



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN  
NICOLÁS DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y  
MATERIALES**

**Programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los  
Materiales**

**SÍNTESIS DE  $\text{TiO}_2$  NANOESTRUCTURADO VÍA  
HIDROTERMAL A PARTIR DE ANATASA  
COMERCIAL.**

Tesis que para obtener el Grado de Maestra en Metalurgia y Ciencias  
de los Materiales presenta:

I.Q. Alinne Serrano Adame

---

Director de tesis:

Dr. Juan Serrato Rodríguez

Morelia, Michoacán, agosto de 2017

**SÍNTESIS DE TiO<sub>2</sub> NANOESTRUCTURADO  
VÍA HIDROTHERMAL A PARTIR DE  
ANATASA COMERCIAL**

## **DEDICATORIA.**

*Dedico esta tesis primeramente a Dios, por no abandonarme en ninguno de mis proyectos, porque al encomendarme a El todo lo puedo.*

*A mi hijo y gran amor de mi vida, Mathías Ismael, por ser la fuerza que me impulsó a dar este gran paso en mi vida profesional, que desde hace años tenía pendiente. Por ser la personita que no me dejó retroceder, incluso en momentos difíciles y por compartir parte del tiempo que eran para El desde que tenía apenas unos días de nacido. **Mi vida, este logro es por ti y para ti.***

*A mi compañero de vida, mi esposo Juan Ismael, por apoyarme en todos los sentidos, por todos esos momentos en que sacrificó, incluso sus propias actividades para poder ayudarme, por su motivación y amor incondicional. **Amor, gracias por crecer juntos, como siempre lo soñamos.***

*A mis padres, Martín Serrano y Delia Adame, por sembrar en mí los deseos de superación desde que era apenas una niña, por saber guiarme y aún con dificultades, haber puesto todo su esfuerzo para que yo alcanzara cada uno de mis sueños. A mi mamá, por haber cuidado de lo máspreciado que tengo en la vida, mi hijo, mientras yo me preparaba para cumplir mi objetivo. **Los amo y les estaré eternamente agradecida.***

*A mis hermanas Dulce y Perlita, por saber darme un consejo oportuno cuando las cosas se ponían difíciles. A mi hermana Perlita, por haber cuidado también de mi pequeño hijo cuando lo necesité. **Gracias por acompañarme siempre en mis proyectos.***



## *AGRADECIMIENTOS.*

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por ser la Institución que me permitió desarrollarme profesionalmente en este programa de maestría.

Al Dr. Juan Serrato Rodríguez, por asesorarme durante mi preparación, por todas las herramientas que me brindó para crecer y mejorar en cada etapa de este proyecto de investigación.

A los integrantes de mi mesa sinodal, Dr. Juan Serrato Rodríguez, Dra. Diana Cholico González, Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes, Dr. Gerardo A. Rosas Trejo, Dr. Ariosto Medina Flores y Dr. Jorge A. Verduzco Martínez, por sus importantes aportaciones a este escrito de tesis.

A los técnicos responsables de los equipos del IIM, M. C. Antonio, Ing. Sayil, Sra. Vicky, M. C. Remedios, M. C Héctor, porque debido a su invaluable labor, fue posible hacer la caracterización que necesitaba para este proyecto.

Al Proyecto de Ciencia Básica del CONACyT no. 223500, Dr. Gonzalo Viramontes Gamboa y M. C. Jesús A. Vargas Correa, por su apoyo al permitirme hacer uso del equipo de BET.

Al L.F.M. Marco Antonio Salgado Verduzco, técnico del equipo de UV-Vis del posgrado en Ciencias Físico-Matemáticas, por haberme facilitado el uso del equipo.

A CONACYT, por la beca otorgada durante el programa de maestría.

## ÍNDICE GENERAL

<b>DEDICATORIA.</b> ....	<b>I</b>
<b>AGRADECIMIENTOS.</b> ....	<b>II</b>
<b>ÍNDICE GENERAL</b> .....	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.</b> .....	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>X</b>
<b>ABSTRACT.</b> .....	<b>XI</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
1.2.1 Objetivo general.....	4
1.2.2 Objetivos específicos. ....	4
<b>1.3 HIPÓTESIS</b> .....	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1 Síntesis de nanomateriales.</b> .....	<b>6</b>
2.1.1 Clasificación de los nanomateriales.....	6
2.1.2 Métodos de síntesis de nanomateriales.....	9
<b>2.2 Técnica hidrotermal.</b> .....	<b>13</b>
2.2.1. Propiedades físicas del agua en condiciones hidrotermales. ....	15
2.2.2 Autoclaves y recipientes de reacción para la síntesis hidrotermal.....	16
<b>2.3 Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).</b> .....	<b>17</b>
2.3.1 Generalidades.....	17
2.3.2. Estructuras cristalinas del TiO <sub>2</sub> .....	18
2.3.3 Cristalografía de la anatasa. ....	19
2.3.4 Usos. ....	20
2.3.5 Producción anual de TiO <sub>2</sub> . ....	22
2.3.6 Manufactura del dióxido de titanio.....	22
2.3.7 Procedimiento del sulfato. ....	23
<b>2.4 Titanil sulfato (TiOSO<sub>4</sub>).</b> .....	<b>25</b>

2.4.1 Propiedades químicas del titanil sulfato (TiOSO <sub>4</sub> ).....	25
2.4.2 Extracción y usos. ....	25
<b>2.5 Técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados. ....</b>	<b>26</b>
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX).....	26
2.5.2 Espectroscopía infrarroja (IR). ....	27
2.5.3 Área superficial específica (BET).....	27
2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	29
2.5.5 Energía dispersiva de rayos X (EDX).....	30
2.5.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET). ....	30
2.5.6 Espectroscopía UV-Vis.....	31
<b>2.6 Revisión y discusión del estado del arte de temas con relación estrecha al trabajo en cuestión. ....</b>	<b>33</b>
2.6.1 Síntesis de anatasa (TiO <sub>2</sub> ) nanoestructurada.....	33
2.6.2 Influencia de las condiciones de reacción en la síntesis y estabilización de TiO <sub>2</sub> nanométrico con diferentes precursores.....	34
2.6.3 Estabilización de fase de soles de TiO <sub>2</sub> nanométrico. ....	38
2.6.4 Utilización del precursor titanil sulfato para sintetizar anatasa nano estructurada. ....	40
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 Obtención del TiOSO<sub>4</sub> partiendo de la titania grado comercial. ....</b>	<b>50</b>
<b>3.2 Preparación de la solución acuosa de titanil sulfato.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3 Control de pH y tratamiento hidrotérmal.....</b>	<b>51</b>
<b>3.4 Caracterización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. ....</b>	<b>53</b>
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX).....	53
3.4.2 Espectroscopía infrarrojo (IR) ....	54
3.4.3 Área superficial específica (BET).....	55
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	55
3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET). ....	56
3.4.6 Espectroscopía ultravioleta visible (UV Vis) ....	56
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS. ....</b>	<b>58</b>
<b>4.1 Síntesis del titanil sulfato a partir de anatasa comercial. ....</b>	<b>58</b>

4.1.1 El papel de los parámetros de reacción (temperatura y relación de sólidos) en la obtención del titanil sulfato. ....	58
4.1.2 Estudio estructural del titanil sulfato sintetizado. ....	58
4.1.3 Morfología del titanil sulfato sintetizado. ....	60
<b>4.2 Efecto del pH en las propiedades estructurales, físicas y ópticas del TiO<sub>2</sub> sintetizado...</b>	<b>61</b>
4.2.1 Difracción de rayos X. ....	61
4.2.2 Espectroscopia infrarroja. ....	64
4.2.3 Área superficial. ....	65
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido. ....	67
4.2.5 Composición química elemental de las muestras por EDX. ....	70
4.2.6 Microscopía electrónica de Transmisión. ....	72
4.2.7 Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV Vis). ....	74
<b>4.3 Efecto de la temperatura en las propiedades físicas y ópticas del TiO<sub>2</sub> sintetizado. ....</b>	<b>76</b>
4.3.1 Difracción de rayos X. ....	76
4.3.2 Espectroscopía infrarrojo. ....	79
4.3.3 Área superficial. ....	81
4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido. ....	82
4.3.5 Composición química elemental de las muestras por EDX. ....	84
4.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión. ....	86
4.3.7 Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis) ....	89
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES. ....	91
REFERENCIAS. ....	93

## ÍNDICE DE TABLAS.

<b>Tabla 2.1.</b> Clasificación de los nanomateriales en base a sus dimensiones. [24] .....	7
<b>Tabla 2.2.</b> Clasificación de los nanomateriales en base a su naturaleza química. [24] .....	8
<b>Tabla 2.3.</b> Producción anual del dióxido de titanio [30]. .....	22
<b>Tabla 2.4.</b> Comparación entre los dos procesos de manufactura del óxido de titanio[30]. .....	23
<b>Tabla 2.5.</b> Algunos métodos de síntesis para nanomateriales de TiO <sub>2</sub> [54]. .....	34
<b>Tabla 2.6</b> Composición de fase y propiedades fisicoquímicas de polvos de TiO <sub>2</sub> sintetizados por tratamiento hidrotermal de gel amorfo de TiO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O e hidrólisis a alta temperatura de solución acuosa de TiOSO <sub>4</sub> [5]. .....	43
<b>Tabla 2.7</b> Tamaño de cristalita, contenido de fase y área superficial de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> calcinadas a diferentes temperaturas [14]. .....	46
<b>Tabla 2.8.</b> Tamaños de cristalita, fases y área superficial del TiO <sub>2</sub> sintetizado a diferentes condiciones de síntesis hidrotermal [76]. .....	48
<b>Tabla 4.1.</b> Tamaño de cristal de los polvos de TiO <sub>2</sub> sintetizados por tratamiento hidrotermal a 200 °C de soluciones acuosas de TiOSO <sub>4</sub> a diferentes valores de pH. ....	63
<b>Tabla 4.2.</b> Área superficial y tamaño de partícula de los polvos de TiO <sub>2</sub> sintetizados por tratamiento hidrotermal de soluciones acuosas de TiOSO <sub>4</sub> a diferentes parámetros de procesamiento. ....	66
<b>Tabla 4.3.</b> Valores de band gap de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de pH (1, 3, 5 y 9) a 200 °C y 2 h de reacción hidrotermal. ....	75
<b>Tabla 4.4</b> Tamaño de cristalita del TiO <sub>2</sub> sintetizado a 200 °C y 150 °C manteniendo constante el pH a 1 y a pH 5. ....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS.

<b>Figura 1.1</b> Tetraedro de la ciencia de los materiales [21].....	3
<b>Figura 2.1:</b> Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes materiales nanoestructurados. (A) Nanopartícula de Pd (nanoestructura 0D), (B) Nanotubo de sílice (nanoestructura 1D) y (C) Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros (nanoestructura 3D) [22].....	6
.....	19
.....	19
<b>Figura 2.2</b> Fases cristalinas del TiO <sub>2</sub> [33].....	19
<b>Figura 2.3</b> Forma cristalina tetragonal bipiramidal truncada de la anatasa mostrando las facetas (1 0 1) y (0 0 1) [34]. .....	20
<b>Figura 2.4</b> Usos del dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) [30] .....	21
<b>Figura 2.5</b> Aplicación del TiO <sub>2</sub> en fotocatalisis [.....	21
<b>Figura 2.6.</b> Patrones de difracción de rayos X de partículas de TiO <sub>2</sub> nanocristalinas después de condiciones hidrotermales a 210 (a) y 220 (b) °C.[51] .....	36
<b>Figura. 2.7</b> Micrografía electrónica de barrido de gel de titania amorfa (0.2 M TiO <sub>2</sub> ) en forma de agregados recuperado después de 1 hora; precipitación para diferentes velocidades de agitación: (a) 400 rpm (b) 600 rpm y (c) 800 rpm [58].....	41
<b>Figura 2.8</b> Imágenes de MET de partículas de titania (0.2 M TiO <sub>2</sub> , con velocidad de agitación de 1000 rpm por una hora de precipitación) sintetizado por (a) sin calcinación y calcinación a (b) 400 °C (c) 600 °C y (d) 800 °C [58].....	42
<b>Figura 2.9</b> Imágenes MET de partículas de anatasa preparadas por alta temperatura de hidrólisis de solución acuosa 0.25 M de TiOSO <sub>4</sub> a (a)T=150 °C, t= 10 min (b) T= 150°C, t=6 horas (c) T=250 °C, t= 10 min (d) T= 250°C, t=6 horas [5]. .....	44
<b>Figura 2.10</b> Micrografías MEB y MET de TiO <sub>2</sub> calcinado a (a,c) 300 °C y (b,d) a 600 °C, respectivamente y la imagen MET-AR y el patrón de difracción (f) de TiO <sub>2</sub> calcinado a 600 °C [14]. .....	45
<b>Figura 2.11</b> Patrones de rayos X del TiO <sub>2</sub> sintetizado y de los polvos de rutilo comercial [76].	47
.....	48

<b>Figura 2.12.</b> Disminución de la absorbancia con longitud de onda de 664 nm de azul de metileno en suspensiones con tiempo de irradiación del polvo iniciador rutilo, anatasa sintetizada (150 °C durante 6 hrs.) y fotocatalizador comercial (ST-01) [76].	48
<b>Figura 3.1</b> Procedimiento general de la síntesis de anatasa nanoestructurada.	49
<b>Figura 3.2.</b> Autoclave empleada en el procesamiento hidrotermal para la síntesis del TiO <sub>2</sub> , a) modelo de la autoclave ensamblada y b) sección transversal, mostrando el nivel de llenado.	52
<b>Figura 3.3.</b> Arreglo de autoclave con manómetro y mufla de calentamiento utilizados en el procesamiento hidrotermal para la síntesis de anatasa nanoestructurada.	53
<b>Figura 4.1</b> Difractograma del polvo de TiOSO <sub>4</sub> obtenido a partir de anatasa comercial.	59
.....	60
.....	60
<b>Figura 4.2</b> Imágenes de MEB del TiOSO <sub>4</sub> obtenido a partir de anatasa comercial a 100, 000 X.	60
<b>Figura 4.3.</b> Difractogramas de rayos X del dióxido de titanio obtenido por procesamiento hidrotermal a 200 °C de TiOSO <sub>4</sub> a pH 1, 3, 5 y 9.	62
<b>Figura 4.4.</b> Espectros de IR de la anatasa sintetizada con soluciones acuosas tratadas vía hidrotermal a 200 °C a pH 1, 3, 5 y 9.	65
<b>Figura 4.5</b> Micrografías de MEB de las muestras de anatasa obtenidas a diferentes aproximaciones de las muestras con distintos valores de pH. a) pH 1, 40 000 x, b) pH 1, 100 000x, c) pH3, 40 000 x, d) pH 3, 100 000x, e) pH 5, 40 000 x y f) pH 5, 100 000x, g) pH 9 40000x h) pH 9 100 000x.	68
<b>Figura 4.6</b> Micrografías de MEB a 100 000x de los polvos de TiO <sub>2</sub> obtenidos a temperatura de reacción hidrotermal de 200 °C, a partir de soluciones acuosas a a) pH 1, b) pH 3, c) pH 5 y d) pH 9.	69
<b>Figura 4.7.</b> Análisis EDX de una zona representativa a partir de una imagen de MEB de la muestra sintetizada a 200 °C con valor de pH a) pH 1, b) pH 3, c) pH 5 y d) pH 9.	71
<b>Figura 4.8</b> Micrografías de MET de las muestras de TiO <sub>2</sub> obtenidos a temperatura de reacción hidrotermal de 200 °C, durante 2 horas, a partir de soluciones acuosas a a) pH 3, b) pH 5 y c) pH 9.	73
.....	73
<b>Figura 4.9</b> Micrografía de MET-AR de la muestra de TiO <sub>2</sub> con tratamiento hidrotermal a 200 °C durante 2 horas a pH 3 y determinación de la distancia interplanar.	73

<b>Figura 4.10</b> Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de pH (1, 3, 5 y 9) a una temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C. ....	75
<b>Figura 4.11</b> Difractogramas de rayos X de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas (150 °C y 200 °C), con un tiempo de residencia constante de 2 horas a pH 1. ....	78
<b>Figura 4.12</b> Difractogramas de rayos X de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas (150 °C y 200 °C), con un tiempo de residencia constante de 2 horas a pH 5. ....	78
<b>Figura 4.13</b> Espectros de IR de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizados a temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C y 150 °C durante 2 horas a de una solución de TiOSO <sub>4</sub> con pH 1.....	80
<b>Figura 4.14</b> Espectros de IR de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizados a temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C y 150 °C durante 2 horas a partir de una solución de TiOSO <sub>4</sub> con pH 5..	81
<b>Figura 4.15</b> Micrografías de MEB a 10000 X de l a partir de una solución acuosa de TiOSO <sub>4</sub> a pH 1 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C. ....	83
<b>Figura 4.16</b> Micrografías de MEB de las nanopartículas sintetizadas a partir de una solución acuosa de TiOSO <sub>4</sub> a pH 5 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.....	84
<b>Figura 4.17.</b> Análisis EDX de una zona representativa a partir de una imagen de MEB de la muestra sintetizada a pH 1 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C. ....	85
<b>Figura 4.18.</b> Análisis EDX de una zona representativa a partir de una imagen de MEB de la muestra sintetizada a pH 5 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C. ....	86
<b>Figura 4.19</b> Micrografías de MET de los polvos de TiO <sub>2</sub> obtenidos a partir de una solución acuosa a pH 5, a un tiempo de reacción hidrotérmal de 2 h y temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.....	87
<b>Figura 4.20</b> Micrografía de HR-TEM de la muestra de TiO <sub>2</sub> con tratamiento hidrotérmal a 150 °C durante 2 horas a pH 1 y determinación de la distancia interplanar .....	88
.....	88
.....	88
<b>Figura 4.21</b> Micrografía de HR-TEM de la muestra de TiO <sub>2</sub> con tratamiento hidrotérmal a 150 °C durante 2 horas a pH 5 y determinación de la distancia interplanar. ....	88
<b>Figura 4.22</b> Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de temperatura de reacción hidrotérmal (200 °C y 150 °C) a pH 5. ....	90
<b>Figura 4.23</b> Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de temperatura de reacción hidrotérmal (200 °C y 150 °C) a pH 1. ....	90

## **RESUMEN**

En este trabajo, se propone una ruta de síntesis de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado mediante un procesamiento hidrotermal de soles de  $\text{TiOSO}_4$  previamente formados en medios ácidos a partir de un precursor de anatasa comercial y ácido sulfúrico concentrado, con variación de pH y temperatura de reacción hidrotermal. La caracterización de los productos obtenidos permitió establecer las condiciones de reacción entre la anatasa comercial y el ácido sulfúrico, así como evaluar el efecto del pH de las soluciones acuosas de  $\text{TiOSO}_4$  y de la temperatura de reacción hidrotermal en los polvos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos. La composición de fase obtenida del  $\text{TiOSO}_4$  ( $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) fue revelada por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (MEB) fue observado su hábito cristalino con aglomerados en forma de flor. El control de fase del  $\text{TiO}_2$  sintetizado, fue también comprobado por la técnica de DRX, además de espectroscopía infrarrojo (IR), mostrando en ambas técnicas la anatasa como única fase. Por DRX, también fue posible averiguar la cristalinidad del material misma que fue en aumento en función del aumento en el pH y la temperatura de reacción hidrotermal. El tamaño de partícula fue calculado por esta misma técnica, por medio de la ecuación de Scherrer y comprobado por las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de microscopía electrónica de transmisión (MET). El tamaño de partícula disminuyó significativamente hasta 7.26 nm con la disminución de la temperatura y el pH. El área superficial específica fue obtenida mediante la técnica de adsorción de nitrógeno (BET), cuyo resultado mostró un aumento al disminuir el tamaño de partícula hasta un área superficial específica de  $135 \text{ g/m}^2$ . Los cambios en la morfología del  $\text{TiO}_2$  obtenido en función de la temperatura y el valor de pH fueron observados y analizados mediante la caracterización por MEB y MET, en especial por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), mediante la cual fue posible averiguar también las distancias interplanares. Las micrografías de MEB y MET indican que a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  las partículas obtenidas se encuentran fuertemente facetadas, mientras que a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , la forma de las partículas es similar a la esférica. Por último, en los resultados de UV-Vis se observó una mejora en la absorbancia en el  $\text{TiO}_2$  sintetizado a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Palabras clave:** anatasa, nanopartículas, microscopía, síntesis,  $\text{TiOSO}_4$ .

## ***ABSTRACT.***

In this work, a synthesis route of nanostructured TiO<sub>2</sub> is proposed by hydrothermal processing of TiOSO<sub>4</sub> sols previously formed in acidic media from a precursor of commercial anatase and concentrated sulfuric acid, with variations in pH value and hydrothermal reaction temperature. Characterization of the products allowed the establishment of reaction conditions between commercial anatase and sulfuric acid, as well as to evaluate the effect of the pH value of aqueous TiOSO<sub>4</sub> solutions and the hydrothermal reaction temperature on the TiO<sub>2</sub> powders obtained. Phase composition (TiOSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O and TiOSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) was revealed by X-ray diffraction (XRD) and by scanning electron microscopy (SEM): Titanyl sulphate agglomerated with flower-shaped crystals was widely observed. Phase control of the synthesized TiO<sub>2</sub> was also checked by XRD technique and infrared spectroscopy (IR), showing in both techniques anatase as the only phase. XRD, made possible to ascertain the crystallinity of the material that increased as a function of the pH and the hydrothermal reaction temperature. The particle size was calculated by this same technique, using the Scherrer equation and verified by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) micrographs. The particle size decreased significantly to 7.26 nm with decreasing temperature and pH. Specific surface area was obtained by the nitrogen adsorption technique (BET), the result of which showed an increase by decreasing the particle size to a specific surface area of 135 g/m<sup>2</sup>. Changes on the morphology of TiO<sub>2</sub> were observed as a function of temperature and pH and were analyzed by MEB and MET characterization, in particular by high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), that made possible to determine the interplanar distances. MEB and MET micrographs indicate that at 200 °C the particles obtained are strongly faceted, whereas at 150 °C, the shape of the particles is similar to the spherical one. Finally, in the UV-Vis results an improvement in the absorbance in the TiO<sub>2</sub> synthesized at 150 °C was observed

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

En la actualidad, el estudio de semiconductores con actividad fotocatalítica ha tomado gran relevancia para aplicaciones que implican un óptimo aprovechamiento de la energía solar. El material semiconductor más usado en aplicaciones fotocatalíticas es el dióxido de titanio. Los polvos nanocristalinos de titania ( $\text{TiO}_2$ ), son empleados en almacenamiento de energía electroquímica, catalizadores en reacciones fotocatalíticas, sensores de gas, en la fabricación de cerámicas dieléctricas y en los materiales de pigmentos blancos [1-4]. Existen tres estructuras diferentes de dióxido de titanio, es decir, rutilo (tetragonal), anatasa (tetragonal) y brookita (ortorrómbica). Rutilo es la forma más estable, mientras que la fase anatasa y la fase brookita son metaestables y se transforman a rutilo después del calentamiento [5].

La fase anatasa presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, es estable en soluciones acuosas y es de bajo costo [6]. Esta mayor actividad fotocatalítica de la anatasa es, debido a un potencial más negativo en el borde de la banda conductora, lo que conduce a una mayor energía potencial de electrones fotogenerados y también está relacionado con el mayor número de grupos OH en su superficie [7].

En la naturaleza, el dióxido de titanio es constituyente de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de Fe-Ti, perovkitas ( $\text{BaTiO}_3$ ) y se forma sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como olivinos y piroxenos [8, 9].

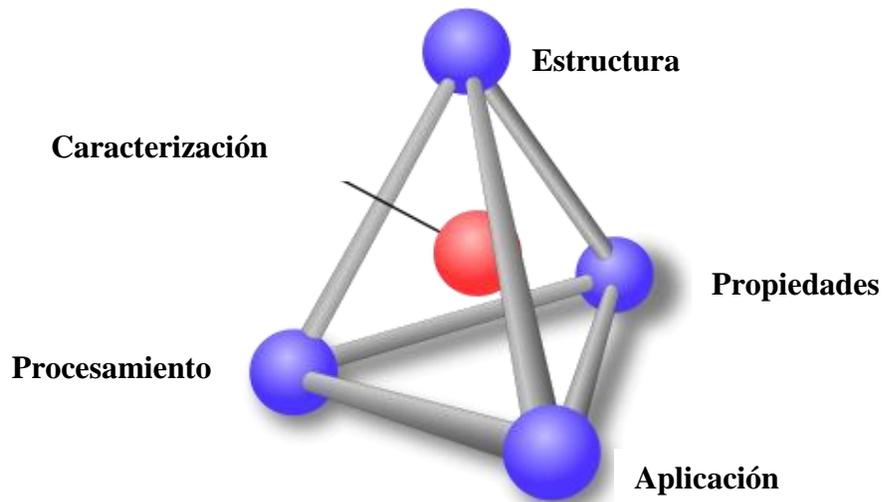
Diversas investigaciones han exhibido que la titania ( $\text{TiO}_2$ ) posee propiedades anti reflejantes, alta estabilidad química y mecánica, así como una elevada transparencia en el espectro solar visible [10]. Actualmente, las películas anti reflejantes se encuentran entre las partes más estudiadas de celdas solares, ya que mejoran la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) también ha sido ampliamente utilizado como material fotocatalítico; para la purificación del medio ambiente ha atraído considerable atención debido a la aplicación para la eliminación de una amplia variedad de contaminantes, en fases líquida y gaseosa. Es importante señalar que este semiconductor tiene algunas desventajas tales como una alta relación

de recombinación y amplia brecha de energía [11-13]. La aplicación práctica de  $\text{TiO}_2$  es inhibida por su baja eficiencia de utilización de fotones y la necesidad de una fuente de excitación ultravioleta que representa solo una pequeña fracción de la energía solar (3-5%). Por lo tanto, es importante desarrollar nuevos sistemas fotocatalíticos de  $\text{TiO}_2$  con actividades mejoradas tanto en el espectro ultravioleta como en la luz visible.

Actualmente, los métodos químicos como sol-gel, precipitación/coprecipitación, etc, son aplicados ampliamente para la preparación de materiales nanocristalinos. En estos métodos, se utilizan soluciones acuosas y no acuosas como sistemas de partida. Uno de estos métodos es la técnica hidrotermal, que consiste en aplicar temperatura y presión elevadas a soluciones acuosas[5]. Esta técnica es considerada como prospectiva para la preparación de diferentes materiales inorgánicos en estado nanocristalino [14]. Tiene ventajas importantes como la disponibilidad y el costo de materias primas producidas masivamente en la industria de titanio, la simplicidad del método y una alta actividad del compuesto resultante [5].

En investigaciones anteriores sobre la síntesis del dióxido de titanio nanocristalino, se presta una gran atención al tratamiento hidrotérmico de geles amorfos de  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [15-17], ya sea en agua destilada pura o en la presencia de diferentes mineralizadores, tales como hidróxidos, cloruros y fluoruros de metales alcalinos a diferentes valores de pH [18]. Algunos estudios informan de la formación de óxido de titanio amorfo ó nanocristalino por hidrólisis de soluciones acuosas de sales inorgánicas de titanio a temperatura elevada [19, 20].

En este trabajo fue desarrollada la síntesis de polvos de óxido de titanio nanocristalino mediante un procesamiento libre de alcóxidos. Esto es, a diferencia de la técnica normalmente empleada que utiliza alcóxidos como precursores, en este trabajo se utilizó un precursor de anatasa comercial de bajo costo y tratada en medios ácidos, para formar soles de titanil sulfatos. En etapas posteriores fue llevado a cabo un tratamiento hidrotermal de la solución acuosa de titanil sulfato con la finalidad de obtener la anatasa nano estructurada. Por medio de la caracterización de los polvos obtenidos, ha sido posible sentar las bases para retroalimentar el proceso de síntesis y establecer la relación: parámetros de síntesis/nano estructura en el contexto del tetraedro de la ciencia de los materiales (Figura 1.1) [21].



**Figura 1.1** Tetraedro de la ciencia de los materiales [21]

## 1.1 JUSTIFICACIÓN

El principal problema de la síntesis de soluciones acuosas de  $\text{TiOSO}_4$  de manera convencional, estriba en que al llevarse a cabo a partir de un gel amorfo de  $\text{TiO}_2$ , este es desarrollado generalmente a través de una técnica sol-gel que emplea reactivos químicos costosos tipo alcóxidos, lo cual, además del costo, genera una cantidad reducida de producto. Para darle vuelta a este problema se propone el uso de una ruta de bajo costo que empleará una sal de titanil sulfato, sintetizado a partir de anatasa comercial, capaz de generar anatasa nanoestructurada en grandes cantidades, el cuál poseerá características similares a la anatasa obtenida a partir de precursores de grado reactivo, para uso en fotocátalisis. En los últimos años, el procesamiento hidrotermal ha sido utilizado en gran medida, ya que permite nanoestructurar el material a temperaturas inferiores a las de calcinación, y al mismo tiempo evitar el crecimiento abrupto del tamaño de partícula.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 *Objetivo general.*

- ~ Sintetizar y caracterizar anatasa nanoestructurada por el procesamiento hidrotérmico de un sol de  $\text{TiOSO}_4$ , usando como precursor óxido de titanio comercial, y establecer el efecto de la variación de la temperatura y el pH sobre la disminución de tamaño de partícula y la morfología.

### 1.2.2 *Objetivos específicos.*

- ~ Establecer un protocolo de síntesis de titania nanoestructurada en fase anatasa, empleando titania comercial con la finalidad de desarrollar un proceso más económico.
- ~ Sintetizar un intermediario precursor  $\text{TiOSO}_4$  partiendo de titania fase anatasa grado comercial para ser usado como precursor de anatasa nanocristalina.
- ~ Optimizar parámetros del proceso de síntesis como lo son temperatura y pH en la preparación de los polvos nanocristalinos de titania con el objetivo de establecer los parámetros más adecuados para obtener un menor tamaño de partícula y mayor área superficial.
- ~ Caracterizar por medio de DRX, IR, MEB, MET, BET, y UV-Vis el producto resultante, para estudiar propiedades como cristalinidad, tamaño de partícula, área superficial específica, morfología y propiedades ópticas.

### **1.3 HIPÓTESIS**

La ruta de síntesis propuesta que será a partir de un precursor sintetizado a través de una ruta libre de alcóxidos, permitirá obtener un material nano estructurado en grandes cantidades con características estructurales y físicas similares a la ruta sol-gel convencional. En la literatura existen escasos ejemplos de la obtención de anatasa nano estructurada a partir de titanil sulfato con resultados satisfactorios pero no a partir de anatasa comercial. Teóricamente es factible obtener titanil sulfato a partir de una solución de anatasa comercial en ácido sulfúrico, ya que la solubilidad química del dióxido de titanio en ácido sulfúrico es alta.

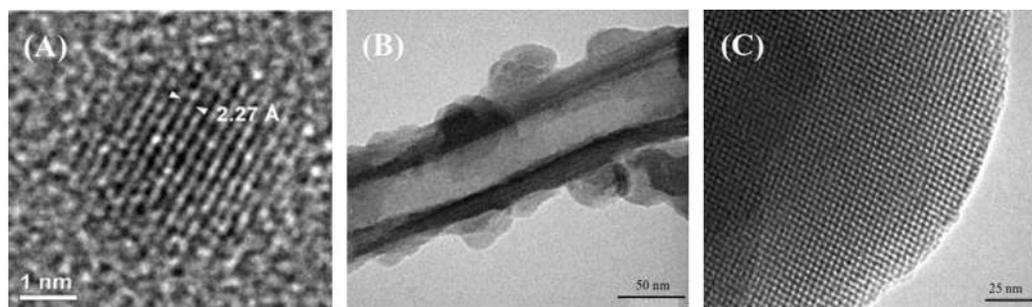
## CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

### 2.1 Síntesis de nanomateriales.

La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomateriales engloba aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. La cualidad más importante y sorprendente de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico. El auge experimentado por la investigación en el campo de los nanomateriales en los últimos años pone de manifiesto las potenciales aplicaciones de estos materiales en muy diversos sectores tanto de la sociedad como de la industria. [22]

#### 2.1.1 Clasificación de los nanomateriales.

Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes. [23] Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala (Figura 2.1).



**Figura 2.1:** Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes materiales nanoestructurados. (A) Nanopartícula de Pd (nanoestructura 0D), (B) Nanotubo de sílice (nanoestructura 1D) y (C) Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros (nanoestructura 3D) [22].

Los materiales considerados en cada uno de los cuatro grupos clasificados por sus dimensiones, se resumen en la Tabla 2.1 [24]. Otra de las clasificaciones de los materiales es por su naturaleza química, que puede ser orgánica o inorgánica, como se presenta en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.1.** Clasificación de los nanomateriales en base a sus dimensiones. [24]

<b>Estructura</b>	<b>Definición</b>	<b>Nanomateriales cuánticos</b>
<i>Cero dimensional</i> (0D)	Las tres dimensiones (x, y, z) <100 nm. Los electrones están confinados en las tres dimensiones.	<ul style="list-style-type: none"> <li>~ Nanopartículas</li> <li>~ Fullerenos</li> <li>~ Partículas coloidales</li> <li>~ Puntos cuánticos (Qdots)</li> <li>~ Nanoclusters</li> <li>~ Algunos ADN, virus, proteínas</li> <li>~ Átomos, moléculas</li> <li>~ Nanopartículas de Au, Ag</li> </ul>
<i>Unidimensional</i> (1D)	Dos dimensiones <100 nm. Los electrones están confinados en dos dimensiones.	<ul style="list-style-type: none"> <li>~ Nanocables</li> <li>~ Nanotubos</li> <li>~ Nanofibras</li> <li>~ Nanovarillas</li> <li>~ Fibras poliméricas</li> <li>~ Nanocampanas</li> </ul>
<i>Bi-dimensional</i> (2D)	Una dimensión <100 nm. Los electrones están confinados en una dirección.	<ul style="list-style-type: none"> <li>~ Monocapas</li> <li>~ Nanorecubrimientos</li> <li>~ Películas poliméricas (nano)</li> <li>~ Superficies con espesor &lt;100 nm</li> <li>~ Películas multicapa</li> </ul>

<i>Tri-dimensional</i> (3D)	Ninguna dimensión <100 nm. Los electrones no están confinados y pueden moverse libremente.	~ Materiales nanoestructurados ~ Policristales ~ Nanobolas ~ Nanobobinas ~ Nanoflores
--------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------

**Tabla 2.2.** Clasificación de los nanomateriales en base a su naturaleza química. [24]

<b>Orgánicos</b>	<b>Inorgánicos</b>
~ Fullerenos	~ Quantum dots (puntos cuánticos), nanocristales
~ Grafeno	~ Nanocables (nanowires)
~ Nanotubos de carbono	~ Nanovarillas (nanorods)
~ Coloides orgánicos	~ Nanotubos inorgánicos
~ Nanopartículas poliméricas	~ Nanofibras
~ Negro de humo (carbón black)	~ Coloides silíceos, aluminosos
~ Lípidos	~ Nanoagrupación (nanocluster) d= 0.1-10 nm)
~ Nanopartículas: lípidos, proteínas, ADN	~ Nanopartículas de oro, plata, platino, cobre, aluminio
~ Nanofibras poliméricas	~ Nanopartículas de óxidos metálicos: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> O, TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnO, etc.
~ Nanocristales de celulosa (CNC <sub>5</sub> ) y celulosa nanofibril (NFC)	~ Nanoarcillas: metacaolín
	~ Nanosílice; d=10-50 nm
	~ Nanopartículas de aluminio
	~ Nanonitruros y carburos de silicio, titanio, circonio.

Además existen otras clasificaciones más de los nanomateriales por su procedencia y por su tamaño. [24]

### ***2.1.2 Métodos de síntesis de nanomateriales.***

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba». La primera consiste en la división de sólidos másicos en porciones más pequeñas. Este enfoque puede involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. La segunda aproximación, «de abajo hacia arriba», consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas. Las nanopartículas pueden ser soportadas o no. El soporte da estabilidad a las nanopartículas, además de que les puede conferir propiedades específicas [25].

Existen varios métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», los más representativos son [26]:

a) La evaporación térmica, que consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés) que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

c) La preparación de clusters gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.

d) La implantación de iones, que consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada. El equipamiento necesario para la implantación de iones suele consistir en una fuente de iones que produce los iones del elemento deseado, un acelerador donde dichos iones son electrostáticamente acelerados hasta alcanzar una alta energía, y una cámara donde los iones impactan contra el objetivo. Cada ion suele ser un átomo aislado, y de esta manera la cantidad de material que se implanta en el objetivo es en realidad la integral respecto del tiempo de la corriente de ion. Esta cantidad es conocida como dosis. Las corrientes suministradas suelen ser muy pequeñas (microamperios), y por esto la dosis que puede ser implantada en un tiempo razonable es también pequeña. Por todo esto, la implantación de iones encuentra aplicación en los casos en que el cambio químico necesario es pequeño. Las energías típicas de ion se encuentran en el rango de 10 a 500 keV. La energía de los iones junto con la especie de ion y la composición del objetivo determina la profundidad de penetración de los iones en el sólido.

e) La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta energía; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico.

Como puede constatarse en cada descripción, varios de los métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», salvo la molienda, requieren de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por tanto, muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación «de abajo hacia arriba». Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas. [25] Los métodos más representativos de esta aproximación son:

a) *El método coloidal.* Los coloides son partículas individuales, que son más grandes que las

dimensiones atómicas, pero lo suficientemente pequeñas como para exhibir movimiento browniano. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, si son lo suficientemente pequeñas para ser coloides, entonces su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida. Este rango de tamaño de partículas en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente de producción de nanopartículas [27]. Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

b) *Reducción fotoquímica y radioquímica.* La síntesis de nanopartículas metálicas modificando el sistema químico por medio de altas energías se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas.

La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radicación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.

La reducción fotoquímica en solución se emplea frecuentemente para sinterizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales en agua, alcohol o solventes orgánicos.

c) *Irradiación con microondas.* La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas

con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logre un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud.

d) *Utilización de dendrímeros*. La síntesis de nanopartículas también se ha llevado a cabo usando micelas, emulsiones y dendrímeros como nanorreactores que permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos. Esto se logra alterando la naturaleza de los dendrímeros. Los dendrímeros son moléculas altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales. Los dendrímeros representan nuevos tipos de macromoléculas que combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm y representan nanorreactores naturales. Los dendrímeros con un número pequeño de unidades intermediarias existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades forman estructuras esféricas tridimensionales. Los grupos terminales de los dendrímeros pueden ser modificados con grupos hidróxidos, carboxilos, hidroxicarboxilos, entre otros.

e) *Síntesis solvotermal*. Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y se tiene entonces la

síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).

f) *Método sol-gel*. El método sol-gel es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales. Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico). Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación del gel es llevada a cabo usando alcoholes como un solvente común para los diferentes líquidos inmiscibles. Un gel polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente. Un gel puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. El solvente es atrapado en la red de partículas y así la red polimérica impide que el líquido se separe, mientras el líquido previene que el sólido colapse en una masa compacta. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final.[25]

## **2.2 Técnica hidrotermal.**

La técnica hidrotermal ha sido muy popular suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y se tiene entonces la síntesis solvotermal.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, etc.). En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: la constante de disociación del agua,  $K_w$ , llega a ser de  $10^{-6}$  en lugar de  $10^{-14}$ , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos,...) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas,...) oxidantes o reductores, complejantes, etc., y que, obviamente, potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que caben esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el tetrametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados profusamente y con

gran éxito en la síntesis de nuevas especies.

Históricamente el método hidrotermal ha estado arraigado en las Ciencias Geológicas, pero hoy en día desempeña un importante papel en la química preparativa del estado sólido [28].

### ***2.2.1. Propiedades físicas del agua en condiciones hidrotermales.***

En la actualidad los datos de presión, volumen y temperatura del agua hasta 1000 °C y 10 Kbar son conocidos con una exactitud de hasta el 1% de error.

i) El producto iónico del agua crece acusadamente con la presión y la temperatura, de tal manera que a 1000 °C y 10 Kbar el valor de  $pK_w = 7.85(3)$ .

ii) La densidad del agua aumenta al hacerlo la presión y la temperatura. A 1000 °C y presión de entre 150-200 Kbar tiene una densidad de entre 1.7-1.9 g.cm<sup>-3</sup>, y se encuentra completamente disociada en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>. En estas condiciones el agua se comporta como una sal fundida, isoelectrónica con el NH<sub>4</sub>F o NaOH.

iii) La viscosidad del agua decrece al aumentar la presión y la temperatura. La viscosidad a 500 °C y 100 bar es de aproximadamente el 10% de su valor a la temperatura de 25 °C, 0.8904.

iv) La constante dieléctrica del agua se reduce considerablemente al aumentar la temperatura y la presión. Su valor de 78.36 a 25 °C se reduce hasta un valor de entre 30-10 en el punto crítico (374.1 °C, 218.3 bar). Por consiguiente, electrolitos que se encuentran completamente disociados en condiciones normales tienden a asociarse con el aumento de la temperatura y presión, y para muchas sustancias este fenómeno ocurre entre 200-500 °C.

v) La presión existente en condiciones de trabajo hidrotermales está determinada por el grado de llenado del recipiente de reacción, aumentando a medida que lo hace el llenado del recipiente.

Un aspecto importante a tener en cuenta es si la temperatura excede o no el denominado “punto crítico” del disolvente (374.1 °C, 218.3 atm para el agua), ya que, por encima de dicho punto tan especial del diagrama de fases, el comportamiento del disolvente será muy distinto (será un fluido “supercrítico”, distinto tanto del vapor como del líquido) y el aumento de la presión con la temperatura será exponencial. El agua, molécula típicamente polar en condiciones ordinarias, y por tanto, con gran capacidad para disolver sustancias iónicas y polares, presenta unas propiedades muy diferentes en condiciones supercríticas. Como consecuencia de la rotura de los puentes de hidrógeno, la constante dieléctrica desciende de 78 a 5, siendo insolubles las sales iónicas y haciéndose miscible con las sustancias orgánicas y los gases. En general puede decirse que la síntesis solvotermal en condiciones subcríticas dará lugar a sólidos con estructuras más abiertas (por ejemplo zeolitas), mientras que en condiciones supercríticas, el gran aumento de la presión producirá estructuras mucho más compactas. En las disoluciones acuosas, el agua suele aparecer como agua de cristalización si las condiciones eran subcríticas mientras que en condiciones supercríticas dan lugar a productos anhidros [28].

### ***2.2.2 Autoclaves y recipientes de reacción para la síntesis hidrotermal.***

Las autoclaves sirven para proteger los recintos de reacción de las extremas condiciones de presión y temperatura implicadas en los procesos hidrotermales. Con cierta frecuencia las autoclaves también asumen el papel de recintos de reacción.

Una autoclave ideal para síntesis hidrotermal ha de cumplir las siguientes características:

- i) Ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes.
- ii) Fácil de montar y desmontar.
- iii) Tener suficiente longitud para obtener un deseado gradiente de temperatura.
- iv) Ausencia de fugas con ilimitada capacidad para alcanzar la temperatura y presión requeridas.

En cuanto al tipo de aparatos utilizados para síntesis solvotermal, para trabajar por debajo de 700 °C y 3 Kbar, los recipientes más comunes son autoclaves, que es una manera de llamar a los

recintos de reacción. Dependiendo de las condiciones de trabajo, estos autoclaves pueden ser muy distintos (tipo de aleación, diseño, espesor de la pared, encamisado interno o no,...) pueden a su vez ser introducidos por completo en el horno o sólo parcialmente, pueden estar conectados a un sistema externo de control de presión, etc,... Si el recipiente es independiente, la presión vendrá determinada por el grado de llenado y por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas en el transcurso del proceso (presión “autógena”). Si el recipiente es un autoclave con control externo de la presión se puede llegar a presiones más elevadas llenando completamente el autoclave y comprimiéndolo previamente antes de comenzar el calentamiento; en este caso la aleación más utilizada es el inconel y las paredes del autoclave muy gruesas; el cierre suele ser “cono sobre cono” en un ángulo muy preciso. Un problema adicional es la resistencia química de las aleaciones en las condiciones de síntesis: para evitar su corrosión se suele realizar la síntesis solvotermal en un tubo de metal noble (normalmente oro) que se introduce previamente soldado y con los reactivos, de modo que el líquido circundante actúa sólo como transmisor de la presión; otra alternativa es colocar un forro interno de metal noble para todo el espacio interno del autoclave (“encamisado”). Si la síntesis es en condiciones subcríticas, a temperaturas moderadas (< 150 °C) pueden utilizarse, en lugar de autoclaves, ampollas de vidrio convenientemente soldadas, o mejor aún, autoclaves encamisados en teflón y con control externo de la presión. Por el contrario, si lo que se desea es realizar síntesis hidrotermal a muy altas presiones, el equipo a utilizar será el “belt” y las condiciones hidrotermales se alcanzan añadiendo a los reactivos una(s) gota(s) de agua o disolución acuosa [28].

## **2.3 Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).**

### **2.3.1 Generalidades.**

El dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita. Es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se utiliza en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas y es usado en aplicaciones en la purificación del medio ambiente. Fue descubierto por el químico alemán Heinrich Klaproth en el mineral de rutilo en 1791. Sin

embargo, antes que él, pero en el mismo año, un mineralogista inglés, llamado William Gregor, toma el crédito de descubrirlo en otro mineral llamado ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ). [29]. El dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , es constituyente de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de Fe-Ti, perovskitas ( $\text{BaTiO}_3$ ) y se forma sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos [9]. El dióxido de titanio tiene propiedades ópticas notables, con un muy alto índice de refracción próximo al del diamante. También es un compuesto muy estable y se puede calentar a más de 2000 K antes de la fusión. Son estas propiedades que subyacen a sus usos más importantes [30].

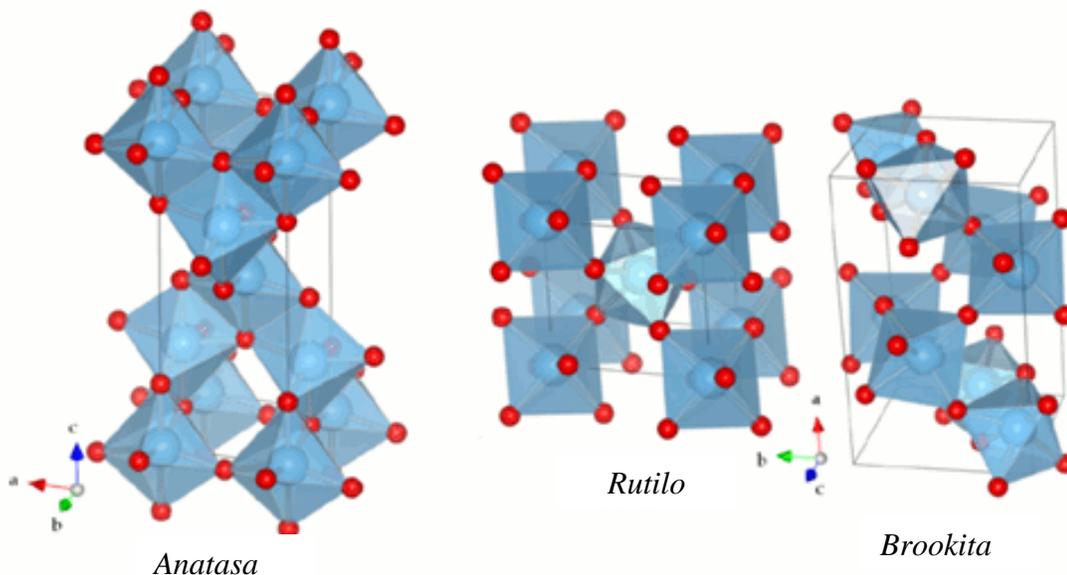
### **2.3.2. Estructuras cristalinas del $\text{TiO}_2$ .**

Como se mencionó anteriormente, este material presenta muchas formas cristalinas, sin embargo, son tres formas cristalinas las que presentan de manera natural en la corteza terrestre; anatasa, rutilo y brookita, siendo más abundantes las dos primeras, además de ser las más estudiadas y con gran variedad de aplicaciones por su facilidad de síntesis. En la Figura 2.2, se pueden apreciar las estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .

La fase anatasa, presenta propiedades estructurales y electrónicas distintas a las de la fase rutilo. A pesar de que presentan estructuras similares, con cadenas de  $\text{TiO}_6$ , donde cada átomo de ( $\text{Ti}^{4+}$ ) se encuentra rodeado de seis átomos de ( $\text{O}^{2-}$ ) formando octaedros, estas se diferencian una de otra por la distorsión de cada octaedro y por el acomodo de sus celdas unitarias, siendo la anatasa la que presenta mayor distorsión y contiene un mayor número de átomos por celda unitaria (seis para el rutilo y doce para la anatasa). El rutilo y la anatasa presentan estructuras tetragonales, la diferencia entre ambas es que los ejes verticales de la estructura de la anatasa son más largos y sus octaedros se conectan principalmente por sus vértices, mientras en los octaedros del rutilo se unen por sus arista [31]. Existe la posibilidad de una transición de fase de la fase rutilo a la fase anatasa bajo presión, se predicen comportamientos semiconductores para las fases rutilo y anatasa, tal y como fue reportado por Landmann [9].

La anatasa es la fase deseable para aplicaciones fotocatalíticas, por su mayor actividad catalítica debido a un mayor nivel de Fermi en comparación con la fase estable rutilo [32]. Por sus

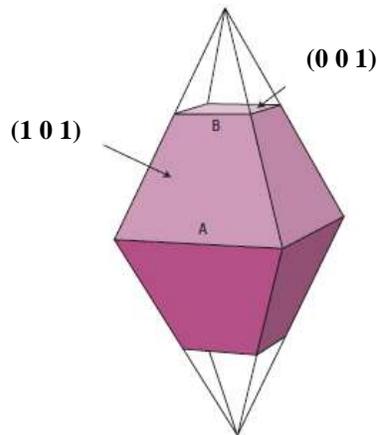
propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases y absorbente de rayos UV, es ampliamente utilizado en productos cosméticos y en la industria cerámica. Existen diferentes métodos para obtener polvos de  $\text{TiO}_2$ , entre ellos están: síntesis química en fase vapor, síntesis hidrotermal, coprecipitación y el proceso sol-gel, entre otros.



**Figura 2.2** Fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  [33].

### 2.3.3 *Cristalografía de la anatasa.*

La anatasa, que es la fase más reactiva del  $\text{TiO}_2$ , cristaliza en el sistema tetragonal y se presenta en formas muy variadas. Su grupo espacial es  $I4_1/amd$  y sus parámetros de celda son  $a=3.793 \text{ \AA}$  y  $c=9.51 \text{ \AA}$ . El hábito cristalino más frecuente en la anatasa es el bipiramidal, que recuerda formas octaédricas. Presenta ocho facetas expuestas de baja energía  $(101)$  y dos de alta energía  $(001)$  como puede ser apreciado en la Figura 2.3 [34]. En los cristales se notan las estriaciones perpendiculares al alargamiento y los vértices truncados por la presencia del pinacoide basal. Cuando el último está muy desarrollado se obtienen ejemplares tabulares o aplanados.[35]

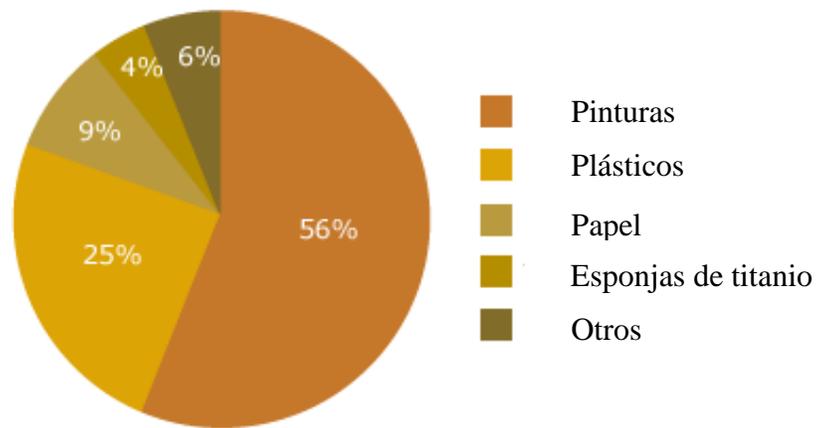


**Figura 2.3** Forma cristalina tetragonal bipiramidal truncada de la anatasa mostrando las facetas (1 0 1) y (0 0 1) [34].

#### 2.3.4 Usos.

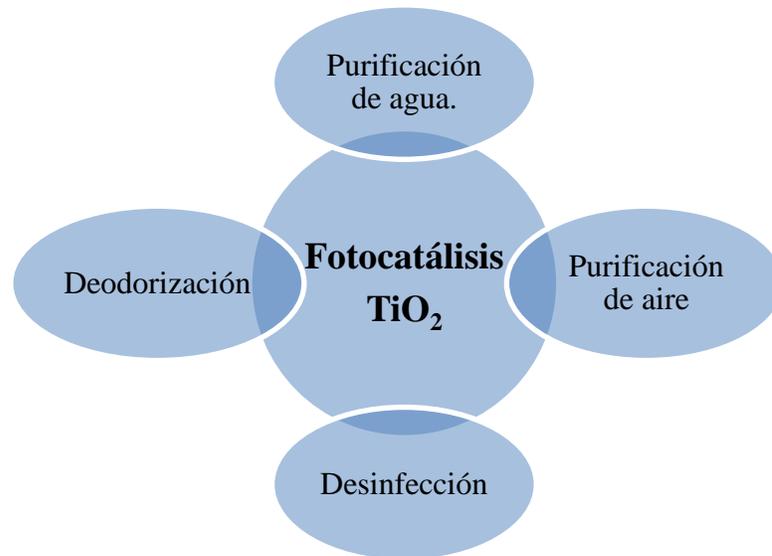
El dióxido de titanio es el pigmento blanco más utilizado y proporciona blancura y opacidad para pinturas y revestimientos (incluyendo esmaltes), plásticos y papel. Tiene muchos usos especiales. Es resistente a la radiación UV y por lo tanto no se decolora durante un largo período de tiempo y los grados de dióxido de titanio puro, cristalino y ultrafino se están utilizando cada vez más para pantallas solares. También se utiliza en aplicaciones novedosas de la nanotecnología.

Las proporciones mostradas en la Figura 2.4 son mundiales. Las cifras varían país por país. Cantidades pequeñas de dióxido de titanio se utilizan como un semi-conductor y para catalizar la fotodescomposición de agua en hidrógeno y oxígeno. También, la titania tiene una alta constante dieléctrica y una alta resistencia y por lo tanto se utiliza para hacer condensadores. La fuerte unión entre el titanio y oxígeno posee una gran estabilidad térmica, que funde a 2100 K, y es debido a esta propiedad, que se utiliza como un material cerámico. También se utiliza para aumentar la resistencia a los ácidos de esmaltes vítreos. [30]



**Figura 2.4** Usos del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) [30]

El TiO<sub>2</sub>, principalmente en su fase anatasa, es ampliamente utilizado en fotocatalisis (Figura 2.5), específicamente en la fotodegradación de contaminantes, y debido a sus buenas propiedades oxidativas, puede generar hidrógeno a partir de la separación del agua bajo luz ultravioleta (UV) [36].



**Figura 2.5** Aplicación del TiO<sub>2</sub> en fotocatalisis [37].

### 2.3.5 Producción anual de $TiO_2$ .

La producción industrial del dióxido de titanio se realiza a nivel mundial en grandes cantidades, utilizando básicamente el proceso del sulfato y del sulfuro. La Tabla 2.3 contiene, a manera de dato, la cantidad producida en el mundo, así como en los principales países productores.

**Tabla 2.3.** Producción anual del dióxido de titanio [30].

País	Cantidad producida (millones de toneladas)
<i>Mundo</i>	5.1
<i>Europa</i>	1.4
<i>Estados Unidos</i>	1.4
<i>China</i>	1.7

### 2.3.6 Manufactura del dióxido de titanio.

Hay dos procesos principales, el proceso de sulfato y el proceso de cloruro (Tabla 2.4), que utiliza dos minerales principales, ilmenita y rutilo, respectivamente. La Ilmenita contiene de un 45 a un 60% de  $TiO_2$  y el rutilo contiene hasta un 99% de  $TiO_2$ . Los minerales se extraen de todo el mundo, pero la mayoría de la producción se encuentra en Australia y Sudáfrica. Cada gran productor de dióxido de titanio equilibra su producción entre los dos procesos. Cada uno produce el óxido en la forma cristalina de rutilo, pero el procedimiento de sulfato también puede producir otra forma de óxido, anatasa, que es más suave y que se utiliza para un pequeño número de aplicaciones especializadas.

El proceso de sulfato se ejecuta como un proceso por lotes; el proceso de cloruro se ejecuta como un proceso continuo. Se estima que alrededor del 65% de la producción mundial se basa en el

proceso de cloruro [30].

**Tabla 2.4.** Comparación entre los dos procesos de manufactura del óxido de titanio[30].

Proceso del sulfato	Proceso del cloruro
Tecnología sencilla	Tecnología nueva
Uso de grado bajo, minerales más baratos	Necesita minerales de alto grado
Proceso batch	Proceso continuo
Grandes cantidades de residuos	Pequeñas cantidades de residuos que poseen problemas de toxicidad: Cl <sub>2</sub> y TiCl <sub>4</sub> .
Control de la contaminación caro.	Posible recuperación y reciclaje de cloro
Produce pigmentos de anatasa y rutilo.	Solo produce pigmentos de rutilo

### 2.3.7 Procedimiento del sulfato.

La química del proceso implica tres etapas principales:

- a) disolución del mineral
- b) la formación de dióxido de titanio hidratado
- c) la formación de dióxido de titanio anhidro

(a) *Disolución del mineral.*

El metal es usualmente ilmenita, FeTiO<sub>3</sub>. Se muele finamente y se disuelve en ácido sulfúrico para formar una mezcla de sulfatos:



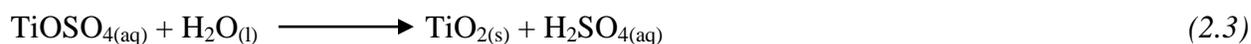
Antes de ser extraído el dióxido de titanio, los iones de hierro deben ser removidos de la solución para que el color del producto final no se altere. Por consiguiente, la solución se hace reaccionar con fuentes de hierro reciclados para convertir iones de hierro (III) que pueden estar presentes, a iones de hierro (II):



La solución se deja reposar de modo que se clarifiquen los sólidos que no reaccionaron, y el líquido es vertido antes de ser concentrado por evaporación. El enfriamiento permite entonces obtener cristales de sulfato de hierro (II) de color verde claro, el cual es filtrado. La solución restante contiene sulfato de titanilo,  $\text{TiOSO}_4$  [30].

*(b) Formación de dióxido de titanio hidratado.*

La siguiente etapa consiste en la hidrólisis del titanil sulfato en solución para dar un insoluble, dióxido de titanio hidratado:



Esta es una etapa crítica y las condiciones deben ser controladas para asegurar que el precipitado es adecuado para el filtrado [30].

*(c) Formación de dióxido de titanio anhidro.*

La etapa final del proceso es el calentamiento del sólido en un horno de calcinación. Se trata de un cilindro giratorio que se calienta típicamente por las llamas de un gas. A medida que el cilindro gira, el dióxido de titanio pasa a lo largo de ella y su temperatura se eleva de 313 K, a medida que entra, a más de 1000 K:



Por calentamiento se evapora el agua y se descompone cualquier remanente de ácido sulfúrico que queda en el sólido. Después de enfriar el producto, éste se muele para formar cristales del tamaño necesario. Los cristales también se pueden revestir con otra sustancia, tal como óxido de aluminio o sílice, para hacer que el dióxido de titanio se mezcle más fácilmente con líquidos o para hacer que las pinturas a base de agua duren más tiempo [30].

## **2.4 Titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ )**

### ***2.4.1 Propiedades químicas del titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ )***

El titanil sulfato es un polvo cuyo color varía de blanco a amarillo pálido, dependiendo de la forma de extracción o de la ruta sintética utilizada. Su fórmula química es:  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , su peso molecular es 195.96 g/mol y su gravedad específica es 1.400-1.440 mg/ml. En solución tiene un pH bastante ácido, que puede variar entre 1 y 3. Es soluble en agua a temperatura ambiente, y se descompone en  $\text{TiO}_2$  cuando entra en contacto con agua caliente (95 °C). Debido a su común extracción de la ilmenita, generalmente contiene impurezas de hierro, cuya concentración dentro de la estructura varía entre 20-60 ppm [38].

### ***2.4.2 Extracción y usos.***

El titanil sulfato es un sulfato del óxido de titanio, extraído de minerales con un alto contenido de titanio, como la ilmenita. La extracción del titanil sulfato se realiza por medio del ataque de la ilmenita con ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), produciendo una torta lodosa que es disuelta en ácido diluido; esta solución es comercializada con el nombre de licor negro.

El titanil sulfato es ampliamente usado en la industria como agente reductor, como catalizador, el tratamiento de superficies metálicas y como precursor del  $\text{TiO}_2$ . Por esta razón existen varias investigaciones en las cuales se utiliza la solución de titanil sulfato para obtener óxido de titanio, con propiedades estructurales y superficiales requeridas en fotocatalisis (fotólisis) y en catálisis [39].

## 2.5 Técnicas de caracterización de materiales nanoestructurados.

### 2.5.1 Difracción de rayos X (DRX).

La técnica de DRX es una técnica experimental muy importante que permite conocer la estructura cristalina de sólidos, identificar materiales desconocidos, así como determinar la orientación de monocristales, defectos, etc. En difracción de rayos X un haz colimado de rayos X con una longitud de onda entre 0.7 y 2 Å incide en la muestra y es difractado por la estructura cristalina de acuerdo a la ley de Bragg. La DRX es no destructiva y no requiere preparación de la muestra elaborada, razón por la cual es ampliamente usada en la caracterización de materiales. Una de las desventajas que presenta este método es la baja intensidad de la difracción de los rayos X. Debido a esto la DRX generalmente requiere muestras grandes, y la información adquirida es un promedio sobre el total del material de muestra [40].

W.L. Bragg explicó los ángulos observados en los haces de difracción, al imaginarse que ondas inciden en los planos atómicos paralelos de un cristal. Dicha fracción depende tanto de la estructura del cristal como de la longitud de onda. La interferencia constructiva se genera cuando las ondas reflejadas pasan a través del material sumando las longitudes de onda  $\lambda$  por números enteros  $n$ , cumpliendo la siguiente relación:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.5)$$

Donde  $d$  es el espaciado interplanar constante de un cristal y  $\theta$  es el ángulo medido a partir del plano.

Esta es la ley de Bragg que se cumple solo para longitudes de onda menores o similares al espaciado interplanar ( $\lambda \leq 2d$ ), es decir, que no es posible utilizar luz visible para observar la estructura de los materiales [41].

### ***2.5.2 Espectroscopía infrarroja (IR).***

La espectroscopia infrarroja (IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción.

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son la superposición de los llamados modos normales de vibración, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula y la elasticidad de los enlaces químicos.

Un IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

La técnica IR mide los cambios vibracionales que experimentan las moléculas al absorber la energía electromagnética, estos cambios o movimientos pueden clasificarse en modos de estiramiento, donde la longitud del enlace cambia de manera periódica durante la vibración; o modos de doblamiento, donde el ángulo entre los enlaces cambia de forma periódica durante las vibraciones [42].

### ***2.5.3 Área superficial específica (BET).***

Las partículas nanométricas que se obtienen después de la síntesis, pueden unirse entre ellas formando aglomerados o agregados que contienen cavidades y estas nanoestructuras tienen la característica de poseer un área superficial específica muy alta. Por lo que, estos materiales frecuentemente tienen mayor reactividad química, mayor capacidad de adsorción y temperaturas

de sinterización más bajas que las convencionales.

La adsorción física de gases es una técnica importante para medir el área superficial de polvos, siendo el nitrógeno uno de los adsorbatos recomendados para determinar este parámetro [43]. Una vez que se tienen los datos de la isoterma de fisisorción, el área superficial puede determinarse de múltiples maneras y comúnmente se utiliza el método de adsorción en multi capas Brunauer-Emmett-Teller (BET), sin embargo, existen equipos de medición que permiten obtener el área superficial específica de manera directa, así como también porcentajes de porosidad, entre otros datos.

Por otro lado, cuando no se cuenta con un equipo que dé un resultado directo, es necesario utilizar los datos obtenidos de la isoterma y aplicar la siguiente ecuación de BET.

$$\frac{1}{X\left[\left(\frac{P}{P_0}\right)-1\right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (2.6)$$

Dónde:

$P/P_0$ = Presión del gas relativa

$C$ = Constante relacionada con la fuerza de interacción entre el gas y el sólido

$X$ = Cantidad de gas adsorbido a cierta presión relativa ( $P/P_0$ )

$X_m$ = Capacidad de la monocapa

Entonces, a partir de la ecuación anterior, se realiza una gráfica de  $P/P_0$ , la cual es una relación lineal solo por debajo de  $P/P_0=0.3$ . Con esta gráfica se puede obtener el valor de  $X_m$  que se utiliza posteriormente para calcular el área superficial ( $AS_{BET}$ ) con la siguiente ecuación:

$$AS_{BET}=(X_m)(L)(a_m) \quad (2.7)$$

Dónde:

$L$  = Número de Avogadro

$a_m$  = Área promedio de la sección transversal de la molécula que se está adsorbiendo, para el caso del nitrógeno ( $N_2$ ),  $a_m = 0.162 \text{ nm}^2$  a 77 K.

#### **2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

En la técnica de microscopía electrónica de barrido, cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales las cuales permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos y rayos X.

Los electrones retrodispersados y secundarios dan información de la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos haces son los que se utilizan para formar una imagen en un microscopio de barrido. Los electrones absorbidos con el detector adecuado, arrojan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico.

El equipo de MEB consta de un cañón de electrones, lentes electromagnéticas, un sistema de barrido y detectores. El cañón de electrones tiene un filamento que actúa como emisor, por analogía con un sistema óptico, el sistema de lentes electromagnéticas es encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento, el sistema de barrido hace recorrer el haz de electrones ya focalizado sobre la superficie de la muestra, los sistemas de detección permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica y una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente. En el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo es posible analizar materiales de dimensiones nanométricas debido al rango de energía mucho mayor que se genera y a la alta resolución de las lentes, con voltajes menores a 5 kV [44]. Esta es la principal diferencia en comparación con un MEB convencional, ya que un MEB de emisión de campo, el cañón de emisión proporciona

haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, mejorando enormemente la resolución espacial y permite trabajar a bajos potenciales de energía. Así, la resolución que se obtiene en este tipo de microscopio es del orden de ~2 nm a 1 keV y ~1 nm a 15 keV [45].

### ***2.5.5 Energía dispersiva de rayos X (EDX).***

La técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) es una espectroscopía que permite hacer microanálisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra, es posible determinar casi todos los elementos de la tabla periódica. Cuando un átomo es bombardeado por electrones, parte de la energía que tienen estos electrones se transfiere al átomo provocando que los electrones del interior del átomo pasen de un nivel de energía a otro, creándose huecos que son llenados inmediatamente por el mismo u otro electrón [45].

Sin embargo, en el proceso de llenado de huecos se libera energía en forma de fotones de rayos X y de esta manera a la energía del fotón se le denomina característica, ya que es igual a la diferencia entre los niveles de energía entre el hueco y la posición original del electrón. Por lo tanto, la energía de rayos X puede ser usada para identificar el átomo del cual proviene. Ambas técnicas de microscopía electrónica MEB y MET tienen la capacidad de realizar un microanálisis de la muestra, siempre y cuando se cuente con el detector adecuado.

### ***2.5.6 Microscopía electrónica de transmisión (MET).***

La microscopía electrónica de transmisión es considerada actualmente como una de las herramientas más poderosas para la obtención de imágenes de nanopartículas.

Esta técnica consiste en acelerar los electrones a un rango entre 100 KeV y 1 MeV. Los electrones pasan a través de una muestra delgada por medio de una lente condensadora. Al cruzar la muestra, los electrones pueden ser o no desviados por las vacancias en la red cristalina, de esta manera es posible obtener el patrón de difracción de la muestra, incluso para una sola nanopartícula. Así se tiene la posibilidad de estudiar los cambios en la cristalografía de partículas con un tamaño diferente [46].

La mayor ventaja del MET es su alta magnificación, que va de 50 a  $10^6$ , así como su habilidad para proporcionar tanto la imagen como la información de difracción de una sola nanopartícula, simplemente cambiando la potencia de la lente condensadora. Otra ventaja es que el MET permite trabajar con muestras gruesas debido a la alta capacidad de penetración de sus electrones.

La dispersión de los electrones durante su paso por la muestra determina el tipo de información obtenida. En la dispersión elástica no hay pérdida de energía y da lugar a los patrones de difracción, mientras que la interacción inelástica, entre los electrones primarios y los electrones de la muestra, en heterogeneidades (como límite de grano, dislocaciones, defectos, variaciones de densidad) causan una total absorción y efectos de dispersión, llevando a una variación espacial en la intensidad de los electrones transmitidos.

En el MET se puede alternar entre observar la imagen de la muestra y ver su patrón de difracción cambiando la potencia de la lente empleada. La alta resolución del MET es el resultado de las pequeñas longitudes de onda a las que opera. Entre más grande sea el voltaje de operación del MET, más grande será su resolución espacial lateral. Una de las desventajas que presenta el MET es su limitada resolución vertical, así como la compleja preparación de la muestra [40].

Existe otra técnica que provee datos precisos acerca del tamaño, la forma y la cristalografía de las nanopartículas que no se pueden lograr mediante ninguna otra: la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM). Esta técnica tiene una resolución atómica que permite determinar la estructura cristalográfica y el parámetro de red de nanopartículas muy pequeñas, así como la presencia de defectos [46].

Una de las dificultades que presenta el HR-TEM es que se basa en la formación de imágenes de contraste de fase. El contraste no puede ser interpretado debido a que la imagen se ve influida por fuertes aberraciones de las lentes de proyección de imagen en el microscopio.

### ***2.5.6 Espectroscopía UV-Vis.***

La absorción de radiación ultravioleta-visible por una especie molecular generalmente resulta en

la excitación de los electrones porque la magnitud de la energía corresponde a la diferencia entre los estados electrónicos de muchas moléculas, es decir, cuando las moléculas absorben esta energía ocurren transiciones electrónicas moleculares. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a los más débilmente atraídos por la molécula, por lo tanto, las transiciones electrónicas que involucran a los electrones de las capas internas son más energéticas que los de las capas más externas [47].

Los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía superiores. La energía de excitación asociada con electrones que se encuentran en enlaces sencillos es muy alta,  $> 185$  nm, así como la mayoría de las investigaciones se realizan a longitudes de onda superiores a este valor. En el rango de longitudes de onda UV y visible, la absorción de la luz está restringida a un número limitado de grupos funcionales que se denominan *cromóforos*, también definidos como sustancias que tienen muchos electrones capaces de absorber energía o luz visible y excitarse para emitir diversos colores dependiendo de las longitudes de onda de la energía emitida por el cambio de nivel energético. Por otro lado, la mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región UV-Vis a causa de las transiciones electrónicas de los electrones que se encuentran en los orbitales *d* y *f* [47].

El proceso clásico para la medición física de la absorción molecular de ultravioleta o visible involucra el paso de luz a través de la muestra. La energía de radiación del haz incidente de luz puede ser designado como  $I_0$  y la energía del haz transmitido como  $I$ . Utilizando estos dos parámetros es posible calcular la transmitancia,  $T$ , de la manera siguiente:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.8)$$

De manera similar, el fenómeno de absorción de especies moleculares está logarítmicamente relacionado con la transmitancia y, por lo tanto, es útil para definir la absorbancia,  $A$ , de acuerdo con:

$$A = -\log T \quad (2.9)$$

Normalmente, la concentración de una muestra absorbente se relaciona en forma lineal con la Ley de Beer:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (2.10)$$

Dónde  $\epsilon$  es la absorptividad molar,  $b$  es la longitud de trayectoria de la muestra y  $c$  es la concentración del absorbente [47, 48].

Existen varias configuraciones dentro de un espectrofotómetro, con sus ventajas y desventajas cada uno, por ejemplo, la configuración de haz simple, haz doble, haz separado y longitud de onda dual. Cada equipo con su configuración difiere en precio y calidad en sus sistemas ópticos, pero generalmente todos presentan alto rendimiento y gran sensibilidad de medición.

## **2.6 Revisión y discusión del estado del arte de temas con relación estrecha al trabajo en cuestión.**

### **2.6.1 Síntesis de anatasa ( $TiO_2$ ) nanoestructurada.**

Son numerosas las investigaciones realizadas en torno a la síntesis química de materiales semiconductores, como es el caso del  $TiO_2$ , cuya relevancia radica en las múltiples aplicaciones en las distintas áreas de la ciencia, especialmente en fotocatalisis.

Existen gran cantidad de estudios acerca de la obtención de este material con diferentes métodos de síntesis, entre los que predominan la síntesis química en fase vapor [49], sol- gel [50, 51], solvo o hidrotermal [52], tratamiento por microondas, pirolisis de llama de  $TiCl_4$ , técnicas de micro-mini emulsión, precipitación contralada y precursor polimérico (Pechini) [53] .

En la Tabla 2.5, tomada de la literatura, se enlistan algunas de las rutas de síntesis de titanía polimorfa mencionadas anteriormente:

**Tabla 2.5.** Algunos métodos de síntesis para nanomateriales de TiO<sub>2</sub> [54].

Método de síntesis	Fases formadas					BET Área superficial específica <sup>f</sup>
	Am	A	R	A + R	B	
<i>Hidrólisis a temperatura ambiente y precipitación de TiCl<sub>4</sub></i>	X					
<i>Oxidación de precursores de Ti (III) (precipitación)</i>	X	X	X	X	X	200 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Síntesis sol-gel a temperatura ambiente (típicamente alcóxidos y cloruros)</i>	X	X	X	X	X	110-150 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Emulsiones (mini/micro)</i>	X	X	X	X		100-300 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Pirólisis de flama de TiCl<sub>4</sub>.</i>		X		X		1-80 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Precipitación solvotermal hidrotérmica a temperaturas elevadas.</i>		X	X	X	X	215 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> /40-110 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Síntesis de microondas inducido.</i>	X	X	X			250 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Síntesis sonoquímica</i>		X	X			230-400 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Deposición química de vapor/Deposición fase gas (Ti(OR)<sub>4</sub>)</i>	X	X	X	X		3-300 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Deposición de vapor física</i>	X	X	X	X		
<i>Am= Amorfo. A= Anatasa. R= Rutilo. A + R= Anatasa y rutilo. B= Brookita. f=Para materiales cristalinos solamente.</i>						

### 2.6.2 Influencia de las condiciones de reacción en la síntesis y estabilización de TiO<sub>2</sub> nanométrico con diferentes precursores.

Como se mencionó en una sección anterior, la producción de TiO<sub>2</sub> se lleva a cabo, principalmente por los procesos del sulfato y del cloruro (partiendo de la ilmenita y del TiCl<sub>4</sub>, respectivamente).

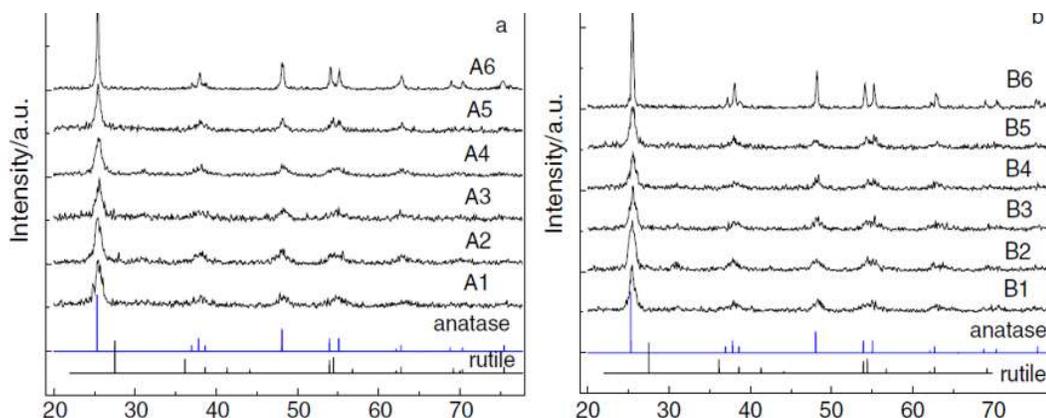
Para el caso específico del tetra cloruro de titanio, el proceso se puede realizar vía hidrotermal, hidrólisis fase vapor y por combustión en un flujo de oxígeno. Actualmente, el método sol-gel y tratamiento hidrotermal que produce partículas de  $\text{TiO}_2$  con estructuras y propiedades muy específicas deseadas, ha tomado una mayor importancia, por lo cual, muchas de las investigaciones realizadas actualmente en torno a la nanotecnología son basadas en esta técnica. [55]

La metodología sol-gel está basada en reacciones de polimerización inorgánicas. Sivakumar y col. [56, 57] han reportado que es una de las más exitosas y simples técnicas para preparar titania nanoestructurada. Incluye cuatro pasos: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición termal [50]. La ruta sol-gel ofrece también, una excelente homogeneidad química y la posibilidad de derivar estructuras metaestables únicas a temperaturas de reacción bajas [58]. En esta metodología, la morfología del producto final está fuertemente influenciado por la reactividad del precursor, así como de las condiciones de reacción, como es el pH del medio de reacción, la relación entre el precursor y el agua y la temperatura de reacción [54].

La hidrólisis controlada y la condensación de precursores apropiados son de especial interés, durante varios años los alcóxidos y los cloruros han sido mayormente utilizados, ya que proporcionan muy buena composición y control morfológico sobre las propiedades del producto de síntesis como área superficial específica, tamaño de las nanopartículas, grado de agregación, etc. [59].

La metodología de hidrólisis de un alcóxido de titanio seguido por una reacción sol-gel en ambiente ácido y crecimiento hidrotermal ha sido comúnmente utilizada en la síntesis de la anatasa. Bi-Tao y col. [51] sintetizaron partículas de dióxido de titanio nanocristalino con estructura en fase anatasa usando el método básico sol-gel. El tamaño de partícula y la morfología fueron refinados bajo condiciones hidrotermales en presencia de diferentes concentraciones de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) a  $210^\circ\text{C}$  y  $230^\circ\text{C}$ . En los patrones de difracción de rayos X (DRX), mostrados en la Figura 2.6, observaron que todos los picos intensos pertenecían a la fase anatasa, la cual se hizo presente a temperaturas por debajo de  $230^\circ\text{C}$ . Encontraron que el aumento de la concentración de TMAH, influía positivamente en la

transformación del TiO<sub>2</sub> amorfo a anatasa. A concentraciones bajas de TMAH, observaron picos débiles de brookita.



**Figura 2.6.** Patrones de difracción de rayos X de partículas de TiO<sub>2</sub> nanocrystalinas después de condiciones hidrotermales a 210 (a) y 220 (b) °C.[51]

El tamaño de partícula a 210 °C fue de alrededor de 8 nm y cuando la temperatura incrementó a 230°C, obtuvieron un tamaño de partícula de 12 nm.

Zinifer y col. [55] realizaron un estudio que resume el control de la dispersión, la morfología, la composición de fase y la estabilidad de TiO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico con datos extraídos de diversas investigaciones basadas principalmente en el método sol-gel con diferentes precursores, incluyendo el TiOSO<sub>4</sub>, parte del cual se incluye en el presente apartado de este trabajo de investigación debido a la relación que existe con los temas tratados.

Una solución coloidal de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ( $40 \pm 60 \text{ \AA}$ ), fue preparada en un medio inerte por adición gota a gota de una solución de TiCl<sub>4</sub> al agua fría a un pH entre  $3.5 \pm 4.0$  [60, 61]. La temperatura y la velocidad de la mezcla reaccionante fueron regulados por un equipo diseñado para la preparación automática de un sistema coloidal. La concentración de TiO<sub>2</sub>, que fue de  $0.1 \pm 0.6 \text{ M}$ , fue determinada a partir de la concentración del complejo de peróxido, después de disolver el coloide en ácido sulfúrico concentrado.

También fue sintetizado dióxido de titanio por hidrólisis térmica de  $\text{TiCl}_4$  en una mezcla de agua y propanol. [62] Fueron estudiados parámetros como la dependencia de la morfología del precipitado sobre la relación en volumen propanol/agua, la concentración del  $\text{TiCl}_4$ , la temperatura y la presencia de un dispersante llamado hidroxipropilcelulosa (HPC). Fue demostrado que el dióxido de titanio preparado en una relación en volumen propanol/agua de 3:1, contenía partículas esféricas uniformemente dispersas. Con la adición de HPC, la distribución de tamaño de las nanopartículas se hizo más estrecha. La forma esférica de las partículas de  $\text{TiO}_2$  resultó independiente de la concentración de  $\text{TiCl}_4$ , pero sus dimensiones aumentaron con el incremento en la concentración de la suspensión. Un aumento en la temperatura de síntesis, favoreció a la ampliación en la distribución del tamaño de partícula. Fueron estudiados la morfología y el tamaño de las partículas de dióxido de titanio por los métodos de MEB y MET. Las transiciones de fase fueron investigadas por medio de DRX.

En otro estudio, fue sintetizado dióxido de titanio por hidrólisis de  $\text{TiCl}_4$  en una solución acuosa fuertemente ácida en ausencia y presencia de polietilenglicol (PEG-1000), que sirve como dispersante para el control de la forma y tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  [63]. Fue demostrado que en ausencia de PEG-1000, se formaron nanocristales de  $\text{TiO}_2$  en forma de lanzadera y el grado de agregación aumentó con el aumento en el contenido de ácido y la disminución de la concentración de  $\text{TiCl}_4$ . En presencia de PEG-1000, fueron preparadas partículas de  $\text{TiO}_2$  con distribución de tamaño suficientemente estrecha, y fue observada una disminución del diámetro de partícula con el aumento en la cantidad de PEG-1000. Los productos fueron estudiados por los métodos de DRX y MET.

Por otro lado, soles de dióxido de titanio fueron preparados por hidrólisis ácida de  $\text{TiCl}_4$  (el pH del medio fue ajustado por adición de una solución de amoníaco), seguido por peptización de precipitados con ácido nítrico [64]. Un sol de titania estable (tamaño de partícula de 14 nm) fue preparado con una relación molar  $\text{H}^+:\text{Ti} = 0.5$  con agitación vigorosa durante 1 día a 70 °C. Fue notable que la actividad del  $\text{TiO}_2$  en las reacciones fotocatalíticas fue determinada en gran medida por el grado de dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  más que por el efecto promotor de aditivos modificadores (0.5% de Pt o 10% de Si, Zr, W) introducidos en el  $\text{TiO}_2$  para aumentar su actividad.

Polvos de tamaño nanométrico de  $\text{TiO}_2$  fueron preparados por hidrólisis controlada de  $\text{TiCl}_4$  en soluciones acuosas en presencia de pequeñas cantidades de iones sulfato [65], los cuales fueron estudiados por MET, HR-TEM, DRX y difracción de electrones; la superficie específica fue determinado a partir de los isothermas de adsorción, utilizando la ecuación de BET. Fue demostrado que la hidrólisis de  $\text{TiCl}_4$  a 70 °C llevado a cabo en presencia de los iones sulfato produce un polvo consistente en la fase anatasa pura con tamaño de partícula predominante de 3.5 nm, que es mucho menor que los polvos preparados a partir de alcóxidos de titanio. Por otro lado, fue retardada la transformación de fase anatasa-rutilo. Sin embargo, a la misma temperatura de hidrólisis, pero en ausencia de los iones sulfato, el producto representó una mezcla de anatasa y rutilo, el tamaño de partícula primaria en la fase rutilo fue de 4.3 nm. La hidrólisis a 20 °C produjo polvos de  $\text{TiO}_2$  con estructura amorfa y superficies específicas elevadas (500  $\text{m}^2/\text{g}$ ). De acuerdo con datos de espectroscopia electrónica, la presencia de los iones sulfato aceleró la formación de la fase anatasa.

Como ya se ha mencionado antes en este escrito, la fase anatasa se prefiere a las fases rutilo y brookita, sustentado en base a la literatura señalada en el texto. Las propiedades ópticas y electroquímicas de anatasa y brookita, fueron comparadas y se describieron las condiciones de síntesis de cada fase por el método sol-gel [66]. Se demostró que la formación de una u otra fase, es determinada no solo por el pH de la solución, sino también por la relación molar Cl:Ti, que fue controlada en el intervalo de 17-35 por adición de NaCl. Además, las fases brookita y rutilo formadas simultáneamente, se caracterizaron por tener diferentes grados de dispersión y podrían ser fácilmente separados.

### ***2.6.3 Estabilización de fase de soles de $\text{TiO}_2$ nanométrico.***

Aun cuando el uso de la metodología sol-gel para la síntesis de soles de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino presenta gran eficacia, flexibilidad y confiabilidad, la tendencia de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a la agregación, tanto durante la hidrólisis del precursor a usar, como durante el periodo de almacenamiento del sol, sigue siendo un inconveniente importante al usar este método; la agregación, a menudo es acompañada por variaciones en la composición de fase. El análisis realizado Zinfer y col. [55] de los datos publicados condujeron a algunas soluciones.

Un medio ácido ( $\text{pH}=1.8$ ) y una baja temperatura de almacenamiento ( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) favorecieron para lograr una mayor estabilidad de la solución coloidal de  $\text{TiO}_2$  [67]. La naturaleza del disolvente, también afecta al tamaño y la estabilidad de las partículas coloidales de  $\text{TiO}_2$  [68]. En general, la mayoría de los estudios que fueron analizados coinciden en que el estricto cumplimiento de las condiciones de síntesis como son  $\text{pH}$ , temperatura, concentración del precursor, relación estequiométrica de los reactivos y orden de adición es imprescindible para obtener  $\text{TiO}_2$  nanométrico con las propiedades deseadas.

Soles estables de  $\text{TiO}_2$  nanodispersa pueden ser preparados por adición a la mezcla de reacción de estabilizantes, como acetilcetona [68, 69], dietanolamina [70], ácido poliacrílico [71], metilcelulosa [72], hidroxipropilcelulosa [62], polietilenglicol [63], etc.[55]. Uno de los métodos de estabilización del sol más popular es la peptización del producto de hidrólisis, después de haber sido centrifugado y lavado con agua, con ácido nítrico y agitación vigorosa. El precipitado peptizado es centrifugado nuevamente y disperso en agua [64, 66].

Para ciertas aplicaciones del  $\text{TiO}_2$  de tamaño nano, es tan importante la estabilidad de la composición de fase como el tamaño de partícula. La fase amorfa del  $\text{TiO}_2$  es formada tras la hidrólisis a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  [65]. El método sol-gel no solo proporciona una posibilidad para la regulación y reproducción de la relación de fases anatasa, rutilo y brookita del cristal de  $\text{TiO}_2$ , sino también permite la preparación de cada una de las fases en su forma pura. Al igual que el control sobre el tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$ , esto se ha logrado por una buena elección de las condiciones de hidrólisis de los precursores que contienen titanio ( $\text{pH}$ , temperatura, tiempo, relación de componentes principales, etc) [55].

Anteriormente fueron mencionadas algunas condiciones específicas para la formación de diferentes composiciones de fases de  $\text{TiO}_2$ , como es el caso de la hidrólisis del  $\text{TiCl}_4$  [65] o isopropóxido de titanio [73] en presencia de una pequeña cantidad de los iones sulfato era favorecida la formación de la fase anatasa individual, mientras que en ausencia de estos iones sulfato, era formada una mezcla de anatasa y rutilo, bajo las mismas condiciones de procesamiento.

Para la síntesis de anatasa pura, ha sido de gran interés el uso de titanil sulfato como precursor. La sustitución de una solución acuosa de  $\text{TiOSO}_4$  (0.25 mol/litro) para el gel de  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en el procesamiento hidrotérmal para la nanoestructuración del  $\text{TiO}_2$  resultó en la disminución de la temperatura de formación de la anatasa de 250 °C a 150 °C, sin haber sido modificadas las demás condiciones. Esto, proporcionó anatasa altamente dispersa con tamaño de partícula que fue incrementada con el aumento de la temperatura del tratamiento hidrotérmico a 250 °C, sin embargo sigue siendo un tamaño menor que la anatasa sintetizada a partir del gel de  $\text{TiO}_2$  amorfo [5].

La síntesis de anatasa pura y estable de tamaño nanométrico fue descrita por medio de síntesis hidrotérmal y solvotérmal [74, 75]. El ácido acético añadido en la etapa de hidrólisis a pH entre 3 y 4, sirvió como un agente eficaz para la estabilización de la fase anatasa hasta 1000 °C.

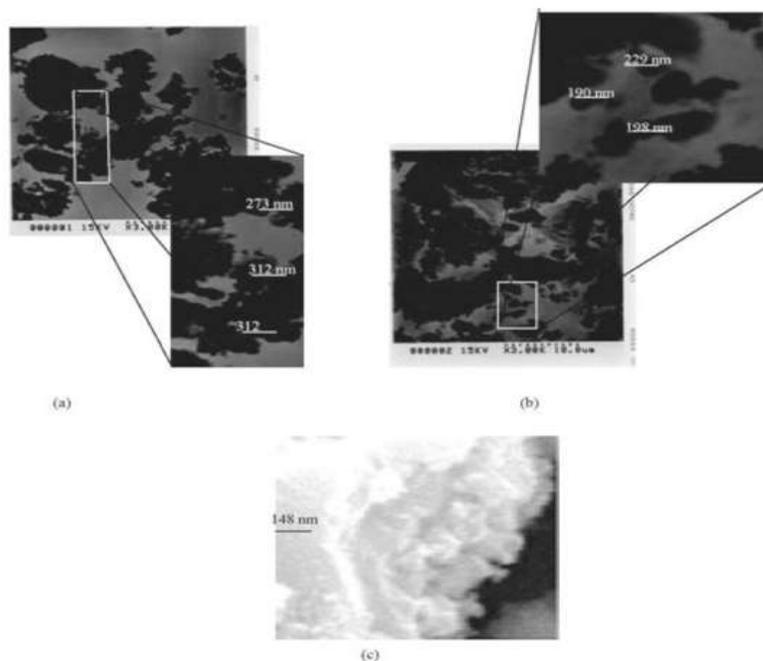
#### ***2.6.4 Utilización del precursor titanil sulfato para sintetizar anatasa nano estructurada.***

Emplear precursores inorgánicos, en lugar de componentes orgánicos como son los alcóxidos, puede resultar mucho más económico, sin sacrificar las características del producto obtenido. Sivakumar y col. sintetizaron anatasa nanocrystalina con alta área superficial y tamaño de partícula de 5 a 10 nm, por precipitación homogénea de una solución acuosa de titanil sulfato a temperatura ambiente [56].

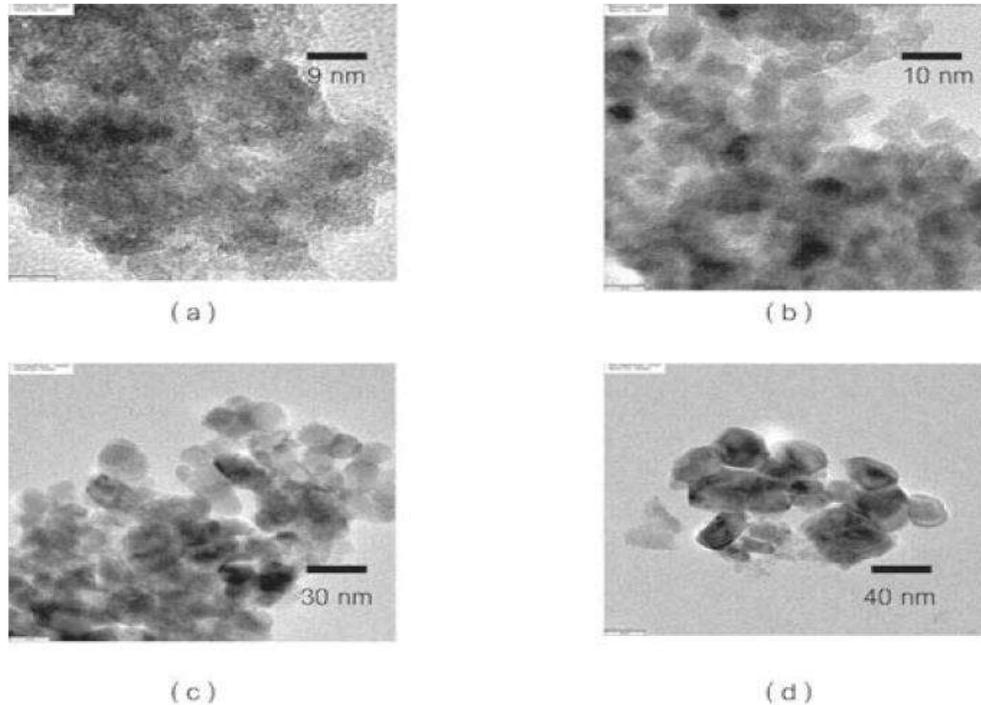
Investigaciones más recientes, como la realizada por Panpae y colaboradores [58] estudiaron los parámetros de procesamiento en una síntesis sol-gel libre de alcóxido de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa. Ellos investigaron la influencia de la velocidad de agitación sobre la precipitación de la anatasa llevado a cabo en modo batch, variando la intensidad de esta de 400 a 1000 rpm. Los resultados que obtuvieron por medio de la caracterización por MEB del gel amorfo de titanía en forma de agregados a 400, 600 y 800 rpm son presentados en la Figura 2.7. Al comparar las imágenes, ellos confirmaron la significativa influencia que tiene la velocidad de agitación sobre el tamaño final de los agregados, por lo que el tamaño más pequeño de agregados (entre 6-8 nm) fue obtenido con una velocidad de agitación de 1000 rpm.

En su estudio, además de la variación en la velocidad de agitación, llevaron a cabo tratamiento térmico con variación en la temperatura de calcinación de 400-1000 °C, lo cual resultó en un tamaño promedio de partículas de anatasa cristalina de 10-20 nm, a una temperatura de 400-600 °C. Los resultados obtenidos por MET mostraron en su mayoría partículas cuasi esféricas y una distribución de tamaño de partícula de alrededor de 20 nm (Figura 2.8). Además encontraron por DRX que la transformación de fase de anatasa a rutilo inició a 800 °C.

Ellos concluyen a través de su estudio mejoras en algunas propiedades, como son: mayor estabilidad de fase anatasa-rutilo y menor tamaño de cristalitos, por este novedoso método sol-gel libre de alcóxidos, por lo cual en este momento se está desarrollando diversas investigaciones dentro de las cuales se utiliza esta metodología, como se presenta en este estudio.



**Figura. 2.7** Micrografía electrónica de barrido de gel de titanio amorfo (0.2 M TiO<sub>2</sub>) en forma de agregados recuperado después de 1 hora; precipitación para diferentes velocidades de agitación: (a) 400 rpm (b) 600 rpm y (c) 800 rpm [58].



**Figura 2.8** Imágenes de MET de partículas de titania ( $0.2 \text{ M TiO}_2$ , con velocidad de agitación de 1000 rpm por una hora de precipitación) sintetizado por (a) sin calcinación y calcinación a (b)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  (c)  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  y (d)  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [58].

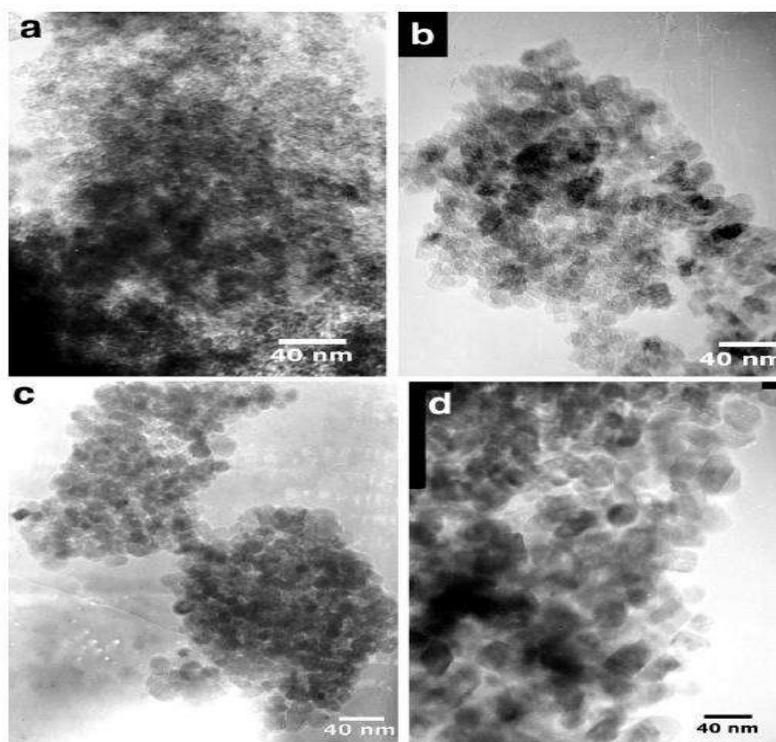
Algunos autores han utilizado la técnica hidrotermal posterior a la obtención del gel amorfo de  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Kolen'ko y col. [5] obtuvieron nanopartículas de anatasa con tamaño desde 8 a 38 nm, siguiendo esta metodología con una solución acuosa de  $\text{TiOSO}_4$  y gel amorfo de  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Ellos utilizaron diferentes condiciones de síntesis, cuyos resultados en la transformación de fase y algunas propiedades fisicoquímicas se resumen en la Tabla 2.6.

Los resultados obtenidos del tratamiento hidrotermal del gel amorfo de  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  mostraron la formación de la anatasa titania, con un tamaño de partícula de 35 nm. Cuando incrementaron a 6 horas la duración del proceso, no se observaron la formación del rutilo ni un aumento en el tamaño de cristal.

**Tabla 2.6** Composición de fase y propiedades fisicoquímicas de polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por tratamiento hidrotérmico de gel amorfo de TiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O e hidrólisis a alta temperatura de solución acuosa de TiOSO<sub>4</sub> [5].

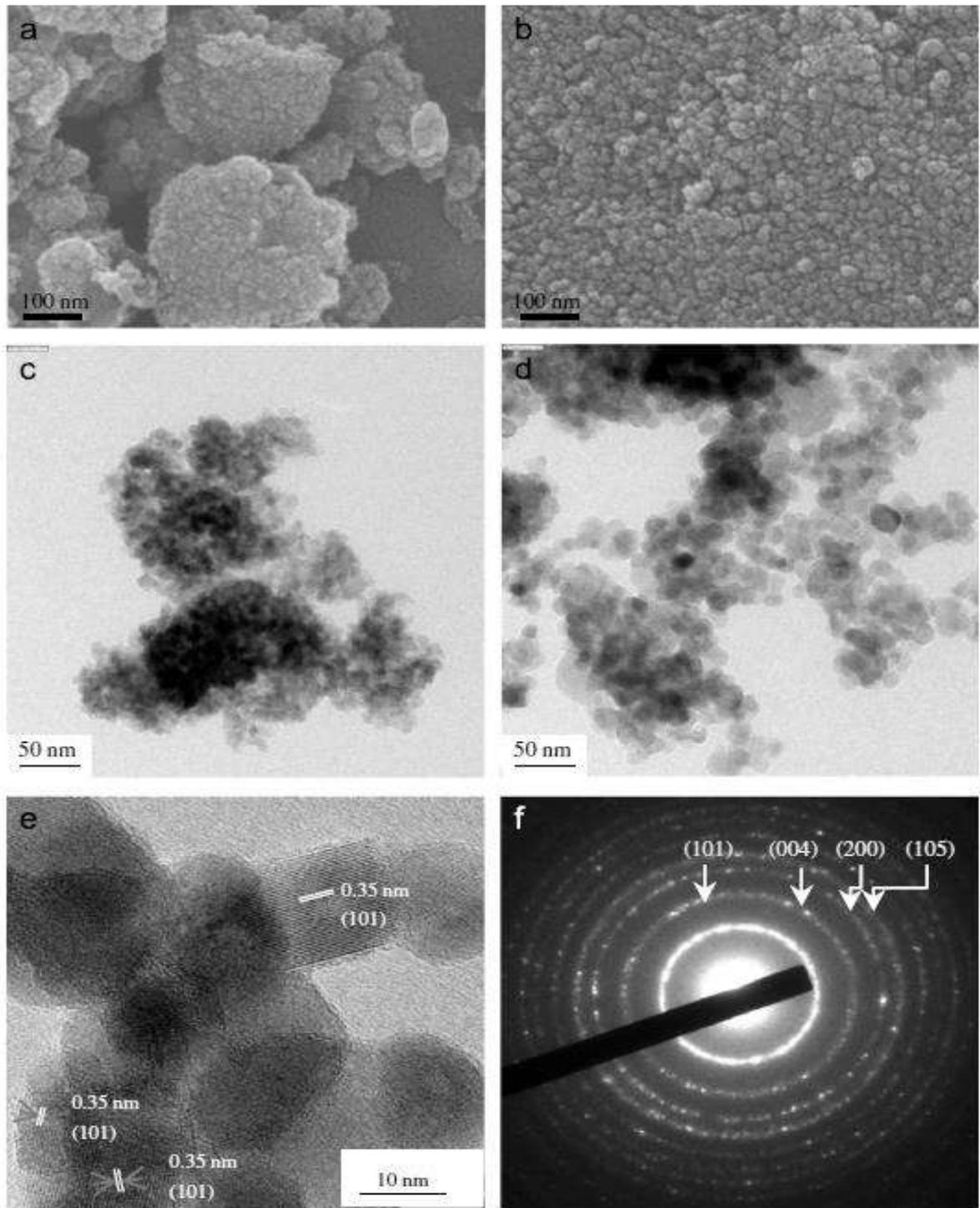
Sustancias y soluciones iniciadoras	Condiciones de síntesis T, t	Tamaño de partícula (nm) (±10%)		Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g) (±10%)	Composición de fase de las muestras sintetizadas
		DRX	MET	BET	DRX
<i>Gel amorfo TiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O</i>	523 K, 10 min	27	35	60	Anatasa- 100%
<i>Gel amorfo TiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O</i>	523 K, 6 hrs	28	38	-	Anatasa- 100%
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.25 M</i>	523 K, 10 min	16	20	-	Anatasa- 100%
	523 K, 6 hr	18	24	-	Anatasa- 100%
	423 K, 10 min	10	8	-	Anatasa- 100%
	423 K, 6 hr	14	16	-	Anatasa- 100%
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.44 c (composición másica)</i>	523 K, 6 hrs	20	28	98	Anatasa- 100%
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.25 M en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M</i>	523 K, 10 min	24	26	-	Anatasa- 85%
	523 K, 6 hr	20- Anatasa 30-Rutilo	22	-	Rutilo-15%

La temperatura del tratamiento hidrotérmico de la solución acuosa de TiOSO<sub>4</sub> también fue incrementada de 150 °C a 250 °C, además de su duración desde 10 minutos a 6 horas. Como resultado de esto, el tamaño de partícula aumentó desde 8 hasta 28 nm, como puede ser observado en la Tabla 2.6 y en la Figura 2.9.



**Figura 2.9** Imágenes MET de partículas de anatasa preparadas por alta temperatura de hidrólisis de solución acuosa 0.25 M de  $\text{TiOSO}_4$  a (a)  $T=150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 10\text{ min}$  (b)  $T= 150^\circ\text{C}$ ,  $t=6\text{ horas}$  (c)  $T=250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t= 10\text{ min}$  (d)  $T= 250^\circ\text{C}$ ,  $t=6\text{ horas}$  [5].

Otros estudios de investigación recientes se han empleado soluciones acuosas de titanil sulfato para la síntesis de la anatasa. Ngamta y col. [14] emplearon una ruta de síntesis vía hidrólisis termal del titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ ) dióxido de titanio nanocristalina en su fase anatasa sin calcinación posterior. Encontraron que la estructura cristalina fue formada en condiciones de  $80 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ . La anatasa obtenida mostró alta estabilidad termal y solamente un 25% en peso de la transformación de fase anatasa a rutilo ocurrió a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Los polvos nanocristalinos de anatasa resultaron de partículas secundarias de  $\text{TiO}_2$  conformadas de partículas primarias irregulares con un diámetro de 8 a 22 nm, dependiendo de la temperatura de calcinación, que pudieron ser observadas por las micrografías MEB y MET (Figura 2.10). Asimismo, encontraron una mayor eficiencia en catálisis bajo irradiación de la luz UV, comparada con la titania comercial P25, ya que el producto obtenido mostró una mayor absorción de la luz UV.



**Figura 2.10** Micrografías MEB y MET de  $\text{TiO}_2$  calcinado a (a,c)  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y (b,d) a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente y la imagen MET-AR y el patrón de difracción (f) de  $\text{TiO}_2$  calcinado a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [14].

La Tabla 2.7 presenta los resultados que obtuvieron de tamaño de cristal, contenido de fase y área superficial de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> calcinadas a diferentes temperaturas.

**Tabla 2.7** Tamaño de cristalita, contenido de fase y área superficial de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> calcinadas a diferentes temperaturas [14].

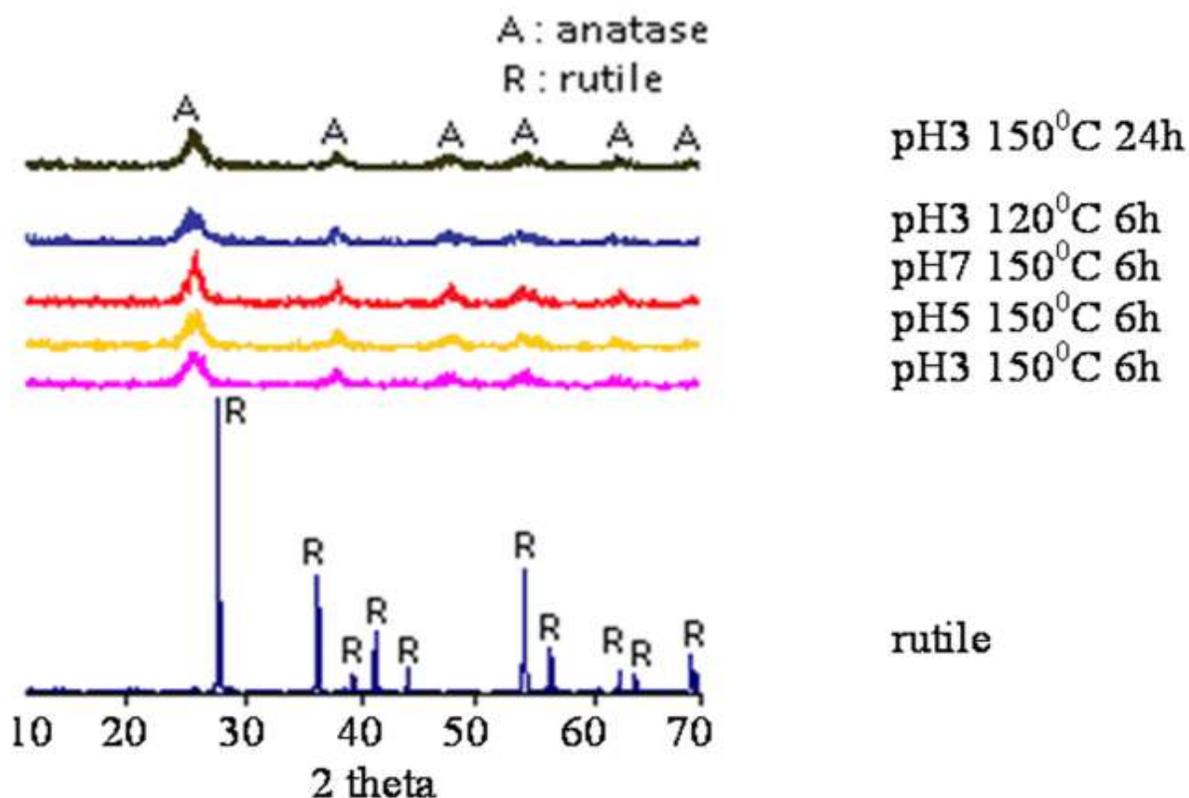
Temperatura de calcinación (°C)	Cantidad de cada fase (% en peso)		Tamaño de cristalita (nm)		Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
	Anatasa	Rutilo	Anatasa Plano (1 0 1)	Rutilo Plano (1 1 0)	
<i>Temperatura de preparación</i>	100	-	4.5	-	211.05
300	100	-	5.3	-	169.38
400	100	-	6.0	-	123.38
500	100	-	7.7	-	85.99
600	100	-	11.9	-	60.97
900	75.4	24.6	34.9	38.3	25.46

La metodología que Ngamta y Col. [14] utilizaron presentó ventajas en contraste con la hidrólisis de precursores de alcóxidos de titanio, como el hecho de que la anatasa cristalina es formada rápidamente en un proceso de un solo paso.

Por otro lado, investigaciones que tomen en cuenta la disminución de costos de los reactivos precursores en la síntesis de la anatasa nanocristalina, además del aumento de la cantidad del producto obtenido, son relevantes por el ahorro económico que representa sin sacrificar características estructurales, morfológicas y de tamaño de cristal de la anatasa obtenida. Chutipunphinyo y col. [76] sintetizaron partículas nanométricas de anatasa con un tamaño que oscila entre 5,73 nm y 8,26 nm preparados por el proceso hidrotermal de baja temperatura (150 °C) utilizando polvo de rutilo comercial como precursor. Ellos estudiaron varios parámetros tales como pH, temperatura y tiempo de reacción hidrotérmica.

Como resultado de su estudio, encontraron que el grado de cristalinidad, tamaño de los cristalitas, y área de superficie específica de polvo de anatasa puede ser controlada variando estos parámetros. Los patrones de rayos X del material precursor y de los polvos sintetizados presentados en la Figura 2.11 mostraron la fase rutilo en los polvos precursores, así como la fase anatasa en todas las muestras del polvo sintetizado a diferentes condiciones de síntesis. El tamaño de cristalita a diferentes valores de pH, temperatura y tiempo de reacción son mostrados en la Tabla 2.8.

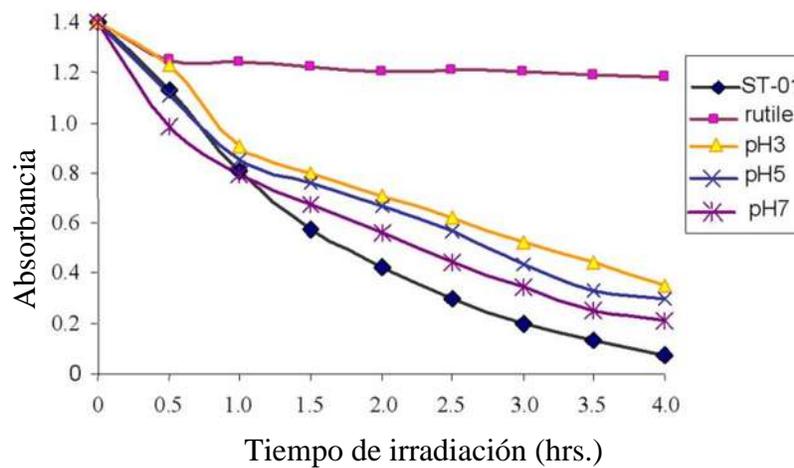
En la Figura 2.12 se puede observar la pobre actividad fotocatalítica del rutilo comercial después de haber sido irradiado con una lámpara UV, a diferencia de la anatasa sintetizada bajo diferentes parámetros de procesamiento.



**Figura 2.11** Patrones de rayos X del  $\text{TiO}_2$  sintetizado y de los polvos de rutilo comercial [76].

**Tabla 2.8.** Tamaños de cristalita, fases y área superficial del TiO<sub>2</sub> sintetizado a diferentes condiciones de síntesis hidrotermal [76].

No.	Valor de pH	Temperatura (°C)	Tiempo (hr)	Tamaño de cristalita (nm)	Fases	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
1	3	150	6	6.07	Anatasa	236.48
2	5	150	6	6.10	Anatasa	239.02
3	7	150	6	8.26	Anatasa	164.87
4	3	120	6	5.35	Anatasa	230.55
5	3	150	24	8.21	Anatasa	255.01



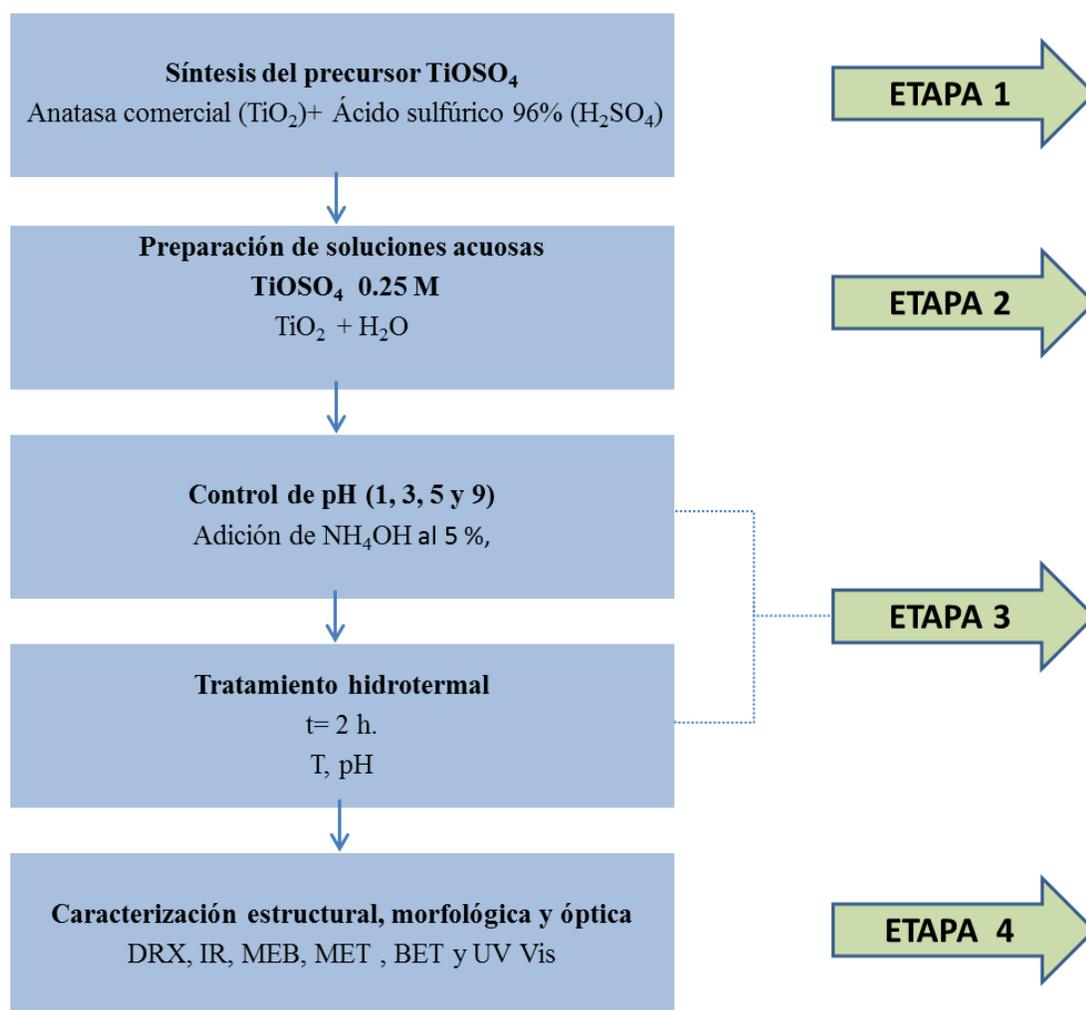
**Figura 2.12.** Disminución de la absorbancia con longitud de onda de 664 nm de azul de metileno en suspensiones con tiempo de irradiación del polvo iniciador rutilo, anatasa sintetizada (150 °C durante 6 hrs.) y fotocatalizador comercial (ST-01) [76].

Los resultados que ellos obtuvieron mostraron que el valor de pH afectó en la actividad fotocatalítica de la anatasa. La anatasa obtenida bajo pH 7, tratamiento hidrotermal a 150 °C durante 6 horas tuvo un tamaño de cristalita de aproximadamente 8,26 nm y el área superficial específica 164,87 m<sup>2</sup> / g, por lo que su actividad fotocatalítica fue mejorada respecto a la del fotocatalizador comercial (ST-01), con el cual fue comparado.

### CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.

En este apartado, se establece el procedimiento que se ha seguido para cumplir con los objetivos planteados y probar la hipótesis señalada en la primer parte de esta tesis. También se mencionarán las técnicas y los equipos que se emplearon para la síntesis y caracterización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.

El procedimiento general estructurado en la Figura 3.1, involucra cuatro etapas importantes, que serán detalladas por separado.



**Figura 3.1** Procedimiento general de la síntesis de anatasa nanoestructurada.

### 3.1 Obtención del $\text{TiOSO}_4$ partiendo de la titania grado comercial.

Se utilizó un  $\text{TiO}_2$  grado alimenticio puro de anatasa que es un polvo blanco amorfo. Este material es insoluble en agua y en componentes orgánicos. Puede disolverse lentamente en ácido sulfúrico concentrado caliente. La siguiente reacción fue llevada a cabo:



La metodología utilizada para lograr la reacción anterior entre la anatasa comercial y el ácido sulfúrico concentrado fue la siguiente:

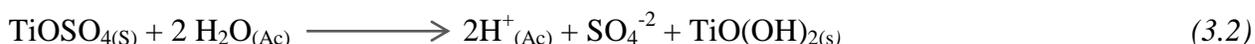
- ~ Se preparó una solución lechosa 1/1 de  $\text{TiO}_2$  grado comercial y agua.
- ~ Una cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado al 96 % fue calentada hasta una temperatura de 100 °C.
- ~ El ácido sulfúrico concentrado caliente fue adicionado lentamente a la solución lechosa de dióxido de titanio con una relación ácido sulfúrico/solución de anatasa 3/1 en una parrilla con agitación y calentamiento inicial de 130 °C, el cual fue incrementado primero hasta una temperatura de 195 °C y continuó hasta dar inicio la precipitación del titanil sulfato.
- ~ Al iniciar la precipitación, se detuvo el calentamiento, manteniendo la agitación y se agregó ácido sulfúrico acuoso al 50%, a fin de evitar que precipitara completamente en titanil sulfato, lo cual impediría la manipulación del material debido a su consistencia pegajosa.
- ~ Se mantuvo a una temperatura constante de 100 °C y agitación, durante un periodo de 6 horas.

- ~ La separación del titanil sulfato del licor madre fue por medio de centrifugación.
- ~ La solución, fue lavada inicialmente con ácido sulfúrico acuoso al 50% de concentración y posteriormente al 10 % de concentración y separada por medio de centrifugado.
- ~ Los polvos obtenidos de  $\text{TiOSO}_4$  fueron caracterizados por DRX y MEB para identificar el compuesto.

### 3.2 Preparación de la solución acuosa de titanil sulfato.

Obtenido el titanil sulfato ( $\text{TiOSO}_4$ ), las nanopartículas de titania fueron sintetizadas iniciando con la disolución en agua desionizada de  $\text{TiOSO}_4$  hasta una concentración de 0.25 M, con una posterior precipitación por adición de una solución de hidróxido de amonio al 5%, bajo agitación constante a temperatura ambiente hasta lograr cada valor de pH, el cuál fue medido haciendo uso de un peachímetro de electrodos.

La reacción llevada a cabo durante la hidrólisis, resulta en la formación del precipitado blanco ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ), mediante la siguiente ecuación química:



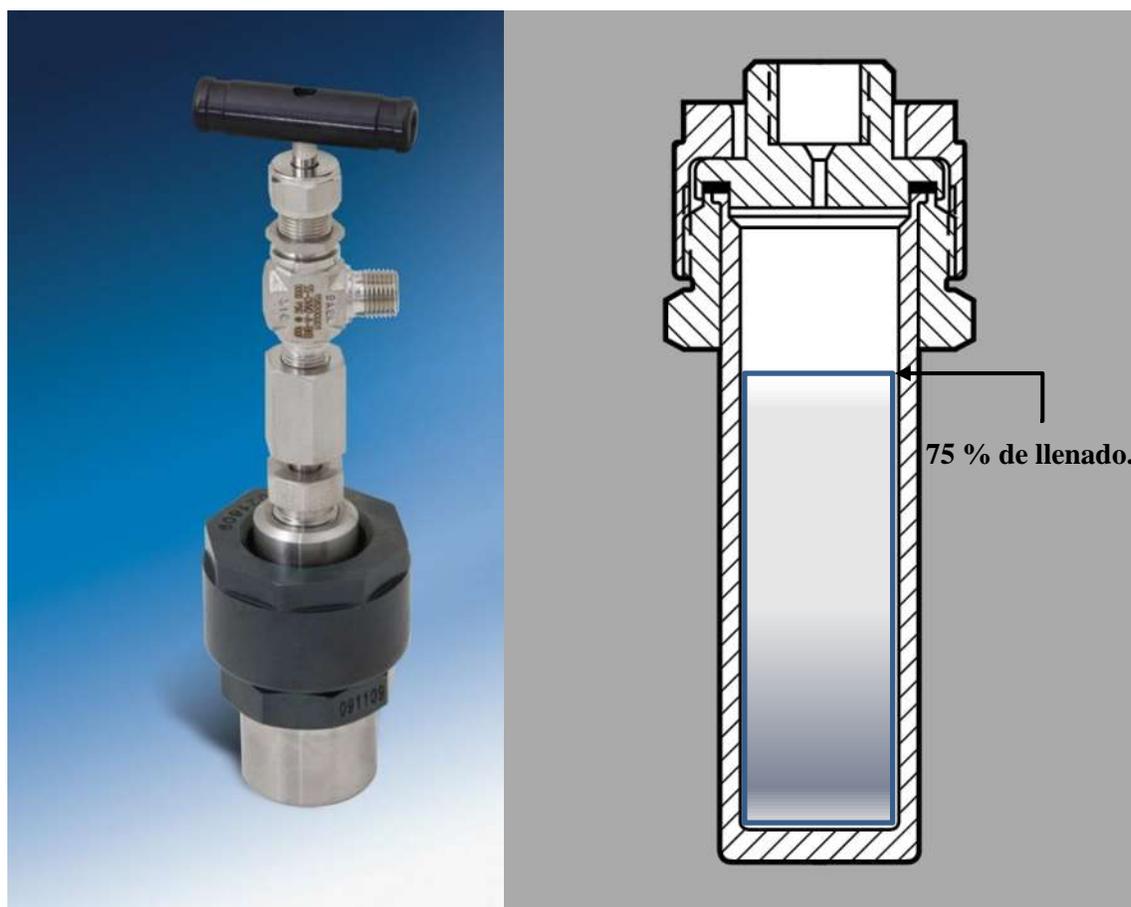
### 3.3 Control de pH y tratamiento hidrotermal.

La hidrólisis de la solución de titanil sulfato fue contralada mediante la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 5 %, hasta lograr valores de pH de 1, 3, 5 y 9. El precipitado obtenido fue agitado durante 15 minutos y trasladado a una autoclave para ser sujeto de un tratamiento hidrotermal con la finalidad de nanoestructurar el material.

Las soluciones acuosas de  $\text{TiOSO}_4$  ajustadas a valores de pH de 1, 3, 5 y 9 fueron cada una introducidas en una autoclave marca Parr, modelo 4704 de 22 ml. de capacidad (Figura 3.2(a)),

hasta un nivel de llenado de 75% (Figura 3.2 (b)) y se colocó en una parrilla de calentamiento previamente calibrada, como se muestra en la Figura 3.3. En un primer experimento, el calentamiento se mantuvo a una temperatura de 200 °C que correspondió a una presión dentro del reactor de 1000 psi, durante un periodo de 2 horas a condiciones isotermales. Al finalizar ese tiempo se llevó a cabo un enfriamiento rápido a temperatura ambiente, lo cual fue fácilmente logrado debido a la pequeña cantidad de TiO<sub>2</sub> contenida en la autoclave.

Posterior al experimento, el teflón de la autoclave fue eliminado, para recuperar los residuos del producto de síntesis, el cual fue aislado por centrifugación y lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada. Finalmente, las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron secadas en horno a una temperatura de 80 °C durante un periodo de 24 h.



**Figura 3.2.** Autoclave empleada en el procesamiento hidrotermal para la síntesis del TiO<sub>2</sub>, a) modelo de la autoclave ensamblada y b) sección transversal, mostrando el nivel de llenado.



**Figura 3.3.** Arreglo de autoclave con manómetro y mufla de calentamiento utilizados en el procesamiento hidrotermal para la síntesis de anatasa nanoestructurada.

En un segundo experimento, se realizó el mismo procedimiento anterior a temperatura de reacción hidrotermal más baja, 150 °C, manteniendo el tiempo de residencia dentro del reactor de 2 horas, únicamente para las soluciones de  $\text{TiOSO}_4$  ajustadas a pH 1 y pH 5. Estas dos soluciones fueron seleccionadas debido a que la diferencia de pH es más significativa y, siendo dentro del rango de pH ácido, que es el idóneo según la literatura [77], para obtener partículas de menor tamaño, resulta de mayor interés evaluar el efecto de la temperatura sobre la morfología y tamaño de partícula del dióxido de titanio a estas condiciones.

### **3.4 Caracterización de las nanopartículas de $\text{TiO}_2$ .**

Las técnicas de caracterización que se aplicaron a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas fueron DRX, IR, BET, MEB, EDX, MET, y UV Vis.

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

Esta técnica fue realizada al precipitado titanil sulfato, así como a las nanopartículas de anatasa

obtenidas, después de la nanoestructuración por medio del tratamiento hidrotérmal en un equipo marca SIEMENS D500 que cuenta con una lámpara de cobre y una velocidad de barrido de 2s por paso. El rango angular seleccionado fue de 10-80° para el titanil sulfato y de 20 a 80° para los polvos de dióxido de titanio sintetizados ya que en este rango normalmente aparecen los picos de anatasa. Para determinar el tamaño de partícula fue utilizada la ecuación de Scherrer [14]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (3.3)$$

Dónde:

$D$ = Diámetro promedio de la partícula

$K$ = Factor de forma del promedio de la partícula

$\lambda$  = la longitud de onda característica del Cu ( $\lambda = 0.15405$  nm)

$\beta_{1/2}$ =Ancho de picos de rayos-X difractado a la mitad de su altura (radianes).

### **3.4.2 Espectroscopía infrarrojo (IR)**

Esta técnica fue utilizada para identificar las especies químicas que conforman los polvos nanométricos obtenidos de anatasa ya que su función es la identificación de los grupos funcionales de los compuestos.

Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier marca BRUKER, modelo Tensor 27. El análisis del espectro fue iniciado con el mayor número de onda del espectro. La muestra sólida se mezcló con KBr puro, en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Las proporciones de muestra/KBr se pueden variar, comenzando con una relación en peso 1:100 muestra/KBr. Una pequeña porción del polvo obtenido, se colocó en un portador de muestra para preparar pastillas empleando para ello una prensa. La resolución de cada uno de los espectros fue de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32 barridos, parámetros instrumentales utilizados para la medición de las muestras.

### 3.4.3 Área superficial específica (BET)

Por medio de esta técnica fue posible deducir el área superficial específica de las nanopartículas de anatasa obtenidas. La técnica Brunauer, Emmet y Teller (BET) es reconocida mundialmente como estándar y determina la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas para estimar el área superficial específica de un sólido por medio de la siguiente relación matemática:

$$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \cdot \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.4)$$

Dónde:

$P$  = Presión del gas.

$P_0$  = Presión de saturación de vapor a la temperatura ambiente del contenedor del adsorbente.

$P/P_0$  = Presión del gas relativa

$C$  = Constante relacionada con la fuerza de interacción entre el gas y el sólido

$X$  = Cantidad de gas adsorbido a cierta presión relativa ( $P/P_0$ )

$X_m$  = Capacidad de la monocapa

Esta técnica fue llevada a cabo mediante adsorción de nitrógeno en un equipo marca QUANTACHROME modelo Nova touch NT1LX-1. Las muestras fueron desgasificadas a 150 °C durante 12 horas, antes de determinar el área superficial específica de cada muestra.

### 3.4.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido fue utilizada para obtener información relacionada con la superficie de las nanopartículas de  $TiO_2$  obtenidas, como morfología y tamaño de partícula. Para la caracterización por medio de esta técnica, se utilizó un equipo JEOL JSM-7600F FEG SEM, obteniendo con esto un contraste superficial de la muestra por medio de los electrones secundarios emitidos.

Para la preparación de la muestra en MEB no fue necesario recubrir la muestra con ningún material como Au, Ag o Cu, debido a que es conductora y pudo ser caracterizada en el equipo sin problema.

### ***3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET).***

Para llevar a cabo la caracterización por microscopía electrónica de transmisión, se empleó un microscopio electrónico de transmisión marca PHILIPS modelo TECNAI F20. Los análisis de TEM incluyeron las técnicas convencionales de patrones de difracción de área selecta, campo claro y campo oscuro. El análisis realizado por MET, permitió obtener información sobre la morfología y el tamaño de los cristales. Los patrones de difracción de área selecta, por su parte, permitieron corroborar las estructuras cristalinas presentes en el producto obtenido.

### ***3.4.6 Espectroscopía ultravioleta visible (UV Vis)***

Para determinar el ancho de banda y los estudios de absorción fue utilizado un espectrofotómetro PERKIN ELMER LAMBDA 35, empleando la técnica de UV Vis en los polvos de anatasa en un intervalo de longitud de onda de 300 a 800 nm. Para llevar a cabo las mediciones, se utilizaron celdas de cuarzo, en las cuales se introdujo la muestra líquida preparada con 0.01 gr. de TiO<sub>2</sub> en 20 ml. de agua, con un solo barrido en cada una de ellas.

#### ***3.4.6.1 Cálculo del band gap.***

Los pasos para determinar el *band gap* del material del espectro de absorción son:

- 1) A partir de los datos de la gráfica de absorción UV-Vis, se emplean valores de longitud de onda para calcular la energía del fotón, usando la siguiente fórmula:

$$hv = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.5)$$

Donde,  $h\nu$  es la energía del fotón (eV),  $\lambda$  es la longitud de onda a partir de los valores de la gráfica de absorción y 1240 es el valor obtenido de la multiplicación de la velocidad de la luz y la constante de Planck.

- 2) Posteriormente, se calcula el coeficiente de absorción a partir de muestras líquidas con la siguiente fórmula:

$$\alpha = \ln \frac{1}{10^{-A}} \quad (3.6)$$

Dónde,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $A$  es el valor de absorbancia.

- 3) Finalmente, se realiza una gráfica de energía del fotón ( $h\nu$ ) contra la multiplicación del coeficiente de absorción por la energía del fotón ( $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ). A continuación, de la gráfica obtenida, se realiza una extrapolación de la porción lineal de la curva hasta el valor cero de absorción. El intercepto de la extrapolación con el eje de energía indica el valor del *band gap*.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS.

En este capítulo se integran los resultados obtenidos en el proceso para la obtención de los polvos de anatasa. Primeramente, se reportan los resultados de la obtención del titanil sulfato a partir de anatasa comercial y, posteriormente, discuten los resultados a partir de la caracterización de los polvos obtenidos a diferentes valores de pH de la solución acuosa de titanil sulfato a diferentes temperaturas de procesamiento hidrotermal para evaluar el efecto de ambas variables sobre el material obtenido.

### **4.1 Síntesis del titanil sulfato a partir de anatasa comercial.**

#### ***4.1.1 El papel de los parámetros de reacción (temperatura y relación de sólidos) en la obtención del titanil sulfato.***

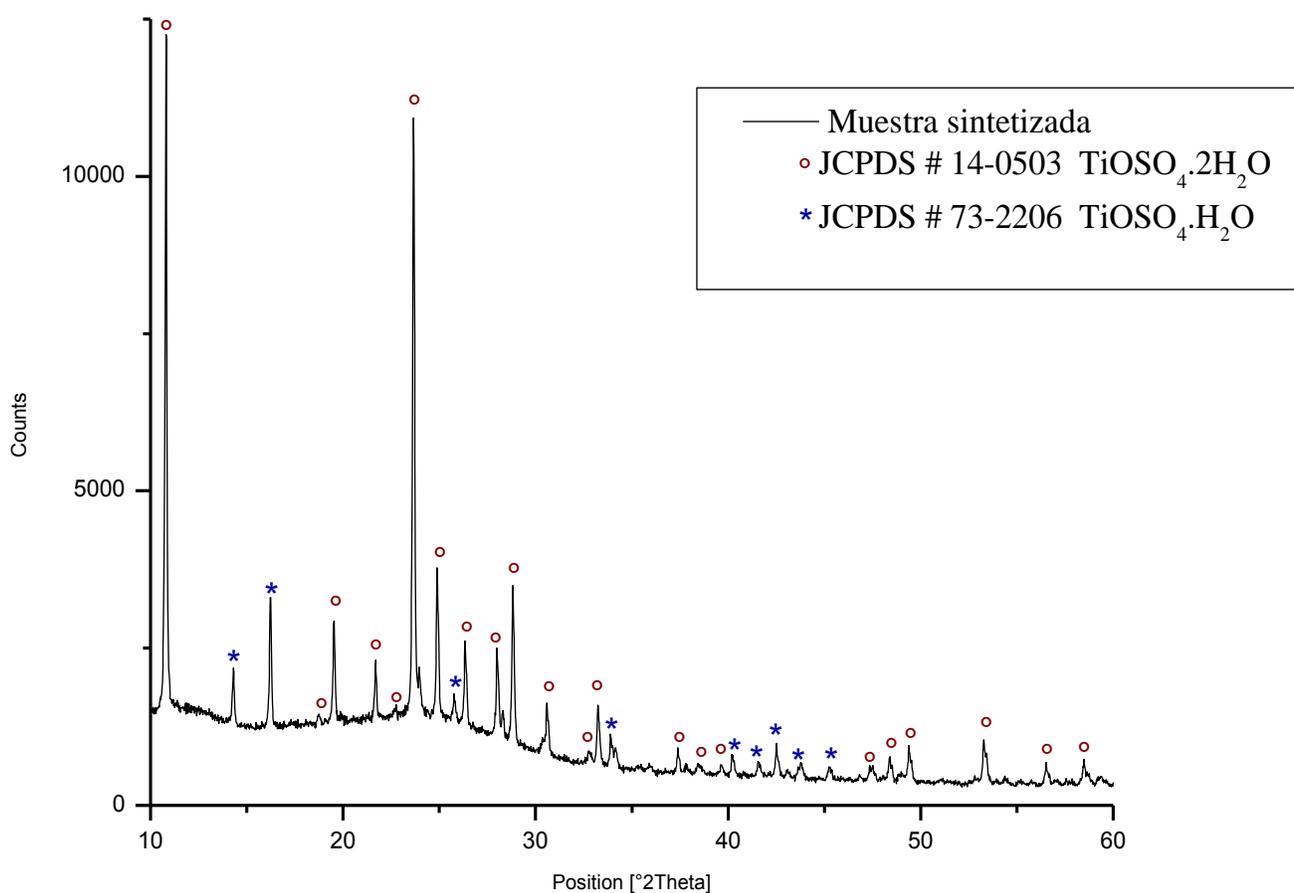
Por medio de la experimentación a diferentes temperaturas del solvente ácido sulfúrico, así como de la mezcla ácido sulfúrico:titanio comercial, se encontró que la temperatura óptima para lograr la disolución de la anatasa en el ácido sulfúrico es de 100 °C, ya que al intentar utilizar el solvente a temperatura marginalmente menor (80 °C-90 °C), no se llevaba a cabo la reacción entre ambos reactivos. La precipitación del  $\text{TiOSO}_4$  comenzó a darse a una temperatura de 210 °C. Fue necesario detener el calentamiento inmediatamente y agregar una solución acuosa de ácido sulfúrico al 50 %, ya que de no hacerlo la precipitación se acelera, formando una masa pegajosa, difícil de manipular para su posterior tratamiento de lavado, centrifugado y secado, necesario para la preparación de la muestra para ser caracterizada.

#### ***4.1.2 Estudio estructural del titanil sulfato sintetizado.***

El titanil sulfato sintetizado a partir de la reacción entre la anatasa comercial y el ácido sulfúrico concentrado al 96%, fue caracterizado mediante DRX a fin de confirmar las fases presentes. El difractograma de la Figura 4.1 muestra que la composición de fases del titanil sulfato obtenido mediante esta metodología es  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (tarjeta JCPDS # 14-0503) [78] que coincide con el compuesto reportado por Kolen'ko y col. [5, 78] obtenido a partir de un precipitado amorfo de

TiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, además, presenta picos de menor intensidad característicos del TiOSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O (tarjeta JCPDS # 73-2206). En dicho difractograma de la Figura 4.1 se observó una pequeña pancita que es debido a que la muestra analizada no se encontraba totalmente seca.

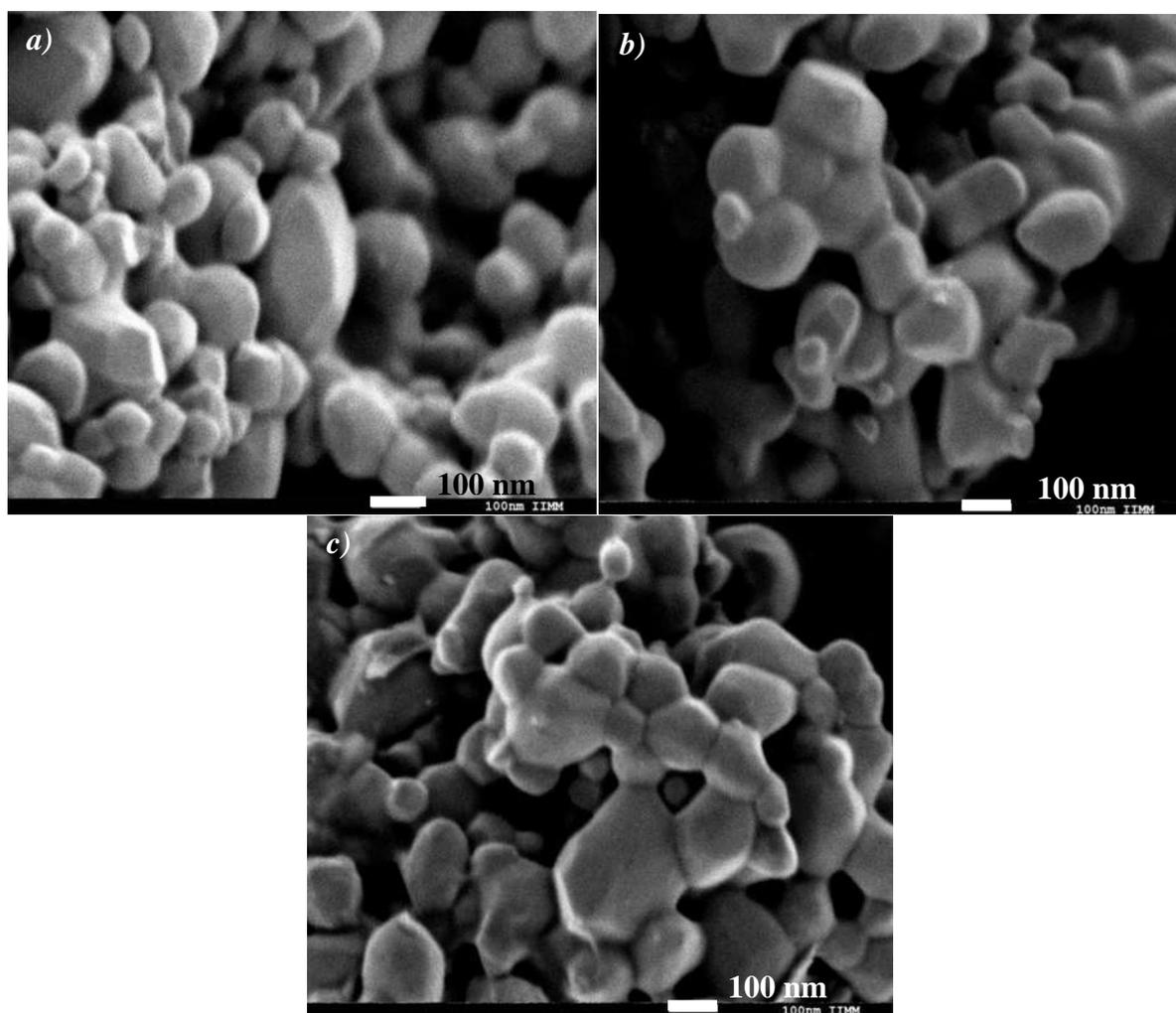
Estudios anteriores [79], muestran que el proceso de obtención del titanil sulfato inicia primeramente con la formación del TiOSO<sub>4</sub> anhidro, que posteriormente comienza a nuclear formando un precipitado de TiOSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O y finalmente TiOSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Esta evolución en el proceso, también puede ser observada durante el desarrollo del experimento, donde inicialmente se puede ver el TiOSO<sub>4</sub> en una solución amarilla semitransparente, que posteriormente comienza a presentar turbidez y cambiar de coloración a amarillo claro o blanco.



**Figura 4.1** Difractograma del polvo de TiOSO<sub>4</sub> obtenido a partir de anatasa comercial.

### 4.1.3 Morfología del titanil sulfato sintetizado.

Las imágenes obtenidas por MEB (Figuras 4.2 (a), (b) y (c)) del polvo de titanil sulfato, muestra un tamaño de partícula submicrónico de aproximadamente 0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro, similar al de la anatasa comercial empleada para su síntesis. Comienza a ser visible un facetamiento en forma piramidal característico de la anatasa. En las Figuras 4.2 (b) y (c) de este documento, puede ser observado un arreglo de aglomerados en forma de flor en prácticamente toda la muestra. El hábito cristalino mostrado difiere notoriamente del hábito acicular mostrado por la variedad dihidratada como fase pura [80].



**Figura 4.2** Imágenes de MEB del  $\text{TiOSO}_4$  obtenido a partir de anatasa comercial a 100, 000 X.

## 4.2 Efecto del pH en las propiedades estructurales, físicas y ópticas del TiO<sub>2</sub> sintetizado.

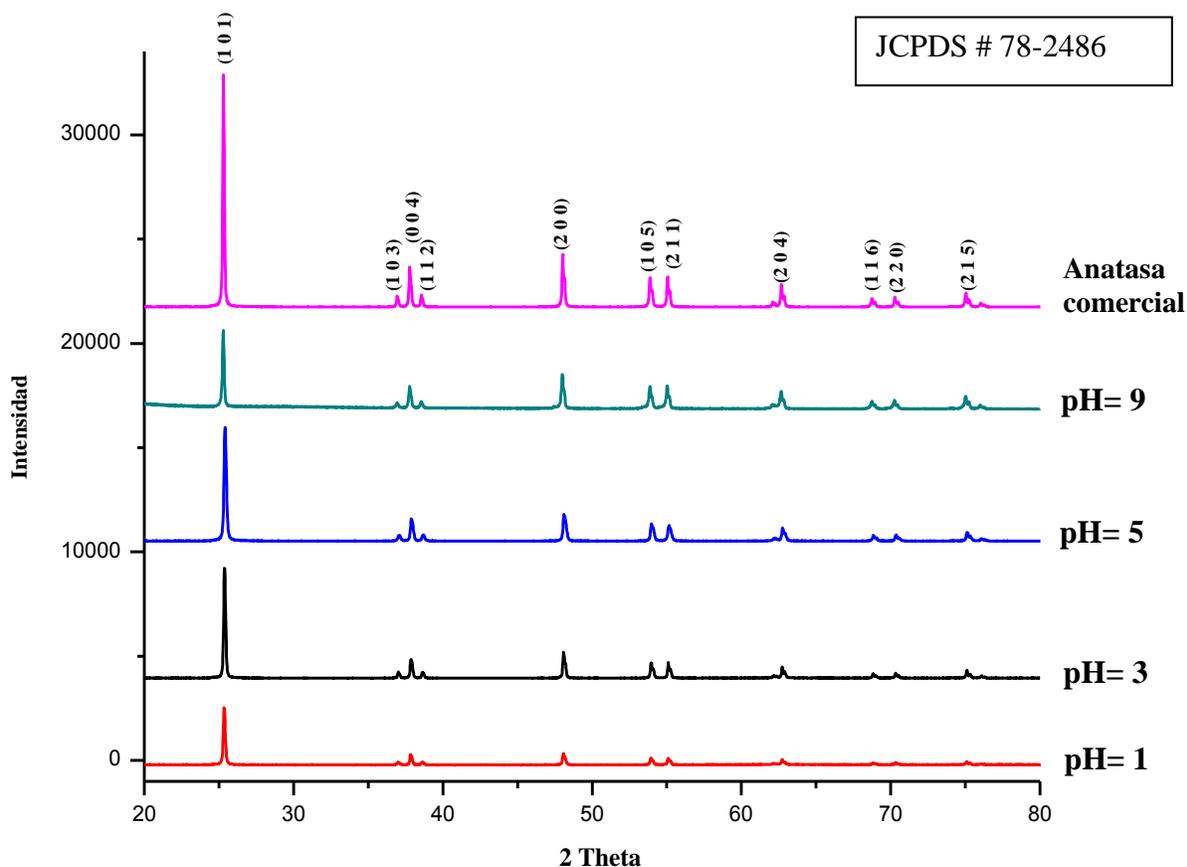
### 4.2.1 Difracción de rayos X.

Los polvos de dióxido de titanio obtenidos a una temperatura de reacción de 200 °C, a diferentes valores de pH por medio de la síntesis hidrotérmica del TiOSO<sub>4</sub> sintetizado en la etapa 1 de este trabajo, fueron caracterizados por difracción de rayos X, con el propósito de evaluar el efecto de la variación de pH sobre su estructura cristalina y tamaño de partícula, el cual se obtuvo por esta técnica por medio de la ecuación de Scherrer.

En la Figura 4.3 se observan los difractogramas de rayos X de los polvos de dióxido de titanio obtenidos a una temperatura de 200 °C a valores de pH de 1, 3, 5 y 9 comparados con la anatasa comercial usada como precursor. Los picos de difracción de cada difractograma de rayos X muestran en todos los casos una estructura cristalina de la fase anatasa, cuyos picos se encuentran ubicados en los valores  $2\theta = 25.3, 37.0, 37.9, 38.6, 48.1, 55.2, 62.8, 68.9, 70.4$  y  $75.3$ , los cuales son atribuidos a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (205) de la estructura cristalina de la anatasa, respectivamente (JCPDS # 78-2486). Como se puede observar, no existen picos ubicados a ángulos de  $27.28, 36.16$  y  $54$  que representan los planos principales para rutilo, (110), (101) y (211), respectivamente. Del mismo modo, no se presentaron picos en los ángulos  $25.40, 25.67$  y  $30.91$  que representan a los planos principales de la brookita (210), (111) y (211), respectivamente, por lo que se descarta la presencia de estas dos fases, encontrándose únicamente la fase anatasa, lo cual concuerda con resultados obtenidos anteriormente como el de Kolen'ko y col. [5, 78], sobre la síntesis de dióxido de titanio obtenido a partir de TiOSO<sub>4</sub> a temperatura similar a la experimentada en este trabajo. Con lo anterior, se puede notar que el pH no tuvo influencia alguna sobre la aparición de otras fases del dióxido de titanio a estas condiciones de temperatura y tiempo.

Haciendo referencia nuevamente a la Figura 4.3, se puede apreciar que la anatasa comercial presenta picos más intensos y estrechos, lo cual es atribuido a la alta cristalinidad y al tamaño de partícula superior comparado con cada una de las muestras de anatasa sintetizadas a los diferentes

valores de pH. También es notorio que a medida que aumenta el valor de pH, dentro del rango ácido (pH 1, 3 y 5), se presenta una mayor intensidad en los picos, lo cual indica mayor cristalinidad del material, pero a la vez, se observa un estrechamiento de los mismos, que es indicio de tamaños de partículas más grandes. Este hecho, ha sido comprobado en trabajos anteriores como el de Isley y col., entre otros, [77, 81] al incrementarse el valor de pH, el tamaño de partícula también aumenta, debido a que el grado de aglomeración crece al acercarse al punto isoelectrónico.



**Figura 4.3.** Difractogramas de rayos X del dióxido de titanio obtenido por procesamiento hidrotérmal a 200 °C de TiOSO<sub>4</sub> a pH 1, 3, 5 y 9.

Para complementar el análisis de los difractogramas de rayos X, se determinó el tamaño de cristal a partir de la ecuación de Scherrer ( $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ ), donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X ( $\text{CuK}_\alpha = 0.15406 \text{ nm}$ ),  $K$  es una constante de forma tomada como 0.89, valor elegido considerando cristales esféricos, así como la forma en que fue determinada la anchura  $\beta$  [14],  $\beta$  es el ancho de pico tomada a la mitad de su altura máxima (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. El plano (101) fue elegido para calcular el tamaño de cristal. En la Tabla 4.1 se resumen los valores de tamaño promedio de cristal obtenido por esta técnica, para cada una de las muestras sintetizadas.

En la Tabla 4.1, se puede apreciar que el tamaño de cristal disminuyó a medida que el pH disminuyó y se alejó del punto isoeléctrico, siendo la muestra sintetizada a pH 1 la que presentó menor tamaño.

**Tabla 4.1.** Tamaño de cristal de los polvos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por tratamiento hidrotermal a  $200^\circ\text{C}$  de soluciones acuosas de  $\text{TiOSO}_4$  a diferentes valores de pH.

<b>Solución inicial y pH.</b>	<b>Condiciones de síntesis T, t</b>	<b>Tamaño de partícula (nm)</b>
<i>Solución de <math>\text{TiOSO}_4</math> 0.25 M, pH 1</i>	200 °C, 2 horas	44.05
<i>Solución de <math>\text{TiOSO}_4</math> 0.25 M, pH 3</i>	200 °C, 2 horas	49.31
<i>Solución de <math>\text{TiOSO}_4</math> 0.25 M, pH 5</i>	200 °C, 2 horas	52.72
<i>Solución de <math>\text{TiOSO}_4</math> 0.25 M, pH 9</i>	200 °C, 2 horas	53.65
<i>Anatasa comercial</i>	-----	131.90

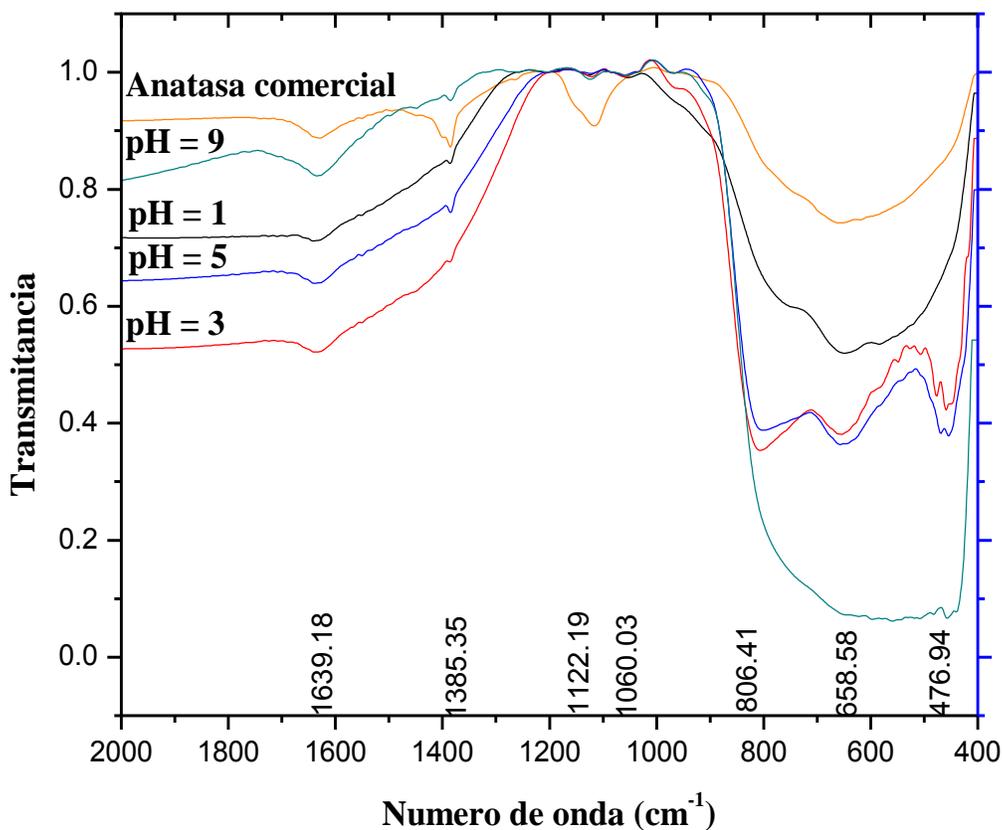
#### 4.2.2 Espectroscopia infrarroja.

La caracterización por espectroscopia infrarroja, se llevó a cabo en este apartado con el objetivo principal de evidenciar los grupos funcionales presentes en cada muestra sintetizada, así como establecer el efecto del valor del pH sobre éstos. De igual manera, comprobar si existe o no la presencia de vibraciones atribuidas a los iones sulfato en las muestras sintetizadas, además de las bandas características de la fase anatasa.

Para establecer el efecto del pH sobre los grupos funcionales presentes, en la Figura 4.4 se muestran los espectros IR de las muestras tratadas por vía hidrotermal a diferentes valores de pH 1, 3, 5 y 9 a una temperatura de reacción hidrotermal de 200 °C. En todos los casos se presenta una banda a  $1639.18\text{ cm}^{-1}$  que corresponden al modo de flexión del agua, y grupos hidroxilos, debido a la humedad absorbida por el material [82, 83]. Observando específicamente la región comprendida entre  $400\text{ y }1000\text{ cm}^{-1}$  del espectro, aparecen las bandas características de la anatasa. Las bandas ubicadas a  $658.58\text{ cm}^{-1}$  y a  $476.94\text{ cm}^{-1}$  existentes en todos los espectros, son asociadas a los grupos funcionales Ti-O-Ti de la anatasa [82], así como una banda  $806.41\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace Ti-O de la anatasa. Para el caso específico del  $\text{TiO}_2$  sintetizado a pH 9, la banda a  $658.58\text{ cm}^{-1}$  es muy poco notoria, debido a la baja intensidad, además de no presentar tampoco la banda a  $806.41\text{ cm}^{-1}$  [84]. El hecho de que a pH 9 no se encuentren bien definidas las bandas de la anatasa, puede deberse a que a un pH básico la difusión es más lenta y, no propicie estabilidad en la fase anatasa a las condiciones de temperatura y tiempo a la que fueron sintetizadas. En lo referente a la anatasa comercial empleada como precursor y que se muestra a efecto de comparación en la Figura 4.4, únicamente se observa una de las bandas provenientes a un modo de vibración de la anatasa, la cual se encuentra ubicada a  $658.58\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, se observa la presencia de bandas con muy baja intensidad ubicadas a  $1385.35\text{ cm}^{-1}$  y  $1060.03\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración del enlace Ti-N-O [83], lo cual indica que a estas condiciones de reacción, el nitrógeno proveniente del  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizado para ajustar el pH, formó un enlace muy débil con el titanio y el oxígeno. Una banda apenas perceptible, se ubica a  $1122.19\text{ cm}^{-1}$ , la cual es debida al ión sulfato libre [85], proveniente del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado durante

el proceso de síntesis. Respecto a estas impurezas, se puede concluir que el pH no tuvo algún efecto sobre ellas, ya que en todos los espectros se observan las bandas con la misma baja intensidad.



**Figura 4.4.** Espectros de IR de la anatasa sintetizada con soluciones acuosas tratadas vía hidrotermal a 200 °C a pH 1, 3, 5 y 9.

#### 4.2.3 Área superficial.

El área superficial obtenida por la técnica de BET en cada una de las muestras de polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de pH, es consistente con la teoría y con trabajos realizados anteriormente [5] que afirman que a un menor tamaño de partícula, el área superficial aumenta.

En la Tabla 4.2, se resumen los resultados del área superficial para cada muestra de anatasa sintetizada, así como de la anatasa comercial empleada como precursor, incluyendo el tamaño de

partícula obtenido por la técnica de DRX, para facilitar la interpretación de la correlación que existe entre ambas. En dicha tabla comparativa se puede observar que cuando los polvos de anatasa son sintetizados a estas condiciones constantes de temperatura y tiempo, variando los valores de pH, el área superficial es pequeña en todas las muestras (pH 1, pH 3, pH 5 y pH 9), aunque mostraron un aumento comparadas con el área superficial de la anatasa comercial usada como precursor. Esto es debido al tamaño de partícula que se obtuvo, así como a la aglomeración que existe entre ellas. Por tal motivo, como era de esperarse, al tener un efecto el valor de pH sobre el tamaño de partícula, el área superficial también varía. Para la muestra sintetizada a pH 1, se obtuvo el área superficial más alta,  $18.7098 \text{ m}^2/\text{g}$ , comparado con el resto de las muestras sintetizadas a iguales parámetros de temperatura y tiempo. Dado lo anterior, es muy notorio que con un pH altamente ácido durante el proceso hidrotermal, se puede obtener un material con área superficial mucho mayor que al realizar el mismo proceso a pH más cercano al punto isoeléctrico de la anatasa. Esto es, debido a que las partículas tienden a aglomerarse menos.

**Tabla 4.2.** Área superficial y tamaño de partícula de los polvos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por tratamiento hidrotermal de soluciones acuosas de  $\text{TiOSO}_4$  a diferentes parámetros de procesamiento.

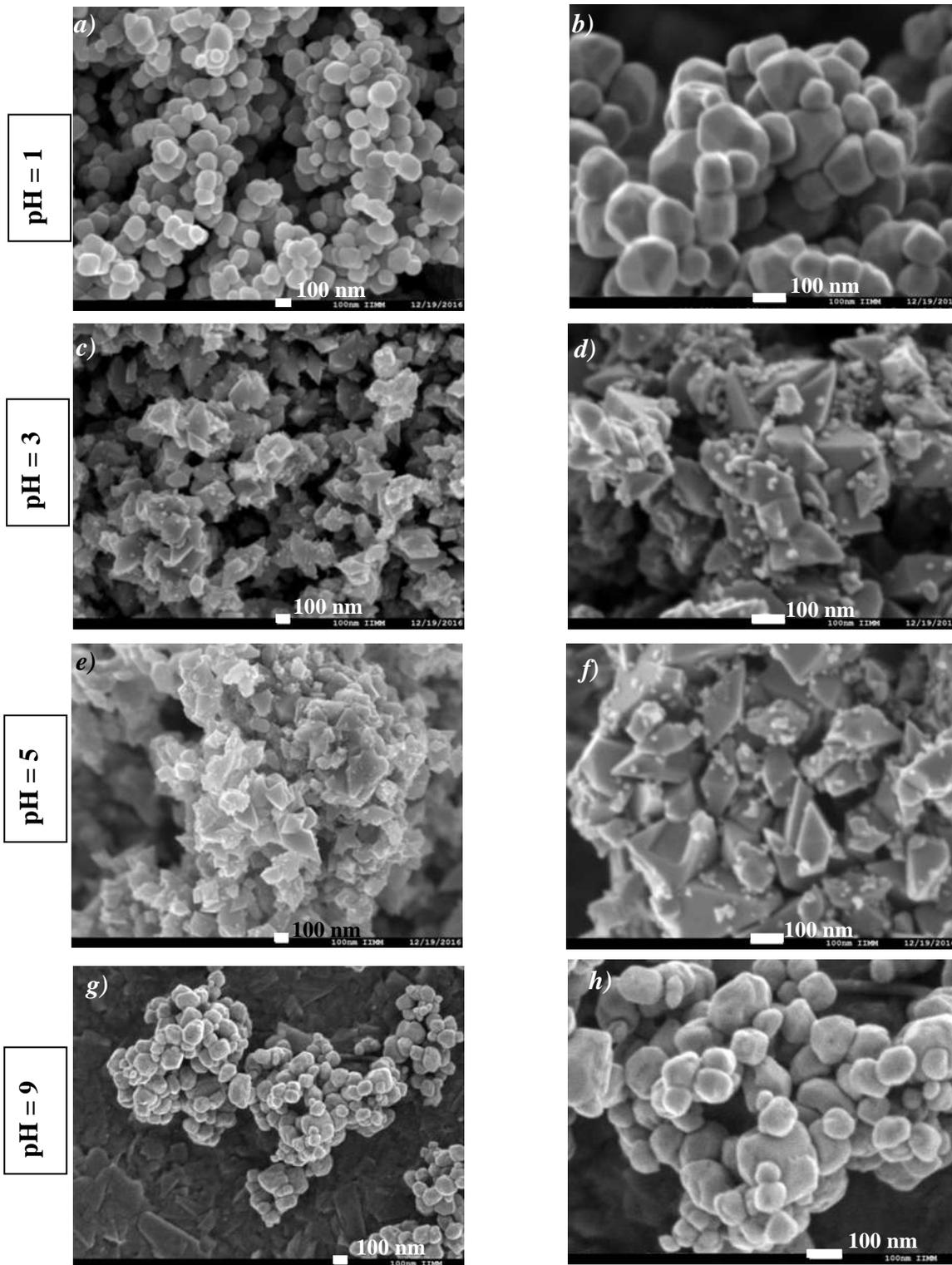
<b>Solución inicial y pH.</b>	<b>Condiciones de síntesis <i>T, t</i></b>	<b>Tamaño de partícula <i>(nm)</i></b>	<b>Área Superficial <i>(m<sup>2</sup>/g)</i></b>
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.25 M, pH 1</i>	200 °C, 2 horas	44.05	18.70 98
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.25 M, pH 3</i>	200 °C, 2 horas	49.31	14.8559
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.25 M, pH 5</i>	200 °C, 2 horas	52.72	12.8707
<i>Solución de TiOSO<sub>4</sub> 0.25 M, pH 9</i>	200 °C, 2 horas	53.65	14.9184
<i>Anatasa comercial</i>	-----	161.90	9.6020

#### **4.2.4 Microscopía electrónica de barrido.**

Para establecer el efecto de la variación del pH sobre morfología y el tamaño de las partículas de TiO<sub>2</sub> se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 4.5 (a)-(h) se puede apreciar el tamaño de partícula de cada una de las muestras a diferentes valores de pH sintetizadas a 200 °C, durante dos horas.

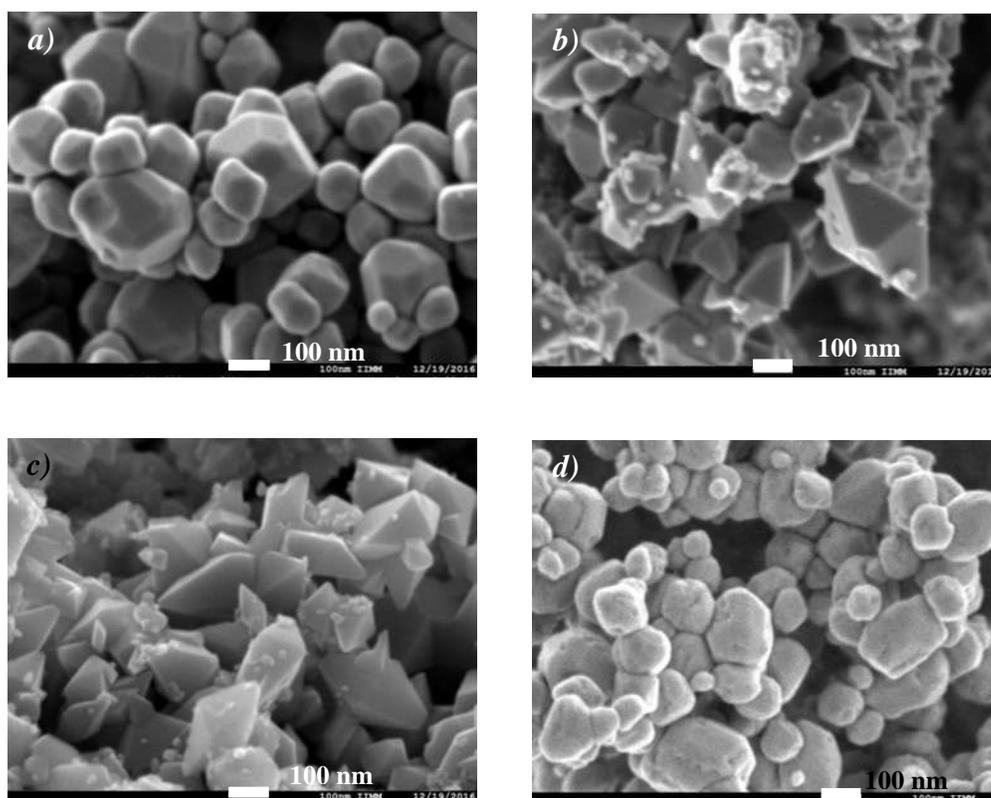
Para el caso de los polvos obtenidos a un pH de 1 (Figura 4.5 (a) y (b)) se observa que el menor tamaño de las partículas obtenidas ronda entre los 50 y 100 nm la gran mayoría de ellas y una distribución de tamaño estrecho. Las partículas obtenidas a pH 3 (Figura 4.5 (c) y (d)) y pH 5 (Figura 4.5 (e) y (f)) presentan un crecimiento a medida que aumenta el valor del pH. A pH 3 se pueden observar partículas cuya magnitud de menor tamaño ronda entre 80 nm y 120 nm, pero además se pueden ver pequeñas partículas de menos de 10 nm adheridas a las partículas mayores. Un comportamiento similar fue observado en las partículas sintetizadas a pH 5, donde la mayoría de las partículas de la muestra poseen una longitud menor de una de sus caras de entre 80 nm y hasta 240 nm, por lo que es evidente el crecimiento debido al aumento del valor de pH. También en esta última se pueden notar partículas menores a 10 nm adheridas a las partículas mayores. Un comportamiento bimodal en la distribución de tamaño que presentan los polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a partir de soluciones acuosas a pH 3 y pH 5 fueron encontrando también por Isley y Penn [77] en muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de pH ácido durante la técnica sol-gel. Las partículas obtenidas a pH 9 de la Figura 4.5 (g) y (h), presentan a simple vista un tamaño similar al obtenido a pH 3 (entre 80 y 120 nm), concordante con los resultados obtenidos por medio de la ecuación de Scherrer.

El aumento en el tamaño de partícula al aumentar el valor de pH se debe al aumento en la aglomeración que puede dar como resultado un crecimiento por “coarsening”, que es cuando partículas grandes crecen a expensas de partículas pequeñas. Isley y Penn [77] llevaron a cabo un estudio sobre el tipo de crecimiento de las partículas que ocurre al variar el pH dentro del rango ácido, en el cual encontraron que al usar un pH de 0.5 anterior al envejecimiento hidrotermal, no había evidencia de crecimiento por agregación orientada, sin embargo si se llevaba a cabo un crecimiento de las partículas por “coarsening” ó engrosamiento.



**Figura 4.5** Micrografías de MEB de las muestras de anatasa obtenidas a diferentes aproximaciones de las muestras con distintos valores de pH. a) pH 1, 40 000 x, b) pH 1, 100 000x, c) pH3, 40 000 x, d) pH 3, 100 000x, e) pH 5, 40 000 x y f) pH 5, 100 000x, g) pH 9 40000x h) pH 9 100 000x.

Varios autores [77, 86] han reportado un efecto en la morfología de las partículas por métodos sol-gel y tratamiento hidrotérmal. El aumento del valor de pH de las soluciones acuosas que se utilizaron en la síntesis de los polvos de  $\text{TiO}_2$  aquí descrita, ha provocado cambios importantes en la morfología. En las muestras a pH 1, pH 3 y pH 5 se pueden ver partículas bien facetadas, pero con forma diferente. El  $\text{TiO}_2$  obtenido a pH 1 (Figura 4.6 (a)) presenta partículas facetadas bipiramidales truncadas. A pH 3 (Figura 4.6 (b)) se obtienen partículas facetadas con una forma bipiramidal y ángulos más agudos, lo cual se intensifica en la muestra a pH 5 (Figura 4.6 c), en la cual se observan partículas bipiramidales más agudas y alargadas. A diferencia de las muestras sintetizadas a pH ácido, a pH 9 las partículas no presentan un claro facetamiento.

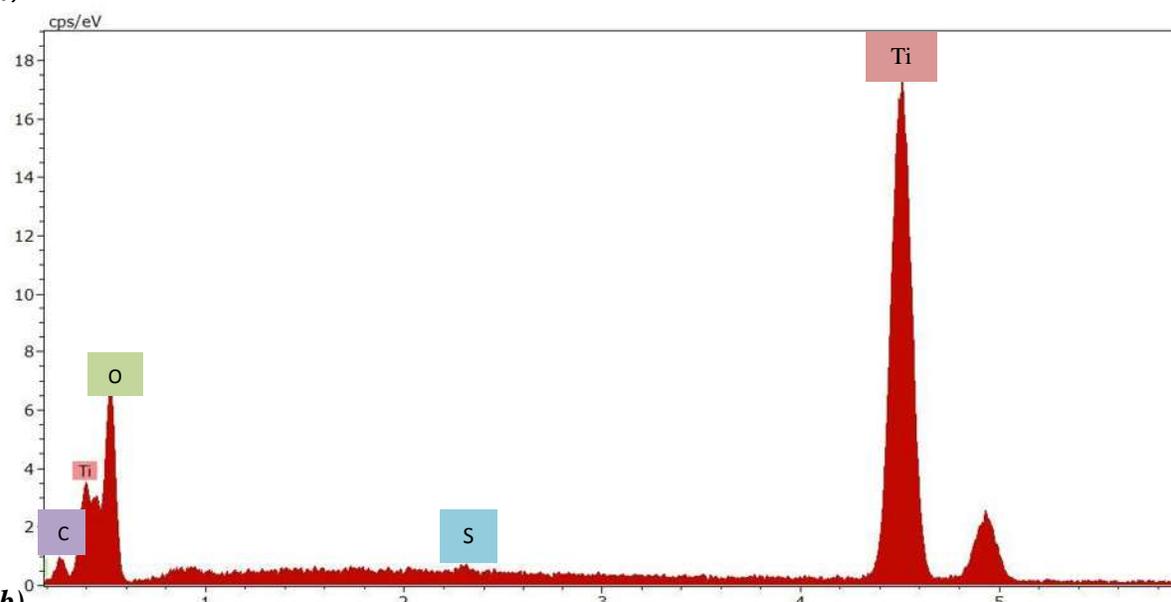


**Figura 4.6** Micrografías de MEB a 100 000x de los polvos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos a temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C, a partir de soluciones acuosas a a) pH 1, b) pH 3, c) pH 5 y d) pH 9.

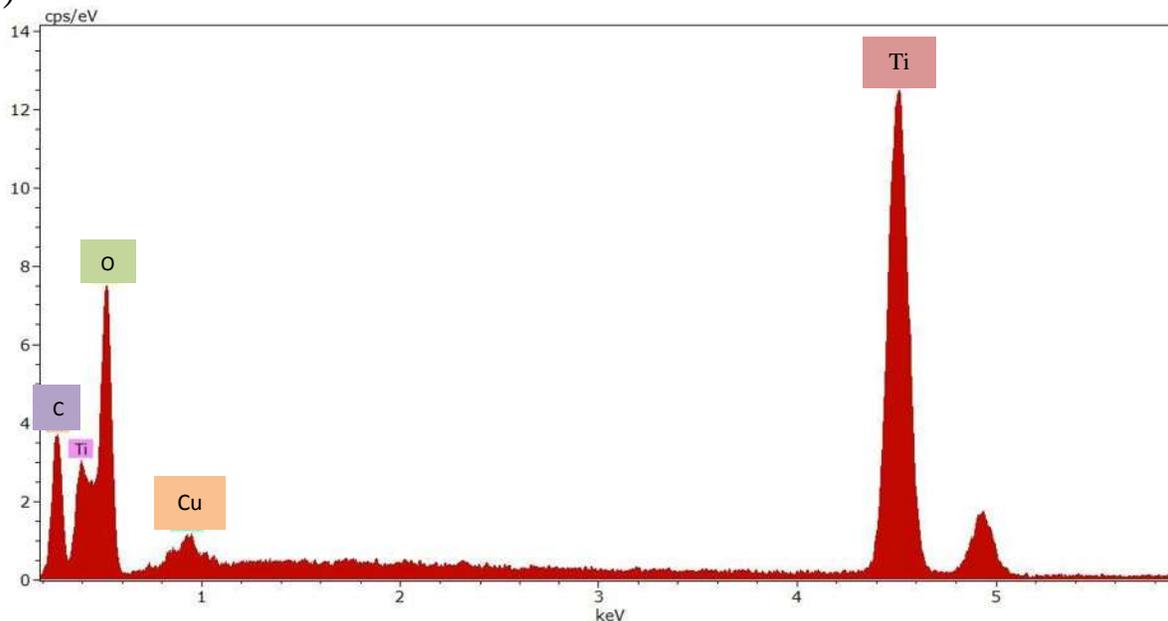
#### 4.2.5 Composición química elemental de las muestras por EDX.

La composición química elemental de una zona representativa de cada muestra se determinó por análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), en el cuál se evidenció que el  $\text{TiO}_2$  obtenido a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , a pH 1, 3, 5 y 9, presenta en su composición únicamente los elementos correspondientes al  $\text{TiO}_2$ , que son Ti y O (Figura 4.7 (a) – (d)), mostrando solo en la muestra sintetizada a pH 1 una cantidad insignificante del azufre proveniente del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado durante la síntesis. Elementos como el cobre y el carbono, son debido al portamuestras utilizado.

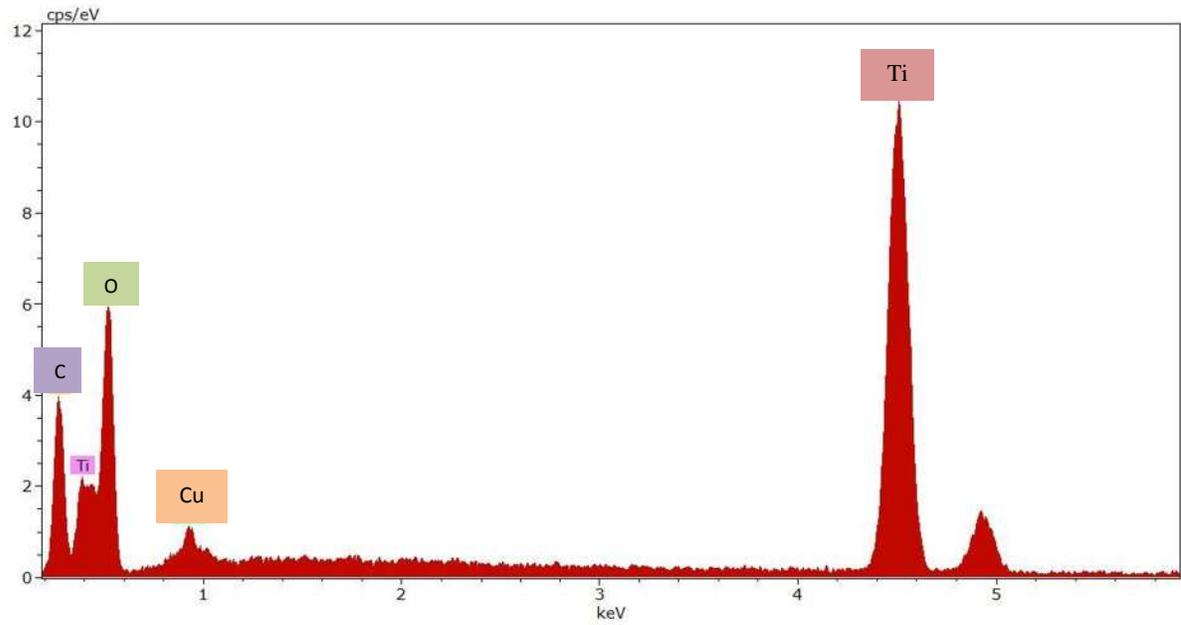
a)



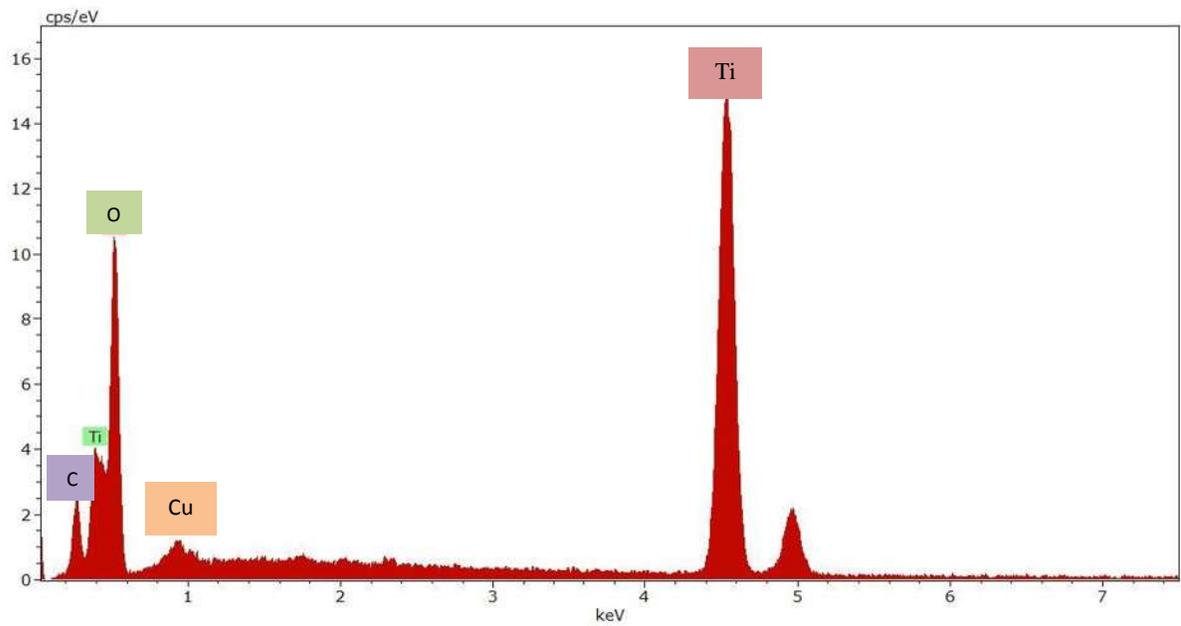
b)



c)



d)



**Figura 4.7.** Análisis EDX de una zona representativa a partir de una imagen de MEB de la muestra sintetizada a 200 °C con valor de pH a) pH 1, b) pH 3, c) pH 5 y d) pH 9.

#### ***4.2.6 Microscopía electrónica de Transmisión.***

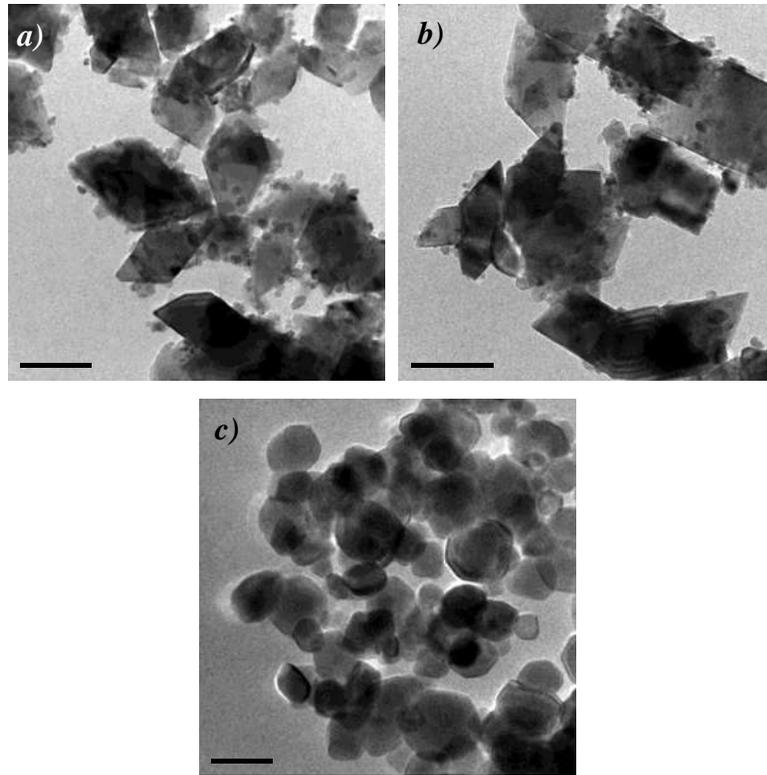
Por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) es posible corroborar los resultados obtenidos a través de las demás técnicas de caracterización, principalmente los obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB) en cuanto a tamaño de partícula y morfología. Adicional a lo anteriormente mencionado, haciendo uso de MET, es posible además, obtener imágenes de alta resolución (HR-TEM) en las muestras con tamaño de partícula menor y menos gruesas para verificar la fase anatasa.

En la Figura 4.8, se observan las micrografías de muestras de  $\text{TiO}_2$  con procesamiento hidrotérmal a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante un tiempo de residencia de 2 horas a pH 3, 5 y 9, respectivamente. En estas imágenes se confirma el efecto que causó la variación del valor de pH sobre la morfología y el tamaño de partícula en cada muestra de  $\text{TiO}_2$ .

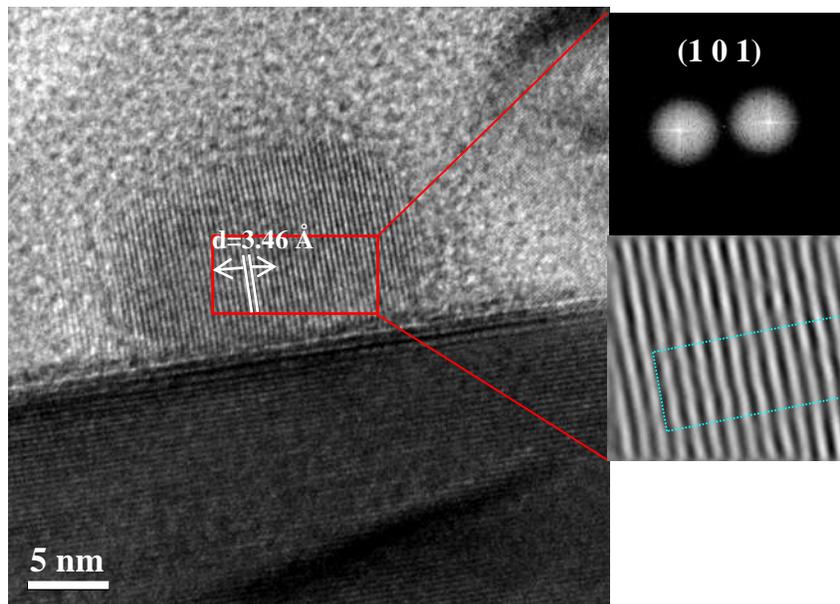
Como se había mencionado anteriormente, las muestras sintetizadas a  $200^\circ\text{C}$  a pH 3 (Figura 4.8 (a)) y pH 5 (Figura 4.8 (b)) presentaron una distribución de tamaño bimodal con partículas grandes de más de 100 nm (siendo mayor el tamaño para las partículas sintetizadas a pH 5) y partículas dentro del rango nanométrico de alrededor de 10 nm. En ambas, las partículas grandes presentaron una morfología bipiramidal. En la micrografía de las partículas a pH 9 (Figura 4.8 (c)) es más evidente la morfología semiesférica de las partículas.

Haciendo referencia nuevamente al estudio realizado por Isley y Penn [77], quienes investigaron el efecto del pH durante la síntesis sol-gel a un rango de pH ácido de 0.5-3 y un procesamiento de envejecimiento hidrotérmal a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante tiempos variables de 2-68 horas. Se encontró una coincidencia referente a la distribución de tamaño bimodal y al fuerte facetamiento de las partículas más grandes de anatasa que obtuvieron a pHs ácidos con los obtenidos en este trabajo.

Por otro lado, se determinó la distancia interplanar de un cristal de anatasa obtenido a pH 3 a través de una imagen de alta resolución observada en la Figura 4.9, indicando que pertenece al plano principal (1 0 1) de la anatasa con un valor de  $3.46\text{ \AA}$ .



**Figura 4.8** Micrografías de MET de las muestras de  $\text{TiO}_2$  obtenidos a temperatura de reacción hidrotérmal de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 horas, a partir de soluciones acuosas a a) pH 3, b) pH 5 y c) pH 9.



**Figura 4.9** Micrografía de MET-AR de la muestra de  $\text{TiO}_2$  con tratamiento hidrotérmal a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas a pH 3 y determinación de la distancia interplanar.

#### 4.2.7 Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV Vis).

Los espectrogramas de absorción de las muestras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a temperatura de reacción hidrotérmica constante de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a partir de soluciones acuosas con valores de pH variables se presentan en la Figura 4.10. El  $\text{TiO}_2$ , generalmente presenta su mayor absorción en la región UV del espectro, es decir, en una longitud de onda menor a  $380\text{ nm}$ .

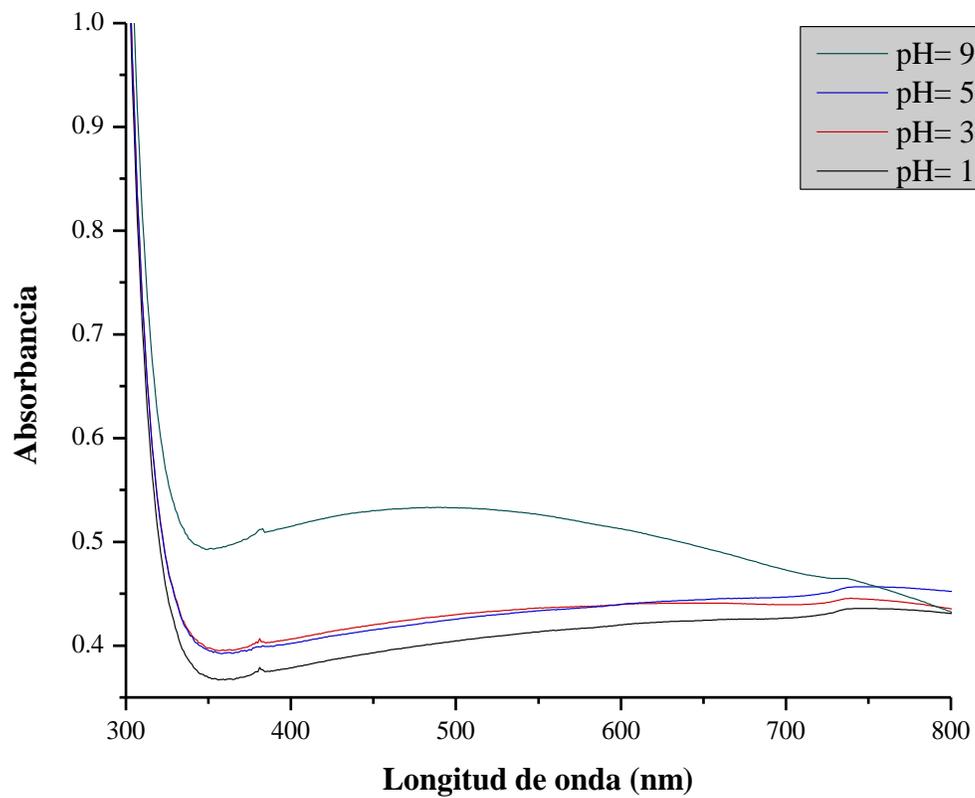
En la Figura 4.10 se puede apreciar que a medida que aumenta el valor de pH durante el procesamiento hidrotérmico del  $\text{TiO}_2$  sintetizado, aumenta también su valor de absorbancia. En este caso, los valores de pH ácidos (1, 3 y 5) presentan menor absorbancia que la muestra sintetizada a pH 9, siendo la muestra de  $\text{TiO}_2$  sintetizada a pH 1 la que presenta una menor absorción, un 50% menos de absorción que la muestra sintetizada a pH 9. Este comportamiento puede ser atribuido principalmente a las diferencias de *bandgap* en cada muestra.

De acuerdo con la Tabla 4.3, en la cual se resumen los valores de *band gap* de todas las muestras obtenidos por el procedimiento gráfico descrito en apartado del desarrollo experimental de este trabajo, el valor de *band gap* fue de  $3.67\text{ eV}$  para la muestra sintetizada a pH 1 y de  $3.5\text{ eV}$  para la muestra sintetizada a pH 9, concordando que a menor valor de *band gap* existe una mayor facilidad de transferencia electrónica permitiendo mejor absorción, a pesar de no presentarse aún de manera significativa en el rango visible.

Xiaoming [87] presentó un estudio sobre la síntesis de nanopartículas de anatasa por vía hidrotérmica a partir de  $(\text{TiSO}_4)_2$ , variando los valores de pH a 0,7 y 9. Los resultados que obtuvo sobre las propiedades ópticas de absorción del material, coinciden con los obtenidos en este trabajo, ya que también concluye un aumento en la absorción del material en la región visible, a medida que aumentó el valor de pH.

**Tabla 4.3.** Valores de band gap de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de pH (1, 3, 5 y 9) a 200 °C y 2 h de reacción hidrotermal.

Solución inicial y pH.	Band gap (eV)
Solución de TiOSO <sub>4</sub> 0.25 M, pH 1	3.67
Solución de TiOSO <sub>4</sub> 0.25 M, pH 3	3.66
Solución de TiOSO <sub>4</sub> 0.25 M, pH 5	3.64
Solución de TiOSO <sub>4</sub> 0.25 M, pH 9	3.50



**Figura 4.10** Espectrogramas UV-Vis de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes valores de pH (1, 3, 5 y 9) a una temperatura de reacción hidrotermal de 200 °C.

### **4.3 Efecto de la temperatura en las propiedades físicas y ópticas del TiO<sub>2</sub> sintetizado.**

Se decidió trabajar en una siguiente etapa, el procesamiento hidrotermal con los valores de pH 1 y de pH 5 a una temperatura más baja de 150 °C, para así poder determinar además, el efecto de la temperatura a un pH altamente ácido y a un pH más cercano al punto isoeléctrico de la anatasa que es de alrededor de 6.5. Se procedió a caracterizar los polvos obtenidos mediante las técnicas de DRX, IR, BET, MEB, MET y UV Vis para así poder discutir la influencia de este parámetro.

#### ***4.3.1 Difracción de rayos X.***

La caracterización por difracción de rayos X en esta etapa, se llevó a cabo con la intención de averiguar de qué manera la estructura cristalina, así como la cristalinidad y tamaño de cristalita del material sintetizado se vio afectado con la disminución de la temperatura del procesamiento hidrotermal de 200 °C a 150 °C.

En las Figuras 4.11 y 4.12 se presentan los difractogramas de los polvos de dióxido de titanio nanoestructurados bajo procesamiento hidrotermal a 150 °C y a 200 °C, con un tiempo de residencia dentro del reactor de 2 horas, a pH 1 y a pH 5, respectivamente.

En ambas imágenes se pudo corroborar que la disminución de la temperatura no influyó en la estructura cristalina del material, ya que se conserva la fase anatasa como fase única, la cual, como ya ha sido mencionado anteriormente, presenta picos en los valores  $2\theta = 25.3, 37.0, 37.9, 38.6, 48.1, 55.2, 62.8, 68.9, 70.4$  y  $75.3$ , los cuales son atribuidos a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (205) de la estructura cristalina de la anatasa, respectivamente (JCPDS # 78-2486). De igual manera, no se observó en ningún caso la presencia de picos en los ángulos  $27.28, 36.16$  y  $54$  que representan los planos principales para rutilo, (110), (101) y (211), respectivamente ni en los ángulos  $25.40, 25.67$  y  $30.91$  que representan a los planos principales de la brookita (210), (111) y (211), respectivamente.

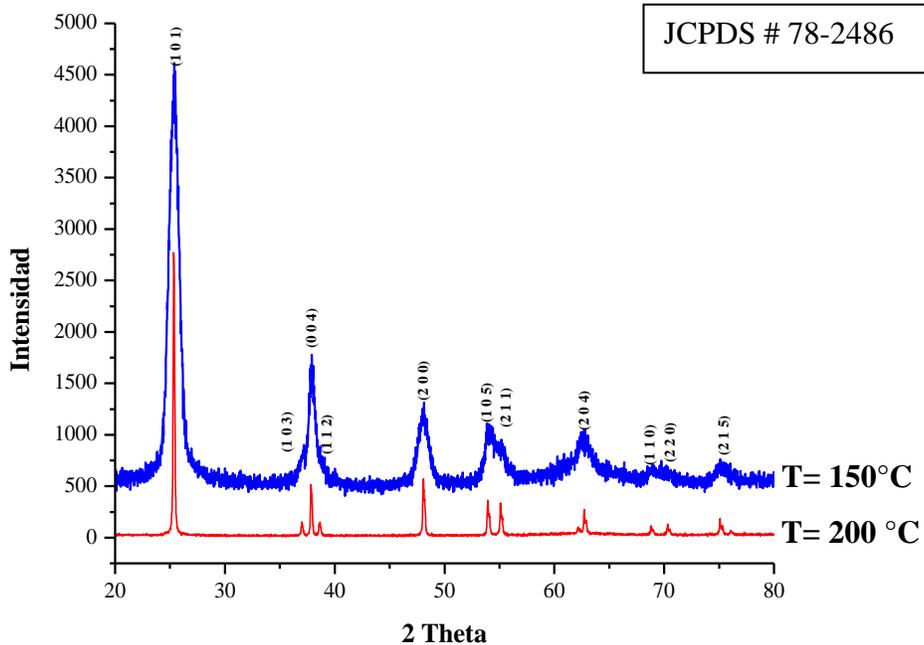
Por otro lado, tanto en la Figura 4.11 como en la Figura 4.12 es evidente que existe una variación

en la cristalinidad de la anatasa obtenida, lo cual puede ser apreciado en la intensidad de los picos, así como en la anchura de estos. En cuanto a la Figura 4.12, es aún más notoria la disminución de la cristalinidad al disminuir la temperatura, ya que al ser una solución acuosa con un valor de pH altamente ácido, promueve tamaños de cristales más finos, lo cual intensifica el efecto de la disminución de la cristalinidad. Al observar el pico principal perteneciente al plano (1 0 1) de la anatasa a ambas temperaturas, en la muestra sintetizada a 150 °C se presenta una menor intensidad y mayor anchura del pico. Asimismo, los picos pertenecientes a los planos (1 0 3), (1 1 2), (2 1 1), (1 1 0) y (2 2 0) se encuentran presentes, pero no se encuentran bien definidos como en el caso de la anatasa sintetizada a 200 °C. Por tanto, el material sintetizado con un valor de pH 1 a 150 °C, posee una menor perfección cristalina respecto al material sintetizado al mismo valor de pH pero con una temperatura de 200 °C. Este efecto, se debe a que al aumentar la temperatura de reacción se propicia el crecimiento cristalino y, por ende, resulta en una mayor perfección del cristal. Kolen'ko y col. [5, 78] han evidenciado este mismo efecto en la síntesis hidrotermal de la anatasa a 250 °C y 150 °C a partir de una solución acuosa de titanil sulfato sin controlar el pH.

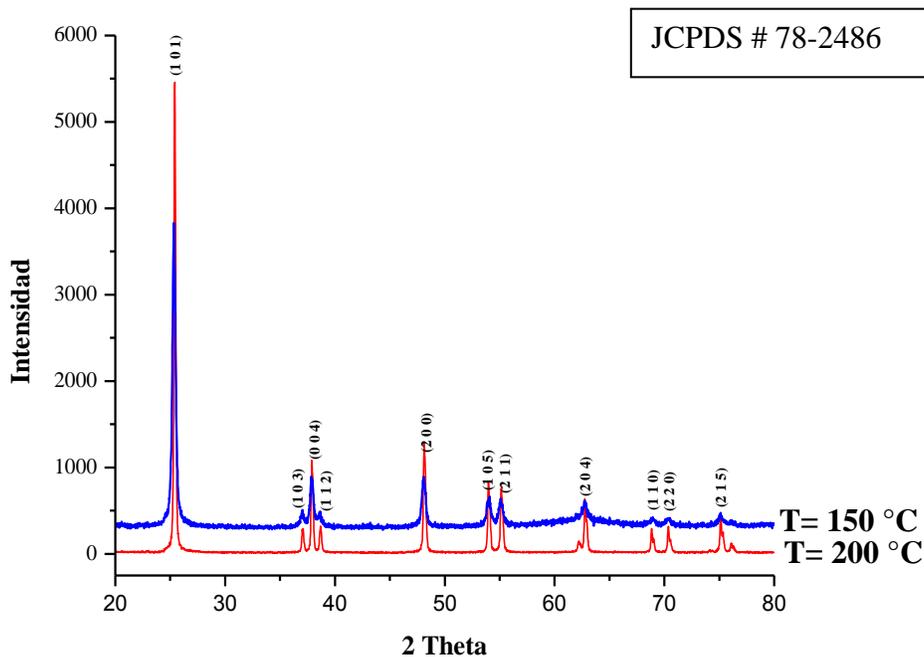
La disminución de la temperatura de 200 °C a 150 °C fue un factor determinante en la disminución del tamaño de partícula. En las Figuras 4.11 y 4.12 se evidencia que, en ambos casos, los picos son más anchos en las muestras sintetizadas a 150 °C, lo cual es indicio de un tamaño de partícula más fino. Para cuantificar el tamaño de cristal de cada muestra, se empleó la ecuación de Scherrer, siendo los resultados mostrados en la Tabla 4.4, con lo cual se corrobora la disminución de tamaño de partícula a menor temperatura.

**Tabla 4.4** Tamaño de cristalita del TiO<sub>2</sub> sintetizado a 200 °C y 150 °C manteniendo constante el pH a 1 y a pH 5.

<b>Temperatura</b>	<b>200 °C</b>	<b>150 °C</b>
<i>pH 1</i>	44.05 nm.	7.55 nm.
<i>pH 5</i>	52.72 nm	23.67 nm



**Figura 4.11** Difractogramas de rayos X de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas (150 °C y 200 °C), con un tiempo de residencia constante de 2 horas a pH 1.



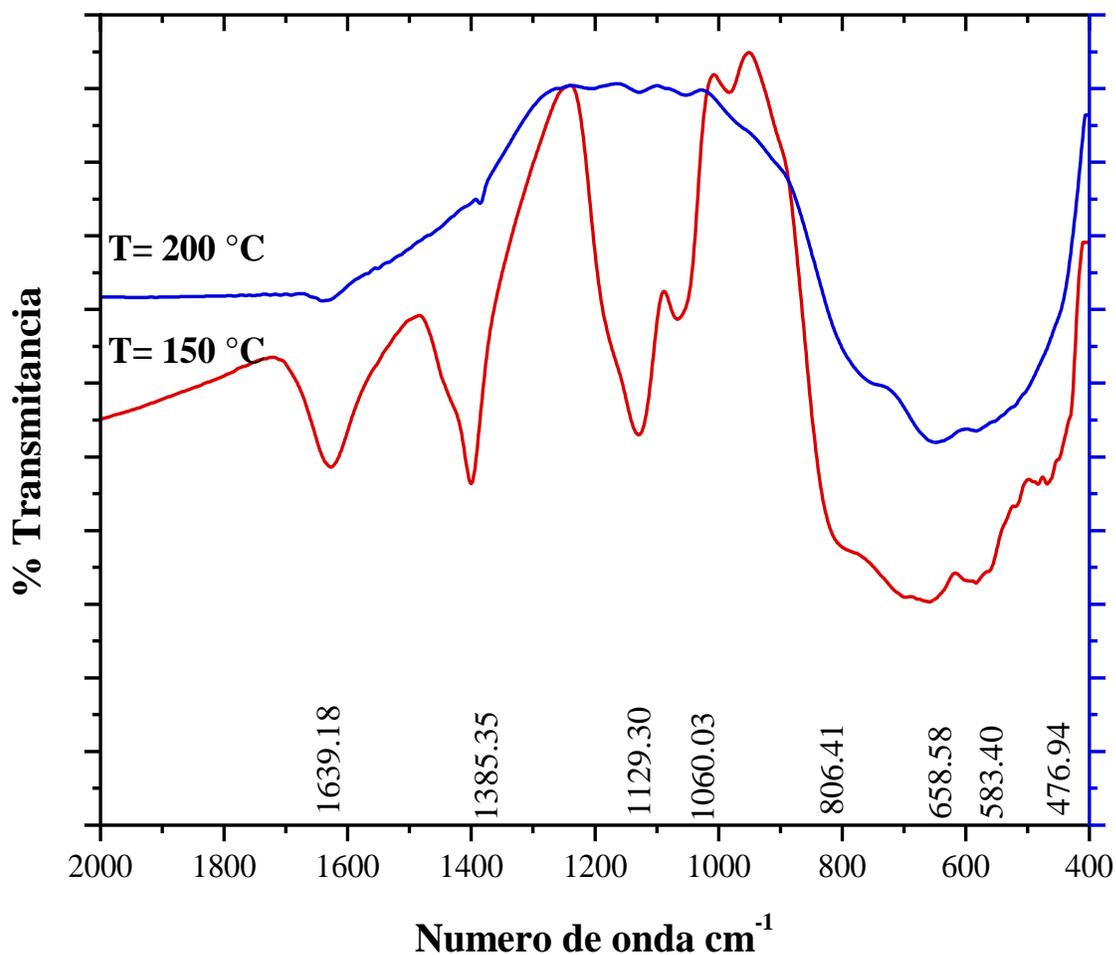
**Figura 4.12** Difractogramas de rayos X de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a diferentes temperaturas (150 °C y 200 °C), con un tiempo de residencia constante de 2 horas a pH 5.

### 4.3.2 Espectroscopía infrarrojo.

La técnica de espectroscopía infrarrojo fue aplicada a las muestras sintetizadas variando la temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C a 150 °C en cada una de las soluciones acuosas con pH 1 y pH 5, los cuales están representados en las Figuras 4.13 y 4.14, respectivamente, para cada valor de pH.

Para establecer el efecto de la temperatura sobre los grupos funcionales presentes, en la Figura 4.13 se muestran los espectros IR de las muestras tratadas por vía hidrotérmal a 200 °C y 150 °C a un valor de pH 1. De acuerdo a la literatura [82], las bandas características de la anatasa aparecen en la región comprendida entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro. En el espectro de la muestra tratada a 150 °C, aparecen dentro de ese rango las bandas a números de onda de 658.58  $\text{cm}^{-1}$ , 583.40  $\text{cm}^{-1}$  y a 476.94  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidos a los grupos funcionales Ti-O-Ti de la anatasa [82], así como una banda 806.41  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al enlace Ti-O de la anatasa. Al mismo valor de pH, pero a una temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C, se nota un ensanchamiento en las bandas de la anatasa, siendo posible distinguir únicamente las bandas a 658.58  $\text{cm}^{-1}$ , 583.40  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda ubicada a 1639.18  $\text{cm}^{-1}$  que aparece en ambos espectros, corresponden al modo de flexión del agua, y grupos hidroxilos, debido a la humedad absorbida por el material [82, 83] y es más intensa en la muestra sintetizada a 150 °C, debido a que al ser tratado a una temperatura menor, aumenta la posibilidad de seguir manteniendo mayor humedad. De manera similar, en el espectro del  $\text{TiO}_2$  con tratamiento hidrotérmal a 150 °C, se observan bandas intensas atribuidas a la vibración del enlace Ti-N-O ubicadas a 1385.35  $\text{cm}^{-1}$  y 1060.03  $\text{cm}^{-1}$  [83], mientras que en la muestra con tratamiento hidrotérmal a 200 °C apenas se percibe una banda muy débil a 1385.35  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica que a 150 °C de reacción, el nitrógeno proveniente del  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizado para ajustar el pH aún se encuentra dentro del material formando un enlace muy débil con el titanio y el oxígeno, mientras que a 200 °C este enlace casi desaparece. La banda ubicada a 1122.19  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida al ión sulfato libre, es también intensa en la muestra sintetizada a 150 °C, mientras que es prácticamente imperceptible en la muestra sintetizada a 200 °C. Cabe mencionar que este ión, proviene del ácido sulfúrico utilizado durante el proceso de síntesis [85].

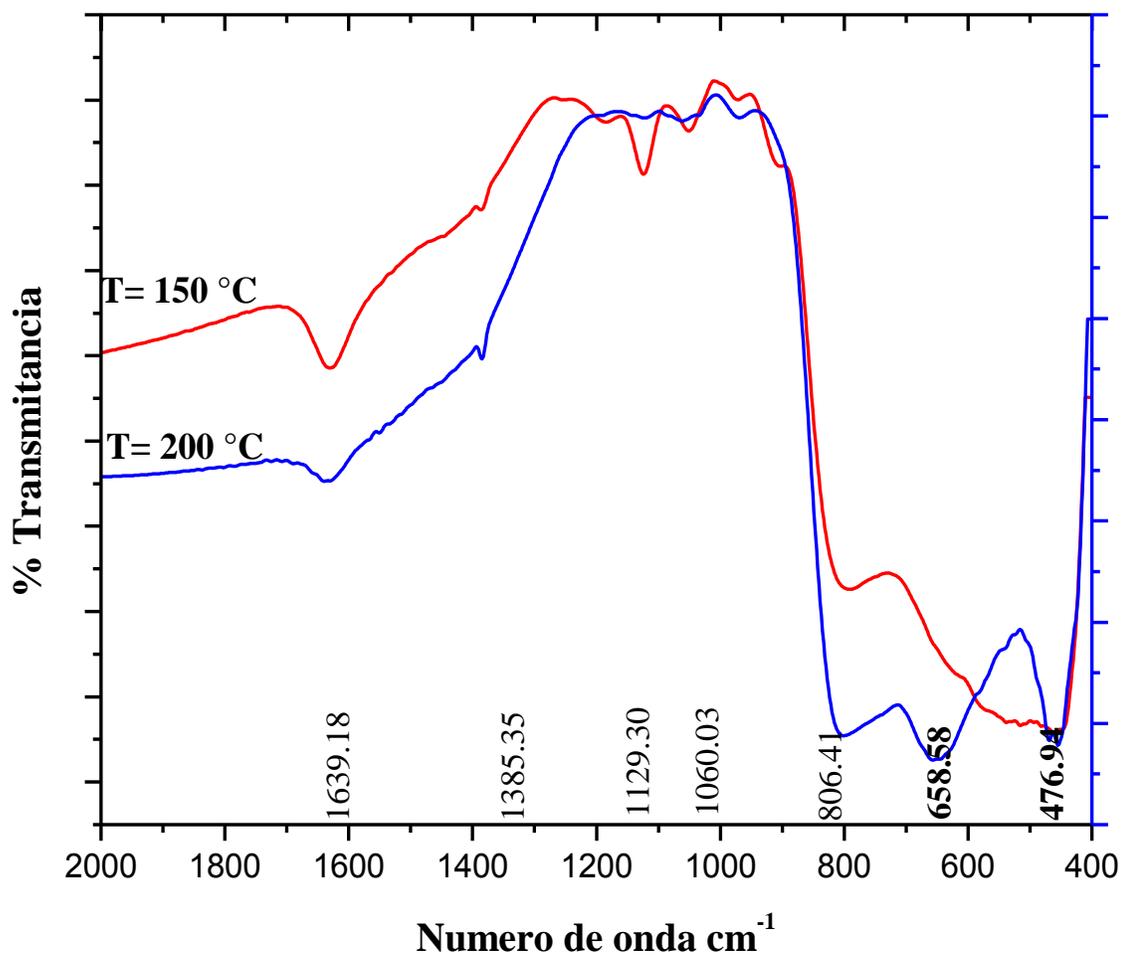


**Figura 4.13** Espectros de IR de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizados a temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C y 150 °C durante 2 horas a de una solución de TiOSO<sub>4</sub> con pH 1.

En la Figura 4.14, se observan los espectros de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a pH 5, a una temperatura de reacción hidrotérmal de 150 °C y 200 °C. A 200 °C, las bandas características de la anatasa son las ubicadas a 476.94 cm<sup>-1</sup> y 658.55 cm<sup>-1</sup>, atribuidas al enlace Ti-O-Ti y a 806.41 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la vibración del enlace Ti-O. Del mismo modo, a 150 °C, se observan estas bandas a 476.94 cm<sup>-1</sup> y a 790.63 cm<sup>-1</sup>, para las vibraciones de los enlaces Ti-O-Ti y Ti-O, respectivamente [82].

La banda ubicada a 1639.18 cm<sup>-1</sup>[82, 84], que aparece en ambos espectros, se percibe ligeramente mayor en la muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada a 150 °C comparada con la muestra de TiO<sub>2</sub>

a 200 °C. En este gráfico comparativo de los dos espectros, se puede notar fácilmente que la banda atribuida al ión sulfato a 1129.30 cm<sup>-1</sup> [85] y la banda que revela el enlace Ti-N-O [83] a 1060.03 cm<sup>-1</sup>, provenientes del proceso de síntesis, son más intensas en el espectro del TiO<sub>2</sub> sintetizado a 150 °C que a 200 °C.



**Figura 4.14** Espectros de IR de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizados a temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C y 150 °C durante 2 horas a partir de una solución de TiOSO<sub>4</sub> con pH 5.

#### 4.3.3 Área superficial.

La temperatura tuvo un fuerte efecto sobre el área superficial, ya que el TiO<sub>2</sub> sintetizado a pH 5 mostró un aumento de 12.8707 m<sup>2</sup>/g a 20.2028 m<sup>2</sup>/g y la anatasa sintetizada a pH 1 aumentó de

18.7098 m<sup>2</sup>/g a 135.47898 m<sup>2</sup>/g, ambas al disminuir la temperatura del tratamiento hidrotermal de 200 °C a 150 °C.

El área superficial obtenida a pH 1 a 150 °C, 135.47898 m<sup>2</sup>/g, es incluso mayor a la máxima reportada por Kolen'ko y col. [5], en la síntesis de polvo de anatasa a partir de una solución de TiOSO<sub>4</sub> sin controlar el valor de pH a una temperatura de 150 °C y un tiempo de 10 minutos y haciendo uso de precursores grado reactivo, la cual fue de 98 m<sup>2</sup>/g [5].

Este aumento en el área superficial, va ligado a la disminución del tamaño de partícula, comprobado en otro apartado, por la ecuación de Scherrer aplicada a los difractogramas de rayos X.

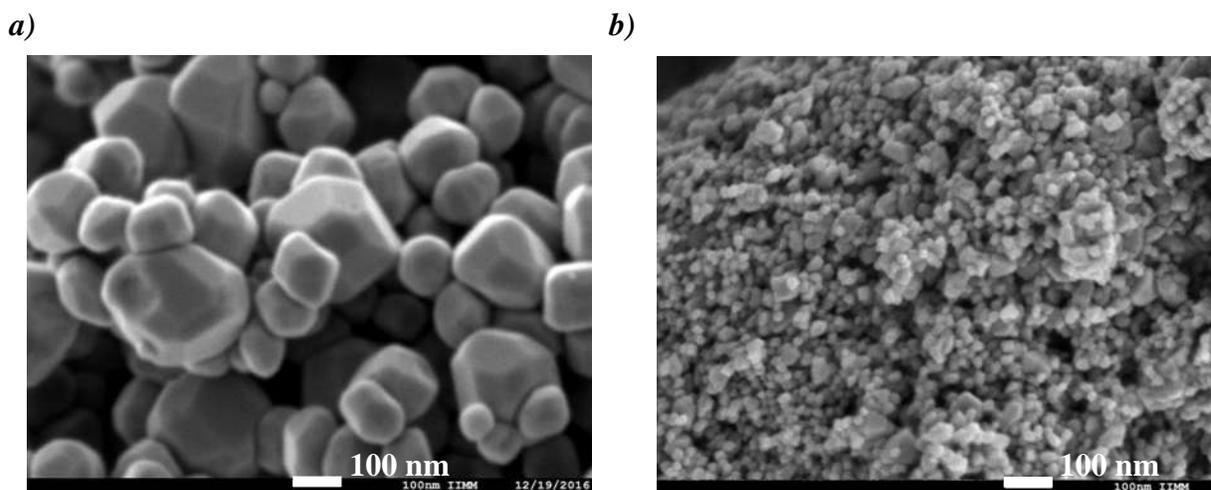
#### ***4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido.***

En el presente apartado, se discute el efecto de la temperatura sobre la morfología y el tamaño de las partículas del TiO<sub>2</sub> sintetizado, a través de la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido.

Algunos autores [5, 75] han exhibido un efecto sustancial en el tamaño de partícula, cristalinidad y a su vez, la morfología de las partículas de TiO<sub>2</sub> mediante una disminución de la temperatura de síntesis hidrotermal. Acorde con esto, en el presente trabajo también se observan cambios importantes sobre dichas variables, como se puede observar en las Figuras 4.15 y 4.16, en las cuales se comparan las micrografías del TiO<sub>2</sub> sintetizado a pH 1 a 200 °C y 150 °C, así como a pH 5 a 200 °C y a 150 °C, respectivamente.

En la Figura 4.15 se observa claramente que las partículas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a una temperatura de tratamiento hidrotermal de 200 °C, presentan un tamaño muy superior a las partículas sintetizadas a 150 °C, ambas muestras sintetizadas a partir de una solución acuosa a pH 1. Esto sucede, debido a que el incremento de temperatura de síntesis en el procesamiento hidrotermal propicia la etapa de crecimiento de las partículas o maduración de Ostwald, que es cuando se forman partículas más grandes a expensas de las partículas más pequeñas [75, 77].

Asímismo, es posible observar a través de la comparación de ambas micrografías, que la morfología tuvo un efecto importante al variar la temperatura. En la Figura 4.24 (a) se pueden apreciar partículas fuertemente facetadas, con una forma bipiramidal truncada, mientras que en la Figura 4.24 (b), se pueden ver agregados de nanopartículas semiesféricas. Esto es debido a que las nanopartículas sintetizadas a 200 °C, presentan una mayor cristalinidad.

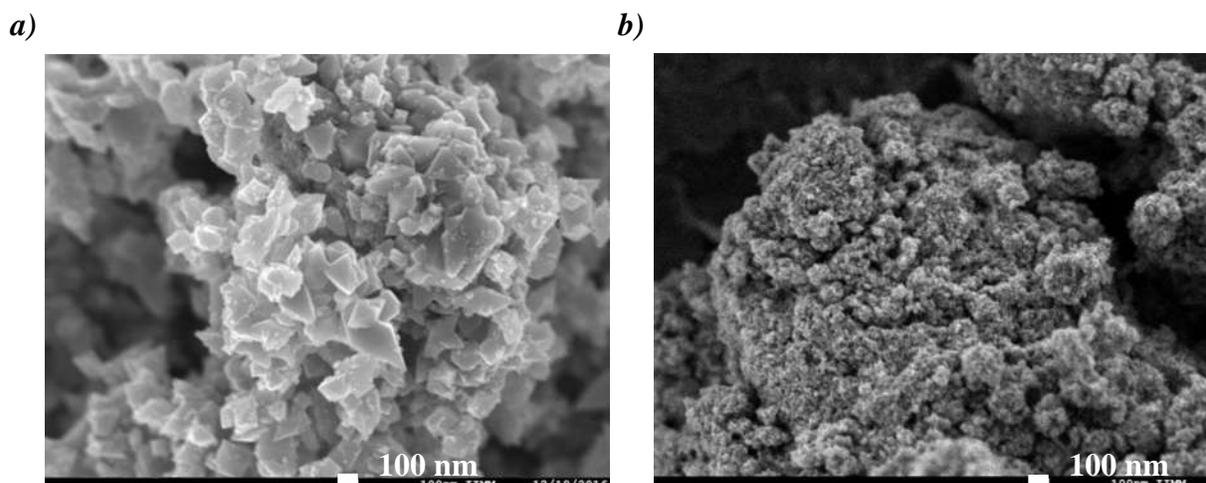


**Figura 4.15** Micrografías de MEB a 10000 X de  $\text{TiO}_2$  a partir de una solución acuosa de  $\text{TiOSO}_4$  a pH 1 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.

En la Figura 4.16 (a) y (b) se observan las nanopartículas sintetizadas a un valor de pH 5 a 200 °C y 150 °C, respectivamente. Al comparar ambas micrografías se puede comprobar también que a 200 °C las partículas presentan un tamaño mucho mayor que las sintetizadas a 150 °C, mismo efecto que ya se analizó en la imagen anterior a pH 1.

La morfología de las partículas en este caso también fue afectada por la temperatura, presentando una distribución de tamaño bimodal en las partículas sintetizadas a 200 °C, con partículas grandes mayores a 100 nm con forma bipiramidal y otras muy pequeñas semiesféricas de alrededor de 10 nm. Un comportamiento similar fue reportado por Wahi y Col. [75], mediante la síntesis solvotermal de  $\text{TiO}_2$  a partir de un alcóxido de titanio en alcohol a 150 °C y 2 horas. Por otro lado, en el presente trabajo a 150 °C, se observan aglomerados de nanopartículas semiesféricas.

Por lo anterior, es posible afirmar que a una temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C se hace presente el crecimiento de partículas a expensas de partículas de menor tamaño, mientras que a 150 °C, se obtienen aglomerados de partículas mucho más pequeñas dentro del rango nanométrico.



**Figura 4.16** Micrografías de MEB de las nanopartículas sintetizadas a partir de una solución acuosa de  $\text{TiOSO}_4$  a pH 5 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.

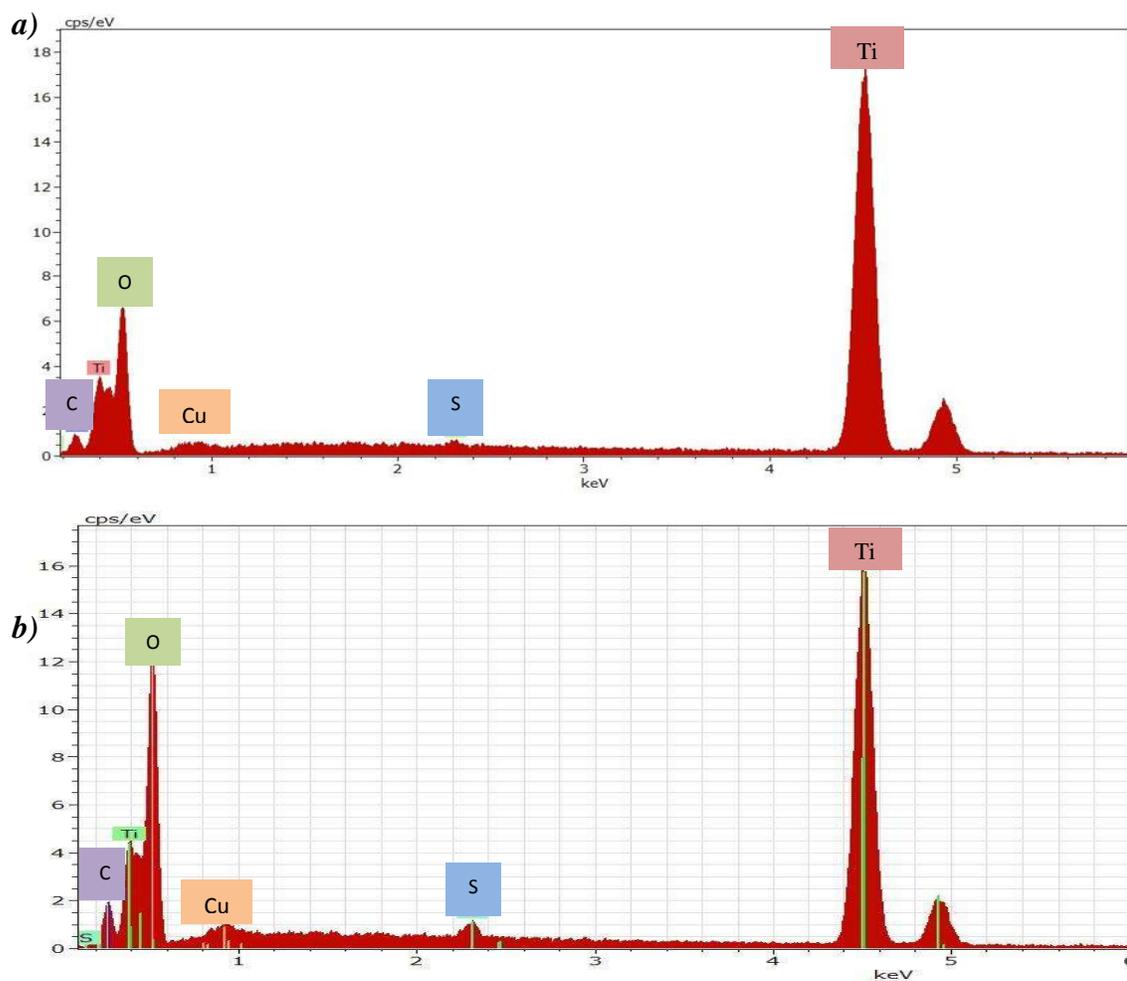
#### **4.3.5 Composición química elemental de las muestras por EDX.**

A través del análisis por medio de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) realizado a una porción de cada muestra caracterizada por microscopía electrónica de barrido, fue posible conocer su composición química elemental y el efecto que tuvo la variación de la temperatura sobre esta.

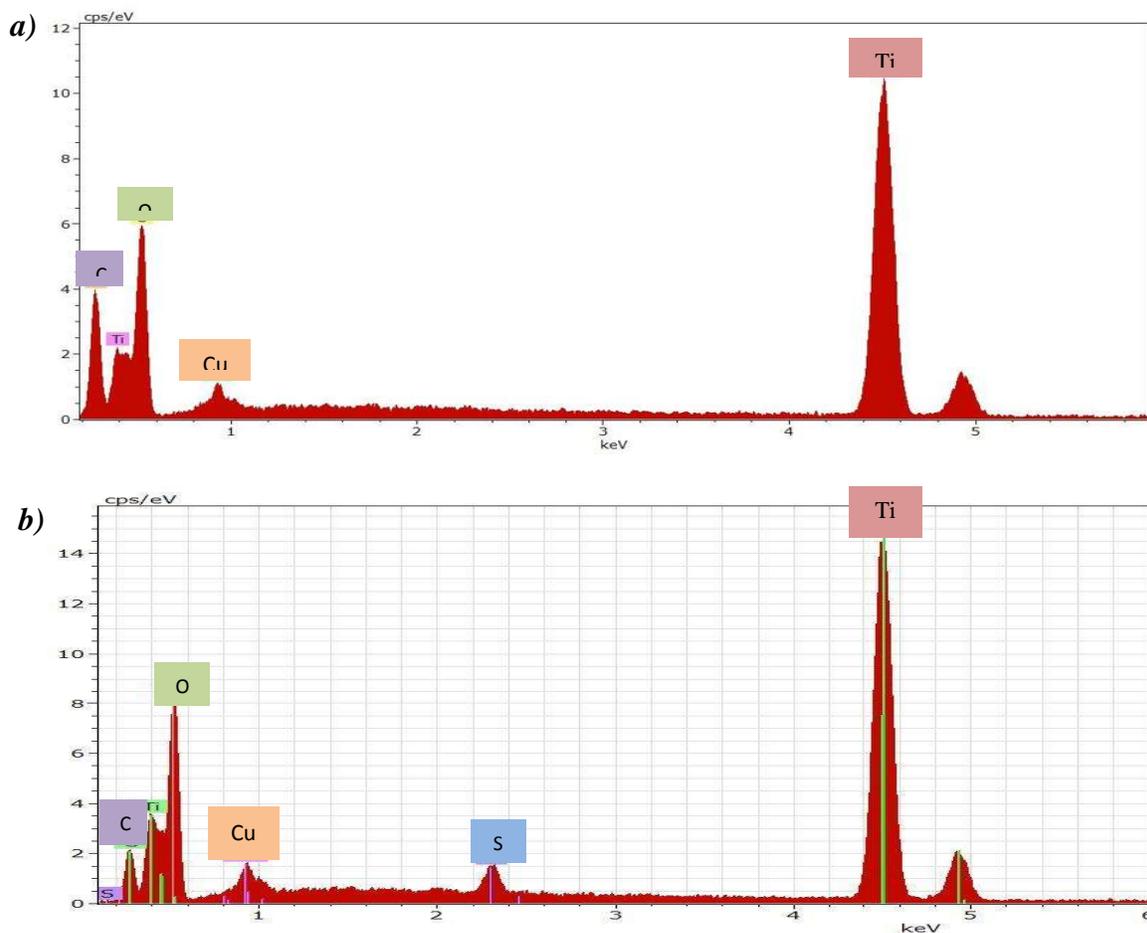
En la Figura 4.17 se puede observar que a mismas condiciones de pH (pH 1), a 200 °C se observa una muy pequeña cantidad de azufre proveniente del método de síntesis utilizado, mientras que a 150 °C se observa un crecimiento en la banda que representa al elemento azufre dentro de la muestra. Algo similar ocurre en la Figura 4.18 que representan los espectros EDX de una región del  $\text{TiO}_2$  sintetizado a 200 °C (a) y 150°C (b) a pH 5, donde a 200 °C no es percibida la

presencia de azufre, mientras que a 150 °C se puede ver la existencia de este elemento dentro de la región de la muestra analizada. Esta información confirma los resultados obtenidos por espectroscopía infrarrojo. Por otro lado, en todos los espectros aparecen el Ti y el O, elementos que conforman al TiO<sub>2</sub>.

Los elementos como cobre y el carbono que aparecen en todos los espectros de EDX son debidos al portamuestras utilizado para la caracterización.



**Figura 4.17.** Análisis EDX de una zona representativa a partir de una imagen de MEB de la muestra sintetizada a pH 1 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.



**Figura 4.18.** Análisis EDX de una zona representativa a partir de una imagen de MEB de la muestra sintetizada a pH 5 a una temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.

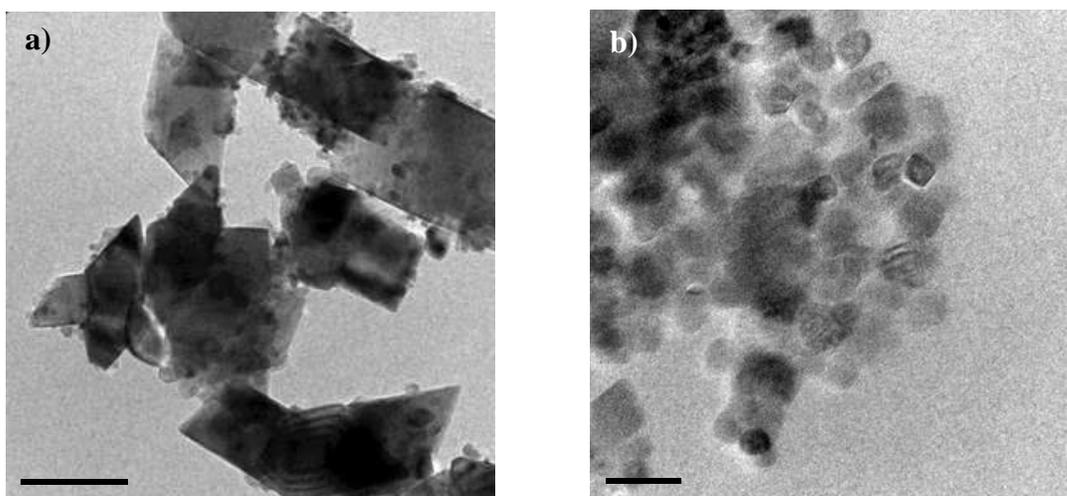
#### 4.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET), fue posible complementar los resultados obtenidos por las técnicas anteriores en cuanto a tamaño de partícula y morfología de estas al disminuir la temperatura de procesamiento hidrotérmal, además de calcular por medio de HR-TEM la distancia interplanar de un cristal.

En las Figuras 4.19 (a) y 4.19 (b) se pueden observar las micrografías de MET obtenidas ambas a un tiempo de 2 h a partir de una solución acuosa de  $\text{TiOSO}_4$  a pH 5, variando la temperatura de reacción hidrotérmal de 200 °C a 150 °C. Al comparar las imágenes se confirma que existe una

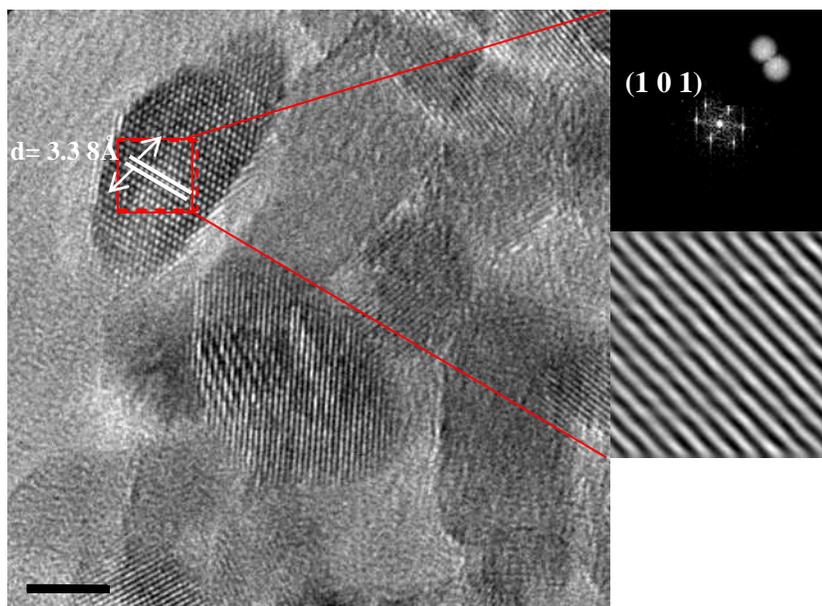
disminución sustancial en el tamaño de partícula al disminuir la temperatura de síntesis, como ya se ha discutido anteriormente, y que por el tamaño muy fino de las partículas sintetizadas a 150 °C no se logró observar claramente por MEB. Asimismo, pudo ser observado que a esta temperatura inferior no se dio un comportamiento bimodal en el tamaño de partícula, en contraste con la muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada a 200 °C.

En cuanto a la morfología, en estas mismas imágenes, se apreció que al disminuir la temperatura de síntesis a 150 °C, las partículas no mostraron una forma bipiramidal como sucedió en el TiO<sub>2</sub> sintetizado a 200 °C, sino más bien la muestra está conformada por nanopartículas con formas esféricas y cúbicas.

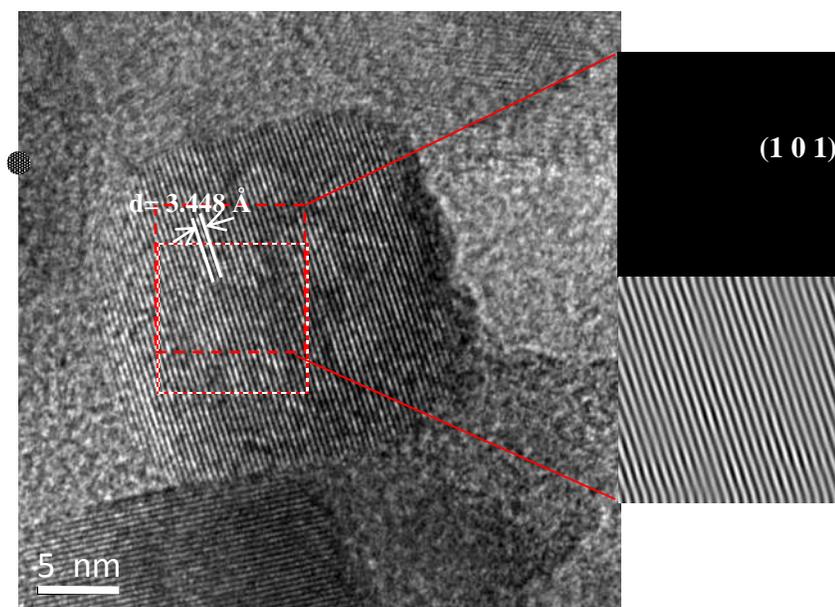


**Figura 4.19** Micrográficas de MET de los polvos de TiO<sub>2</sub> obtenidos a partir de una solución acuosa a pH 5, a un tiempo de reacción hidrotérmal de 2 h y temperatura de a) 200 °C y b) 150 °C.

Por otro lado, se obtuvo la distancia interplanar de un cristal de anatasa sintetizado a 150 °C a pH 1 a través de una imagen de alta resolución de la muestra, el cual resultó de 3.38 Å, lo cual indica que pertenece al plano principal de la anatasa (1 0 1). De igual manera, la distancia interplanar obtenida de un cristal perteneciente a una imagen de alta resolución de la muestra sintetizada a pH 5 con igual temperatura de reacción, dio igualmente el mismo plano principal de la anatasa (1 0 1) con un valor de 3.448 Å. En las Figuras 4.20 y 4.21 se pueden apreciar las imágenes de alta resolución y su respectiva transformada rápida de Fourier de las muestras sintetizadas a pH 1 y pH 5, respectivamente.



**Figura 4.20** Micrografía de HR-TEM de la muestra de TiO<sub>2</sub> con tratamiento hidrotermal a 150 °C durante 2 horas a pH 1 y determinación de la distancia interplanar



**Figura 4.21** Micrografía de HR-TEM de la muestra de TiO<sub>2</sub> con tratamiento hidrotermal a 150 °C durante 2 horas a pH 5 y determinación de la distancia interplanar.

#### 4.3.7 Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis)

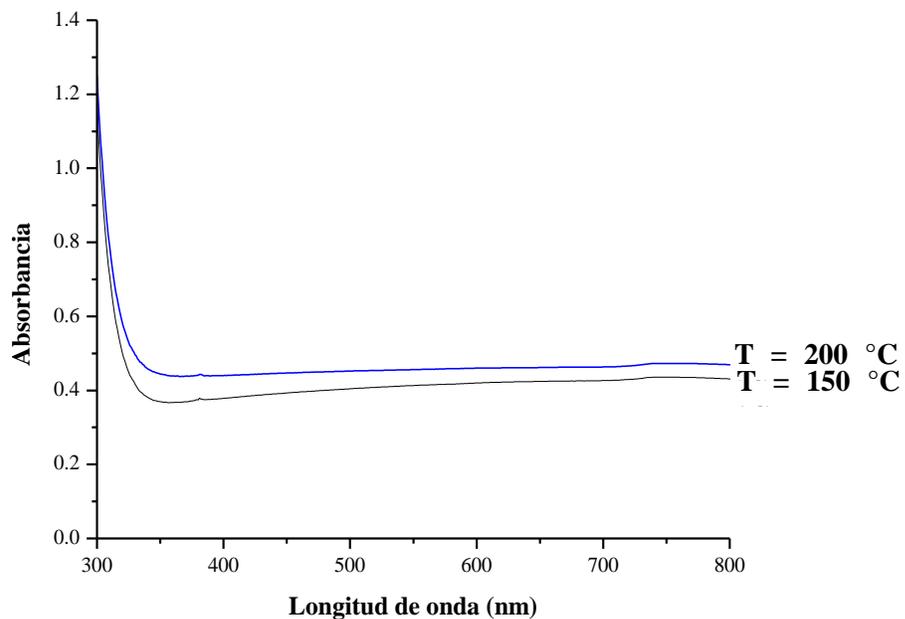
Un análisis comparativo de los espectros de UV-Vis con valores de pH constantes y temperatura de reacción hidrotermal variable puede ser observado con las Figuras 4.22 y 4.23 de este apartado.

En las Figuras 4.22 y 4.23, se ve claramente como al variar la temperatura hidrotermal de 200 °C a 150 °C las curvas obtenidas de cada espectro cambian su pendiente, además de sus valores de absorbancia.

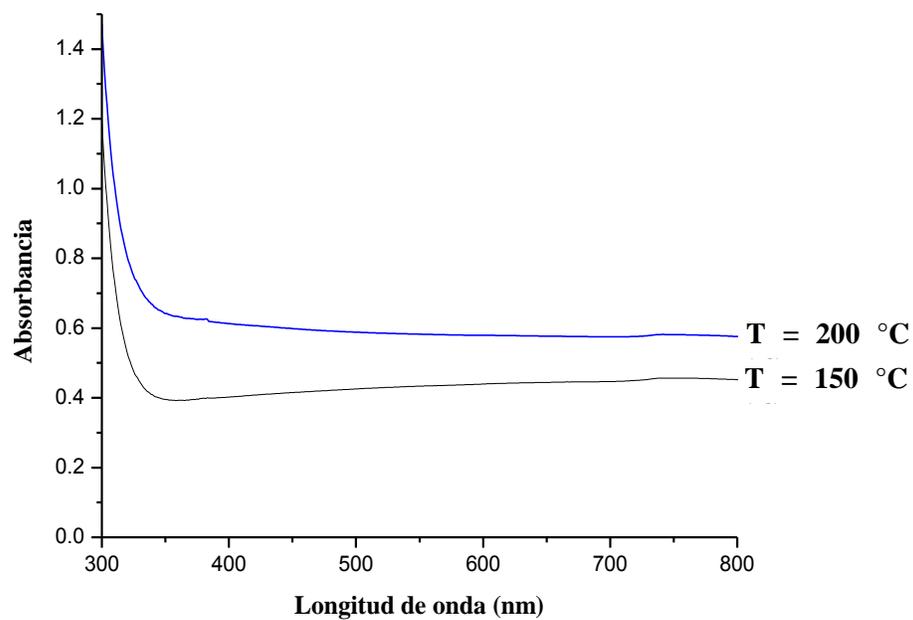
En la Figura 4.22, en la cual se muestran los espectros de las muestras sintetizadas a pH 5, se puede notar que al disminuir la temperatura de síntesis hidrotermal de 200 °C a 150 °C disminuye la absorbancia en un 24%. Este efecto por la variación de la temperatura es mucho más pronunciado en la Figura 4.23, que representa los espectros de las muestras sintetizadas a pH 1, en la cual se calculó un 69% de disminución en la absorbancia en la muestra sintetizada a 150 °C, respecto a la sintetizada a 200 °C.

De acuerdo con los resultados del *band gap* obtenidos por la metodología descrita en el capítulo III de este documento, para el TiO<sub>2</sub> sintetizado a pH 1 el *band gap* de la muestra a 200 °C es 3.67 eV y el *band gap* de la muestra a 150 °C es 3.69 eV, por lo que estos resultados confirman que cuando el tamaño de partícula es menor, como es el caso de las nanopartículas sintetizadas a 150 °C, el *band gap* de la banda será más grande. Un tamaño de partícula más pequeño significa un mayor *band gap* debido a que están siendo añadidos menos orbitales moleculares a los posibles estados energéticos de las partículas y, por lo tanto, el material absorberá menos [82].

En lo referente a la muestra sintetizada a pH 5, al haber disminuido drásticamente el tamaño de partícula con la disminución de la temperatura, la diferencia en el *band gap* del material fue aún más pronunciada, siendo de 3.64 eV para la muestra a 200 °C y de 3.68 eV para la muestra a 150 °C.



**Figura 4.22** Espectrogramas UV-Vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a diferentes valores de temperatura de reacción hidrotérmal (200 °C y 150 °C) a pH 5.



**Figura 4.23** Espectrogramas UV-Vis de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas a diferentes valores de temperatura de reacción hidrotérmal (200 °C y 150 °C) a pH 1.

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.

Se logró sintetizar  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado en su fase anatasa, mediante un procesamiento hidrotermal con un tiempo de residencia constante de dos horas y temperatura variable, de soluciones acuosas de  $\text{TiOSO}_4$  0.25 M ajustadas a diferentes valores de pH y a partir de anatasa grado comercial.

Se sintetizó exitosamente  $\text{TiOSO}_4$ , precursor de anatasa nanocrystalina, a partir de anatasa grado comercial y ácido sulfúrico concentrado caliente. Este proceso se llevó a cabo mediante calentamiento y agitación hasta la disolución total de la anatasa comercial en el ácido sulfúrico y controlando su posterior precipitación.

El  $\text{TiOSO}_4$  resultante, presentó fases dihidratadas y monohidratadas, en menor proporción,  $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , confirmadas por DRX, así como una morfología en forma de caras piramidales, reminiscente del hábito cristalino de la anatasa.

El valor de pH de las soluciones acuosas tratadas, así como la temperatura de reacción hidrotermal, mostraron una incidencia directa sobre el tamaño de partícula y área superficial específica del  $\text{TiO}_2$  obtenido.

Se determinó que un valor de pH ácido en la solución acuosa empleada, además de promover la reacción de hidrólisis, previene el crecimiento de las partículas y la aglomeración excesiva a través de la repulsión electrostática. Por otro lado, se comprobó que una alta temperatura de reacción hidrotermal, en este caso a 200 °C, propicia el crecimiento de las partículas, mientras que a 150 °C, se obtienen dimensiones mucho más finas y, por consiguiente, un área superficial más elevada. Por tanto, el menor tamaño de partícula y mayor área superficial, 7.55 nm y 135.4789 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, fue conseguido a una temperatura de reacción hidrotermal de 150 °C de una solución acuosa de  $\text{TiOSO}_4$  ajustada a pH 1.

Finalmente, se cumplió con el objetivo de obtener un material nanoestructurado en grandes cantidades, a partir de un material precursor de bajo costo, sin sacrificar propiedades

importantes para su uso en fotocatalisis, como es el tamaño de partícula y área superficial. La metodología empleada en el presente proyecto de investigación permite obtener tamaño de partícula de tamaño incluso menor que empleando reactivos costosos.

## REFERENCIAS.

- [1] WOLD A. Photocatalytic properties of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Chemistry of Materials*. 5(3), 280-283, 1993.
- [2] PAPP J, SHEN H, KERSHAW R, DWIGHT K, WOLD A. Titanium (IV) oxide photocatalysts with palladium. *Chemistry of Materials*. 5(3), 284-288, 1993.
- [3] GUIDI V, CAROTTA M, FERRONI M, MARTINELLI G, PAGLIALONGA L, COMINI E, SBERVEGLIERI G. Preparation of nanosized titania thick and thin films as gas-sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 57(1), 197-200, 1999.
- [4] DING X-Z, LIU X-H. Correlation between anatase-to-rutile transformation and grain growth in nanocrystalline titania powders. *Journal of Materials Research*. 13(09), 2556-2559, 1998.
- [5] KOLEN'KO Y V, BURUKHIN A A, CHURAGULOV B R, OLEYNIKOV N N. Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> powders from aqueous TiOSO<sub>4</sub> solutions under hydrothermal conditions. *Materials Letters*. 57(5), 1124-1129, 2003.
- [6] GARCÉS GIRALDO L F, MEJÍA FRANCO E A, SANTAMARÍA ARANGO J J. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*. 1(), 83-92, 2004.
- [7] FARAHMANDJOU M. Morphology Study of anatase nano-TiO<sub>2</sub> for Self-cleaning Coating. *International Journal of Fundamental Physical Sciences*. 3(3), 54-56, 2013.
- [8] SHIRLEY R, KRAFT M, INDERWILDI O R. Electronic and optical properties of aluminium-doped anatase and rutile TiO<sub>2</sub> from ab initio calculations. *Physical Review B*. 81(7), 075111, 2010.
- [9] PACHECO D, RICO J, DÍAZ J H, ESPITIA M J. Estudio DFT de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*. (5), 179-185, 2014.
- [10] YOLDAS B, O'KEEFFE T. Antireflective coatings applied from metal-organic derived liquid precursors. *Applied Optics*. 18(18), 3133-3138, 1979.
- [11] ILIEV V, TOMOVA D, RAKOVSKY S, ELIYAS A, PUMA G L. Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under UV and visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 327(1), 51-57, 2010.
- [12] LI X, LI F, YANG C, GE W. Photocatalytic activity of WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 141(2), 209-217,

- 2001.
- [13] DEVI L G, MURTHY B N, KUMAR S G. Photocatalytic activity of  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  and  $Th^{4+}$  doped polycrystalline  $TiO_2$  for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 308(1), 174-181, 2009.
- [14] NGAMTA S, BOONPRAKOB N, WETCHAKUN N, OUNNUNKAD K, PHANICHPHANT S, INCEESUNGVORN B. A facile synthesis of nanocrystalline anatase  $TiO_2$  from  $TiOSO_4$  aqueous solution. *Materials Letters*. 105, 76-79, 2013.
- [15] WANG C-C, YING J Y. Sol-gel synthesis and hydrothermal processing of anatase and rutile titania nanocrystals. *Chemistry of Materials*. 11(11), 3113-3120, 1999.
- [16] YANAGISAWA K, YAMAMOTO Y, FENG Q, YAMASAKI N. Formation mechanism of fine anatase crystals from amorphous titania under hydrothermal conditions. *Journal of materials research*. 13(04), 825-829, 1998.
- [17] ITO S, YOSHIDA S, WATANABE T. Preparation of Colloidal Anatase  $TiO_2$  Secondary Submicroparticles by Hydrothermal Sol-Gel Method. *Chemistry Letters*. (1), 70-71, 2000.
- [18] ARUNA S, TIROSH S, ZABAN A. Nanosize rutile titania particle synthesis viaa hydrothermal method without mineralizers. *Journal of Materials Chemistry*. 10(10), 2388-2391, 2000.
- [19] PARK H K, MOON Y T, KIM D K, KIM C H. Formation of monodisperse spherical  $TiO_2$  powders by thermal hydrolysis of  $Ti(SO_4)_2$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 79(10), 2727-2732, 1996.
- [20] PARK S D, CHO Y H, KIM W W, KIM S-J. Understanding of homogeneous spontaneous precipitation for monodispersed  $TiO_2$  ultrafine powders with rutile phase around room temperature. *Journal of Solid State Chemistry*. 146(1), 230-238, 1999.
- [21] ANONIMO. Materials science tetrahedron; structure, processing, performance, and properties. [en línea]  
Disponible en:  
<[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Materials\\_science\\_tetrahedron;structure,\\_processing,\\_performance,\\_and\\_proprerties.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Materials_science_tetrahedron;structure,_processing,_performance,_and_proprerties.svg)> [Consultado 16 de diciembre 2015]
- [22] GARCÍA M, ABELLAN S, CARRILLO G, LINARES P. Nanomateriales para aplicaciones avanzadas; Universidad de Granada. 84-689-9177-5, 2006.
- [23] POKROPIVNY V V, SKOROKHOD V V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and*

- Engineering: C. 27(5–8), 990-993, 2007.
- [24] CORNEJO L. Clasificación de los nanomateriales. [en línea]  
Disponible en:  
<<http://nuevatecnologiasymateriales.com/clasificacion-de-los-nano-materiales/>>  
[Consultado 18 de diciembre 2015]
- [25] ZANELLA R. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología. 5(1), 69-81, 2012.
- [26] RAO C N R, MÜLLER A, CHEETHAM A K. The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications. John Wiley & Sons. 2006.
- [27] SCHMID G. Nanoparticles: from theory to application. John Wiley & Sons. 2011.
- [28] RUEDA J. Síntesis hidrotermal. Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos. [en línea]  
Disponible en:  
<[joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA\\_2.pdf](http://joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf)> [Consultado 8 de enero 2017]
- [29] O. CARP C L, HUISMAN, AND A. RELLER. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry. 32(1-2), 33-177, 2004.
- [30] ANÓNIMO. Titanium dioxide. [en línea]  
Disponible en:  
<<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/titanium-dioxide.html>> [Consultado 20 de diciembre 2015].
- [31] OHBA L. Crystal structures. [en línea]  
Disponible en:  
<[http://geocities.jp/Ohba\\_lab\\_ob\\_page\(structure6.html](http://geocities.jp/Ohba_lab_ob_page(structure6.html)> [Consultado 31 de octubre 2015].
- [32] WUNDERLICH W, MUKTI R R, WINARDI S, KUMAR K-N P, OKUBO T. Achievements and challenges of nanostructured titania eco-materials derived from sol-gel processing. Proceedings of the School of Science.11-16, 2009.
- [33] MAHANEY O O P. Estudio sobre las dependencias intrínsecas de las actividades fotocatalíticas sobre las propiedades estructurales y físicas de fotocatalizadores de óxido de titanio (IV). [en línea]  
Disponible en:  
<[http://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr\\_es/Becas-Prieto.html](http://www.bo.emb-japan.go.jp/itpr_es/Becas-Prieto.html)> [Consultado 20 de febrero 2017]
- [34] SELONI A. Crystal growth: Anatase shows its reactive side. Nature Materials. 7(8), 613-615,

- 2008.
- [35] ANÓNIMO. Anatasas. [en línea]  
Disponible en:  
<<https://www.asturnatura.com/mineral/anatasa/757.html#cristalografia>> [Consultado 10 de enero 2016]
- [36] BARATON M. Nano-TiO<sub>2</sub> for solar cells and photocatalytic water splitting: Scientific and Technological Challenges for Commercialization. *The Open Nanoscience Journal*, 5, 64-77, 2011.
- [37] CORNEJO L. Propiedades de las nanopartículas. [en línea]  
Disponible en:  
<http://nuevatecnologiasymateriales.com/propiedades-de-las-nano-particulas/>. [18 de julio de 2017].
- [38] GRZMIL B, GRELA D, KIC B. Hydrolysis of titanium sulphate compounds. *Chemical Papers*. 62(1), 18, 2008.
- [39] CARVAJAL O R ADRIANA E G M X. Extracción del titanil sulfato del mineral ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) y su evaluación en la esterificación del ácido oleico. Centro de Investigaciones en Catálisis - CICAT. Universidad Industrial de Santander. 2008.
- [40] Guozhong C. *Nanostructure & nanomaterials synthesis, properties & applications*. London. Imperial College Press, 2004.
- [41] KITTEL C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. John Wiley & Sons. Inc. 2004.
- [42] SILVA MARTÍNEZ R. Puesta en marcha y aplicación a polvos cerámicos del método de reflectancia difusa en espectroscopía de infrarrojo. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Carlos III de Madrid. 2012.
- [43] P. KLOBES K M, AND R.G. MUNRO. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials. 2006. [en línea]  
Disponible en:  
<<http://www.ceramics.nist.gov/ftproot/SP960-17.pdf>> [Consultado 21 de mayo 2017]
- [44] LIU J. High-Resolution and Low-Voltage FE-SEM Imaging and Microanalysis in Materials Characterization. *Materials Characterization*. 44(4-5), 353-363, 2000.
- [45] KIMURA K, HIROSHI Y. Field Emission Scanning Electron Microscopy for Structural Characterization of 3D Gold nanoparticle Superlattices. *Modern Research Educational*

- Topics in Microscopy, 568-575, 2007.
- [46] A. HERNANDO P C, AND M.A. GARCÍA. Metallic Magnetic Nanoparticles. The Scientific World Journal. 5, 972-1001, 2005.
- [47] SETTLE F A, Handbook of instrumental for analytical chemistry. Prentice Hall PTR, 1997.
- [48] OWEN T. Fundamentals of UV-Vis spectroscopy. Hewlet.Packard Company. Germany, 1996.
- [49] KRANTHI K A, BHATTACHARYA S S, WINTERER M, HAHN H. Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis. Journal of Physics D: Applied Physics. 39(10), 2248, 2006.
- [50] GUPTA S, TRIPATHI M. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. Central European Journal of Chemistry. 10(2), 279-294, 2012.
- [51] BI-TAO X, BAO-XUE Z, LONG-HAI L, JUN C, YAN-BIAO L, WEI-MIN C. Preparation of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub> using basic sol-gel method. Chemical Papers. 62(4), 382-387, 2008.
- [52] SHIVARAJU H, BYRAPPA K, KUMAR T V, RANGANATHAIAH C. Hydrothermal synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanostructures on the ceramic support and their photo-catalysis performance. Bulletin of the Catalysis Society of India. 9, 37-50, 2010.
- [53] PECHINI M P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patents Application 3330697. 26 Agosto 1963.
- [54] FROSCHL T, HORMANN U, KUBIAK P, KUCEROVA G, PFANZELT M, WEISS C K, BEHM R J, HUSING N, KAISER U, LANDFESTER K, WOHLFAHRT-MEHRENS M. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis. Chemical Society Reviews. 41(15), 5313-5360, 2012.
- [55] ZINFER R I, TSIKOZA L T, SHIKINA N V, ZARYTOVA V F, ZINOVIEV V V, STANISLAV N Z. Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide. Russian Chemical Reviews. 78(9), 873, 2009.
- [56] SIVAKUMAR S, KRISHNA PILLAI P, MUKUNDAN P, WARRIER K G K. Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate. Materials Letters. 57(2), 330-335, 2002.
- [57] SIVAKUMAR S, SIBU C, MUKUNDAN P, PILLAI P K, WARRIER K. Nanoporous titania-alumina mixed oxides—an alkoxide free sol-gel synthesis. Materials Letters. 58(21), 2664-2669,

- 2004.
- [58] PANPAE K, ANGKAEW S, SRITARA C, NGERNSUTTICHAIPORN C. An alkoxide free sol-gel synthesis of nanosized TiO<sub>2</sub>. *Kasetsart Journal (Natural Science)*. 41, 178-185, 2007.
- [59] KESSLER V, SPIJKSMA G, SEISENBAEVA G, HÅKANSSON S, BLANK D A, BOUWMEESTER H M. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 40(2-3), 163-179, 2006.
- [60] RAJH T, OSTAFIN A E, MICIC O I, TIEDE D M, THURNAUER M C. Surface Modification of Small Particle TiO<sub>2</sub> Colloids with Cysteine for Enhanced Photochemical Reduction: An EPR Study. *The Journal of Physical Chemistry*. 100(11), 4538-4545, 1996.
- [61] RAJH T, POLUEKTOV O, DUBINSKI A A, WIEDERRECHT G, THURNAUER M C, TRIFUNAC A D. Spin polarization mechanisms in early stages of photoinduced charge separation in surface-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. 344(1-2), 31-39, 2001.
- [62] FANG C-S, CHEN Y-W. Preparation of titania particles by thermal hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> in n-propanol solution. *Materials Chemistry and Physics*. 78(3), 739-745, 2003.
- [63] CHU R, YAN J, LIAN S, WANG Y, YAN F, CHEN D. Shape-controlled synthesis of nanocrystalline titania at low temperature. *Solid State Communications*. 130(12), 789-792, 2004.
- [64] ZHANG Y, XIONG G, YAO N, YANG W, FU X. Preparation of titania-based catalysts for formaldehyde photocatalytic oxidation from TiCl<sub>4</sub> by the sol-gel method. *Catalysis Today*. 68(1-3), 89-95, 2001.
- [65] ZHANG Q, GAO L, GUO J. Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO<sub>2</sub> powder. *Journal of the European Ceramic Society*. 20(12), 2153-2158, 2000.
- [66] KOELSCH M, CASSAIGNON S, GUILLEMOLES J F, JOLIVET J P. Comparison of optical and electrochemical properties of anatase and brookite TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method. *Thin Solid Films*. 403-404, 312-319, 2002.
- [67] ZHANG A P, SUN Y P. Photocatalytic killing effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on Ls-174-t human colon carcinoma cells. *World J Gastroenterol*. 10(21), 3191-3193, 2004.
- [68] CHEN H-J, WANG L, CHIU W-Y. Chelation and solvent effect on the preparation of titania colloids. *Materials Chemistry and Physics*. 101(1), 12-19, 2007.

- [69] SCOLAN E, SANCHEZ C. Synthesis and characterization of surface-protected nanocrystalline titania particles. *Chemistry of Materials*. 10(10), 3217-3223, 1998.
- [70] VERMA A, AGNIHOTRY S A. Thermal treatment effect on nanostructured TiO<sub>2</sub> films deposited using diethanolamine stabilized precursor sol. *Electrochimica Acta*. 52(7), 2701-2709, 2007.
- [71] CHEN H-J, JIAN P-C, CHEN J-H, WANG L, CHIU W-Y. Nanosized-hybrid colloids of poly(acrylic acid)/titania prepared via in situ sol-gel reaction. *Ceramics International*. 33(4), 643-653, 2007.
- [72] HABIBI M H, NASR-ESFAHANI M. Preparation, characterization and photocatalytic activity of a novel nanostructure composite film derived from nanopowder TiO<sub>2</sub> and sol-gel process using organic dispersant. *Dyes and Pigments*. 75(3), 714-722, 2007.
- [73] SUNAJADEVI K R, SUGUNAN S. Surface characterization and catalytic activity of sulfated titania prepared via the sol-gel route. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 82(1), 11-17, 2004.
- [74] CASTRO A L, NUNES M R, CARVALHO A P, COSTA F M, FLORÊNCIO M H. Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity. *Solid State Sciences*. 10(5), 602-606, 2008.
- [75] WAHI R K, LIU Y, FALKNER J C, COLVIN V L. Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals with ultrahigh surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*. 302(2), 530-536, 2006.
- [76] CHUTIPHUNPHINYO U, LARPKIATTAWORN S, SUJARIKWORAKUN P. Synthesis of nanosized anatase particles from commercial rutile powder by using hydrothermal method. *Chiang Mai Journal Science*. 35(1), 1-5, 2007.
- [77] ISLEY S L, PENN R L. Titanium dioxide nanoparticles: Effect of sol-gel pH on phase composition, particle size, and particle growth mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*. 112(12), 4469-4474, 2008.
- [78] KOLEN'KO Y V, BURUKHIN A A, CHURAGULOV B R, OLEINIKOV N N. Phase composition of nanocrystalline titania synthesized under hydrothermal conditions from different titanyl compounds. *Inorganic Materials*. 40(8), 822-828, 2004.
- [79] ENGLISH P M, SCIENCE C U F O, CHEMISTRY E D O. structural studies of titanyl and zirconyl sulphate hydrates. Curtin University. 2011.

- [80] REYNOLDS H S, BHARGAVA S, ANTOLASIC F. Structural investigation of titanyl sulfate dihydrate and intermediates formed during thermal decomposition. Engineering Our Future: Are We up to the Challenge?: 27-30 September 2009, Burswood Entertainment Complex. 1779, 2009.
- [81] HORE S, PALOMARES E, SMIT H, BAKKER N J, COMTE P, LISKA P, THAMPI K R, KROON J M, HINSCH A, DURRANT J R. Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: functional studies in dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry*. 15(3), 412-418, 2005.
- [82] BAGHERI S, SHAMELI K, ABD HAMID S B. Synthesis and characterization of anatase Titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method. *Journal of Chemistry*. 2013, 5, 2013.
- [83] HE Y J, PENG J F, CHU W, LI Y Z, TONG D G. Black mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2(6), 1721-1731, 2014.
- [84] URBANO V, MA O Y, ORTEGÓN Y, MOSQUERA P, RODRÍGUEZ PÁEZ J, CAMARGO R. Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería & Desarrollo. Universidad del Norte*. 29(2), 186-201, 2011.
- [85] RODRÍGUEZ-PÁEZ J E, VILLAQUIRÁN C, COBO J. Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alumina. *Materials Research*. 4, 255-264, 2001.
- [86] JARAMILLO J, GARZÓN B A, MEJÍA L T. Influence of the pH of the synthesis using sol-gel method on the structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physics: Conference Series*. 687(1), 012099, 2016.
- [87] XIAOMING F. Synthesis and optical absorption properties of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles via a hydrothermal hydrolysis method. *Rare Metal Materials and Engineering*. 44(5), 1067-1070, 2015.