onda de 1290.33 cm^{-1} .

En el caso de la dietilentriamina (Figura 4.7), los enlaces principales son: C-H encontrado en 2815.96 cm^{-1} , N-H₂ que se presenta a 3278.86 cm^{-1} y que es identificado en el espectro debido a que su principal característica es aparecer como un grupo de dos o tres picos, tal como se observa en la misma figura y N-H ubicado por debajo de 1000 cm^{-1} [50].

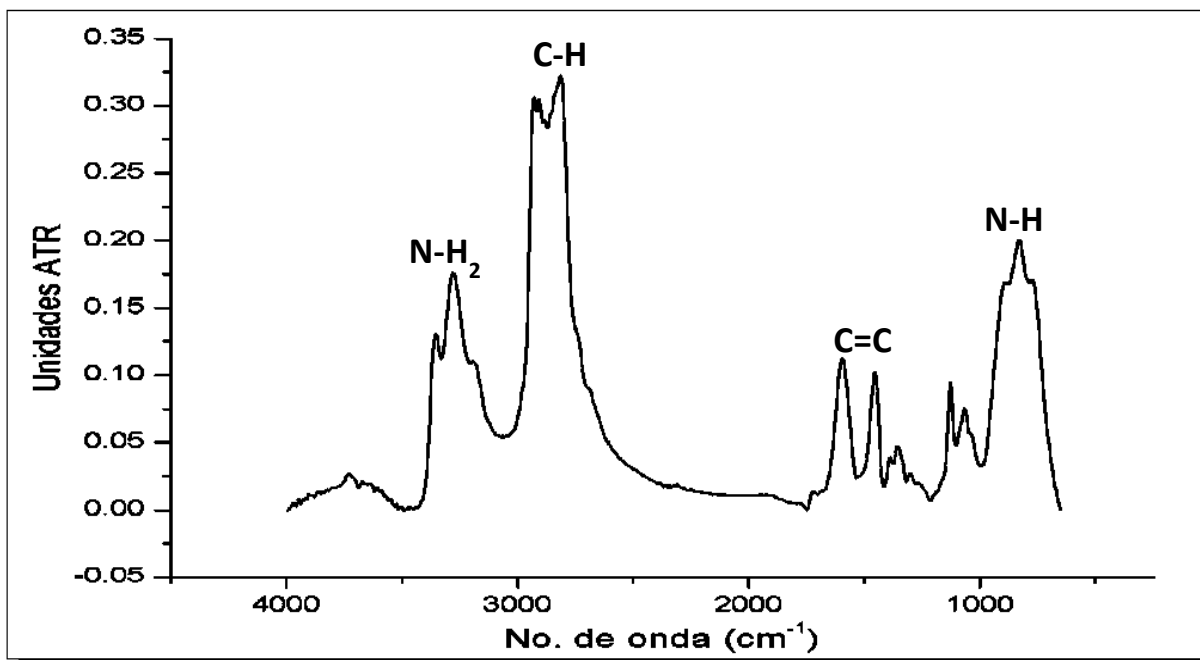


Figura 4.7. Espectro ATR-IR de la dietilentriamina.

Por último, es importante conocer el comportamiento del espectro del aditivo inhibidor del crecimiento PVP (Figura 4.8), el cual es un compuesto orgánico ubicado en el grupo de los

polímeros. Una característica importante es que se trata de un espectro de baja intensidad en comparación con lo observado hasta ahora. Otro rasgo característico de las aminas es la presencia del grupo funcional CH_2 , el cual se ubica en 3408.09 cm^{-1} . Además, se encuentran las bandas 2950.98 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H; también encontramos la banda característica del enlace C=C, que confirma la presencia de los grupos CH, para un número de onda 1649.07 cm^{-1} y, por último, los enlaces -C-H y C-N en 1427.27 y 1282.61 cm^{-1} , respectivamente [50].

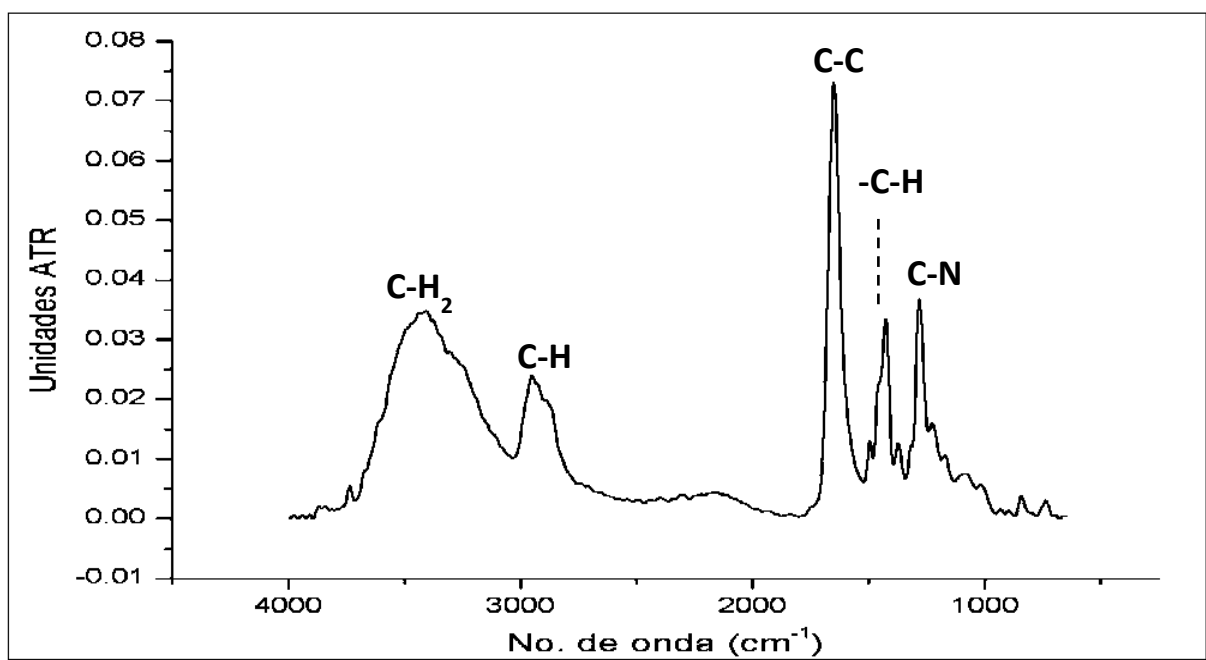


Figura 4.8. Espectro ATR-IR del agente inhibidor del crecimiento (PVP).

Es importante señalar que todos los resultados mostrados hasta ahora fueron obtenidos de las bases de datos características de este tipo de análisis, las cuales son mostradas en el Anexo II. Por otro lado, una vez caracterizados los compuestos básicos en el rango del infrarrojo la técnica fue aplicada a las muestras seleccionadas. En base a este estudio se pueden comparar las bandas principales con las mostradas anteriormente y con lo presentado por diversos investigadores [45, 50]. De tal manera podemos establecer el grado de reacción del precursor con el solvente, mediante la eliminación de los grupos característicos del isopropóxido de titanio, y el grado de formación de enlaces Ti-O-Ti. En la Figura 4.9, se muestran los espectros

de las muestras seleccionadas para el estudio y cuyas composiciones se establecieron previamente en la Tabla 3.2.

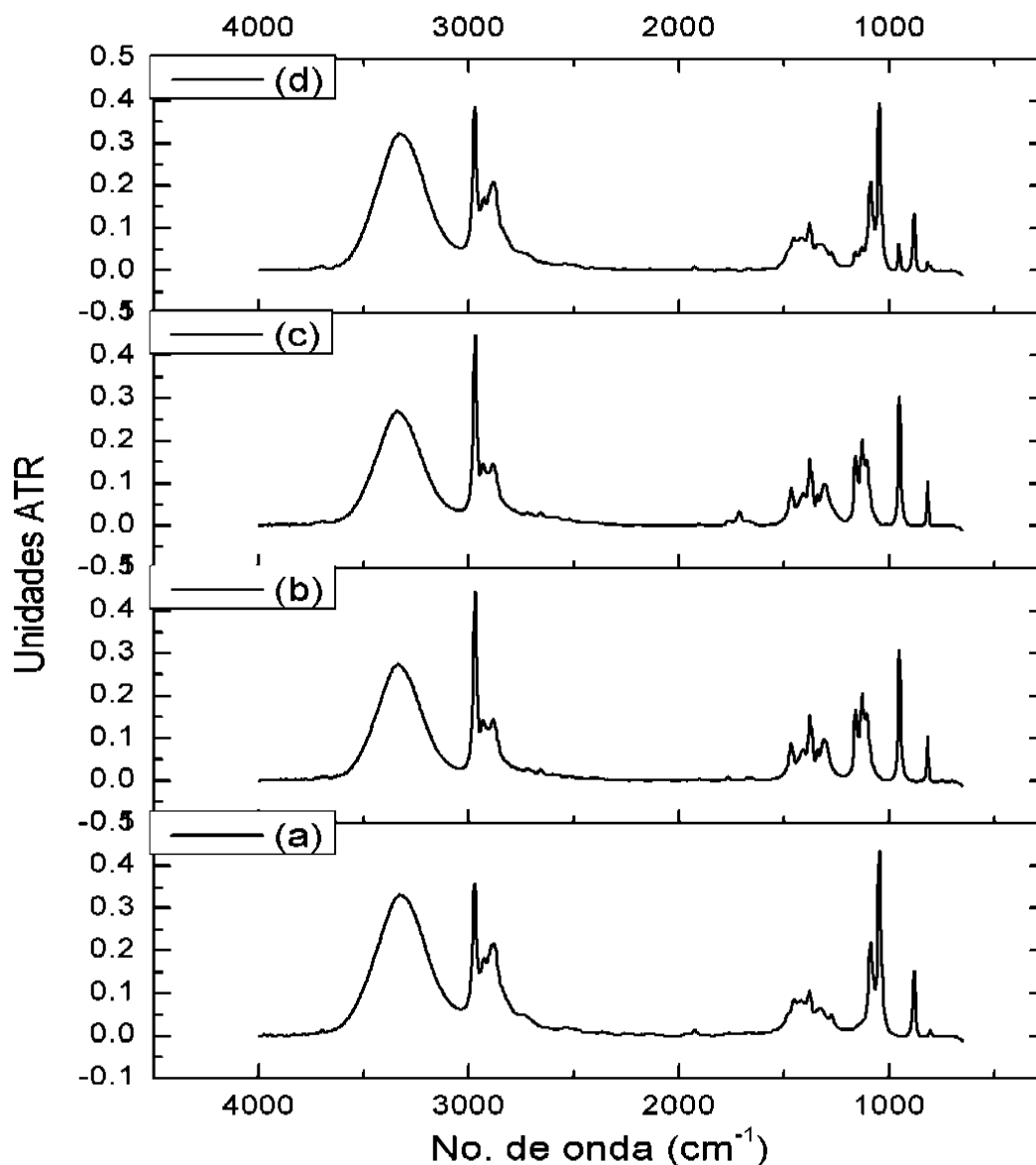


Figura 4.9. Espectros ATR-IR de las muestras seleccionadas para el estudio acerca de la síntesis de TiO_2 : (a) muestra estándar, (b) muestra con PVP, (c) muestra con PVP + ácido acético y, (d) muestra con PVP + dietilentriamina.

El comportamiento de todas las muestras fue similar en la región del medio espectro infrarrojo, lo cual se considera lógico debido a la presencia del etanol en todas las soluciones. Además, se puede observar la presencia de algunas bandas ya establecidas para los

compuestos básicos. Por ejemplo, la banda cercana a 3400 cm^{-1} correspondiente al grupo OH de un alcohol aparece en el espectro de todas las muestras.

Claramente se puede observar la banda del grupo alquilo entre $2970\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$ y, aunque este es un grupo presente en casi todos los compuestos orgánicos, la intensidad del pico representa el tamaño del grupo funcional, permitiendo establecer diferencias cualitativas entre cada una de las muestras. En la Tabla 4.1, se indican los valores de número de onda de los grupos funcionales mencionados anteriormente para cada una de las muestras.

Tabla 4.1. Número de onda para las bandas características de los grupos O-H y C-H presentes en las muestras elaboradas para la síntesis de TiO_2 .

Muestra	Grupo O-H (cercano a 3400cm^{-1})	Grupo alquilo, C-H (entre $2970\text{-}2980\text{cm}^{-1}$)
1	3319.37	2974.12
2	3334.80	2970.26
3	3342.51	2970.26
4	3332.87	2972.19

Se mencionó anteriormente, durante el análisis del espectro del precursor de titanio, la presencia de las bandas 991.37 y 1116.74 cm^{-1} características de los grupos terminales (OIso^n). La presencia o ausencia de estos grupos en los espectros de las muestras nos permite establecer el grado de reacción del precursor para formar especies de titanio, ya sean óxidos o hidróxidos, mientras que, conociendo el número de onda de la banda se establece cual de dichos compuestos se encuentra presente. Por otro lado, es importante a considerar que el dióxido de titanio comienza a aparecer en el espectro infrarrojo a partir de 850 cm^{-1} y hacia abajo tal como ha sido reportado por varios investigadores [45, 51], mientras que especies hidroxiladas de titanio (TiOH) se ubican entre 850 y 900 cm^{-1} . Analizando los espectros de la Figura 4.9, se observan dos comportamientos diferentes para estas bandas, los cuales serán discutidos a continuación:

- a) Es importante señalar que las muestras 1 y 4 tuvieron un comportamiento similar. En primer lugar, las bandas características de los grupos (OIsoⁿ) tuvieron un desplazamiento hacia el espectro IR medio lo cual indica que la reacción de hidrólisis se ha llevado a cabo. Además, la intensidad de dichas bandas ha disminuido en comparación con el espectro del TTIP, confirmando la eliminación de estos grupos terminales y promoviendo la formación de especies de titanio. Sin embargo, podemos ver que la banda más baja en el espectro infrarrojo corresponde a un número de onda de 879.51 y 881.44 cm⁻¹ para la muestra 1 y la muestra 4, respectivamente, lo cual indica la presencia de especies de titanio hidroxiladas (Ti-OH) y, por lo tanto, posteriores procesos de eliminación de estos grupos son necesarios. Además, en el espectro de la muestra 4 se observan indicios de una banda en 804.29 cm⁻¹, indicando la presencia de enlaces Ti-O-Ti, de esta manera, establecemos que la adición de dietilentriamina promueve la formación de dióxido de titanio, sin embargo, en base a lo observado, es posible que ésta acelere las reacciones de hidrólisis y condensación. Mientras que para la muestra 1, es claro que la aplicación de tratamientos de secado o la aplicación de mayor temperatura durante el proceso de síntesis es necesario para asegurar la eliminación de los grupos OH y la formación de TiO₂.
- b) Por otro lado, las muestras 2 y 3 presentaron un comportamiento diferente a lo explicado en el punto anterior pero similar entre ellas. Las banda 991.37 cm⁻¹ del TTIP, correspondiente al grupo (OIsoⁿ) se desplazó ligeramente hacia regiones más bajas del espectro, indicando que se ha llevado a cabo la reacción de hidrólisis, además, su intensidad ha disminuido considerablemente, desde ~0.6 hasta ~0.3, lo cual indica que la reacción se ha completado casi en su totalidad. Es también evidente la presencia de una banda en la región de bajo IR, la cual tiene un valor de 815.86 cm⁻¹ en ambas muestras, esto confirma la existencia de enlaces Ti-O-Ti, tal como ha sido establecido en anteriores trabajos de investigación, especialmente por Valencia et al [45], para los cuales este enlace se presenta para valores menores a 850 cm⁻¹. En función de la intensidad de este pico podemos establecer bajo qué condiciones es más factible la producción de partículas de TiO₂. Los valores de intensidad de esta banda son 0.1039 y 0.1053 para la muestra 2 y 3, respectivamente. Dichos valores parecen

similares, sin embargo, nos ayudan a establecer que la adición de ácido acético es favorable para la generación de más especies Ti-O-Ti y convirtiendo a la muestra 3 en la más factible para la generación de nanopartículas de dióxido de titanio usando métodos de síntesis a baja temperatura.

IV.1.2. Espectroscopía UV-Vis.

El uso de la técnica de espectroscopía de UV-Vis nos permite establecer la presencia de elementos y grupos funcionales, ya que se constituye como una espectroscopía de emisión de fotones y una espectrofotometría, siendo ésta complementaria a los estudios de infrarrojo anteriormente presentados. En el caso del dióxido de titanio, y basándonos en estudios previos, su longitud de onda se encuentra en el rango de 300-400 nm [7, 52]. A continuación, se muestran los espectros correspondientes al etanol (Figura 4.10), que es el compuesto en el cual se encuentran las partículas en suspensión, y a las cuatro muestras seleccionadas previamente (Figuras 4.11 y 4.12), bajo las cuales se han venido desarrollando los estudios pertinentes para esta investigación.

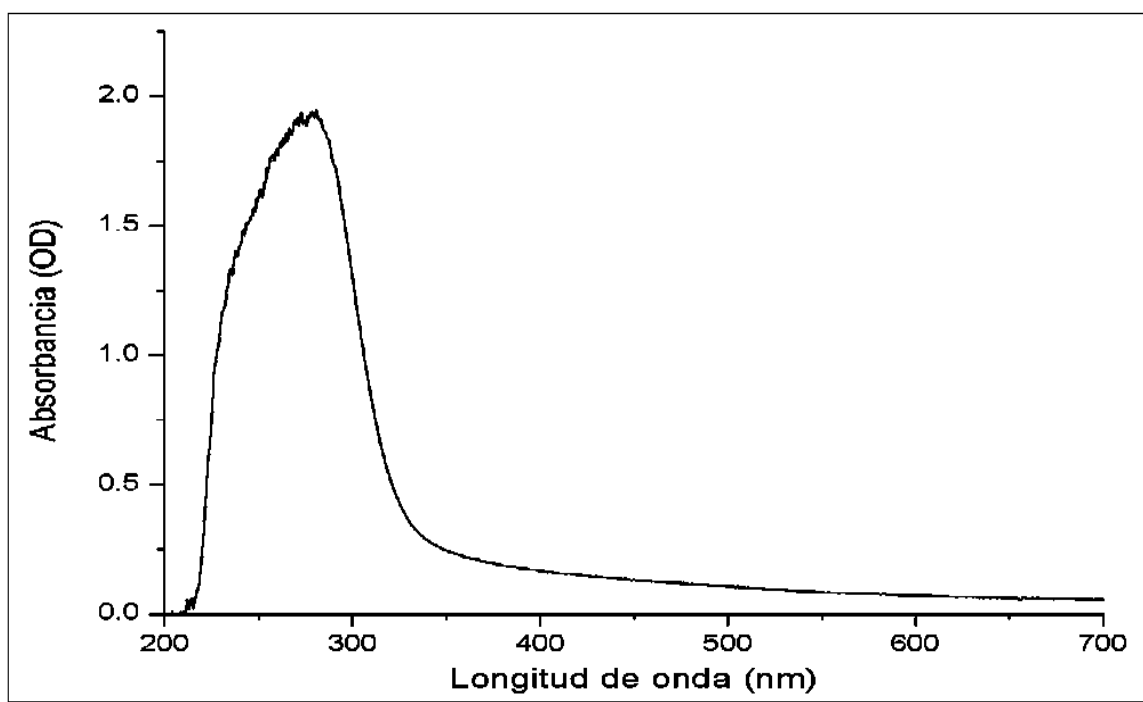


Figura 4.10. Espectro UV-Vis del alcohol etílico.

Es importante mostrar el espectro del etanol (Figura 4.10) ya que de esta manera se evitan confusiones una vez que se analicen los espectros correspondientes a las muestras. Algunas de las observaciones más importantes que se pueden hacer son las siguientes: el espectro fue obtenido en el rango de 200-700 nm, que es donde se encuentra la información más importante acerca de este compuesto. Por otro lado, podemos ver que la banda de absorción característica del etanol se encuentra por debajo de 300 nm, lo cual constituye un punto clave para la identificación del dióxido de titanio en las muestras seleccionadas.

En la Figura 4.11, se ilustran los espectros de las muestras 1, 2 y 3, y se presentan a la par con la finalidad de establecer las principales diferencias y similitudes entre ellos.

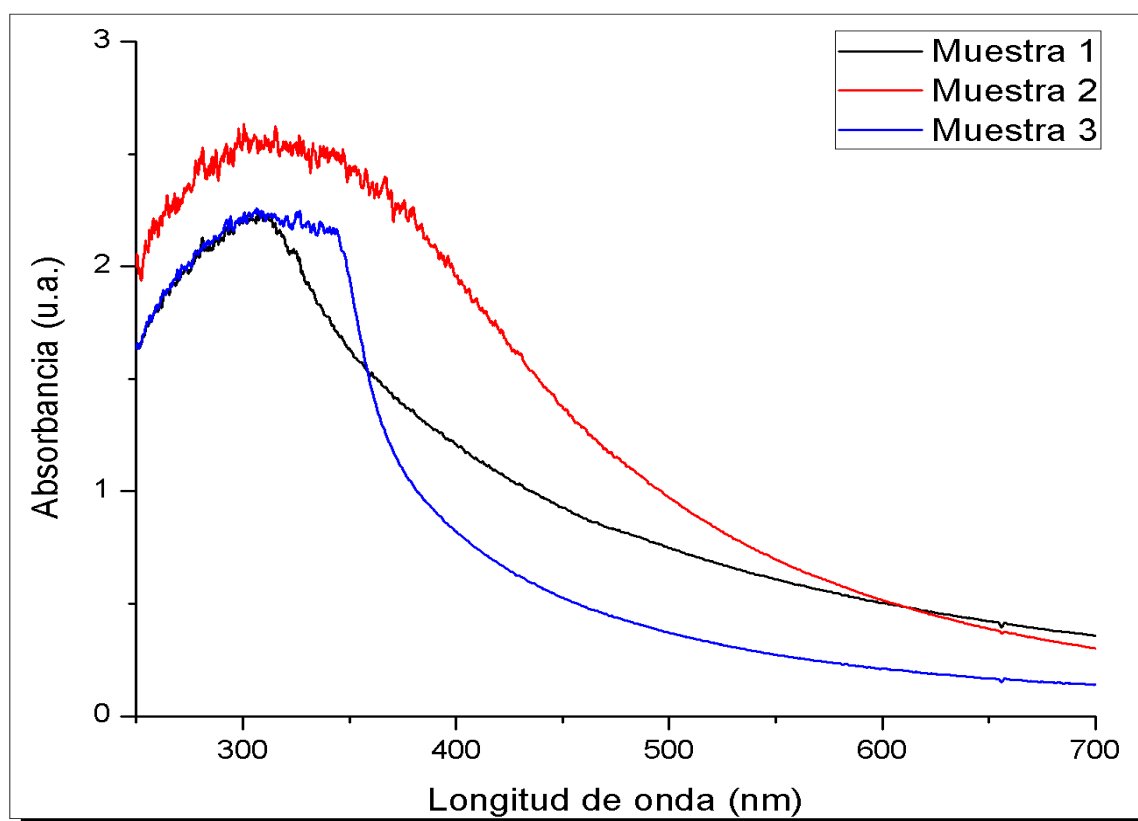


Figura 4.11. Espectros UV-Vis obtenidos a partir de las muestras 1, 2 y 3.

Anteriormente, se hizo mención de la longitud de onda para la banda de absorción característica del dióxido de titanio, la cual puede ser encontrada entre 300-400 nm. Todos los espectros coinciden con lo establecido anteriormente, presentando la banda de absorción entre 300-375 nm, además de que presenta el comportamiento clásico de los espectros de este tipo

de materiales, de acuerdo con lo reportado en investigaciones de varios autores [53, 54]. Todos los valores de absorbancia y longitud de onda son mostrados en la Tabla.2. Por otro lado, se observa que la muestra 2 varía en la absorbancia en comparación con las muestras 1 y 3 que presentan valores similares; además, la longitud de onda de absorción de esta muestra se extiende acercándose a un valor de 375 nm. De lo anterior, se establece que:

- (a) En base a los valores de absorbancia se deduce que la muestra 3 presenta una mayor cantidad de partículas de TiO_2 y, en conjunto, absorben más en comparación con el resto de las muestras evaluadas en la Figura 4.11.
- (b) Analizando los valores de la longitud de onda donde se ubica la banda de absorción característica de cada una de las muestras, siendo ésta mayor para la muestra 3, se puede decir que las partículas presentes en la muestras son más grandes, de tal manera que el haz incidente es absorbido más fácil.

De acuerdo a la apariencia física de la muestra 3 se podría establecer que el efecto de mayor absorbancia es debido a la presencia de un mayor número de partículas y no al crecimiento de éstas, sin embargo, no se puede hacer una aseveración de este tipo con los datos obtenidos hasta ahora; para ello es necesario realizar estudios posteriores de microscopía.

Por último, la figura 4.12 presenta el espectro UV-Vis de la muestra 4, en la cual se emplea dietilentriamina como agente modificador de pH. Este espectro es mostrado por separado debido a las características irregulares que presenta, las cuales serán evaluadas a continuación.

Como se puede observar, la banda de absorción máxima se encuentra dentro del rango en el establecido para el dióxido de titanio, sin embargo, el comportamiento presente para longitudes de onda superiores es irregular. La forma de la curva nos indica que la muestra absorbe en todo el espectro UV y se desplaza hacia el visible, esto es atribuido a la presencia de dietilentriamina en la muestra, coincidiendo con otros autores [55], los cuales establecen que compuestos alcalinos tiene como característica absorber en todo el espectro UV.

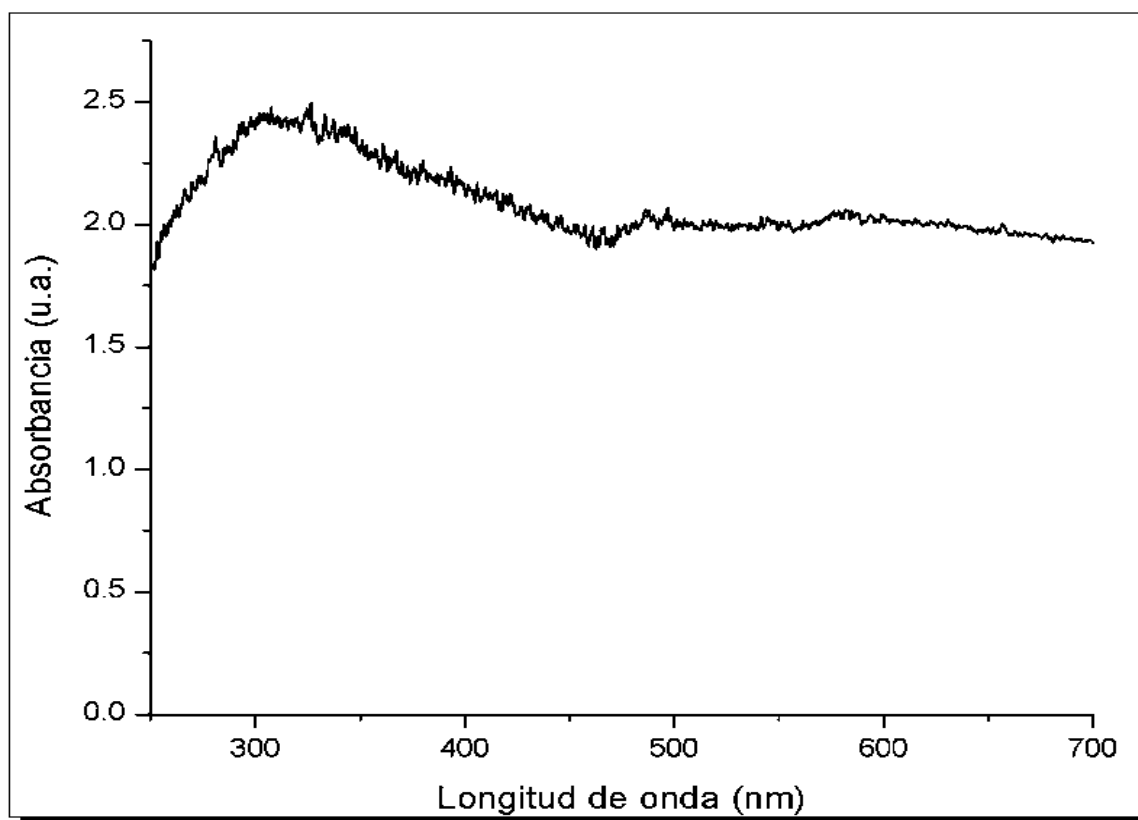


Figura 4.12. Espectro UV-Vis de la muestra modificada con dietilentriamina.

De acuerdo a los resultados obtenidos por la técnica de espectroscopía UV-Vis, se deduce que la muestra 3 es la que presenta mejores características de absorción, de tal manera que es factible que sea utilizada para la síntesis de TiO_2 , lo cual coincide con lo establecido en el estudio de espectroscopía de infrarrojo (ATR-IR).

Tabla 4.2. Absorbancia máxima y longitud de onda de la banda de absorción característica de las muestras estudiadas por UV-Vis.

Muestra	Absorbancia (u.a.)	Longitud de onda (nm)
1	2.240	325.91
2	2.650	310.05
3	2.260	335.10
4	2.480	330.00

IV.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET).

Mediante las diversas técnicas a las cuales se tiene acceso en el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar características de interés del material en cuestión. En este caso, dichas técnicas fueron utilizadas para estudiar la morfología, tamaño y microestructura de los materiales sintetizados de TiO_2 . A continuación, se muestran los resultados del estudio por MET.

a) Partículas de TiO_2 sintetizadas sin agentes modificadores.

En primer lugar se estudió la muestra en la cual no se incluyó el agente inhibidor del crecimiento (PVP). Como se puede observar en la Fig. 4.13, los materiales sintetizados bajo las condiciones establecidas previamente (Tabla 3.2) presentan ciertas características que han sido establecidas por otros autores en previas investigaciones [21, 24]. La síntesis de TiO_2 basada en el uso de precursores orgánicos tiene como principal característica la formación de partículas amorfas, requiriendo procesos de calcinación para promover la cristalización de los polvos [27].

Los materiales sintetizados en la muestra sin agentes modificadores se incluyen dentro de la clasificación de materiales nanoestructurados los cuales se caracterizan por superar las dimensiones requeridas para ser consideradas nanopartículas pero que, por otro lado, están constituidos por cristales con tamaños menores a los 100 nm [56]. Debido a estas características del material se considera que la síntesis mediante estas condiciones no es la óptima y, por lo tanto, los materiales sintetizados no son los adecuados para su dispersión en el medio polimérico. En cuanto a la morfología de las partículas, se observa la presencia de partículas semi-esféricas (Figura 4.13a).

Además, de acuerdo a lo que se puede observar en la imagen de alta resolución (Figura 4.13b), es evidente la presencia de partículas amorfas o con bajo grado de cristalinidad, coincidiendo con los estudios realizados anteriormente, sin embargo, en este trabajo se trata de llevar a cabo la síntesis a baja temperatura por lo que estas partículas solo sirven como referencia para establecer la formación efectiva de dióxido de titanio.

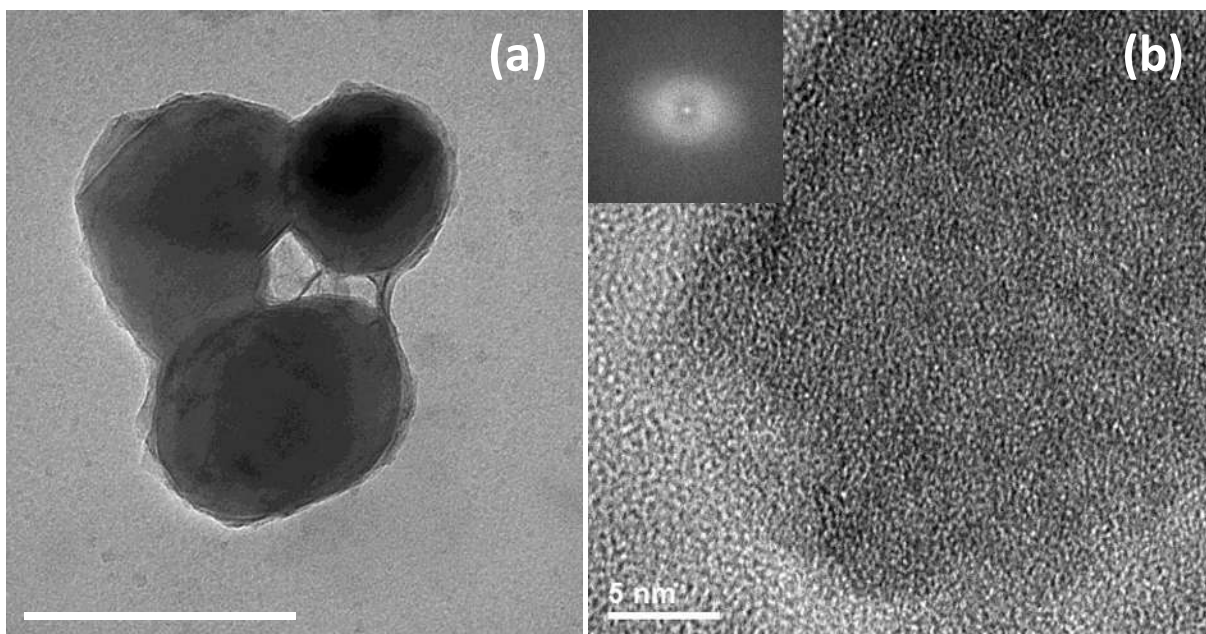


Figura 4.13. Imágenes por MET de las partículas sintetizadas bajo las condiciones establecidas para la muestra estándar, vía sol-gel: (a) baja resolución, mostrando una morfología esférica en las partículas sintetizadas y, (b) alta resolución, el recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier.

b) Partículas de TiO_2 sintetizadas con la adición de PVP.

Para suprimir el crecimiento excesivo y aglomeración de las partículas primarias se consideró la inclusión de un aditivo con la capacidad de generar efectos positivos en los materiales sintetizados. El compuesto seleccionado fue polivinilpirrolidona (PVP), el cual ha sido ampliamente utilizado para estabilizar coloides de diversos elementos, los efectos inducidos por el mismo son mostrados en la Figura 4.14.

Desde el punto de vista de la aglomeración de las partículas primarias se observa que ésta no se disminuyó en gran medida, lo cual puede ser explicado mediante un análisis de la estructura del PVP, la cual consta de un extremo polar que tiene afinidad de unión con la superficie hidroxilada de las partículas y, en el otro extremo, se comporta como una cadena polimérica que ha quedado incompleta por la unión de su extremo opuesto a una partícula y, de esta manera, tiende a unirse con otras cadenas provocando aglutinación, aunque éstas no están en contacto directo entre ellas.

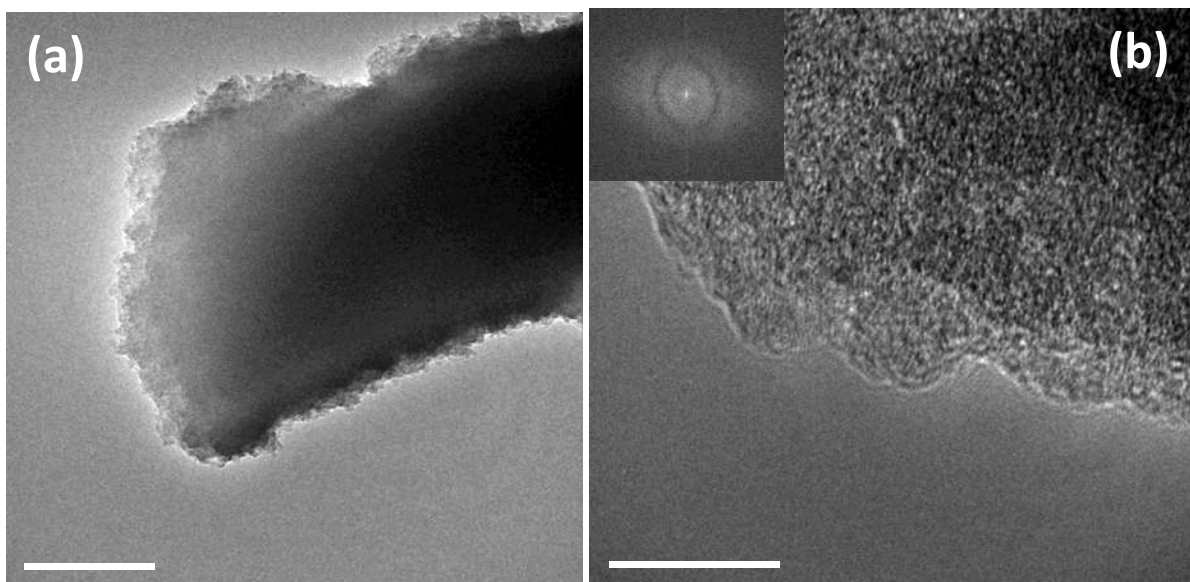


Figura 4.14. Imágenes por MET de la muestra con adición de PVP, en: (a) baja resolución y (b) alta resolución, el recuadro corresponde a la rápida transformada de Fourier.

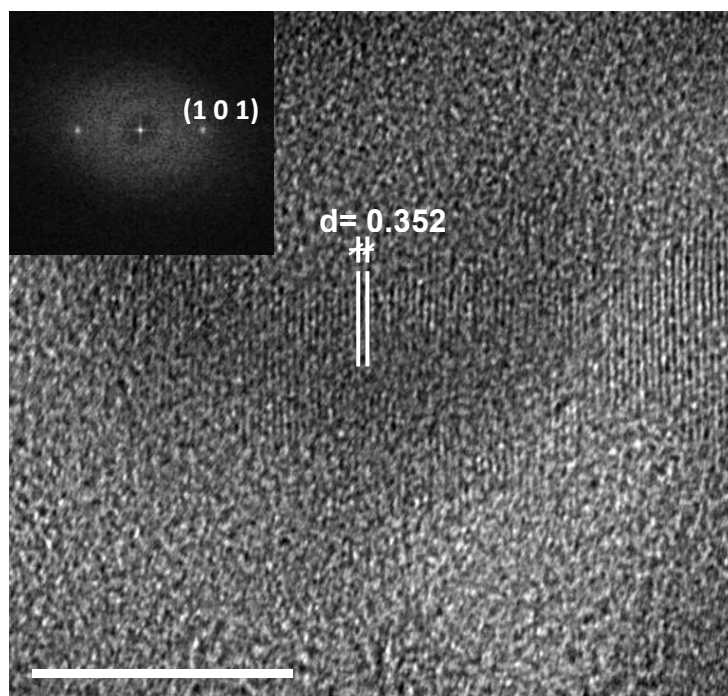


Figura 4.15. Imagen por MET de las partículas obtenidas de la muestra con adición de PVP, mostrando bajo grado de cristalización y fase anatasa (d está medida en nm).

Por otro lado, en cuanto a la cristalinidad de los materiales sintetizados, se observa la inducción de un bajo grado de cristalización de las partículas, mostrando pequeños porcentajes de las mismas con estructura bien definida, tal como se aprecia en la Figura 4.15, donde se

encontraron partículas con distancias interplanares de 0.352nm, correspondiente al plano (1 0 1) de la fase anatasa. Por lo tanto, se establece que la adición del PVP puede inhibir el crecimiento excesivo e inducir un bajo grado de cristalización. Además, se mantiene una morfología semiesférica adecuada para los usos más importantes del TiO_2 .

c) Partículas de TiO_2 sintetizadas con modificación del pH (PVP + ácido acético).

Como es conocido, en la síntesis sol-gel y por consecuencia, en el método sol alternativo usado en este trabajo de investigación, existen diversos parámetros que pueden modificar las características de los materiales sintetizados [26]. Entre ellos, el pH constituye uno de los más importantes, es por ello que se decidió establecer la influencia del mismo sobre la morfología y microestructura de las partículas obtenidas. Para este propósito se eligieron dos compuestos tal como fue establecido en el Capítulo III. En primer lugar, se analiza la muestra que incluye ácido acético en su composición.

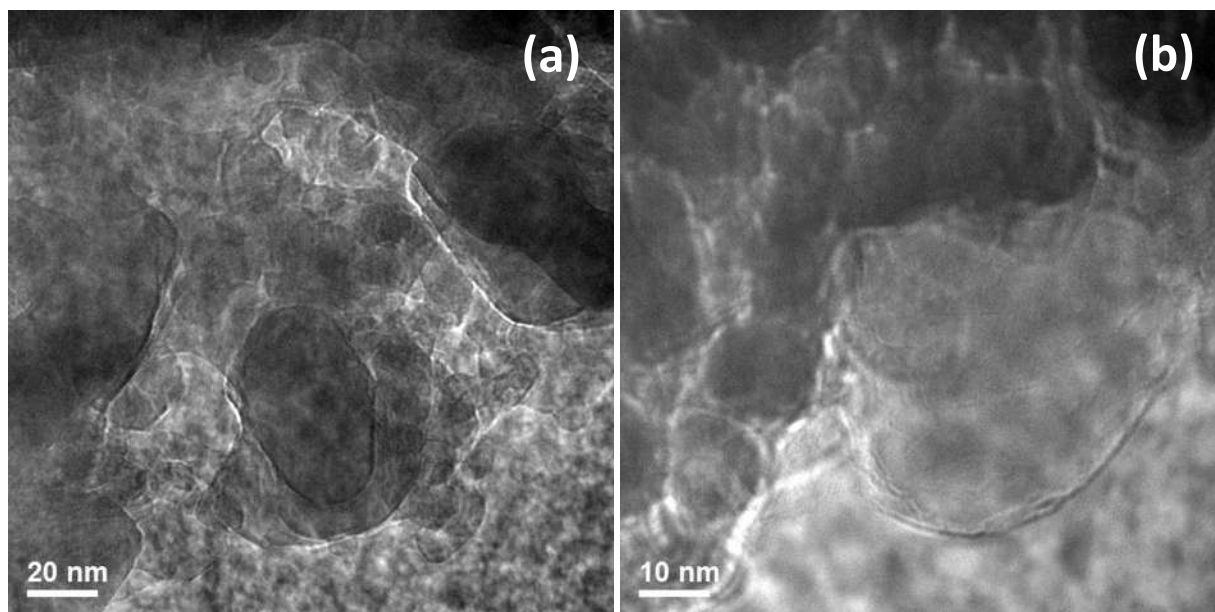


Figura 4.16. Imágenes de MET de las partículas sintetizadas con la inclusión de ácido acético con aparente aglomeración de las partículas primarias.

En las dos imágenes presentes en la Figura 4.16 se observa la presencia de un material de TiO_2 que aparenta estar en un elevado grado de aglomeración, característica que se ha tratado de evitar para una mejor dispersión de las mismas en la matriz polimérica. Para establecer si en

realidad dicha aglomeración está presente, es necesario que se obtengan imágenes a mayores ampliaciones, las cuales se muestran en la Figura 4.17.

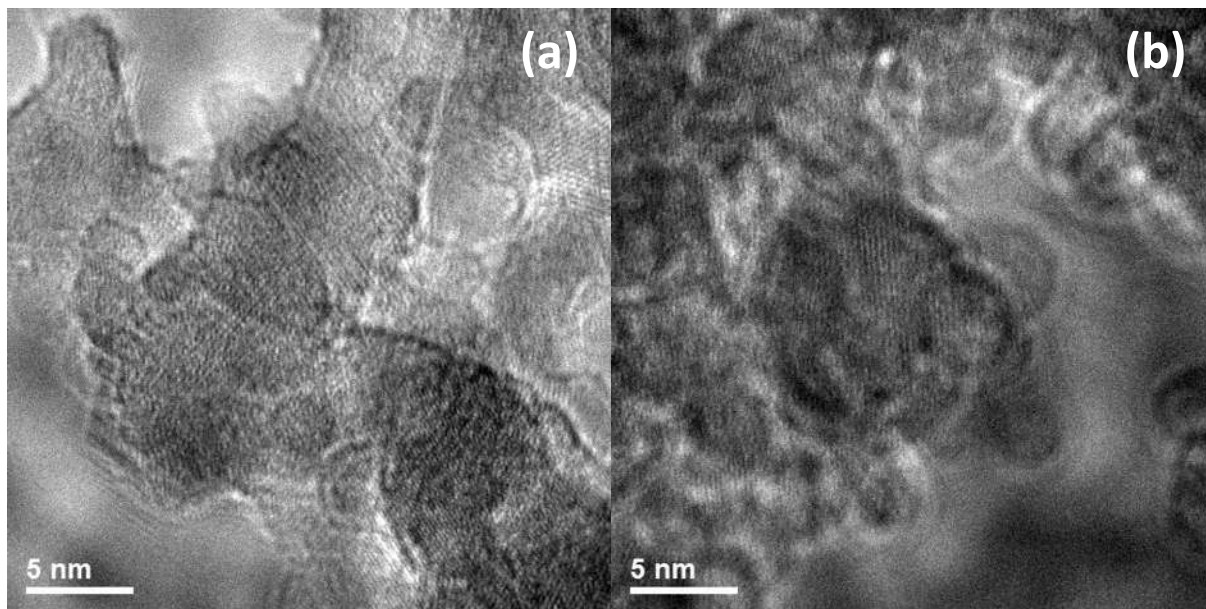


Figura 4.17. Imágenes de MET de las partículas de TiO_2 sintetizadas con la adición de ácido acético mostrando la presencia de partículas dentro del rango nanométrico.

Las imágenes mostradas establecen la presencia de partículas con tamaño nanométrico aunque éstas se encuentran facetadas. Además, se observa que las partículas se presentan como entidades independientes a diferencia de lo visto en la Figura 4.16, donde parecía que las partículas estaban aglomeradas. En general, realizando un análisis de las imágenes obtenidas y del tamaño de las partículas que se encontraban en las mismas se observa una distribución de tamaño entre 4 y 15 nm; así como un tamaño promedio de 5 nm. Partículas con estas dimensiones han sido reportadas anteriormente por otros investigadores empleando diversos métodos [57-59].

Las imágenes que se presentan en la Figura 4.18, fueron obtenidas mediante la técnica de alta resolución, disponible solamente en el microscopio electrónico de transmisión. Se puede observar que, en las imágenes (a), (b) y (c), se presentan partículas extremadamente pequeñas con tamaños entre 4 y 6 nm, mientras que en la imagen (d) se encuentran partículas con tamaños arriba de 6 nm. Por otro lado, se observa una morfología semiesférica en las

partículas sintetizadas, siendo ésta la más apropiada para proporcionar características fotocatalíticas a estos materiales.

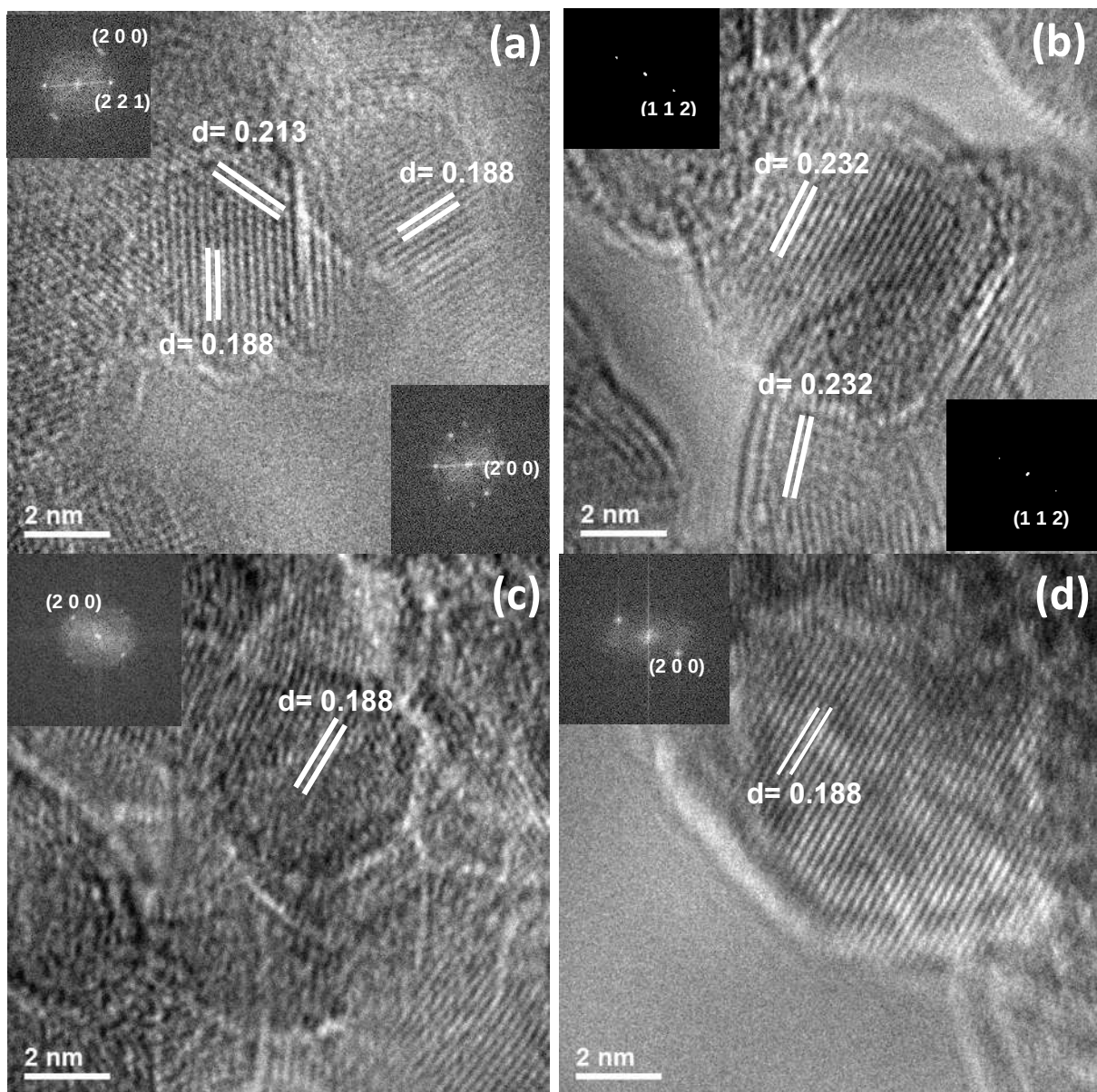


Figura 4.18. Imágenes por MET de las partículas sintetizadas a partir de la muestra con PVP + ácido acético, mostrando la formación de TiO_2 : (a) partículas de 4 a 6 nm, fase anatasa y rutilo, (b) y (c) partículas en fase anatasa y tamaño de 4 a 6 nm y, (d) partículas con tamaño superior a los 6 nm y en fase anatasa; las imágenes interiores corresponden a la rápida transformada de Fourier (d está medida en nm.).

Por último, se observa que las partículas sintetizadas en base a la composición de la muestra 3 presentan mejor grado de cristalinidad en comparación con lo observado hasta ahora, lo cual indica que el ácido acético (modificador de pH) tiene la facultad de promover la cristalización

de las partículas. Esto puede ser explicado desde el punto de vista de la química orgánica ya que, al introducir un compuesto ácido ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), el hidrógeno al final de la cadena del compuesto tiene mayor afinidad con las especies OH en la superficie de las partículas para formar H_2O , en comparación con la que podrían tener con especies de Ti [60]. De esta manera, se eliminan los grupos OH superficiales y se promueve la cristalización de las partículas.

Además, de acuerdo a lo establecido por otros investigadores [13, 27], la fase obtenida está directamente relacionada con el pH de la solución. En este caso, se obtuvo una mezcla de fase anatasa y rutilo, tal y como se establece mediante la medición de los espacios interplanares, mostrando la presencia de los planos (2 0 0) de la fase anatasa y (2 1 1) del rutilo en la Figura 4.18a. Así mismo, la Figura 4.18b muestra la presencia de los planos (1 1 2) correspondientes a la fase anatasa. Por último, las Figuras 4.18c y d presentan los planos (2 0 0) de la fase anatasa. La relación anatasa a rutilo, obtenida después de las mediciones, es de 80:20, valor obtenido a partir del análisis y medición de un mínimo de 100 partículas observadas en las imágenes obtenidas por MET. Sin embargo, si la cuestión es obtener una fase pura es necesario modificar las condiciones de pH hasta obtener los resultados esperados. Para nuestro caso, se considera adecuada la relación de anatasa a rutilo obtenida, por lo tanto, un pH=4 es adecuado para sintetizar partículas nanométricas de TiO_2 .

d) Partículas de TiO_2 sintetizadas con modificación del pH (PVP + dietilentriamina).

Por último, se analiza la muestra que tiene un pH alcalino debido a la inclusión de dietilentriamina en su composición. Aminas han sido utilizadas en investigaciones anteriores [28, 29], mostrando diversas modificaciones en la morfología de las partículas, la mayoría de ellas promoviendo la formación de partículas con aristas y eliminando, en gran medida, la formación de partículas esféricas. En la Figura 4.19, se muestran las imágenes de MET de las partículas sintetizadas mediante esta composición.

La preparación de las muestras para su evaluación mediante MET fue complicada, obteniendo siempre una capa muy gruesa lo cual hace difícil la evaluación adecuada de los materiales. En general, se obtuvo un material con bajo grado de cristalinidad, sin embargo, en zonas cercanas al borde de los agregados se pudieron encontrar zonas con alta resolución, señaladas por el recuadro rojo en las Figuras 4.19a y b. En dichas zonas se presentan las distancias

interplanares de 0.229 nm (Figura 4.19a) y 0.219 nm (Figura 4.19b), correspondientes a los planos (2 0 0) y (1 1 1) de la fase rutilo, respectivamente.

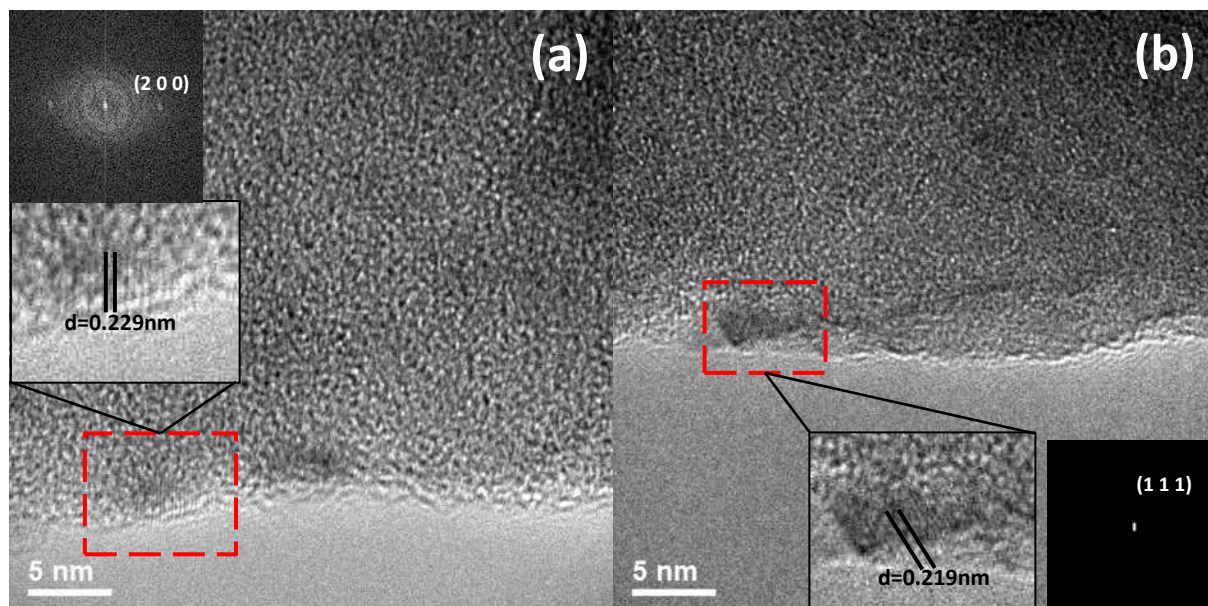


Figura 4.19. Imágenes por MET de las partículas sintetizadas mediante la muestra con PVP + dietilentriammina: (a) zona con alta resolución correspondiente a los planos (2 0 0) del rutilo y, (b) zona con alta resolución con distancias correspondientes a los planos (1 1 1) de la fase rutilo, de acuerdo con las tarjetas de difracción de R-X.

Para establecer el tamaño y morfología de las partículas se desarrolló un estudio complementario, empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca JEOL modelo JSM-7600F. En la Figura 4.20, se muestra el espectro EDS que nos ayuda a establecer la composición de la muestra. El espectro ilustra la presencia de titanio y oxígeno, lo cual nos ayuda a confirmar los resultados de MET en cuanto a la formación efectiva de dióxido de titanio. Además, se observa Cu y Zn, que pertenecen al soporte de la muestra. El Cl se atribuye al uso de un alcohol contaminado para la preparación de la muestra.

Además, en la Figura 4.21 se muestran las imágenes MEB de los agregados y las partículas presentes en la muestra. La Figura 4.21a, muestra un agregado de partículas que, como se puede observar son de gran tamaño. Desde este punto de vista, y de acuerdo con las características de las partículas deseadas para su uso, esta muestra no cumple con los objetivos y, por lo tanto, no es aplicable. Por otro lado, en la Figura 4.21b se observan las partículas que

forman al agregado, siendo éstas de tamaño nanométrico (entre 20 y 40 nm) y con morfología semiesférica. Estas características son adecuadas, sin embargo, es importante que se pueda eliminar la aglomeración de las partículas para que sean aplicables.

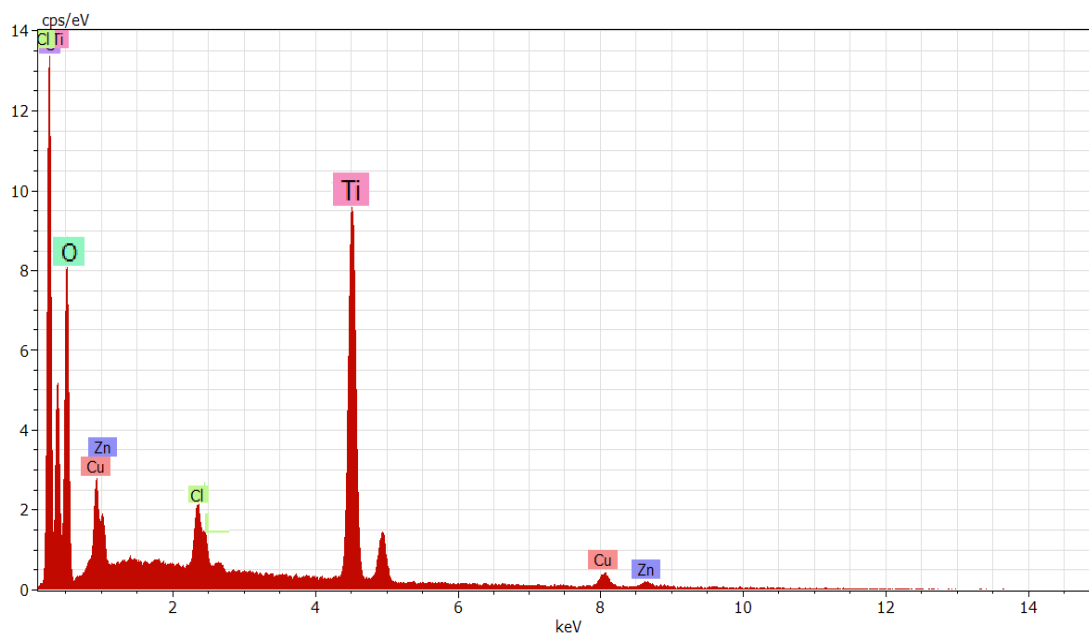


Figura 4.20. Espectro EDS de la muestra con PVP + dietilentiamina.

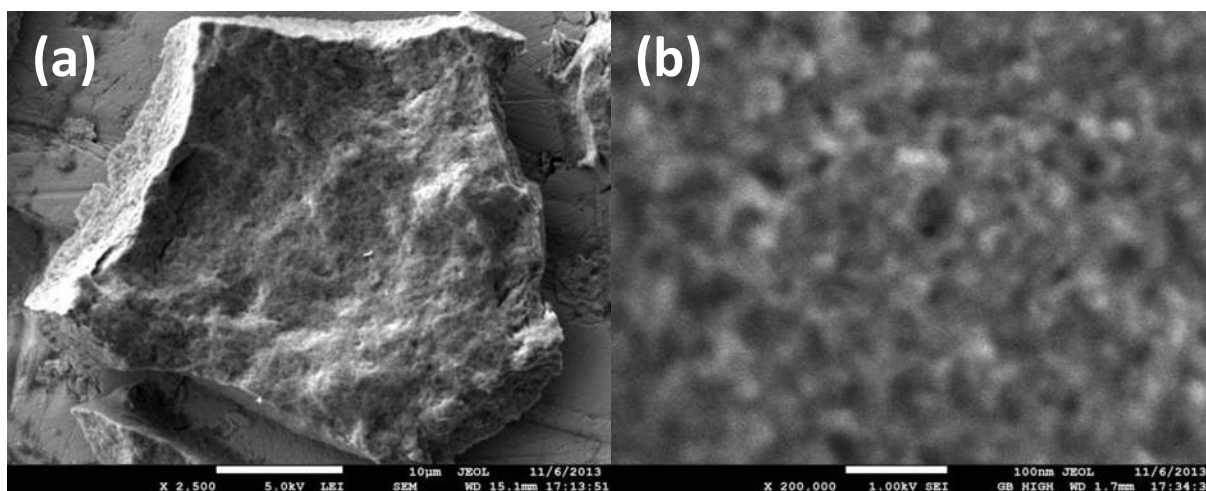


Figura 4.21. Imágenes por MEB de emisión de campo: (a) baja magnificación y, (b) alta magnificación.

Una vez analizadas todas las muestras se establece que las condiciones más adecuadas para la síntesis de dióxido de titanio se presentan para la composición sintetizada con modificación

del pH (PVP + ácido acético). Además de que los productos obtenidos presentan las características deseadas para esta misma composición. Por lo tanto, ésta fue seleccionada para su dispersión en el medio polimérico y la conformación del recubrimiento.

IV.2. Dispersión de nanopartículas en un medio polimérico.

En la Tabla 3.3, se establecieron las condiciones de dispersión de las partículas, constituyendo las cuatro muestras que han de ser estudiadas y, posteriormente, ser aplicadas en el material base (teja). Las partículas utilizadas fueron aquellas obtenidas mediante la síntesis con modificación del pH (PVP + ácido acético) debido a las características señaladas en el apartado anterior. A continuación, se presentan las muestras obtenidas una vez desarrollada la dispersión de las partículas en la resina epóxica (Figura 4.22).

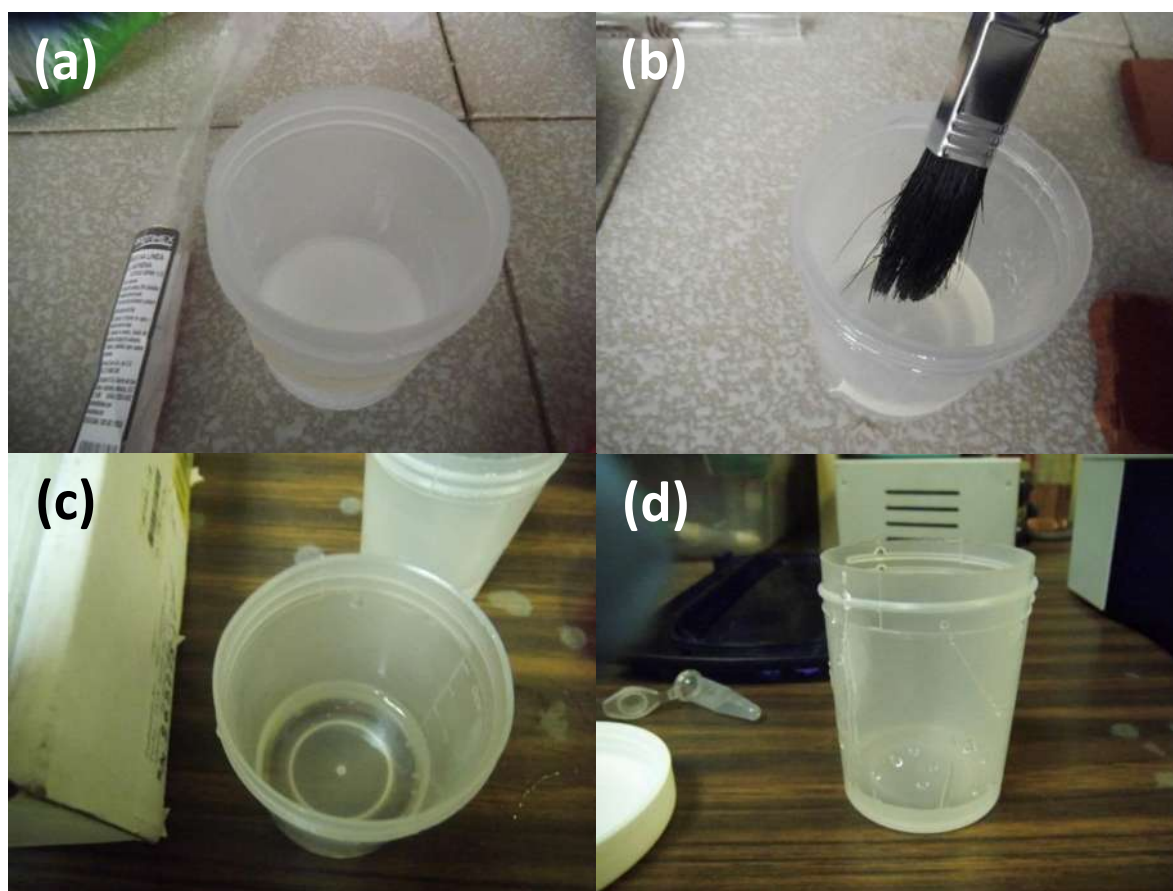


Figura 4.22. Dispersión de nanopartículas en resina epóxica: (a) 50%, (b) 25% y, (c) 12.5% en volumen de suspensión de partículas de TiO_2 en etanol y, (d) 100% resina.

Como se puede observar, la resina tiene un comportamiento diferente en función de la fracción en volumen de la suspensión de nanopartículas de TiO_2 adicionada a la misma. La mayor diferencia entre las muestras fue observada en lo que se refiere a la viscosidad. Como se mencionó anteriormente, las partículas se encuentran en solución en alcohol etílico, este compuesto al ser agregado a la resina la diluye en cierto grado, promoviendo una disminución de la viscosidad en el material; ésta fue menor para la muestra con 50% en volumen de la suspensión de TiO_2 y fue aumentando mientras la fracción en volumen disminuye. Se puede esperar que la dispersión de las partículas sea más efectiva mientras la viscosidad de la resina disminuye. Para comprobar tal efecto, es necesario desarrollar estudios que nos permitan conocer las características y grado de dispersión de la muestra final.

IV.2.1. Estudio de la dispersión de TiO_2 por MET.

Como se ha mencionado durante el desarrollo de este trabajo de investigación, la consecución de una dispersión estable y homogénea de las nanopartículas de TiO_2 en el medio polimérico es importante para llegar a cumplir con los objetivos del proyecto, es por ello que desde el inicio las partículas han permanecido en suspensión en alcohol etílico esperando que de esta manera se diluya la resina y sea más fácil la dispersión. En este apartado se presentan los resultados e imágenes obtenidas mediante MET para cada una de las muestras establecidas. La preparación de las muestras consistió en la consecución de una película delgada del recubrimiento con las partículas dispersas, posteriormente, se hizo un corte circular (3 mm de diámetro) y éste se llevó al microscopio electrónico de transmisión para su evaluación.

En primer lugar, la Figura 4.23 presenta una imagen de campo claro de la resina con 12.5% en volumen de la suspensión partículas de TiO_2 , observándose el grado de dispersión de las mismas. Cabe mencionar que debido a la viscosidad de la resina es prácticamente imposible obtener imágenes de alta resolución de las muestras debido a la absorción del haz electrónico.

Como se puede observar, las partículas de TiO_2 se encuentran dispersas de manera estable en la resina, sin embargo, la cantidad de partículas presentes en la imagen es baja lo cual es esperado debido a que la cantidad de partículas adicionadas es muy baja.

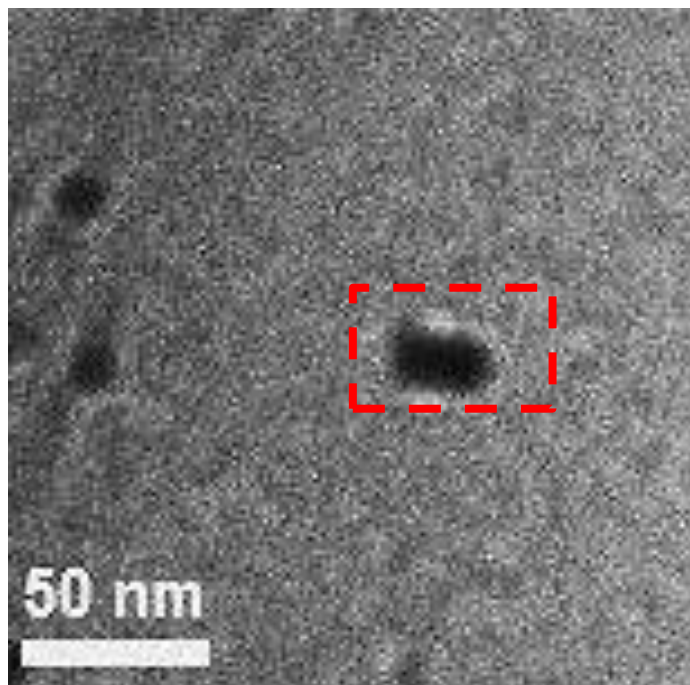


Figura 4.23. Imagen de MET de campo claro de la resina epóxica con 12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol disperso en la matriz.

También se observa cómo se mantiene la morfología esférica presente en las partículas sintetizadas y que fueron mostradas anteriormente (Figura 4.18). No obstante, la región marcada presenta cierta aglomeración de las partículas lo cual se atribuye a que la resina no se diluyó lo suficiente como para permitir una adecuada dispersión, esto debido al bajo porcentaje de la suspensión de partículas y, por lo tanto, una pequeña cantidad de alcohol adicionada.

Así mismo, en la Figura 4.24 se presenta la muestra de resina con 25% en volumen de la suspensión de nanopartículas de TiO_2 en alcohol etílico, de la cual se identifican las siguientes características: en primer lugar, se aprecia una dispersión estable de partículas en la resina, manteniéndose como entidades independientes y con la morfología esférica que presentaron al ser sintetizadas; en cuanto a la aglomeración de las partículas se establece que es mínima y cada aglomerado consiste de pocas partículas. Por último, la cantidad de partículas es superior en comparación con lo observado en la muestra anterior lo cual es lógico en función de la cantidad de TiO_2 presente en cada muestra.

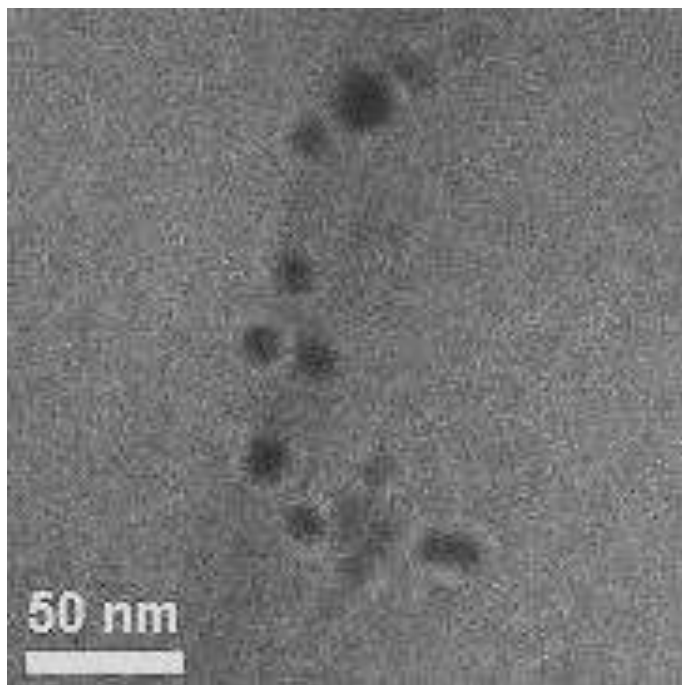


Figura 4.24. Imagen de MET de campo claro del recubrimiento base resina + 25% en volumen de la suspensión de nanopartículas de TiO₂ en etanol.

Por último, la Figura 4.25, muestra las características de dispersión de nanopartículas en resina epóxica cuando se tiene un 50% en volumen de la suspensión de TiO₂ en alcohol etílico. Al terminar el análisis se puede establecer cuál de las muestras es la más adecuada para su uso. Al igual que en las muestras anteriores se establece la capacidad de las partículas para permanecer de manera estable en la matriz polimérica, manteniendo su morfología esférica. En general, el tamaño de partícula es de 20nm o menor, lo cual indica que las partículas primarias permanecieron tal como fueron sintetizadas, estableciendo de esta manera que la resina no interactúa químicamente con las partículas y actúa simplemente como soporte para las mismas. También se observa que las nanopartículas se encuentran homogéneamente dispersas a través de toda la muestra. La obtención de una dispersión homogénea se constituyó como parte importante en el desarrollo de este trabajo, por lo tanto, podemos establecer que bajo las condiciones presentes en la muestra con 50% en volumen de la suspensión de TiO₂ esto es posible. Finalmente, se observa un pequeño grado de aglomeración de las nanopartículas. En base a las observaciones hechas para cada una de las muestras se determina que, las mejores condiciones para la consecución de una dispersión homogénea y estable se presentan para la muestra con 50% en volumen de la suspensión de partículas de TiO₂,

demostrando de igual manera que el alcohol presente en las muestras, efectivamente actúa como agente diluyente de la resina.

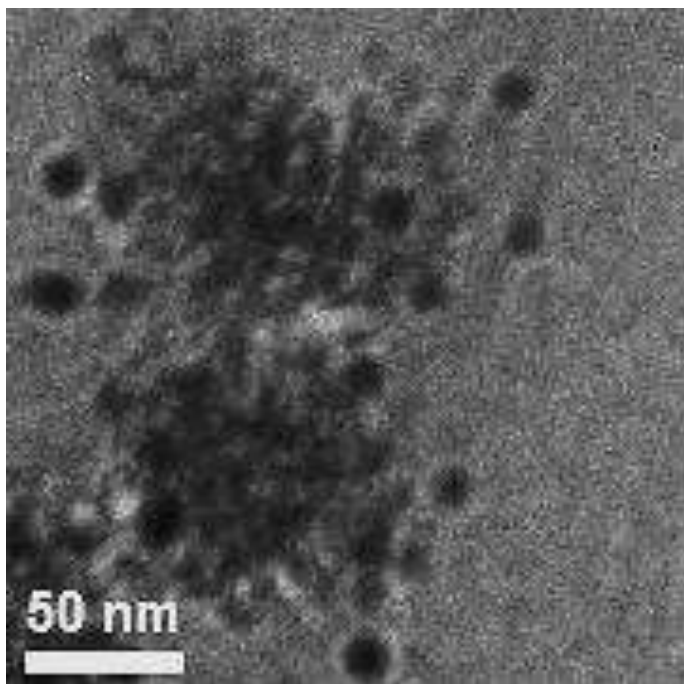


Figura 4.25. Imagen de MET de campo claro del recubrimiento base resina + 50% en volumen de la suspensión de nanopartículas de TiO_2 en etanol.

IV.3. Aplicación del recubrimiento en el material base y evaluación de su adherencia.

Una vez dispersas las nanopartículas de TiO_2 en la matriz polimérica ha quedado constituido el recubrimiento que será aplicado en la teja. Como se mencionó en el apartado III.2, la aplicación del recubrimiento se hace por técnicas convencionales, usando una brocha, tal como se muestra en la Figura 4.26a.

Una característica importante que se espera obtener para la aplicación efectiva del recubrimiento es la obtención de una superficie uniforme y que, arquitectónicamente sea agradable a la vista, de tal manera que el usuario tienda a su aplicación (Figura 4.26b). Además, para la obtención de dicha superficie fue necesario la aplicación de una sola capa del recubrimiento con lo cual se optimiza el uso del mismo.

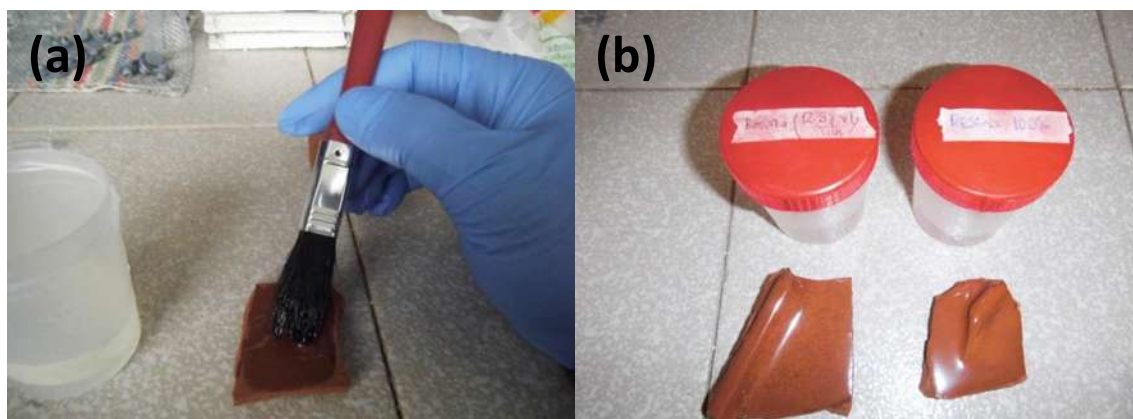


Figura 4.26. (a) Aplicación del recubrimiento en la teja y, (b) obtención de un acabado arquitectónicamente atractivo.

Por último, en la Tabla 4.3, se muestra la influencia de la adición de TiO_2 en el tiempo de fraguado de la resina una vez que se aplica el componente endurecedor. Como se puede observar, el tiempo de fraguado se incrementa en función de la fracción en volumen de la suspensión de TiO_2 , siendo mayor para la muestra con 50% vol. Estos resultados pueden ser descritos en base al efecto de dilución que el alcohol etílico promueve sobre la resina.

Claramente se observó que la adición del alcohol etílico presente en las muestras que contienen el TiO_2 , promueve la dilución de la resina. Las resinas, para obtener sus características sólidas requieren de un componente endurecedor, conocido como catalizador. Este catalizador tiene una relación bien definida para producir el endurecimiento o fraguado de la misma. La inclusión de un componente orgánico, tal como el alcohol etílico, genera que los radicales libres producidos por la descomposición del catalizador no sean capaces de abrir en forma efectiva el doble enlace de la resina y el monómero que compone el catalizador, de tal manera que se aumenta el tiempo de endurecimiento del material. Finalmente debe señalarse que la evaluación del tiempo de fraguado se establece en base a una observación cualitativa del material, es decir, el tiempo en el cual la resina parece endurecer por completo.

Por otro lado, es importante establecer las condiciones de adherencia del material, así como la influencia de la superficie obtenida sobre la propiedad de conductividad térmica, la cual se espera sea uniforme y sin relieve en exceso. Para ello se utilizan diversas técnicas que han de ser explicadas en los siguientes apartados.

Tabla 4.3. Efecto de la adición de dióxido de titanio sobre el tiempo de fraguado del recubrimiento.

Muestra		Tiempo de fraguado (horas)
100% Resina		~4
12.5 % vol. TiO ₂		~5
25.0 % vol. TiO ₂		~5
50.0 % vol. TiO ₂		~6

Además, de acuerdo al atractivo visual que puede inferir el recubrimiento, es importante determinar el tiempo que se puede mantener tal efecto. Para ello es importante considerar los efectos que las reacciones álcali-sílice y de carbonatación pueden tener sobre el recubrimiento. Ambas son reacciones expansivas producidas en la superficie de materiales arcillosos o concretos y son las responsables de producir craquelado en dicha superficie, de manera que, al aplicar un recubrimiento, éste puede fracturarse o desprenderse. Tal efecto solo puede ser estudiado sometiendo el material a las condiciones bajo las cuales se usaría. Así, la teja recubierta se somete a condiciones climáticas durante un periodo considerable de tiempo, con humedad presente en el ambiente, observando la presencia o no de este tipo de reacciones. En la Figura 4.27 se presentan las muestras después de un mes de exposición.

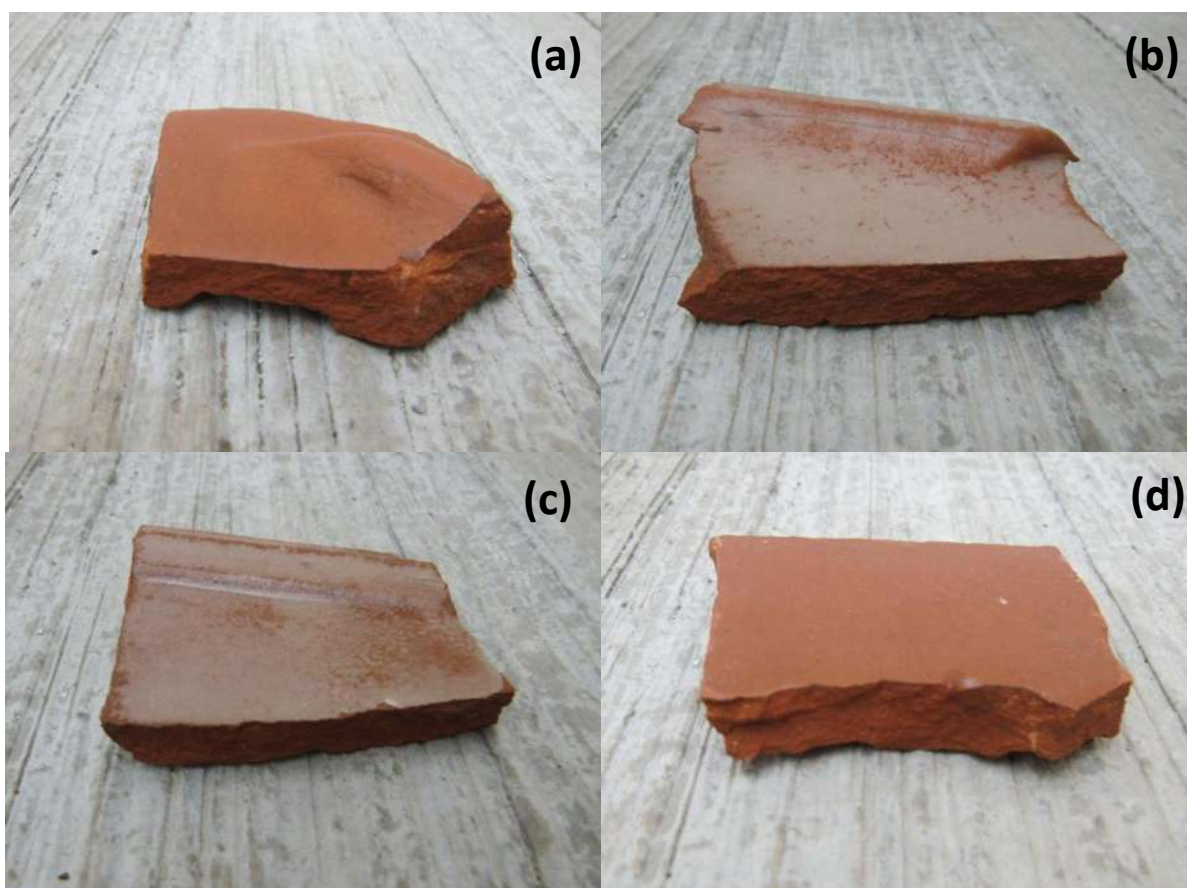


Figura 4.27. Imágenes de las muestras de teja recubiertas después de un mes de exposición a las condiciones de uso: (a) 100% resina, (b) resina+12.5%, (c) resina+25.0% y, (d) resina+50.0% vol. de la suspensión de partículas de TiO_2 en etanol.

Como se puede observar, las muestras correspondientes a la resina con 12.5 y 25% en volumen de la suspensión TiO_2 (Figuras 4.27a y b, respectivamente), presentan una coloración blanca en el recubrimiento atribuido a la carbonatación en la superficie de la teja, por la reacción del agua del ambiente con los componentes de la arcilla formadora de la teja. Por otro lado, la muestra con 50% vol. de la suspensión de TiO_2 (Figura 4.27c), al igual que la muestra recubierta con 100% resina (Figura 4.27d) no presentan dicha carbonatación, al menos no de manera evidente. De acuerdo a este efecto podría considerarse que el recubrimiento resina-50% vol. de suspensión de TiO_2 es el más adecuado para ser utilizado, sin embargo, para confirmar tal afirmación es necesario complementarlo con los resultados de conductividad térmica que se presentan más adelante

IV.3.1. Estudio de la adherencia del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Un factor a considerar para la factibilidad de aplicación de un recubrimiento es la adherencia del mismo, ya que de ello depende en gran medida la vida útil del material. En este trabajo, la adherencia es estudiada por microscopía electrónica de barrido. Los resultados son discutidos a continuación. Es importante señalar que las muestras analizadas fueron obtenidas de la teja recubierta después de su exposición a las condiciones de uso (Figura 4.27).

a) 100% Resina.

Como se puede observar en la Figura 4.27a, el recubrimiento no presenta daños severos una vez que ha sido expuesto a las condiciones de uso, sin embargo, en cuanto a la adherencia del mismo solo se pueden hacer aseveraciones una vez que se observa la microestructura del material. En la Figura 4.28, se presentan imágenes de la muestra de teja recubierta con resina sin partículas de TiO_2 , constituyendo la muestra estándar o de comparación.

Como se observa, en la Figura 4.28a se distinguen tres zonas principales. La primera y la segunda corresponden a la teja y presentan diferente morfología debido a la forma en que se obtuvo la muestra. En primer lugar se fracturó una pequeña porción de la teja, obteniendo una morfología como la zona 1. En la zona 2 se tiene una pequeña capa de resina lo cual se puede

atribuir a una fractura que permitió la diseminación del recubrimiento a través de la teja y, por último, la zona 3 corresponde a la resina, la cual tiene un espesor cercano a 700 μm .

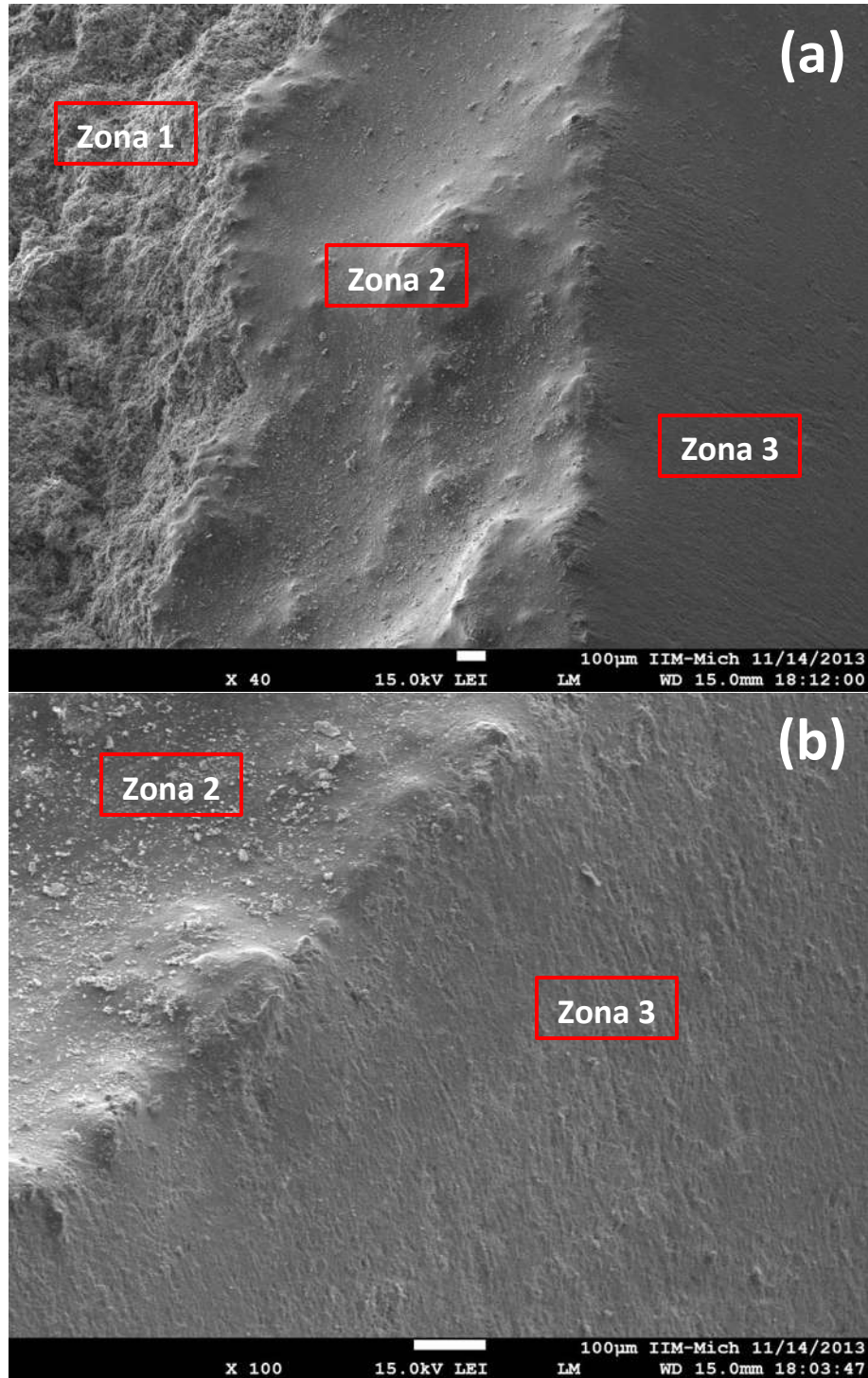


Figura 4.28. Imágenes por MEB de la muestra recubierta con resina sin TiO_2 : (a) baja magnificación y, (b) mayor magnificación en la interfase resina-teja.

Por otro lado, la Figura 4.28b, presenta una imagen de la interfase de las zonas 2 y 3 las cuales son de mayor relevancia. Es posible establecer que la adherencia del recubrimiento en el material base es adecuada ya que no se observan fisuras a lo largo de la unión.

b) Resina + 12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol.

Ahora, es importante establecer si la adición de TiO_2 afecta la adherencia del material polimérico sobre la superficie del material base, para ello se analizarán tres muestras con diferentes cantidades en volumen de éstas partículas.

En primer lugar, en la Figura 4.29, se presentan imágenes de la muestra con recubrimiento base resina epóxica y 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 . De antemano, se establece que la adherencia ha disminuido, esto en función de lo observado en la Figura 4.27b, la cual presenta indicios de carbonatación o formación de sales en la superficie de la teja que influye de manera directa sobre la capacidad de otros materiales para adherirse a la superficie de la misma. Esto es corroborado con lo observado en la Figura 4.29a, donde se presenta una separación casi completa entre la teja (zona 1) y el recubrimiento (zona 2) aunque, por otro lado, se observa una disminución considerable en el espesor de la capa de resina (apenas superior a 100 μm). Esta disminución en el espesor se atribuye a la pérdida de viscosidad que el material polimérico presenta cuando éste se mezcla y se diluye con el alcohol presente en las muestras de TiO_2 .

Además, para comprobar la presencia de carbonatos o de sales en la superficie que se mencionó anteriormente se realiza un mapeo químico el cual nos da una idea de aquellos compuestos que pueden formarse y que, por otro lado, disminuyen la adherencia del recubrimiento. Este análisis se presenta en la Figura 4.29b, donde se observa la presencia de calcio, carbono, así como una cantidad considerable de cloro. De esta manera, se establece la presencia de carbonatos de calcio y de cloruros contaminantes de la superficie de la teja y por ende, causantes del desprendimiento del recubrimiento.

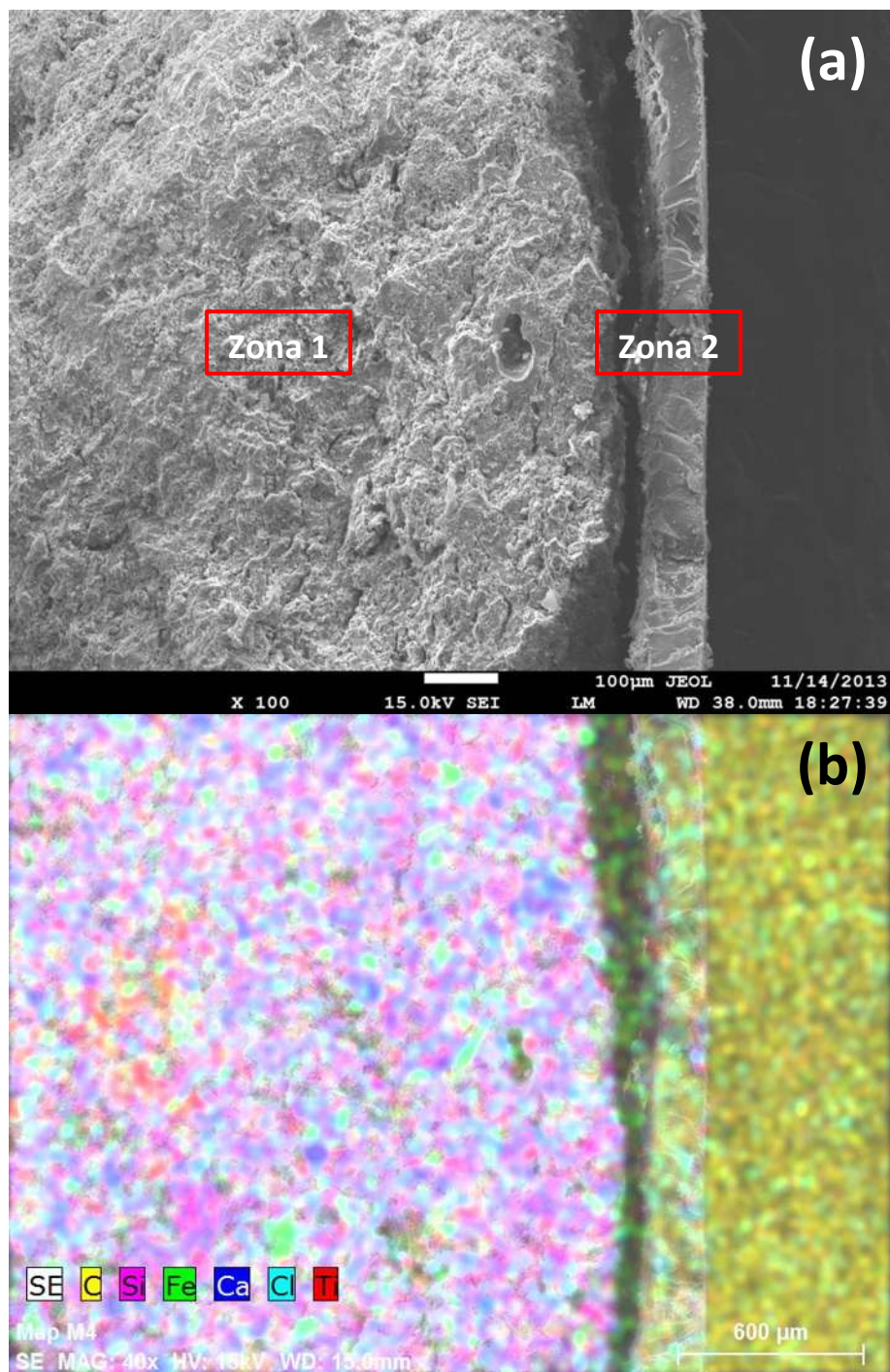


Figura 4.29. (a) Imagen por MEB de la interfase entre la teja y el recubrimiento de resina+12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol y, (b) mapeo químico.

Así mismo, en la Figura 4.30a, se presenta una imagen MEB a mayor magnificación de la zona 2, correspondiente al recubrimiento a la par con un mapeo químico desarrollado con la finalidad de establecer la presencia de titanio en la muestra.

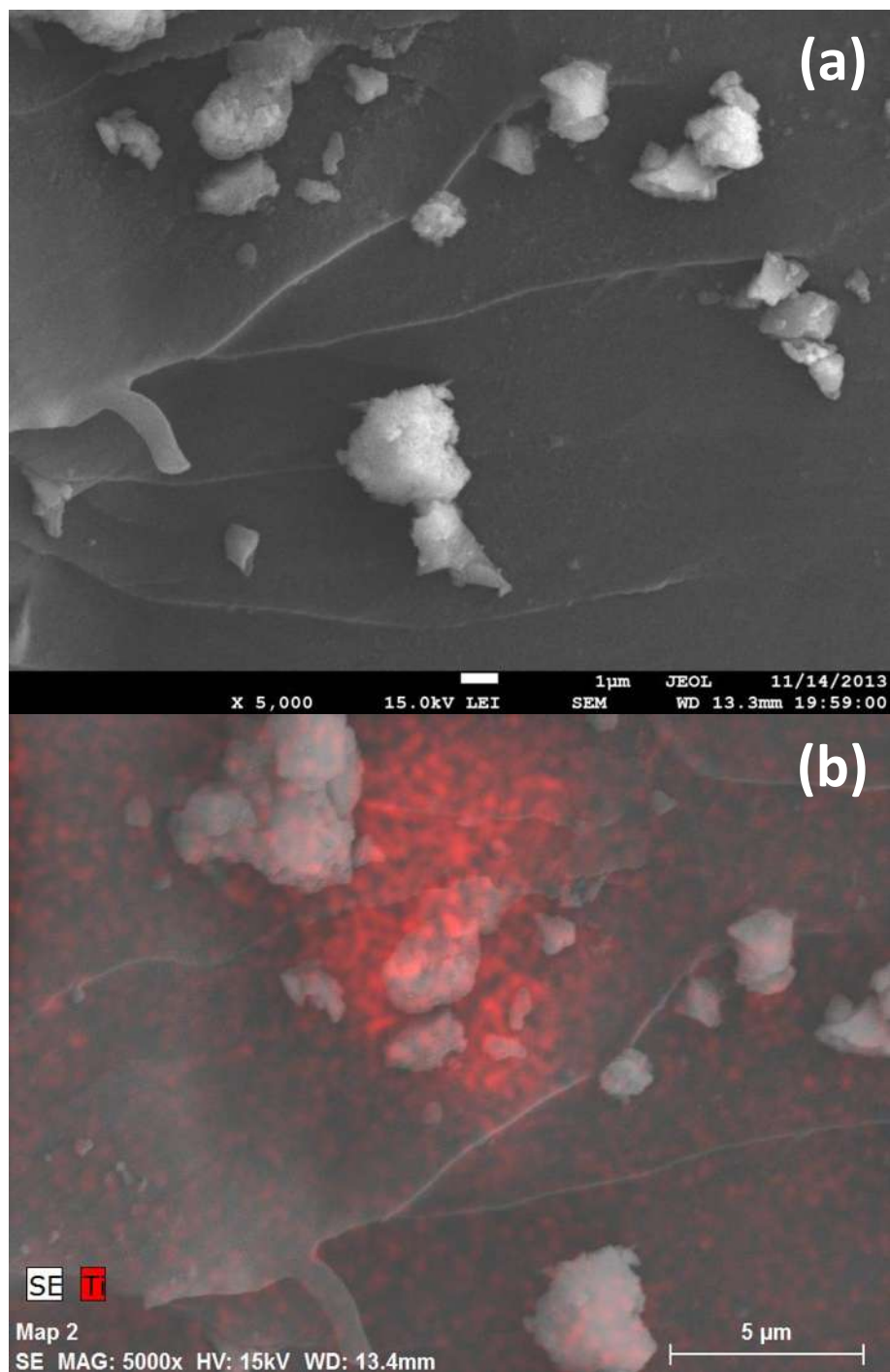


Figura 4.30. . (a) Imagen de MEB del recubrimiento base resina+12.5% en volumen de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico mostrando la presencia de Titanio en la muestra.

La Figura 4.30b, nos ayuda a confirmar la presencia de titanio en el recubrimiento, sin embargo, éste se encuentra concentrado en una región, mientras que en el resto de la muestra no se observa la presencia del mismo. Esto nos lleva a concluir que la dispersión de las

partículas fue deficiente debido a la escasa dilución de la resina por la mínima cantidad de TiO_2 adicionada, provocando la aglomeración de las mismas. Por otro lado, partículas de tamaño arriba de $1\ \mu\text{m}$ están presentes en la muestra, las cuales están compuestas de silicio (de acuerdo a un mapeo químico realizado en la zona) y, a las cuales se les atribuye el desprendimiento del recubrimiento.

c) Resina + 25% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol.

A continuación, se evalúa el comportamiento del recubrimiento cargado con 25% vol. de la suspensión de TiO_2 . Ésta presentó indicios de carbonatación en la superficie de la teja (Figura 4.27c). Por lo tanto, se espera que la adhesión del recubrimiento se vea afectada. Para corroborar lo anterior se presenta una imagen obtenida en el MEB de la interfase teja-recubrimiento, así como un mapeo químico para establecer los compuestos que pueden afectar la adherencia (Figura 4.31).

En primer lugar, la Figura 4.31a, presenta una imagen que nos permite evaluar la unión entre la teja y el recubrimiento, así como la capacidad de adherencia y espesor del mismo. Se observan deficiencias en la adhesión del recubrimiento mostrando regiones no unidas a la teja, sin embargo, los resultados no son tan negativos como los presentados por la muestra anterior, ya que la mayor parte de la interfase está unida de manera adecuada. Aun así, es posible que conforme el tiempo de exposición se incrementen los daños se acentúen, por lo tanto, esta muestra no presenta resultados óptimos para su uso. En cuanto al espesor del recubrimiento este es de menos de $100\ \mu\text{m}$, disminuyendo un poco en comparación con el recubrimiento con 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 .

Ahora bien, con la finalidad de evaluar el porqué de la falta de adherencia del recubrimiento se presenta un mapeo químico (Figura 4.31b) donde se presentan, tanto el material base (zona 1) como el recubrimiento (zona 2). En base a lo observado en el material al ser expuesto a las condiciones de uso y a la coloración blanca adquirida en la superficie se supone el efecto de carbonatación o formación de sales en la superficie. A diferencia de la muestra anterior, en este caso no se observa la presencia de calcio o carbono en la superficie lo cual indica que no hay formación de carbonatos de calcio, sin embargo, se observa una gran cantidad de cloro corroborando la presencia de cloruros en la superficie de la teja. Estos compuestos son, en

gran medida, los responsables de craquelado y desprendimiento de recubrimientos y están presentes debido a la humedad ambiental a la cual se encuentran expuestos los materiales.

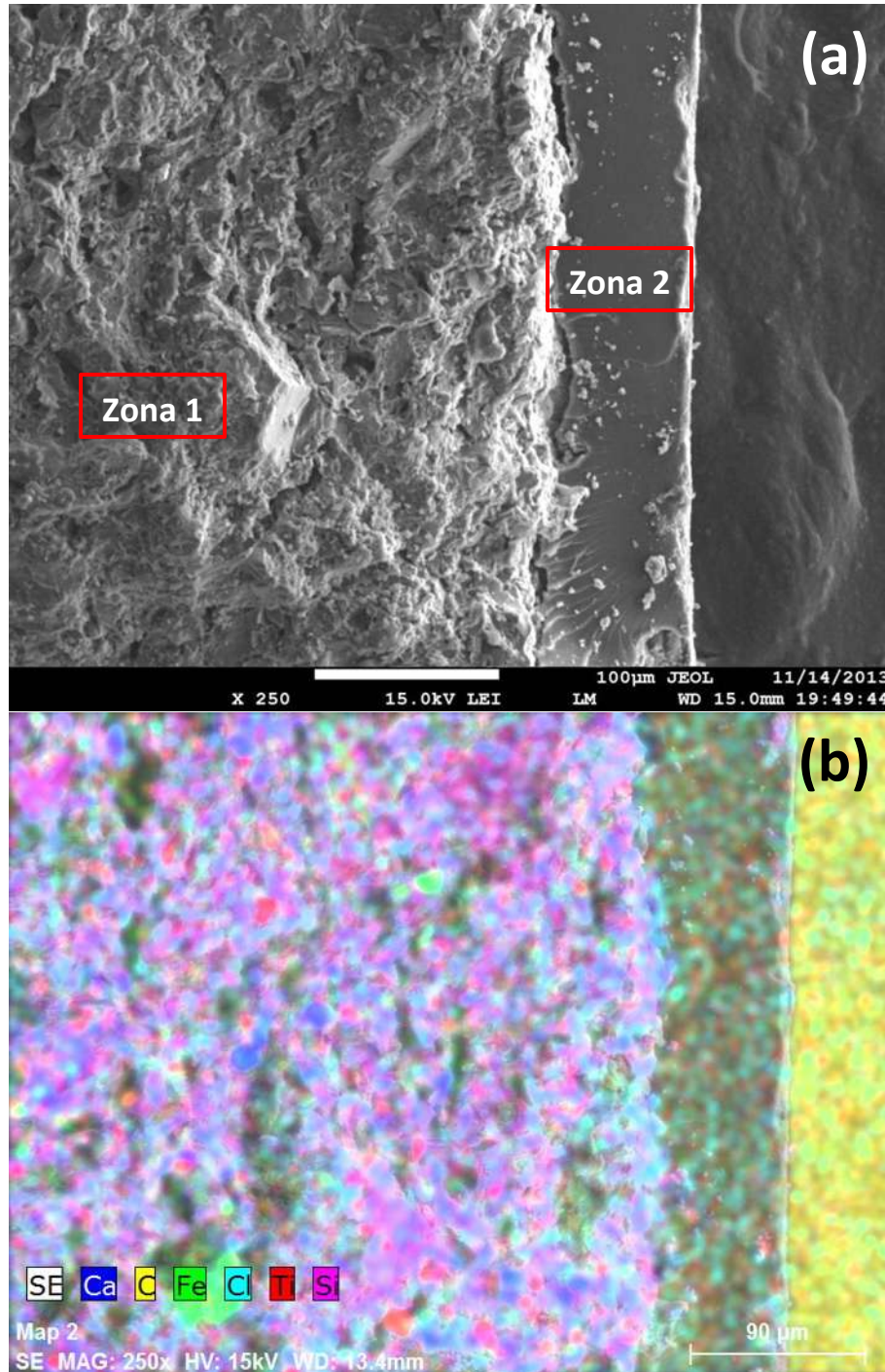


Figura 4.31. (a) Imagen por MEB de la interfase teja (zona 1)-recubrimiento (zona 2) con 25% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico de la región mostrando la formación de cloruros en la superficie de la teja.

También, para evaluar la presencia de titanio en el recubrimiento se obtiene una imagen magnificada del mismo y se realiza un mapeo químico seleccionando únicamente al titanio como elemento preferente. Los resultados se muestran en la Figura 4.32.

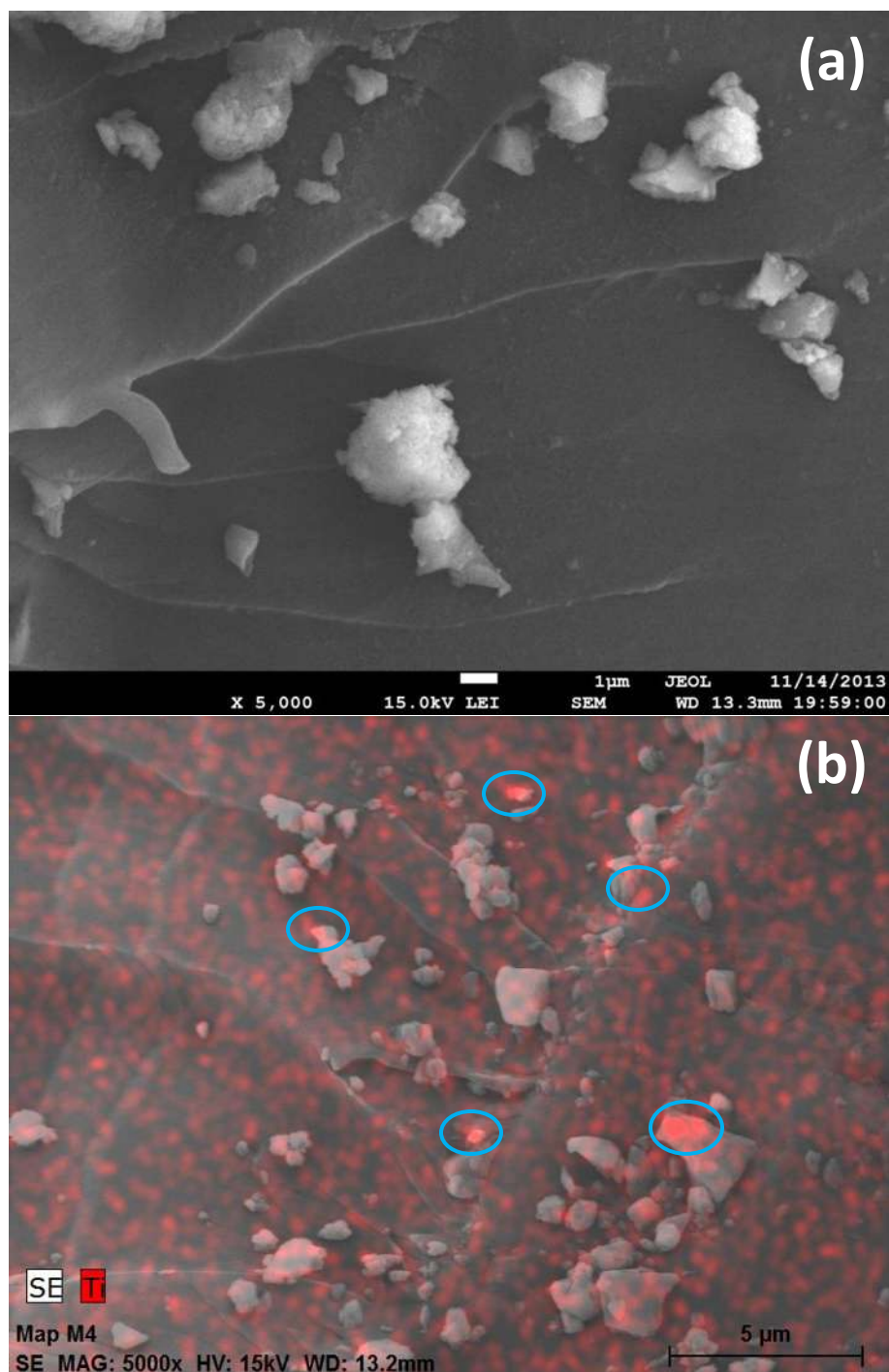


Figura 4.32. (a) Imagen de MEB del recubrimiento base resina+25% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico confirmando la presencia de titanio en el recubrimiento.

Con lo observado en la Figura 4.32b se confirma la presencia de titanio en la muestra. Las zonas marcadas indican una aglomeración de titanio atribuido a la presencia de partículas de TiO_2 . De esta manera, se confirma la estabilidad de las partículas de dióxido de titanio cuando están dispersas en la resina epóxica. A diferencia de la muestra con 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 , la dispersión de las partículas fue más eficiente ya que, como se observa, la aglomeración de titanio no se presenta en una zona en específico, sino que se presenta en diversas regiones de menor tamaño.

d) Resina + 50% en volumen de la suspensión de TiO_2 en etanol.

Por último, se evalúan las características de la muestra de teja recubierta con resina+50% vol. de la suspensión de TiO_2 . De acuerdo a lo observado en la Figura 4.27d, no hay indicios de carbonatación o presencia de sales en la superficie, esperando una buena adherencia del recubrimiento. Para corroborar lo anterior se presenta la Figura 4.33, en la cual se observa una imagen de MEB de la interfase teja-recubrimiento y su respectivo mapeo químico realizado para determinar el porqué de las características presentes en esta muestra.

En la Figura 4.33a, se observa que la adherencia entre los materiales es buena, además no se observan zonas donde el recubrimiento se haya desprendido. En cuanto al espesor del recubrimiento (zona 2), solo se puede establecer que es el mínimo obtenido para cualquiera de las muestras y que es menor a 100 μm , sin embargo, se observa que el espesor varía en ciertas regiones. Estas variaciones nos indican que el recubrimiento ha penetrado en el material base (zona 1) y, por lo tanto, la adherencia del mismo se incrementa en comparación con el resto de las muestras. Además, observando la disminución constante en el espesor del recubrimiento en función de la cantidad en volumen de TiO_2 se establece que, efectivamente, el alcohol presente en la solución en la cual se encuentran las partículas ayuda a diluir la resina.

Por otro lado, la Figura 4.33b presenta un mapeo químico de la unión teja-recubrimiento. En comparación con las muestras anteriores donde la adherencia del recubrimiento se ve afectada en gran medida, la presencia de calcio es casi nula y la cantidad de cloro es considerablemente menor, disminuyendo de igual manera la formación de carbonatos de calcio y cloruros en la superficie. De esta manera, se corrobora que la presencia de estos compuestos influye directamente en el grado de adherencia del recubrimiento.

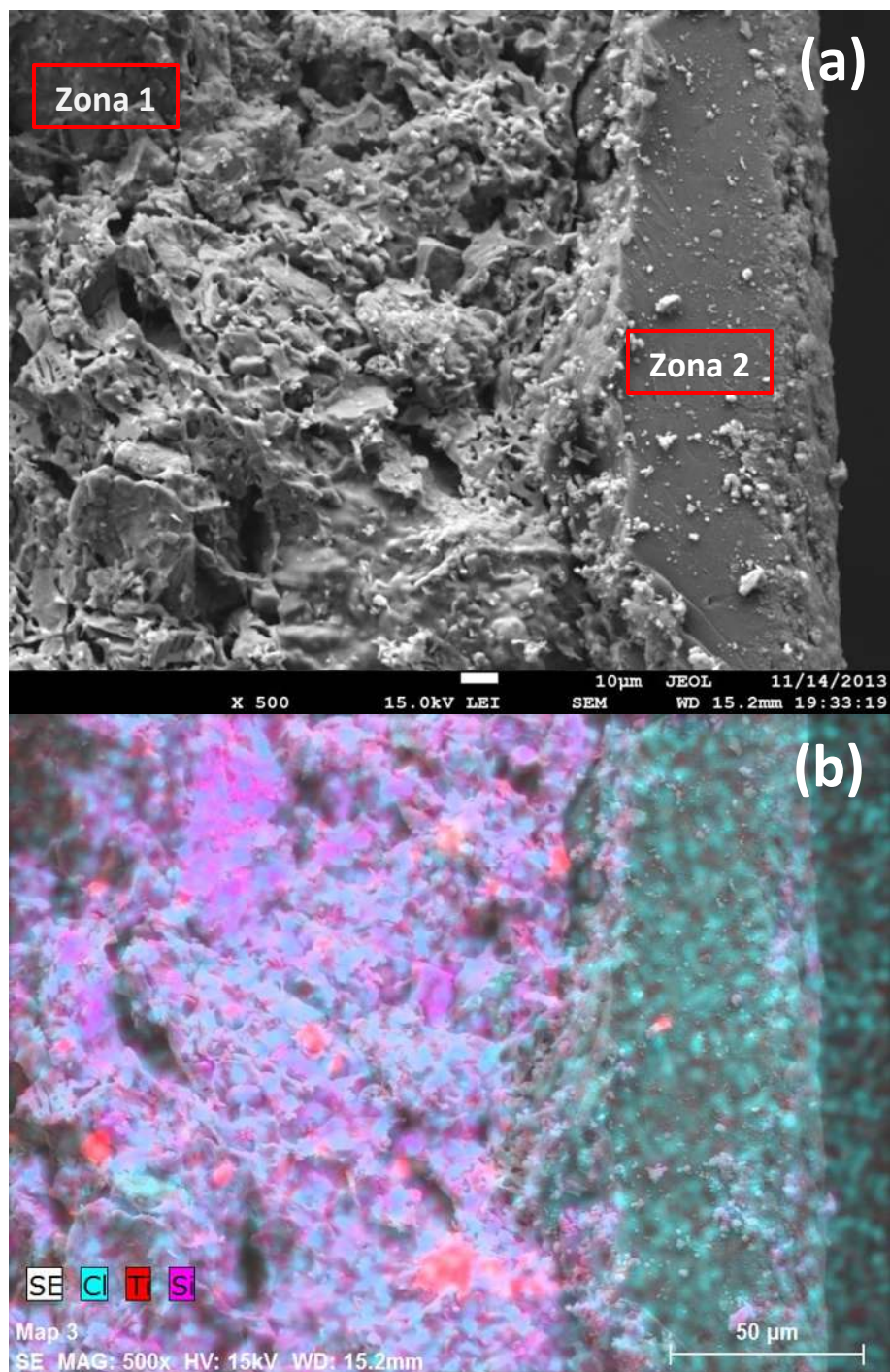


Figura 4.33. (a) Imagen por MEB de la interfase teja-recubrimiento base resina+50% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico desarrollado con la finalidad de evaluar la presencia de carbonatos y cloruros.

Además del estudio de la adherencia, se lleva a cabo un análisis del recubrimiento el cual nos permite establecer la presencia de titanio en la muestra y, en menor medida, determinar el

grado de dispersión de las partículas de TiO_2 en el medio polimérico. Los resultados se muestran en la Figura 4.34.

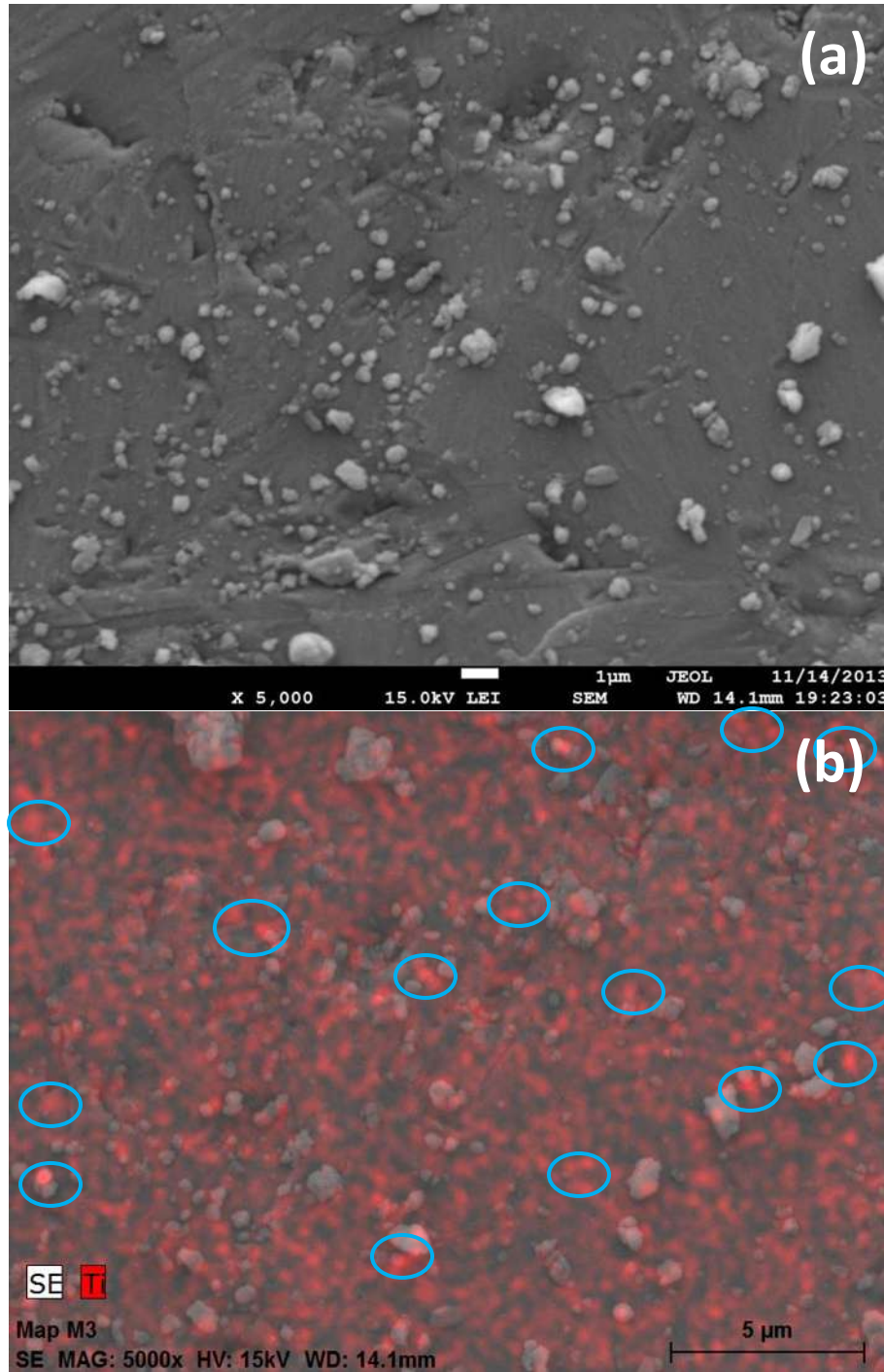


Figura 4.34. (a) Recubrimiento base resina+50% vol. de la suspensión de TiO_2 y, (b) mapeo químico mostrando la presencia de titanio (los óvalos indican las zonas con mayor aglomeración de Ti).

La Figura 4.34b confirma la presencia de titanio en el recubrimiento. Por otro lado, la aglomeración de titanio es mínima lo cual indica que las partículas son estables y el grado de aglomeración de las mismas es mucho menor en comparación con el resto de las muestras.

También, se establece que la dispersión de las partículas en el medio polimérico es mejor en función del incremento de la cantidad en volumen de TiO_2 , haciendo válida la aseveración de que el alcohol ayuda a diluir la resina y en base a este efecto se mejora el grado de dispersión.

Por último, se determina que las mejores condiciones, en cuanto a adherencia se obtienen con el recubrimiento que contiene 50% vol. de la suspensión de TiO_2 . En cuanto al resto de las muestras, el recubrimiento 100% resina también presenta buena adherencia, mientras que los recubrimientos con 12.5 y 25% vol. de la suspensión de TiO_2 presentaron desprendimiento por carbonatación y formación de sales.

IV.4. Estudio de la conductividad térmica.

Como se mencionó en el Capítulo III, el estudio de la conductividad térmica se desarrolla en dos etapas: (1) el estudio se realiza por mediciones superficiales en el material base sin aplicación del recubrimiento y (2) mediciones superficiales de la temperatura en el material recubierto. En este apartado, se trata de dar una explicación acerca de los resultados obtenidos y el porqué de los mismos.

IV.4.1. Conductividad térmica en el material base sin recubrimiento.

Para llevar a cabo este estudio se realizan mediciones de la temperatura superficial del material base una vez que éste ha sido expuesto a las condiciones ambientales que experimenta durante su vida útil. Dichas mediciones se realizan con ayuda de un termómetro infrarrojo.

En primer lugar, se mide la temperatura de la superficie que se encuentra directamente expuesta al sol. Posteriormente, se mide la temperatura de la superficie por debajo de la teja con la finalidad de establecer una diferencia entre ambas y de esta manera definir la capacidad del material para disipar el calor a través de su estructura. Las mediciones de temperatura son mostradas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Temperatura superficial de la teja sin recubrimiento expuesta a condiciones climáticas de uso común: arriba y abajo.

Tiempo (horas)	Temperatura (°C)	
	Arriba	Abajo
0 (inicial)	25	25
2	45	45
4	46	45
6	48	47
8	48	47

De acuerdo con los datos mostrados en la tabla se observa un incremento en la temperatura conforme aumenta el tiempo de exposición, normal para cualquier cuerpo expuesto a las condiciones señaladas. Sin embargo, para un tiempo más allá de ocho horas la temperatura se mantiene constante y comienza a disminuir con el decremento de la temperatura ambiental, es por esto que no se tabularon datos más allá de este tiempo de exposición.

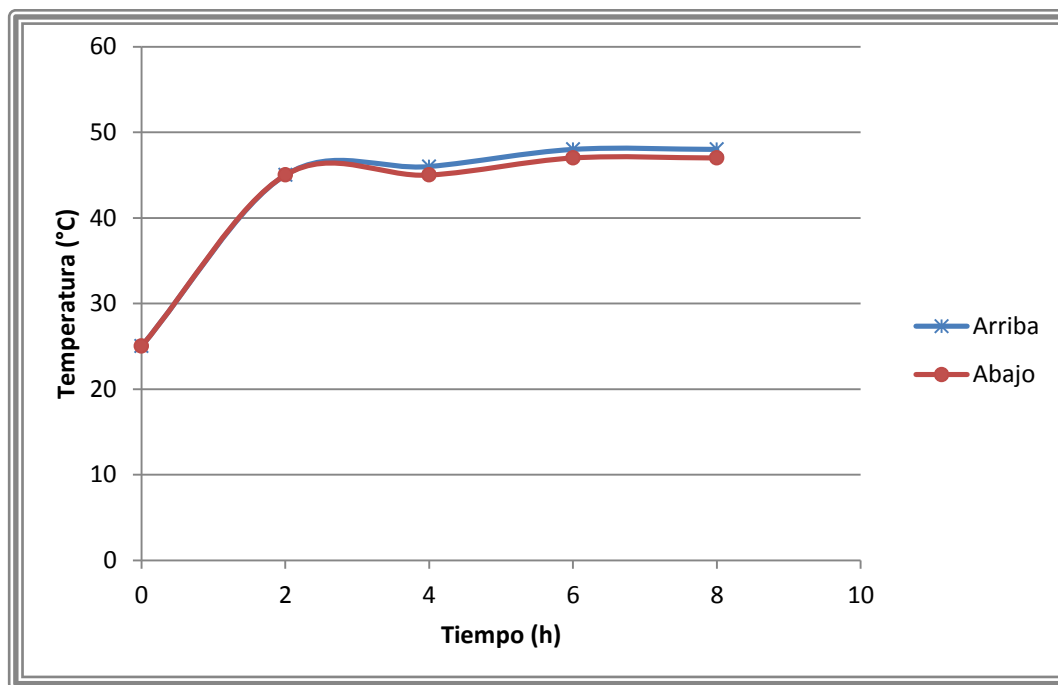


Figura 4.35. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja sin recubrimiento.

En la Figura 4.35, se presentan las curvas de comportamiento térmico ante la exposición a las condiciones climáticas, por arriba y debajo del material base sin recubrimiento. Como se observa, ambas curvas tienen un comportamiento similar e incluso casi idéntico. La temperatura inicial es la misma por arriba y debajo de la teja, además, en ambas curvas se observa un mayor incremento en la temperatura durante las primeras horas de exposición. Después de las primeras dos horas, la temperatura por debajo de la teja se mantiene menor que la medida por arriba del material, lo cual indica que la teja es capaz de disipar una cierta cantidad de calor a través de la misma, sin embargo, la disminución de la temperatura es mínima (apenas 1°C), por lo que se espera que con la aplicación del recubrimiento a base de resina epóxica y con nanopartículas de TiO_2 en la matriz polimérica se disminuya la temperatura por debajo del material y por lo tanto, se mejore la disipación del calor a través del material.

IV.4.2. Conductividad térmica en la teja recubierta.

Nuevamente, se realizan mediciones de la temperatura superficial en el material recubierto, una vez que éste ha sido expuesto a las condiciones de uso. Al igual que para la teja sin recubrimiento, se hacen mediciones en la superficie directamente expuesta y, posteriormente, en la superficie por debajo de la teja. Las mediciones son mostradas en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Temperaturas superficiales de la teja recubierta expuesta a las condiciones climáticas de uso común: arriba y abajo.

Temperatura	100% resina (°C)		12.5% TiO_2 (°C)		25.0% TiO_2 (°C)		50.0% TiO_2 (°C)	
Tiempo (hrs)	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
0 (inicial)	25	25	25	25	25	25	25	25
2	40	40	43	40	45	41	44	40
4	44	41	44	41	45	41	45	41
6	45	43	45	42	46	42	46	41
8	45	42	46	42	46	41	46	40

Es importante señalar que, al igual que las mediciones realizadas para la teja sin recubrimiento, en el caso del material recubierto solamente se hacen mediciones hasta las ocho horas de exposición ya que después de este rango de tiempo el incremento de temperatura es nulo debido a que las condiciones climáticas cambian y el calor disminuye.

a) Teja con recubrimiento 100% resina.

La Figura 4.36, presenta las curvas de las temperaturas superficiales arriba y abajo de la muestra de teja con un recubrimiento base resina. Ésta constituye la muestra estándar de recubrimiento, a partir de la cual y haciendo una comparación con el resto de los recubrimientos se puede establecer la influencia de la adición de TiO_2 en la disipación del calor a través del material recubierto.

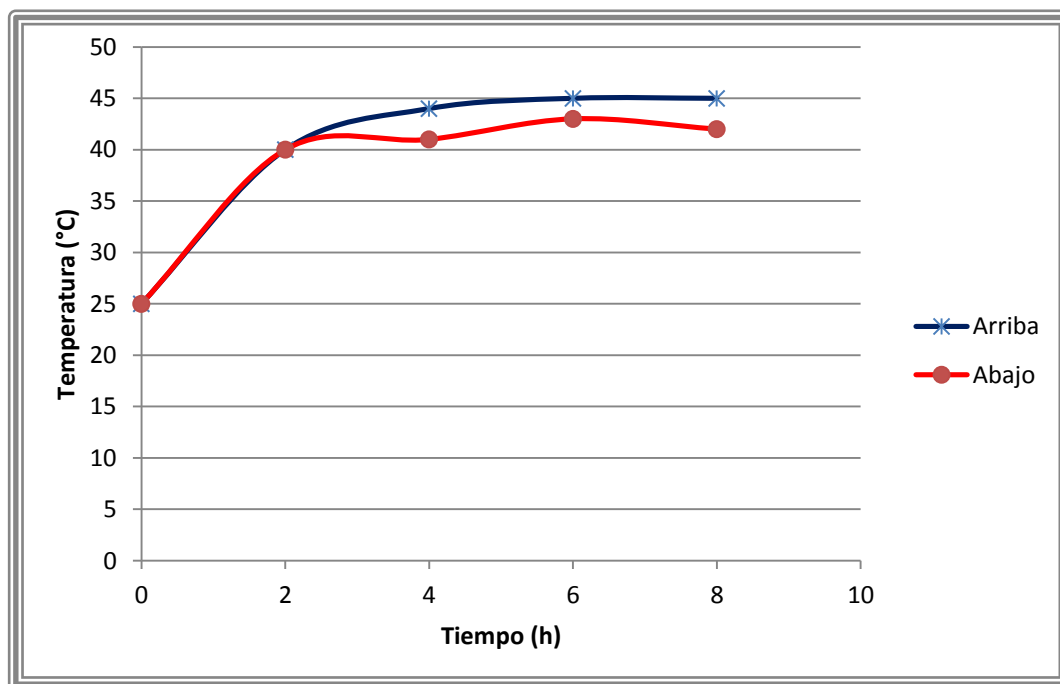


Figura 4.36. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina.

Es claro que el comportamiento inicial es idéntico en ambas curvas, sin embargo, a partir de las dos horas de exposición la temperatura por debajo de la teja recubierta es menor en comparación con la superficie expuesta. En función de lo observado en la teja sin

recubrimiento el comportamiento es similar aunque, en este caso, la disminución de la temperatura en la superficie debajo de la teja recubierta fue mayor, siendo ésta de hasta 3°C. En base a esta disminución se establece que el recubrimiento base resina es adecuado para el incremento de la disipación del calor a través del material compuesto teja-recubrimiento. Esto es lógico considerando que la resina es un material aislante.

b) Teja con recubrimiento base resina + 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.

La Figura 4.37, presenta las curvas de evolución de la temperatura superficial en función del tiempo de exposición a las condiciones climáticas, tanto arriba como debajo del material base con recubrimiento base resina y cargado con 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 .

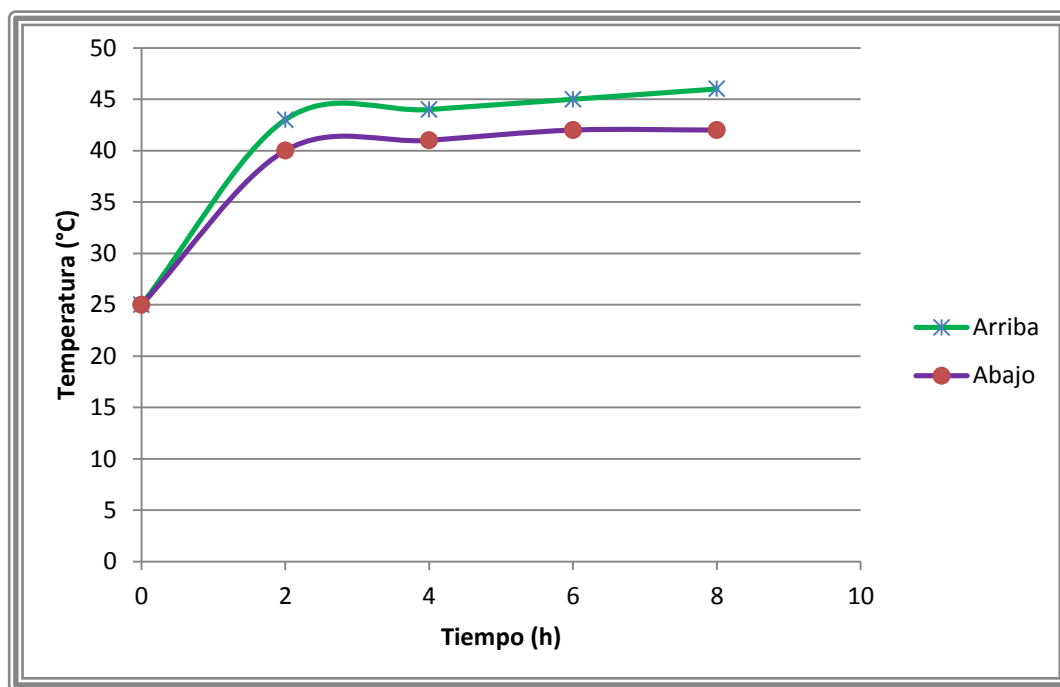


Figura 4.37. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina + 12.5% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.

A diferencia de las muestras anteriores donde el comportamiento de las curvas fue idéntico hasta las dos horas de exposición, se observa que, en este caso no coinciden, donde la temperatura por debajo de la teja recubierta siempre se mantiene menor en comparación con la temperatura de la superficie expuesta que es aquella que tiene el recubrimiento. Además, la

disminución de la temperatura es parecida a la que se presentó en la teja recubierta sin adición de nanopartículas de TiO_2 , siendo ésta de 4°C , lo cual implica que la presencia de dióxido de titanio si tiene influencia en la disipación del calor. El análisis de las muestras restantes nos servirá para corroborar o no lo señalado anteriormente.

c) Teja con recubrimiento base resina + 25% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.

La Figura 4.38, presenta las curvas correspondientes al comportamiento y evolución de la temperatura superficial en función del tiempo de exposición a las condiciones ambientales, arriba y abajo del material recubierto con resina y 25% vol. de la suspensión de TiO_2 .

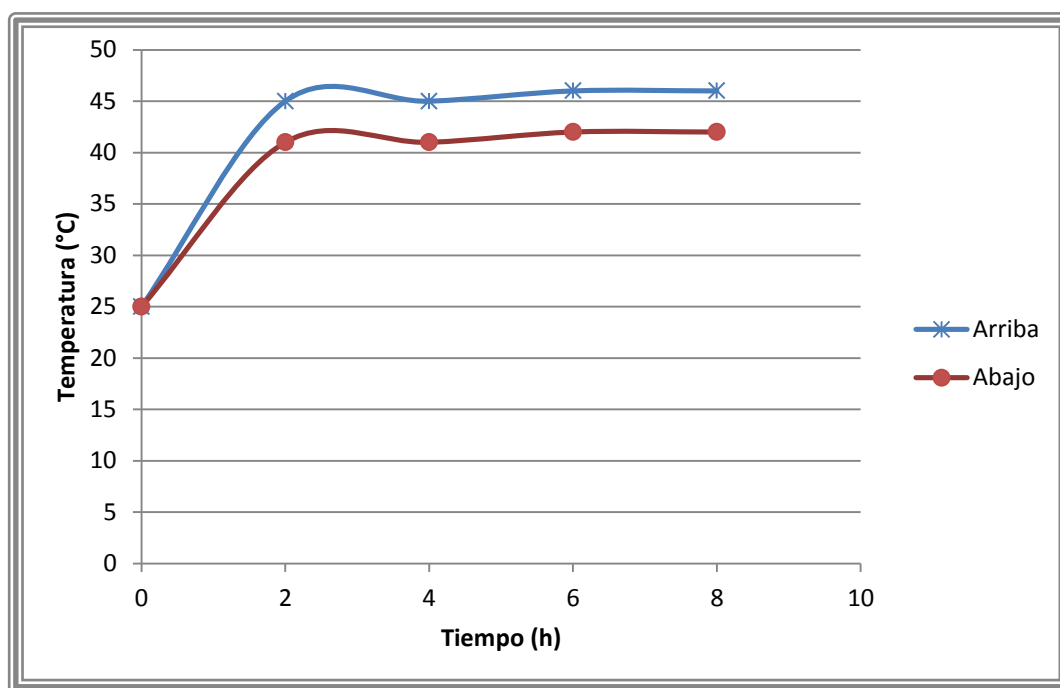


Figura 4.38. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina + 25% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.

En este caso, las curvas presentan un comportamiento similar a lo observado en la muestra anterior, con una temperatura superficial por debajo de la teja recubierta menor a lo largo de todo el tiempo y con una diferencia de temperatura entre superficies de 4°C , mostrando de esta manera que no hay gran diferencia entre la adición de 12.5 y 25% en volumen de nanopartículas de TiO_2 .

d) Teja con recubrimiento base resina + 50% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.

Por último, la Figura 4.39 muestra la evolución de la temperatura superficial en función del tiempo de exposición de la teja recubierta con resina + 50% vol. de la suspensión de TiO_2 .

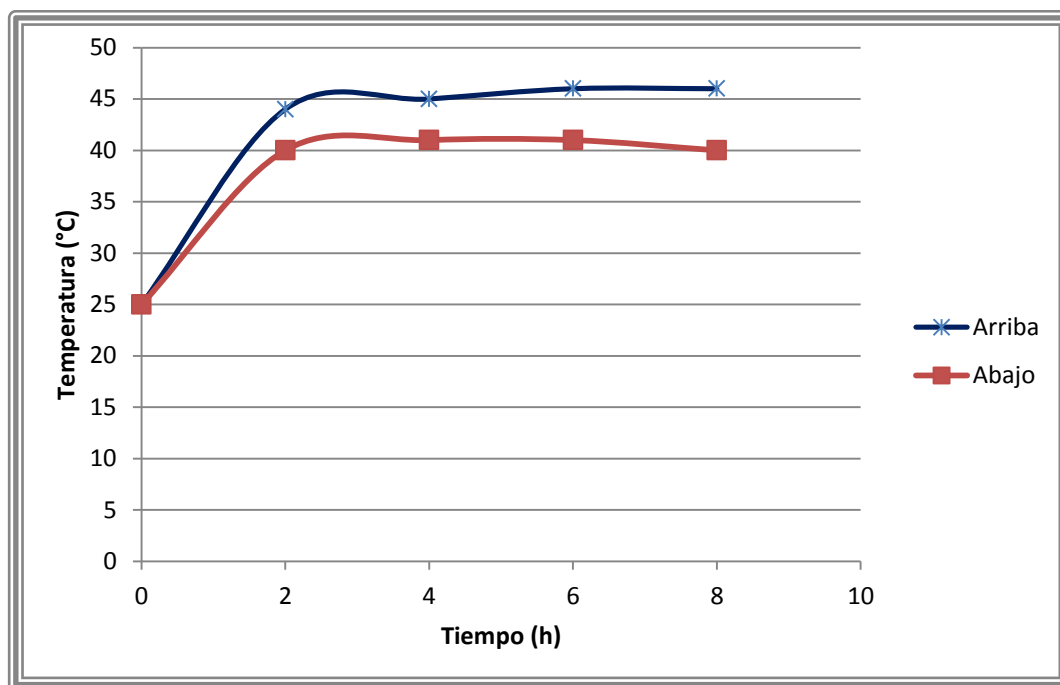


Figura 4.39. Evolución de la temperatura en función del tiempo de exposición: Teja con recubrimiento base resina + 50% vol. de la suspensión de TiO_2 en etanol.

Nuevamente se presentan temperaturas menores por debajo de la teja recubierta a lo largo de todo el tiempo de exposición. Sin embargo, la temperatura por debajo de la teja tuvo un decremento mayor en comparación con la superficie expuesta de acuerdo a lo observado en todas las muestras, siendo la disminución de 6°C . Así, se establece que el porcentaje de la suspensión de nanopartículas de dióxido de titanio adicionado a la resina para conformar el recubrimiento, evidentemente tiene influencia sobre la capacidad de disipar el calor del material compuesto teja-recubrimiento. Por lo tanto, en función de la adherencia y disipación del calor, se determina que el recubrimiento base resina + 50% vol. de la suspensión de nanopartículas de TiO_2 es viable para su desarrollo. Sin embargo, queda pendiente el análisis costo-beneficio para, de esta manera, concluir la factibilidad para la fabricación efectiva de este tipo de recubrimientos.

Capítulo V

Conclusiones

CAPÍTULO V.

CONCLUSIONES.

- Se establece que es posible desarrollar la síntesis de dióxido de titanio (TiO_2) por el método sol-gel siguiendo una ruta a baja temperatura. La síntesis fue llevada a cabo a temperatura ambiente y los medios por los cuales se trató de modificar la estructura de las partículas fue por la modificación del pH de la solución.
- La incorporación de agentes modificadores de pH en las soluciones tuvo diferentes efectos en las soluciones finales. Fue evidente que un pH ácido (muestra 3, tratada con ácido acético) ayuda a evitar el crecimiento excesivo de las partículas y promueve la cristalización de las mismas. Por otro lado, las muestras con pH alcalino se vieron afectadas desde periodos tempranos de la síntesis, ya que la dietilentriamina aceleró los procesos de hidrólisis condensación, generando partículas de mayor tamaño y con alto grado de aglomeración. El establecimiento del pH adecuado es un punto importante para el desarrollo de procesos de síntesis a temperatura ambiente.
- La síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio mediante el proceso desarrollado requirió la incorporación de agentes estabilizadores o desaglomerantes. Fue evidente que, para las muestras sin adición de PVP, que las partículas tiende a precipitarse y formar un gel, el cual puede presentarse como un material nanoestructurado, sin embargo, si lo deseado es la obtención de partículas, la muestra debe prevalecer como un sol, efecto que es visible en las muestras donde se incluyó el desaglomerante..
- La técnica de infrarrojo (ATR) permitió rápidamente establecer si el compuesto deseado está presente o no y con ello modificar el proceso de síntesis. Mediante la técnica ATR-IR se establece que la reacción de formación del dióxido de titanio se lleva a cabo en forma efectiva, sobre todo para la muestra con ácido acético en su composición.

- La prueba UV-Vis muestra la formación de dióxido de titanio para las muestras. Lo anterior se establece gracias a la presencia de la banda característica de este compuesto, ubicada entre 300-400 nm.
- De acuerdo al espectro UV-Vis obtenido de la muestra 4 y a su comportamiento, el cual extiende su absorción hasta el visible, se determina que la dietilentriamina puede absorber en todo el espectro de estudio y por ello ésta muestra presenta ciertas características.
- Mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión, se establece que la composición con PVP + ácido acético es la más adecuada para la síntesis de dióxido de titanio con las características establecidas de preferencia, las cuales son: (a) tamaño nanométrico y (b) fase anatasa.
- Gran porcentaje de las nanopartículas sintetizadas tienen tamaños menores a 10 nm. Además, son estables y presentan una distribución de tamaño estrecha, confirmando la efectividad de este método para la síntesis de dióxido de titanio.
- El grado de dispersión de las partículas en la resina se mejora en función de la cantidad en volumen de la suspensión agregada. Sin embargo, no debe exceder 50% ya que, más allá, la resina se diluye en exceso y las partículas tienden a precipitarse en la matriz polimérica, aglomerándose en el fondo y causando deficiencias en la dispersión.
- La resina epóxica presenta una adherencia adecuada con el material base (teja), por lo que su uso es posible en este tipo de materiales. Sin embargo, la adición de partículas de TiO_2 disminuye esta característica, sobre todo para la muestra con 12.5% vol. de la suspensión de nanopartículas. No obstante, la muestra con 50% vol. de la suspensión de TiO_2 presenta buena adherencia, similar a lo observado en la resina sin carga de partículas.
- Del estudio de adherencia del recubrimiento sobre el material base, se establece que la muestra con 50% vol. de la suspensión de partículas de dióxido de titanio es la más

adecuada para su uso ya que mostró los mejores resultados de todas aquellas con carga de partículas.

- Del estudio de conductividad térmica se establece que la temperatura medida por debajo de la teja recubierta, siempre es menor que la obtenida en la superficie expuesta a las condiciones climáticas de normal. Esto ratifica que la teja es capaz de disipar el calor en cierta medida, aunque la disipación es relativamente baja.

Recomendación:

- Por último, para establecer la factibilidad del uso de este tipo de materiales queda pendiente un estudio costo-beneficio, el cual ha de incluir costos de fabricación y ahorro de energía que pueda derivar de su aplicación y consecuente tendencia a la eliminación o disminución en el uso de climas artificiales (calefacción o aire acondicionado).

VI. Referencias

Bibliográficas

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 157(1), 45-51, 2010.
- [2] J.G. de Vries, B.J.R. Scholtens, I. Maes, M. Grätzel. Negative Ames-test of cis-di(thiocyanato)-N,N'-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)Ru(II), the sensitizer dye of the nanocrystalline TiO₂ solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60(1), 43-49, 2000.
- [3] D.E. MacDonald, N. Deo, B. Markovic, M. Stranick, P. Somasundaran. Adsorption and dissolution behavior of human plasma fibronectin on thermally and chemically modified titanium dioxide particles. *Biomaterials*, 23(4), 1269-1279, 2002.
- [4] Q. Yan, Y. Lei, J. Yuan. Preparation of titanium dioxide compound pigments based on kaolin substrates. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(2), 229-237, 2010.
- [5] J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Applied Catalysis A: General*, 306(5), 120-127, 2006.
- [6] H.F. Moafi, A.F. Shojaie, M.A. Zanjanchi. Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 413-419, 2011.
- [7] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M.A. Malati. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 37(2), 91-105, 2002.
- [8] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, K. Ikeue, M. Anpo. Degradation of propanol diluted in water under visible light irradiation using metal ion-implanted titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148(1-3), 257-261, 2002.
- [9] G. Li, L. Chen, M.E. Graham, K.A. Gray. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275(1-2), 30-35, 2007.
- [10] A.I.Kingon, J.P.Maris and S.K.Steiffer, *Nature (London)* 406, 10-32 (2000).
- [11] W.Li, C.Ni, H.Lin, C.P.Huang and S.Ismat Shah. Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 96(11), 6663-6668, 2004.
- [12] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8), 53-229, 2003.

- [13] Ibrahim, S.A. Effect of pH on TiO₂ nanoparticles via sol-gel method. In: *International Conference on X-Rays & Related Techniques in Research & Industry, Aseania Resort Langkawi, Malaysia, 9-10 June, 2010*, pp. 84-87, 2010.
- [14] G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, J. Villaseñor. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts, *Chemosphere*, 43(2), 141-146, 2001.
- [15] M.A. Anderson, M.J. Gieselmann, Q. Xu. Titania and alumina ceramic membranes. *Journal of Membrane Science*, 39(3), 243-258, 1988.
- [16] A. Zaban, S.T. Aruna, S. Tirosh, B.A. Gregg, Y. Mastai. The effect of the preparation condition of TiO₂ colloids on their surface structures. *Journal of Physics and Chemistry*, 104(17), 4130-4133, 2000.
- [17] G. Oskam, A. Nellore, R. Lee-Penn, P.C. Searson. The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium(IV) alcóxido at high water/titanium ratio. *Journal of Physics and Chemistry*, 107(8), 1734-1738, 2003.
- [18] Hoeller, P., Coppel, J., Energy taxation and price distortions in fossil fuel markets. Some implications for climate change policy. Organization for Economic Co-Operation and Development. 1992.
- [19] P.C. Narváez-Rincón. The current state of non-conventional sources of energy and related perspectives. *Ingeniería e Investigación*, 30(3), 165-173, 2010.
- [20] C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahmani. Nanomaterials and Nanochemistry. *European Materials Research Society*, Francia, 2006.
- [21] F.A. Deorsola, D. Vallauri. Synthesis of TiO₂ nanoparticles through the Gel Combustion process. *Journal of Materials Science and Technology*, 43(32), 74-78, 2008.
- [22] Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. 1990.
- [23] L.L. Hench, J.K. West. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, 90(1), 33-72, 1990.
- [24] A. Ahmad, G. Hameed-Awan, S. Aziz. Synthesis and applications of TiO₂ nanoparticles. *Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings*. Paper 676, pp. 403-412, 2007.
- [25] R.H. West. *Modelling the Chloride Process for Titanium Dioxide Synthesis*. Ph. D. thesis, Department of Chemical Engineering, University of Cambridge, U.K. 2008.

- [26] M.A. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla, M. Shokri. Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles. *Desalination*. 278(1-3), 10-17, 2011.
- [27] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M.E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. de Coss, G. Oskam. Phase pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile. *Nanotechnology*, 19(14), 1-10, 2008.
- [28] T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. Shape control. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(1), 53-61, 2003.
- [29] X. Chen, S.S. Mao. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. *Chemical Reviews*, 107(7), 2891-2959, 2007.
- [30] M.R. Mohammadi, D.J. Fray, A. Mohammadi, Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering, *Microporous and Mesoporous Materials*, 112(1-3), 392-402, 2008.
- [31] G. Pecchi, P. Reyes, P. Sanhueza, J. Villaseñor, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on TiO₂ sol-gel catalysts, *Chemosphere*, 43(2), 141-146, 2001.
- [32] M. Kanna, S. Wongnawa, Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method: Characterization and photocatalytic study, *Materials Chemistry and Physics*, 110(1), 166-175, 2008.
- [33] Noshin Mir, Masoud Salavati-Niasari, Preparation of TiO₂ nanoparticles by using tripodal tetraamine ligands as complexing agent via two-step sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells, *Materials Research Bulletin*, 48(4), 1660-1667. 2013.
- [34] F.W. Mont, J. Kyu-Kim, M.F. Schubert, E.F. Schubert, R.W. Siegel. High-Refractive-index TiO₂-nanoparticle-loaded encapsulants for light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 103(8), 1-6, 2008.
- [35] H. Lei, T. Xu, C. Gao. Characterization of the dispersion of tetrapod-like nano-ZnO whiskers in acrylic resin and properties of the nano-composite coating system. *Journal of Coatings Technology and Research*, 7(1), 91-97, 2010.
- [36] Y. Hwang, J. Keun Lee, J. Ku Lee, Y. Man Jeong, Seong-ir Cheong, Y. Chull Ahn, Soo H. Kim, Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids, *Powder Technology*, 186(2), 145-153, 2008.
- [37] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, F. Ai, Q. Wu. Enhancement of thermal conductivity with carbon nanotube for nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 32(9), 1202-1210, 2005.

- [38] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li. Investigation of thermal conductivity and viscosity of ethylene glycol based ZnO nanofluid. *Thermochimica Acta*, 491 (1), 92-96, 2009.
- [39] K.J. Klabunde. Nanoscale materials in chemistry. *Wiley-Interscience*, 2001.
- [40] N. Mir, M. Salavati-Niasari, Effect of tertiary amines on the synthesis and photovoltaic properties of TiO₂ nanoparticles in dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 102, 274-281, 2013.
- [41] G. Li, L. Chen, M.E. Graham, K.A. Gray, A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275(1-2), 30-35, 2007.
- [42] Distribuidor de resinas Epolyglas S.A. de C.V.: <http://www.epolyglas.com/resinas.htm>
- [43] N. Wetchakun, B. Incessungvorn, K. Wetchakun, S. Phanichphant. Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method. *Materials Letters*. 82(3), 195-198, 2012.
- [44] Hyun Uk Lee, Soon Chang Lee, Jung Hye Seo, Won G. Hong, Hyeran Kim, Hyung Joong Yun, Hae Jin Kim, Jouhahn Lee, Room temperature synthesis of nanoporous anatase and anatase/brookite TiO₂ photocatalysts with high photocatalytic performance, *Chemical Engineering Journal*, 223(4), 209-215, 2013.
- [45] S. Valencia, X. Vargas, L. Rios, G. Restrepo, J.M. Marín. Sol-gel and low-temperature solvothermal synthesis of photoactive nano-titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 251(6), 175-181, 2013.
- [46] N. Nakayama, T. Hayashi. Preparation of TiO₂ nanoparticles surface-modified by both carboxylic acid and amine: Dispersibility and stabilization in organic solvents, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 317(1-3), 543-550, 2008.
- [47] O.C. Ibe. In Markov Processes for Stochastic Modeling (Second Edition), Chapter 9: Brownian Motion, Elsevier, Oxford, 2013, 263-293.
- [48] J. Dunkel, P. Hänggi, Relativistic Brownian motion, *Physics Reports*, 471(1), 1-73, 2009.
- [49] M. Niederberger, N. Pinna. Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. Chapter 4: Solved-Controlled Synthesis, Springer, London, 2009, 53-96.
- [50] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, New York, 1981.

- [51] N.S. Allen, M. Edge, A. Ortega, C.M. Liauw, J. Stratton, R.B. McIntyre, Factors affecting the interfacial adsorption of stabilisers on to titanium dioxide particles (flow microcalorimetry, modelling, oxidation and FTIR studies): Nano versus pigmentary grades, *Dyes and Pigments*, 70(3), 192-203, 2006.
- [52] J.M. Hernández, L.A. García, B.H. Zeifert. Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío*. 21(4), 1-5. 2009.
- [53] Marcela-Corina Rosu, Ramona-Crina Suciú, Maria Mihet, Ioan Bratu. Physical–chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1551-1557, 2013.
- [54] A.Vishnu Kirthi, A. Abdul Rahuman, G. Rajakumar, S. Marimuthu, T. Santhoshkumar, C. Jayaseelan, G. Elango, A. Abdur Zahir, C. Kamaraj, A. Bagavan. Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using bacterium *Bacillus subtilis*, *Materials Letters*, 65(17–18), 2745-2747, 2011.
- [55] <http://www.yolanda-rios.net/materiales/UVTeoria.pdf>
- [56] K.J. Klabunde. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Chapter 1: Introduction to the Nanoworld, Wiley-Interscience, New York, 2001, 1-14.
- [57] L. Dreesen, J.F. Colomer, H. Limage, A. Giguère, S. Lucas. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 518(1), 112-115, 2009.
- [58] R.K. Keswani, H. Ghodke, D. Sarkar, K.C. Khilar, R.S. Srinivasa. Room temperature synthesis of titanium dioxide nanoparticles of different phases in water in oil microemulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 369(1–3), 75-81, 2010.
- [59] K.D. Kim, H.T. Kim. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles using a continuous reaction method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207(1–3), 263-269, 2002.
- [60] P. Yurkanis-Bruice. *Química Orgánica*. Capítulo 10: Reacciones de alcoholes, aminas, éteres, epóxidos y compuestos sulfurados. Compuestos Organometálicos, Prentice Hall, México, 2008.

VII. Anexos

ANEXO I

Tabla A1.1. Propiedades del dióxido de titanio.

Bulk properties of titanium dioxide^a

Atomic radius (nm)						
O	0.066 (covalent)					
Ti	0.146 (metallic)					
Ionic radius (nm)						
O(−2)	0.14					
Ti(+4)	0.064					
Crystal structure	System	Space group	Lattice constants (nm)			
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
rutile	Tetragonal	D _{4h} ¹⁴ -P4 ₂ /mmn	0.4584	–	0.2953	0.644
anatase	Tetragonal	D _{4h} ¹⁹ -I4 ₁ /amd	0.3733	–	0.937	2.51
brookite	Rhombohedral	D _{2h} ¹⁵ -Pbca	0.5436	0.9166	0.5135	0.944
Density (kg/m ³)						
rutile	4240					
anatase	3830					
brookite	4170					
	Melting point (°C) (decomposes) (rutile)	Boiling point (°C) (at pressure <i>p</i> O ₂ 101.325 kPa)				
	1870	2927				
Standard heat capacity, <i>C_p</i> ⁰ , 298.15 J/(mol °C)						
	55.06 (rutile)					
	55.52 (anatase)					
	Heat capacity, <i>C_p</i> (J/kg K) (rutile)	Temperature (K)				
	–	10				
	243	25				
	1788	50				
	6473	100				
	10718	150				
	14026	200				
	18255	298.15				
	Temperature (K)	Thermal conductivity (W/(m K)) (rutile)				
	373	6.531				
	473	4.995				
	673	3.915				
	873	3.617				
	1073	3.391				
	1273	3.307				
	1473	3.307				

Tabla A1.1. (Continuación)

Linear coefficient of thermal expansion ($\alpha \times 10^{-6}$, °C ⁻¹), rutile	Temperature (°C)	
8.19	0–500	
Anisotropy of linear coefficient of thermal expansion ($\alpha \times 10^{-6}$, °C ⁻¹), rutile		
Parallel to c-axis	Perpendicular to c-axis	Temperature (°C)
$\alpha = 8.816 \times 10^{-6} + 3.653 \times 10^{-9} \times T + 6.329 \times 10^{-12} \times T^2$	$\alpha = 7.249 \times 10^{-6} + 2.198 \times 10^{-9} \times T + 1.198 \times 10^{-12} \times T^2$	30–650
Modulus of normal elasticity E (GPa) (rutile)	Density (kg/m ³)	
244.0	4000	
254.5	4100	
273.0	4200	
284.2	4250	
289.4		
Hardness on mineralogical scale (Mohs scale)		
5–6.5		
Microhardness (MPa)	Load $P \times 10^{-3}$ N	
6001.88	98070	
7845.66–1961.40	49035–98070	
	rutile rutile, 398–923 K	
Compressibility coefficient, β , 10^{-11} m ² /N, rutile	Pressure, p , 10^{11} m ² (N Pa)	Temperature (K)
0.59	125	273
Electrical resistance (rutile)		
Temperature (K)	Resistivity (Ω m)	
773	3×10^5	
1073	1.2×10^2	
1473	8.50×10^2	
Thermoelectric properties (rutile)		
Temperature (K)	Thermo-emf coefficient (μ V/K)	
400	0.75	
600	–2.75	
800	–6	
1000	–9	
1200	–12	

Tabla A1.1. (Continuación)

Galvanometric properties (rutile)			
Hall constant (m^3/c) (rutile)		Temperature (K)	
2×10^{-6}		500	
Electron mobility, μ ($\text{cm}^2/\text{V s}$)			
TiO_2^* (rutile)		~ 1 [209]	
TiO_2^{**} (anatase)		~ 10 [209]	
Dielectric properties			
Frequency (Hz)		Temperature (K)	Dielectric constant
rutile, perpendicular to optical axis	10^8	290–295	86
rutile, parallel to optical axis	–	290–295	170
rutile, perpendicular to c -axis	10^4	298	160
rutile, along c -axis	10^7	303	100
Band gap (eV)			
rutile		3.0 (indirect) [209]	
anatase		3.2 (indirect) [209]	
Refractive index			
	n_g	n_m	n_p
α - TiO_2 (rutile)	2.908	–	2.621
β - TiO_2 (anatase)	2.488	–	2.561
γ - TiO_2 (brookite)	2.7004	2.5843	2.5831
TiO_2 (rutile)	2.9467	–	2.6506
TiO_2 (anatase)	2.5688	–	2.6584
TiO_2 (brookite)	2.809	–	2.677
Integral normal emissivity, $\varepsilon_{\pm}$ (smooth surface) (rutile)		Temperature (K)	
0.82		400	
0.83		500	
0.84		600	
0.85		700	
0.86		800	
0.87		900	
0.875		1000	
0.88		1100	
0.89		1200	
0.90		1300	
Monochromatic normal emissivity, $\varepsilon_{\lambda n}$ (powder) (rutile)		Wavelength, λ (nm)	Temperature (K)
0.27		1.0	1223
0.15		2.0	1223

Tabla A1.1. (Continuación)

	0.20	3.0	1223
	0.30	4.0	1223
	0.32	5.0	1223
	0.50	6.0	1223
	0.67	7.0	1223
	0.76	8.0	1223
	0.80	9.0	1223
	0.84	10.0	1223
	0.85	11.0	1223
	0.86	12.0	1223
	0.87	13.0	1223
	0.88	14.0	1223
	0.89	15.0	1223

Refractive index, n , of
rutile single crystal
for ordinary (1) and
extraordinary (2) rays
in visible and IR
regions of spectrum,
at 298 K

$\lambda, \mu\text{m}$

Datos obtenidos de la referencia [12].

ANEXO II

A2.1. Introducción a la interpretación del espectro infrarrojo (IR).

La espectroscopía de Infrarrojo es un método extremadamente efectivo para determinar la presencia o ausencia de una gran variedad de grupos funcionales en una molécula. Una manera de comenzar el análisis del espectro IR es comenzar con el mayor número de onda del espectro (normalmente 4000 cm^{-1}) y observar la presencia o ausencia de absorciones características mientras se desplaza hacia menores números de onda. Algunas de las más comunes, y distintivas, absorciones están organizadas en diversas regiones por debajo. Este es el tipo de análisis que uno debe ser capaz de hacer sin consultar notas. Si es necesario, un análisis más detallado podría intentarse consultando textos acerca de la interpretación de IR.

A2.2. Regiones importantes del espectro IR.

Tabla A2.1. Región X-H Estiramiento ($3600\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$).

$3600\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$	Alcohol O-H Amina o amida N-H Alquinos C-H	El OH de un alcohol es usualmente una absorción ancha y fuerte cerca de 3400 . El NH no es tan ancho o fuerte como el OH, y en el caso del NH_2 puede aparecer como dos picos. El terminal alquino C-H puede ser confirmado por un débil triple enlace CC cerca de 2150 cm^{-1} .
$3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$	Ácido O-H	Normalmente se trata de una señal muy ancha centrada cerca de 3000 cm^{-1} .
$3200\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$	Aromáticos (sp^2) =C-H Alquenos (sp^2) =C-H	Los aromáticos CH usualmente aparecen como un número de absorciones débiles, mientras el alqueno C-H es una o un par de absorciones más fuertes.
$3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$	Alquilo (sp^3) C-H	Casi todos los compuestos orgánicos tienen el grupo alquilo CH, de tal manera que no es muy informativo. Sin embargo, la intensidad de estos picos en relación con otros dan una idea del tamaño del grupo alquilo.
$2850\text{ \& } 2750\text{ cm}^{-1}$	Aldehídos C-H	Dos picos de intensidad media en el lado derecho del grupo alquilo C-H. Para confirmar se busca el pico del grupo carbonilo C=O.

Tabla A2.2. Región $C\equiv X$ Estiramiento ($2300-2100\text{ cm}^{-1}$).

2260-2210 cm^{-1}	Nitrilo $C\equiv N$	Un pico afilado de intensidad media. El dióxido de carbono en la atmósfera puede resultar en una absorción en esta área si no se extrae.
2260-2100 cm^{-1}	Alquinos $C\equiv C$	La intensidad de este pico varía de media a nada. Debido a que la intensidad está relacionada con el cambio en el momento dipolar, simétricamente los alquinos pueden mostrar una pequeña absorción.

Tabla A2.3. Región $C=X$ Estiramiento ($1850-1500\text{ cm}^{-1}$).

1850-1750 cm^{-1}	Anhídrido $C=O$ Anillos $C=O$ de 3-4 miembros	Los anhídridos tienen dos absorciones, una cerca de 1830-1800 y otra cerca de 1775-1740. La frecuencia de absorción incrementa mientras el tamaño del anillo disminuye. Por ejemplo: ciclohexano= 1715, ciclopentano= 1745, ciclobutano= 1780, ciclopropano= 1850.
1750-1700 cm^{-1}	Aldehídos $C=O$ Cetonas $C=O$ Ésteres $C=O$ Ácidos $C=O$	Esta es normalmente la absorción más intensa en el espectro.
1700-1640 cm^{-1}	Amidas $C=O$ Conjugados $C=O$	Debido al debilitamiento del enlace $C=O$ debido a la resonancia, las amidas y carbonilos conjugados son ligeramente menores que el $C=O$ “normal”. En general, la conjugación disminuye la absorción de $20-50\text{ cm}^{-1}$.
1680-1620 cm^{-1}	Alquenos $C=C$	Esta absorción no es tan intensa como la observada para el $C=O$. Es variable y puede de muy baja diferencia simétrica o casi simétrica en algunos casos. Para confirmar su presencia se buscan los picos de alquenos $C-H$ arriba de 3000 cm^{-1} .
1600-1400 cm^{-1}	Aromáticos $C=C$	Múltiples picos afilados y de intensidad media. El patrón de picos varía dependiendo del patrón de sustitución. Usualmente hay un pico alrededor de 1600 y muchos otros en menores números de onda. Para confirmar su presencia se buscan los picos aromáticos $C-H$ ligeramente arriba de 3000 cm^{-1} .

Tabla A2.4. Región de huella digital (1500-400 cm⁻¹).

1300-1000 cm ⁻¹	C-O	Una absorción fuerte.
1500-400 cm ⁻¹	Varios	La interpretación de los picos en esta región de la huella es complicada por el gran número de vibraciones que ocurren aquí. Estas incluyen contracciones de enlace sencillo y una amplia variedad de vibraciones por doblado. Esta región obtiene su nombre debido a que casi todas las moléculas (aun aquellas similares) tienen un patrón de absorción único en esta región.

A2.3. Otras características útiles para mantener en mente cuando se interpreta el espectro IR.

A2.3.1. Número de onda de absorción.m

El número de onda de absorción para una vibración por estiramiento está relacionada tanto por la fuerza constante entre dos átomos (k), como la masa de los dos átomos (m₁ y m₂) por la ley de Hooke:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \left[k \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2} \right) \right]^{1/2} \quad (\text{Ec. A2.1})$$

A partir de esta relación, dos tendencias importantes para vibraciones por estiramiento puedes deducirse:

1. Mientras la fuerza del enlace incrementa, el número de onda incrementa. Por ejemplo:

Bond stretch	C-C	C=C	C≡C	C-H	=C-H	≡C-H
Wavenumber of Absorption (cm ⁻¹)	1200	1650	2150	2900	3100	3300
	CC stretch			CH stretch		

2. Mientras la masa de uno de los dos átomos en el enlace se incrementa, el número de onda disminuye. (Asumiendo que el cambio en la fuerza del enlace es relativamente pequeño.) Por ejemplo:

Bond stretch	C-H	C-D	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
Wavenumber of Absorption (cm ⁻¹)	3000	2100	1200	1100	800	550	500

A2.3.2. Intensidad de absorción.

La intensidad de una absorción en el espectro IR está relacionada con el cambio en el dipolo que ocurre durante la vibración. Consecuentemente, vibraciones que producen un gran cambio en el dipolo (por ejemplo, estiramiento C=O) resultan en mayor intensidad de la absorción en comparación con aquellas que resultan en un cambio del dipolo relativamente pequeño (por ejemplo, C=C). Vibraciones que no resultan en un cambio del momento dipolar (por ejemplo, un estiramiento de un alquino simétrico C≡C) mostrarán pequeña o nula absorción para esta vibración.

Tabla A2.5. Frecuencias de absorción IR características de grupos funcionales orgánicos.

Grupo Funcional	Tipo de Vibración	Absorción Característica (cm ⁻¹)	Intensidad
Alcohol			
O-H		3200-3600	Fuerte, ancha
O-H		3500-3700	Fuerte, afilada
C-O		1050-1150	Fuerte
Alcanos			
C-H		2850-3000	Fuerte
-C-H		1350-1480	Variable
Alquenos			
=C-H		3010-3100	Media
=C-H		675-1000	Fuerte
C=C		1620-1680	Variable
Haluros alquilos			
C-F		1000-1400	Fuerte
C-Cl		600-800	Fuerte
C-Br		500-600	Fuerte
C-I		500	Fuerte
Alquinos			
C-H		3300	Fuerte, afilada
-C≡C-		2100-2260	Variable, no está presente en alquinos simétricos
Aminas			
N-H		3300-3500	Media (aminas primarias tienen dos bandas; secundarias una banda, a menudo débil)
C-N		1080-1360	Media, débil
N-H		1600	Media

Tabla A2.5. (Continuación)

Grupo Funcional	Tipo de Vibración	Absorción Característica (cm ⁻¹)	Intensidad
Aromáticos			
C-H		3000-3100	Media
C=C		1400-1600	Media-débil, múltiples bandas
Análisis de C-H fuera del plano de doblez a menudo puede distinguir patrones de sustitución			
Carbonilos			
C=O		1670-1820	Fuerte
(Conjugaciones mueven la absorción hacia menores números de onda)			
Éteres			
C-O		1000-1300 (1070-1150)	Fuerte
Nitrilos			
CN		2210-2260	Media
Nitro			
N-O		1515-1560 & 1345-1385	Fuerte, dos bandas

Tabla A2.6. Frecuencias de absorción IR de grupos funcionales que contiene un carbonilo (C=O).

Grupo Funcional	Tipo de Vibración	Absorción Característica (cm ⁻¹)	Intensidad
Carbonilo			
C-O		1670-1820	Fuerte
(Conjugaciones mueven la absorción hacia menores números de onda)			
Ácidos			
C=O		1700-1725	Fuerte
O-H		2500-3300	Fuerte, muy ancha
C-O		1210-1320	Fuerte
Aldehídos			
C=O		1740-1720	Fuerte
=C-H		2820-2850 & 2720-2750	Media, dos picos
Amidas			
C=O		1640-1690	Fuerte
N-H		3100-3500	No sustituida tiene dos bandas
N-H		1550-1640	
Anhídridos			
C=O		1800-1830 & 1740-1775	Dos bandas
Ésteres			
C=O		1735-1750	Fuerte
C-O		1000-1300	Dos bandas o más

Tabla A2.6. (Continuación)

Grupo Funcional	Tipo de Vibración	Absorción Característica (cm ⁻¹)	Intensidad
Cetonas			
Encíclicas		1705-1725	Fuerte
Cíclicas		3-miembros-1850 4-miembros-1780 5-miembros-1745 6-miembros-1715 7-miembros-1705	fuerte
α , β -insaturadas		1665-1685	Fuerte
Arilo cetona		1680-1700	Fuerte

Datos obtenidos de la referencia [50].

ANEXO III

 Tabla A3.1. Distancias interplanares del TiO_2 : anatasa.

Pattern: 00-021-1272		Radiation: 1.540600				
TiO_2		d (Å)	i	h	k	l
Titanium Oxide Anatase, syn		3.52000	100	1	0	1
		2.43100	10	1	0	3
		2.37800	20	0	1	4
		2.35200	10	1	1	2
		1.89200	35	2	0	5
		1.89900	20	1	1	1
		1.89650	20	2	1	3
		1.49300	4	2	1	4
		1.48000	14	2	0	7
		1.36410	8	1	1	8
		1.33700	8	2	2	0
		1.27900	2	1	1	5
		1.26400	10	2	1	1
		1.25000	4	3	0	1
		1.16900	2	0	0	8
Lattice: Body-centered tetragonal S.G.: $I4_1/amd$ (141) a = 9.78520 c = 9.51390 Z = 4 Mol. weight = 79.90 Volume [CD] = 136.31 Dx = 3.893 Micor = 3.30		1.17250	2	3	2	4
Color: Colorless Sample source or locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. General comments: Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 °C. General comments: Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional pattern: Validated by calculated pattern. Temperature of data collection: Pattern taken at 25 °C. Additional pattern: See ICSD 9952 (PDF 71-1168). Data collection flag: Ambient.		1.16640	6	2	2	2
		1.16080	4	3	1	7
		1.06000	2	2	2	7
		1.05170	4	3	0	5
		1.04360	4	3	1	1
		1.01820	2	1	2	9
		1.00700	2	2	0	8
		0.99670	2	3	2	3
		0.95550	4	3	1	6
		0.94840	4	4	0	7
		0.92460	2	3	3	5
		0.91920	2	3	2	1
		0.91300	2	4	1	0
		0.89680	4	2	1	3
		0.88900	2	2	2	3
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 82 (1969)		0.88190	2	4	4	4
		0.87930	2	4	0	10
		0.84640	2	4	2	7
		0.83080	2	3	2	6
		0.82680	4	4	1	9
		0.81020	2	3	0	4
		0.79740	4	4	2	12
		0.79280	2	0	0	
Radiation:		Filter: Not specified d-sp: Not given				
SS/FOM: F30=74(0.0118,35)						

Tabla A3.2. Distancias interplanares del TiO_2 : brooquita.

Ajustar al ancho de la ventana y activar el desplazamiento						Quality: Calculated							
Pattern: 01-078-1934													
TiO ₂						d (Å)	h	k	l	d (Å)	h	k	l
Titanium Oxide Brookite						4.58700	5	2	0	4.58700	15	2	3
						3.52917	999	2	1	3.52917	16	1	4
						3.46186	762	1	1	3.46186	1	3	0
						2.86780	957	2	1	2.86780	1	6	2
						2.72490	47	0	2	2.72490	25	6	3
						2.56000	1	0	0	2.56000	20	7	0
						2.47380	235	1	0	2.47380	15	2	4
						2.40700	171	0	2	2.40700	7	0	2
						2.36630	75	3	1	2.36630	13	3	1
						2.34240	21	2	2	2.34240	39	5	3
						2.32820	25	1	2	2.32820	30	1	2
						2.26100	42	4	0	2.26100	21	7	2
						2.25250	42	1	1	2.25250	35	8	0
						2.24140	140	2	0	2.24140	18	4	4
						2.13140	142	2	2	2.13140	18	7	1
Lattice: Orthorhombic S.G.: Pbcn (61) a = 9.17400 b = 5.44900 c = 5.13800 a/b = 1.68361 c/b = 0.94238 Z = 8 Dx = 4.132 Dcalc = 1.84						2.11350	8	4	1	2.11350	18	5	2
						2.07200	4	2	1	2.07200	45	4	0
						1.98700	191	3	0	1.98700	1	4	1
						1.95430	17	4	1	1.95430	1	6	1
						1.89130	293	3	2	1.89130	1	4	3
						1.86010	4	0	2				
						1.85010	189	3	1				
						1.83140	20	1	2				
						1.75450	32	4	2				
						1.73080	1	2	2				
						1.71040	9	4	0				
						1.68070	203	2	3				
						1.66340	119	1	3				
						1.66040	290	4	2				
						ICSD collection code: 036406 Temperature factor: ATf Remarks from ICSD/ICSD: REM TEM 298 Sample source or locality: Specimen from Banská, Switzerland Additional pattern: See PDF 29-1360 Data collection flag: Ambient.						1.64710	54
1.63730	5	4	1										
1.60850	142	1	1										
1.60430	86	2	3										
1.58480	20	3	2										
1.53914	59	2	1										
1.52000	3	6	0										
1.49300	103	3	3										
1.49300	103	5	0										
1.47714	18	6	1										
1.46400	74	1	3										
1.45070	109	5	2										
1.44950	83	0	2										
1.44050	63	4	2										
Meagher, E.P., Lager, G.A., Can. Mineral, volume 17, page 77 (1979) Calculated from ICSD using POWD-12* (1997)												1.44000	80
						1.44000	80	5	1				
						1.43270	126	1	2				
						1.42390	7	4	3				
						1.41530	73	6	1				
						1.41110	40	2	3				
						1.38250	2	2	2				
						1.37210	2	4	3				
						1.36220	58	0	4				
						1.35440	78	3	3				
						1.33070	42	4	1				
						1.31670	28	0	4				
						1.31300	73	6	0				
						1.31010	27	3	2				
						Radiation: CuKα1 Lambda: 1.54060 SSF/OM: FSC=1000; (000,30)						1.31010	27
1.30590	13	2	4										
1.30340	7	1	4										
1.29090	4	6	2										
1.28450	21	0	0										
1.27730	3	6	1										
1.27200	10	1	0										
1.26560	1	2	4										
1.25190	1	5	3										
1.24530	1	4	3										
1.23670	44	2	0										
1.23670	44	7	1										
1.23470	25	1	3										
1.22960	6	4	2										
1.22520	4	5	1										

Tabla A3.3. Distancias interplanares del TiO_2 : rutilo.

Pattern : 00-021-1276		Radiation = 1.540800				
TiO ₂		d (Å)	i	h	k	l
		3.24700	100	1	1	0
		2.48700	50	1	0	0
		2.29700	25	2	1	0
		2.19800	25	1	1	0
		2.05400	10	2	1	0
		1.93740	60	2	1	1
		1.62370	20	2	2	0
		1.47970	10	0	0	2
		1.45280	10	3	1	0
		1.42490	2	2	2	1
		1.36890	20	3	0	1
		1.34650	12	1	1	2
		1.30410	2	3	1	1
		1.27390	1	3	2	0
		1.24410	4	2	0	2
		1.20860	2	2	1	1
		1.17020	6	3	2	1
		1.14830	4	4	0	0
		1.11430	2	4	1	0
		1.09360	8	2	2	0
		1.06270	4	3	3	0
		1.04260	6	4	1	1
		1.03640	6	3	1	2
		1.02710	4	4	2	0
		1.01670	1	3	3	1
		0.97030	2	4	2	1
		0.96440	2	1	0	2
		0.94360	2	4	1	2
		0.90720	4	4	0	2
		0.90090	4	6	1	0
		0.88620	8	2	1	3
		0.87740	8	4	2	1
		0.87380	8	3	2	2
		0.84370	6	4	2	2
		0.82920	8	1	0	3
		0.81960	12	5	2	1
		0.81200	2	4	4	0
		0.78770	2	5	0	0
Lattice : Tetragonal S.G. : P42/mnm (136) a = 4.59330 c = 2.95920 Z = 2		Mol. weight = 79.86 Volume [CD] = 82.43 Dx = 4.250 Dm = 4.230 Mccr = 3.40				
General comments: No impurity over 0.001%. Sample source or locality: Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. General comments: Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data: A=2.9467, B=2.6506, Sign=+ General comments: Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1565. Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R ₂ R ₃ =20.3, Disp.=Std. Mohs hardness number: VHN ₁₀₀ =1132-1187. General comments: Pattern reviewed by Sývinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. General comments: Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Additional pattern: Validated by calculated pattern. General comments: Naturally occurring material may be reddish brown. Color: White Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Data collection flag: Ambient.						
Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 7, page 63 (1986)						
Radiation : CuK α 1 Lambda : 1.54058 SS/FOM : F30=107(0.0083,32)		Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given Internal standard : W				