

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES

CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DE MAESTRIA

**“CARACTERIZACIÓN DE LA FORMACIÓN DE PARTÍCULAS OXO – ALCOXO
METÁLICOS (M = Ti, Si, Al) OBTENIDAS MEDIANTE PROCESOS DE
QUÍMICA SUAVE A PARTIR DE COMPLEJOS TIPO ATRANO”**

**PARA OPTAR AL TITULO DE
MAGISTER SCIENTIARUM EN CIENCIAS QUÍMICAS**

POSTULANTE: Lic. MERY GRACIELA LAURA SANIZ

TUTOR: Dr. SAÚL CABRERA MEDINA

TRIBUNAL: Dr. RIGOBERTO CHOQUE ASPIAZU
M.Sc. JUAN CARLOS SANTELICES GÓMEZ
Dr. WALDO YAPU MACHICADO

LA PAZ – BOLIVIA

2017

DEDICATORIA

Con el cariño más grande a mis queridos padres y hermanos por el apoyo incondicional que me brindan en todo momento.

AGRADECIMIENTO

A Dios por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo este periodo.

Mis más sinceros y cariñosos agradecimientos a aquellos que sin su guía y apoyo el presente trabajo no habría sido posible.

Principalmente a mi tutor el Dr. Saúl Cabrera por su confianza, apoyo y consejos durante todo este tiempo.

A los docentes de la carrera de Ciencias Químicas por todo los conocimientos compartidos en clase.

A la Agencia Sueca de Desarrollo Internacional (ASDI) por haberme financiado la conclusión de la maestría.

Asimismo a mis compañeros del Área de Ciencias de Materiales, Catálisis y Petroquímica por sus consejos y guía, pero un especial agradecimiento a Vanessa, Jimena, Karen, Max y Naviana por su amistad y su apoyo.

A mis padres por el apoyo y comprensión en todo momento. A mis hermanos, Vladimir, Yhenny, Evelin, Geordan y Elizabeth por darme las fuerzas necesarias para seguir adelante día a día.

Muchas Gracias

RESUMEN

Se caracterizó la cinética de formación de cluster oxo – alcoxo de titanio en medio básico mediante procesos de química suave, utilizando como agente retardador de la hidrólisis el agente acomplejante trietanolamina (TEAH_3), el cual forma los complejos precursores titatranos. A partir de ello, se evaluó la formación de las partículas oxo – alcoxo de titanio en medio acuoso, donde se observó que el tiempo de inducción obtenidos por las técnicas de espectroscopia UV – Vis y dispersión dinámica de luz presentan similitud, en ambos casos presentan un orden de reacción de primer orden, el cual nos indica que durante la etapa de formación de los núcleos de primarios, son dependientes de la relación molar H_2O /titanatranos.

La energía de activación necesaria para producir la formación de núcleos oxo – alcoxo de titanio es de 23,32 kJ/mol, donde a medida que la temperatura se incrementa se producen mayor interacción entre especies oligómeros iniciales de oxo – alcoxo de titanio,

Finalmente, se realizó la identificación del comportamiento de crecimiento de partículas de oxo – alcoxo de Silicio y Aluminio, en base al uso de precursores tipo atranos (silatranos y alumatranos). Esta regulación con un agente retardador de la hidrólisis (TEAH_3) permitió el control del tamaño de los oxo – alcoxo metálicos desde tamaños nanométricos (nm) a micrométricos (μm).

INDICES

INDICE GENERAL

DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTO	ii
RESUMEN.....	iv
INDICES	vi
INDICE GENERAL.....	vii
INDICE DE FIGURAS	x
INDICE DE TABLAS	xiv
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 2. ANTECEDENTES.....	3
2.1. Cinética de formación de oxo – alcoxos metálicos.....	5
2.2. Crecimiento de cluster de oxo – alcoxos metálicos.....	8
2.3. Naturaleza de cluster oxo – alcoxos metálicos.....	9
2.4. Problema	11
2.5. Hipótesis.....	11
2.6. Objetivos.....	12
2.6.1. Objetivo general	12
2.6.2. Objetivos específicos.....	12
CAPITULO 3. MARCO TEORICO	13
3.1. Química suave.....	14
3.2. Proceso sol – gel	14
3.2.1. Tiempo de inducción.....	15
3.2.2. Núcleos primarios.....	16
3.3. Ruta de los atranos.....	16

CAPITULO 4. MÉTODO DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	18
4.1. Metodología de síntesis.....	19
4.1.1. Síntesis del precursor atrano.....	19
4.1.2. Metodología de determinación de la cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la concentración de titanatrano a temperatura constante.....	19
4.1.3. Metodología de determinación de la energía de activación durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la temperatura a concentración de titanatrano constante.	20
4.1.4. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio en función del tiempo y la concentración de titanatrano a una temperatura constante.....	21
4.1.4. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Si, Al) en función del tiempo a una concentración de metal – atrano y temperatura constante.	21
4.2. Metodología de caracterización.....	23
4.1.4. Espectroscopia UV –Vis.	23
4.1.5. Dispersión dinámica de luz (DLS)	24
CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	26
5.1. Caracterización del complejo Titanatrano en un sistema no acuoso (solvente TEAH ₃) y acuoso (solvente H ₂ O).....	27
5.2. Determinación de la cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la concentración de titanatrano a temperatura constante.....	37
5.2.1. Evaluación cinética por espectroscopia UV – Visible	37
5.2.2. Evaluación cinética por dispersión dinámica de luz (DLS)	44

5.3. Determinación de la energía de activación durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la temperatura a concentración de titanatrano constante.....	50
5.4. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio en función de la relación molar agua/titanatrano a temperatura constante.....	56
5.4.1. Evaluación del crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio por espectroscopia UV – Vis	56
5.4.2. Evaluación del crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio por espectroscopia de dispersión dinámica de la luz (DLS)	58
5.5. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Si, Al) en función del tiempo a una concentración de metal – atrano y temperatura constante	63
5.5.1. Crecimiento de partículas de oxo – alcoxo de silicio.	64
5.5.2. Crecimiento de partículas de oxo – alcoxo de aluminio.....	70
CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	76
6.1. Conclusiones.....	77
6.2. Recomendaciones.....	79
REFERENCIAS	80

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura N° 1: Seguimiento de la formación de núcleos primarios de oxo - alcoxo de titanio (Soloviev, et al., 2003).....</i>	<i>7</i>
<i>Figura N° 2: Dibujo esquemático de la ruta sol-gel: Solución → sol → → gel sólido amorfo → sólido cristalino.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura N° 3: Estructura tricíclica robusta denominada: complejo Atrano (Cabrera, 1999).....</i>	<i>16</i>
<i>Figura N° 4: Espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific GENESYS™ 10S</i>	<i>23</i>
<i>Figura N° 5: Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS), Zetasizer nano S90. ...</i>	<i>25</i>
<i>Figura N° 6: Espectros UV - Vis del complejo titanatrano en medio no acuoso y acuoso.</i>	<i>27</i>
<i>Figura N° 7: Se muestra la distribución de tamaño de especies titanatrano a un tiempo inicial para las diferentes relaciones molares de H₂O/titanatrano (a) 139, (b) 278 y (c) 556.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura N° 8: Especies de complejos titanatrano (a) red continua de oligómeros de complejo titanatrano y (b) Complejo titanatrano constituido por Ti₆ (Kemmitt, et al., 2000).....</i>	<i>30</i>
<i>Figura N° 9: Especies oligoméricas de titanatrano presentes en solución acuosa, para una relación molar de 278 H₂O/1 titanatrano.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura N° 10: Comparación de las señales presentes inicialmente durante la formación de los oxo – alcoxo de titanio.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura N° 11: Se muestran el espectro de ¹H – RMN del agente acomplejante (Trietanolamina) en agua deuterada.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura N° 12: Espectros de ¹H – RMN durante la formación de partículas oxo – alcoxo de titanio en agua deuterada, a distintos tiempos de reacción.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura N° 13: Cambios en los espectros de absorbancia UV – Vis, durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a relación molar H₂O/ titanatrano (a) 139, (b) 278 y (c) 556</i>	<i>39</i>

<i>Figura N° 14: Evolución de la absorbancia durante procesos de hidrólisis y condensación, a diferentes relaciones molares de H₂O/ Titanatrano (556, 278 y 139).....</i>	<i>40</i>
<i>Figura N° 15: Diagrama esquemático de procesos de nucleación y crecimiento presentado en cinco estados (Dalmaschio, et al., 2010)</i>	<i>41</i>
<i>Figura N° 16: Grafica de ln (vf) vs ln ([Ti]) a una temperatura de 70°C</i>	<i>43</i>
<i>Figura N° 17: Diámetro de partícula oxo – alcoxo de titanio versus tiempo.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura N° 18: Grafica de ln (vf) vs ln ([Ti]) a una temperatura de 70°C</i>	<i>46</i>
<i>Figura N° 19: Distribución del tamaño de la formación de núcleos primarios en función del tiempo para las diferentes relaciones molares H₂O/titanatrano (a) 139, (b) 278 y (c) 556.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura N° 20: Esquema de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio</i>	<i>49</i>
<i>Figura N° 21: Los cambios en los espectros de absorbancia UV – Vis, durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a una relación molar de 556H₂O: 1titanatrano a una temperatura de (a) 30°C (b) 50°C y (c) 70°C.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura N° 22: Cambio de coloración de las muestras de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a una relación molar 556H₂O/1titanatrano a diferentes temperaturas a) 30°C, b) 50°C y c) 70°C.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura N° 23: Evolución de la absorbancia durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio diferentes temperaturas (70, 50, 30°C) y a una relación molar de 556H₂O/1Titanatrano.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura N° 24: Grafica de ln (vf) vs. 1/T a una relación molar de 556H₂O:1Titanatrano</i>	<i>55</i>
<i>Figura N° 25: Cambio de coloración de las muestras de oxo – alcoxo de titanio durante el crecimiento de las partículas a tiempos distintos para una relación molar H₂O/titanatrano igual a (a) 139, (b) 278 y (c) 556.</i>	<i>57</i>
<i>Figura N° 26: Evolución de la absorbancia de UV – Vis en función de tiempo durante el crecimiento de las partículas oxo – alcoxo de titanio para diferentes relaciones molares.....</i>	<i>57</i>

<i>Figura N° 27: Distribución de la variación del tamaño de nano - partícula en función del tiempo para la relación molar H₂O/titanatrano = 556.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura N° 28: Crecimiento del tamaño de nano – partículas en función del tiempo para las diferentes relaciones molares H₂O/titanatrano = 556.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura N° 29: Distribución de tamaño de partículas oxo - alcoxo de titanio a diferentes relaciones molares H₂O/titanatrano (a) 139 y (b) 278.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura N° 30: Evaluación del crecimiento de partícula de oxo – alcoxo de titanio por la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) en función de la relación molar H₂O/Titanatrano.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura N° 31: Espectros de absorbancia de oligómeros de silatrano presentes en solución obtenidos a una relación molar de 139 H₂O/1 silatrano a una temperatura de 70°C.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura N° 32: Mecanismos de reacción de hidrólisis del complejo silatrano.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura N° 33: Evolución de procesos de hidrólisis y condensación a una temperatura de 70°C y relación molar 139 H₂O/1 silatrano.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura N° 34: Muestras de partículas oxo - alcoxo de silicio a obtenidos en función del tiempo.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura N° 35: Distribución de tamaño de partículas oxo - alcoxo de silicio a distintos tiempos.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura N° 36: Especies silatrano presentes en solución.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura N° 37: Grafica de diámetro de núcleos primarios de oxo - alcoxo de silicio en función del tiempo.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura N° 38: Espectros de cluster oxo - alcoxo de aluminio obtenidos a una relación molar de 556H₂O/1 aluminio a una temperatura de 30°C.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura N° 39: Seguimiento del cambio de absorbancia de los oxo – alcoxo de aluminio en función del tiempo.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura N° 40: Muestras de oxo - alcoxo de aluminio obtenidas a diferentes tiempos.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura N° 41: Distribución del tamaño de partículas oxo - alcoxo de aluminio.....</i>	<i>73</i>

Figura N° 42: Se muestra la evolución del tamaño de la partícula de oxo – alcoxo de aluminio en función del tiempo.....74



INDICE DE TABLAS

<i>Tabla N° 1: Parámetros de síntesis para la formación de oxo – alcoxo de titanio</i>	20
<i>Tabla N° 2: Parámetros de síntesis para la formación de oxo – alcoxo de titanio a diferentes temperaturas</i>	20
<i>Tabla N° 3: Parámetros de síntesis para el crecimiento de partículas de oxo – alcoxo de titanio</i>	21
<i>Tabla N° 4: Parámetros empleados para la síntesis de oxo - alcoxo metálicos</i>	22
<i>Tabla N° 5: Tiempos de caracterización de oxo - alcoxo de silicio</i>	22
<i>Tabla N° 6: Tiempos de caracterización de los oxo - alcoxo de aluminio</i>	22
<i>Tabla N° 7: Evolución del desplazamiento químico de protón en función del tiempo de la muestra a una relación molar 278D₂O/1 titanatrano</i>	37
<i>Tabla N° 8: Efecto de la relación molar H₂O/ Titanatrano sobre el tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios de oxo - alcoxo de titanio</i>	42
<i>Tabla N° 9: Efecto de la relación molar H₂O/ titanatrano sobre el tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios de oxo - alcoxo de titanio</i>	45
<i>Tabla N° 10: Valores del tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios oxo – alcoxo de titanio en función de la temperatura</i>	54



CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

Sin lugar a dudas, el interés tecnológico de nanopartículas es cada vez más grande, debido a su amplia gama de aplicaciones.

Es así que en nanotecnología, una partícula se define como un pequeño objeto que se comporta como una unidad completa en términos de sus propiedades de transporte. Principalmente, las nanopartículas tienen un tamaño entre 1 a 100 nm. En general, las nanopartículas se consideran como una invención de la ciencia moderna.

Habitualmente las nanopartículas de oxo – alcoxo de titanio son sintetizadas por procesos sol gel, estos son obtenidos a partir de alcóxidos metálicos en medio etanólico, donde la cantidad de agua adicionada al sistema es el que define si los procesos de hidrólisis se producen de manera lenta o rápida. Sin embargo existen otros parámetros que influyen en la formación de nanopartículas las cuales denominados núcleos primarios, para luego por procesos de agregación estas nanopartículas incrementan en tamaño.

La cinética de formación de las nanopartículas oxo – alcoxo metálicas pueden verse influenciadas por distintos factores tales como la relación molar $[H_2O]/[M(OR)_x]$, temperatura y concentración del alcóxido metálico en alcohol, estos factores llegan a influir en la velocidad de formación de los oxo – alcoxo.

A partir de complejos atranos y bajo procesos de química suave, es posible obtener partículas de oxo – alcoxo metálicas, para tal caso se debe considerar dos factores muy relevantes al momento de la formación y crecimiento de estos oxo – alcoxo, tales como la concentración del complejo atrano en medio acuoso y la temperatura, los cuales influyen en las velocidades de crecimiento de las partículas oxo – alcoxo de metálicas.



CAPITULO 2.

ANTECEDENTES

Las nanopartículas son de gran interés científico, ya que están actuando efectivamente como un puente entre los materiales a granel y un átomo o estructuras moleculares. Un material a granel tiene propiedades físicas constantes, independientemente de su tamaño, pero a escala nanométrica esto es totalmente un caso opuesto, propiedades dependientes del tamaño se observan como el confinamiento cuántico en partículas semiconductoras, resonancia de plasmones superficiales en algunas partículas metálicas y súper paramagnetismo en los materiales magnéticos. Las propiedades de los materiales cambian a medida que su tamaño se aproxima a la dimensión nano y como el porcentaje de átomos en la superficie se vuelve significativa (Krishnamurthy, et al., 2014).

Las nanopartículas preparadas encuentran numerosas aplicaciones tecnológicas tales como catalizador, lentes ópticos, cerámica densa, membranas de ultrafiltración, sensores de gas, entre otros. Para todas esas aplicaciones es esencial controlar el crecimiento de la partícula durante el proceso sol-gel y por lo tanto, para tener un detallado conocimiento sobre las escalas de tiempo de la hidrólisis, condensación, y procesos de agregación, en particular, concernientes a su dependencias de la velocidad de adición de la solución de agua, temperatura y concentración química de reactivos (Stötzel, et al., 2010).

En soluciones alcohólicas, a diferentes concentraciones de alcóxidos y relaciones molares a temperatura ambiente, sugiere que la adición de agua para realizar la hidrólisis de $M(OR)_x$, debería ser en dos pasos, lo que permite la disminución de la velocidad de formación del precipitado sólido, para regular la morfología de las partículas en un amplio rango. Un estudio realizado mediante espectroscopia por Soloviev et. al. (Soloviev, et al., 2001) del estado inicial de los procesos sol – gel de $Ti(OPr^i)_4$ en 2 – propanol ($c = 0.1$ M y $h = 0.1 - 3$), concluyeron que las reacciones de hidrólisis – condensación tiene lugar durante la mezcla de los reactivos, sugiriendo que a $h \leq 1$ esto es suficiente para promover dichas reacciones. La relación molar $h > 1$ es necesaria para el crecimiento de las partículas.

El proceso sol – gel utilizado para preparar titania incluye la hidrólisis – condensación de los alcóxidos $Ti(OR)_4$ ($R = Pr^i, Bu^n, Pr^n, Bu^t$) como precursores que forman rápidamente oxo – oligómeros de titanio de una fórmula general $Ti_xO_y(OR)_{4x-2y}$. Estas especies de titanio oligoméricas son a su vez químicamente activas y reaccionan para formar nanopartículas de titania. En la última década, numerosos especies oligoméricas de $Ti_xO_y(OR)_{4x-2y}$ fueron obtenidas en soluciones alcohólicas a concentraciones de alcóxidos y relaciones de hidrólisis $[H_2O]/[Ti]$ definidas, fueron identificadas por resonancia magnética nuclear (RMN) y difracción de rayos X (DRX) (Stötzel, et al., 2010; Day, et al., 1995; Blanchard, et al., 1998).

2.1. Cinética de formación de oxo – alcoxo metálicos.

Mediante la hidrólisis de alcóxidos metálicos en solución de alcohol, se han obtenido diferentes oxo – alcoxo metálicos monodispersos (con $M = Ti$ (Baros, et al., 2011; Cheng, et al., 2017), Zr (Labidi, et al., 2015) , entre otros).

Un parámetro clave, para caracterizar el proceso cinético de hidrólisis y condensación, es el tiempo de inducción (t_{ind}), este corresponde al momento en el cual la concentración de las especies precursora (cluster) alcanza el nivel de sobresaturación crítica (alcanzando a la vez un tamaño crítico) (Baros & Adnadevic, 2011; Baros, et al., 2011; Soloviev, et al., 2001; Soloviev, et al., 2001; Simonsen & Sogaard, 2010). A partir de este momento, los procesos de condensación, y agregación de estas especies precursoras conducen al crecimiento de partículas (Soloviev, et al., 2001) (Soloviev, et al., 2001).

Se han obtenido diferentes fórmulas empíricas para la dependencia del valor inverso del tiempo de inducción en función de las concentraciones de los reactivos. Para la descripción del periodo de inducción, se aplica a menudo el modelo de LaMer donde el tiempo de inducción se explica por acumulación y

sobresaturación de moléculas de alcoxi – hidroxido de titanio (moléculas parcialmente o completamente hidrolizadas de alcóxido de titanio) (Soloviev, et al., 2003).

Sin embargo, mediante experimentos en resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia de Raman se han demostrado, que la hidrólisis inicial es muy rápida, formándose en el periodo de inducción, como productos de la reacción especies no monoméricas (Stötzel, et al., 2010) (Cheng, et al., 2017). De estos estudios queda claro que el tiempo de inducción en el caso del proceso sol gel de TTIP no puede estar directamente relacionado con la reacción de hidrólisis, sino que refleja la cinética de los procesos complejos, que incluyen diferentes tipos de condensación y agregación inorgánica. Por lo tanto, se supone que los procesos limitantes que determinan el tiempo de inducción son las reacciones de hidrólisis y condensación/ agregación adicionales. La presencia de nanopartículas de radio 2 – 4 nanómetros a lo largo de todo el periodo de inducción del proceso sol – gel con TTIP se observó mediante el uso de la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS).

Los procesos iniciales en hidrólisis y condensación de alcóxidos de zirconio han sido bastante estudiados. Mediante un monitoreo de la reacción dentro de una escala de tiempo de milisegundo (mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS)), se mostró que las reacciones de hidrólisis/condensación rápidas y la formación de partículas primarias con un radio de aproximadamente 3 – 4 nm. Nos referimos a tiempo de inducción como el periodo hasta la aparición de una turbidez significativa en el sistema, esta es una definición aceptada en la química sol – gel. (Soloviev, et al., 2003)

Se presenta el análisis de la cinética de reacción sol-gel basada en TTIP. No se estudian las reacciones de hidrólisis rápida y condensación en etapas tempranas, que preceden a la formación de partículas primarias. En cambio, el interés es la

cinética durante el resto del período de inducción, que consiste, como se hipotetiza más tarde, en la agregación de partículas primarias hidrolizadas adicionales. Primero se encuentra un parámetro concluyente para la descripción de la cinética durante esta parte del período de inducción. Luego, teniendo en cuenta el hecho de que el proceso ocurre en varios pasos, se obtiene una expresión cinética general, que es válida durante la etapa de agregación del período de inducción en diferentes rangos de concentraciones de reactivo (Soloviev, et al., 2003).

Otra forma de determinar la cinética es a través de una gráfica típica de la intensidad de luz dispersa durante el período de inducción del proceso de sol-gel basado en TTIP (Soloviev, et al., 2003) (Cheng, et al., 2017) o mediante un seguimiento mediante espectroscopia UV – Vis (Stötzel, et al., 2010) (Baros, et al., 2011) (Bityurin, et al., 2003).. Se pueden distinguir cuatro etapas en esta curva: una etapa inicial de crecimiento o nucleación, una etapa de crecimiento lineal, una etapa transitoria y una etapa de crecimiento rápido. La última etapa corresponde al tiempo de inducción generalmente observado en los experimentos de turbidez (Figura N° 1).

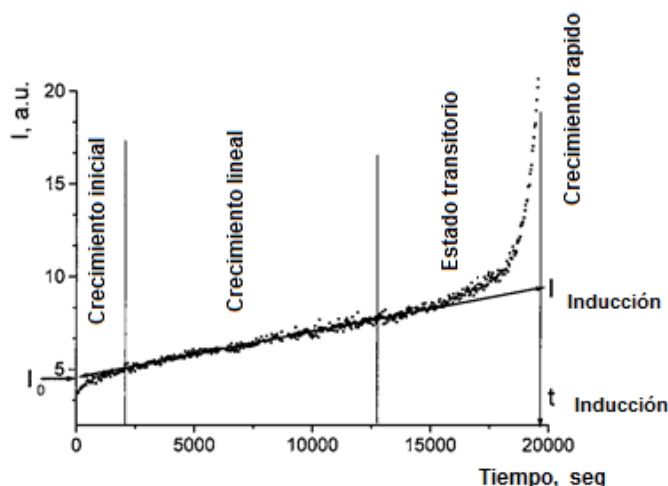


Figura N° 1: Seguimiento de la formación de núcleos primarios de oxo - alcoxido de titanio (Soloviev, et al., 2003)

En un sistema real, la distribución de partículas se polidispersa, conforme este incrementa en tamaño.

2.2. Crecimiento de cluster de oxo – alcoxos metálicos.

El tamaño en la región de nanómetros ha abierto muchas nuevas direcciones en varios campos de la investigación, esto debido a que las propiedades físicas y químicas de materiales presentan un comportamiento diferente. Una de las dificultades de este método es su gran dependencia del tamaño sobre los parámetros de síntesis

Durante el período de inducción los clusters de oxo – alcoxos son formados, es así que, la concentración en solución se acumula hasta que se alcanza una supersaturación crítica, cuando se produce la nucleación. Un período de nucleación relativamente corto produce una distribución de tamaño estrecho de núcleos (J. H. & T. A., 1986)

Comprender los fenómenos que ocurren durante las etapas iniciales del crecimiento de partículas parece ser especialmente importante, ya que puede determinar las propiedades de los productos finales (Simonsen & Sogaard, 2010)

Con un incremento de la relación de hidrólisis la cinética cambia, por tanto los conglomerados crecen en tamaño, alcanzando la saturación en una escala de tiempo de decenas de minutos, lo llamamos el período de crecimiento limitado. El tamaño en saturación depende de H; cuando más agua se agrega más unidades grandes son producidas. Suponemos que los conglomerados reaccionan a través de los grupos hidroxilo de superficie si su concentración excede la concentración crítica alcanzada. Posteriormente, el tamaño del núcleo no cambia. Sin embargo, su cinética de crecimiento cambia. Se transforma en un incremento del tamaño de partícula acelerado debido a la agregación de los núcleos (Azouani, et al., 2007)

2.3. Naturaleza de cluster oxo – alcoxo metálicos

Los alcóxidos de metálicos son muy reactivos hacia la hidrólisis y la condensación. Deben estabilizarse para evitar precipitaciones rápidas. La estrategia general de estas preparaciones consiste en: (i) ácidos que cargan una superficie de unidades elementales que producen repulsión, (ii) ligandos complejantes, que aumentan la coordinación del centro metálico y disminuyen la reactividad de las moléculas precursoras. Sin embargo, los núcleos de oxo - titanio dependen fuertemente del impedimento estérico de los ligandos y de su esfera de coordinación.

Los clusters de oxo – alcoxo de titanio fueron obtenidos principalmente mediante la hidrólisis controlada ($h = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ pequeño) y condensación de $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{}^i\text{Pr}, \text{}^t\text{Bu}, \text{Bz}$). El grado de condensación (O/Ti) de un grupo se termina principalmente por la relación de hidrólisis h , y la reactividad de los grupos OR. Es así que, las especies oligómeras se construyen a partir del puente de alcoxi entre los centros de Ti, lo que favorece una expansión de coordinación del centro de Ti a cinco (dímero, trímero) o seis (tetramero). Esta agregación del alcóxido de titanio, que se debe principalmente a la acidez de Lewis de los átomos de Ti y a la basicidad de Lewis del grupo OR contribuye a una disminución de la reactividad del alcóxido de Ti (Rozes, et al., 2006; Sanchez, et al., 2010).

En soluciones con un precursor de TTIP y a bajas relaciones molares de $h = C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{TTIP}} < 1$ existen varios núcleos primarios de estables: $\text{Ti}_3\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$, $\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{O}^i\text{Pr})_{18}$, $\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ y $\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$ estas unidades de oxo- alcoxo no son cristalinas, poseen núcleo de óxido de titanio inorgánico y grupos propoxi e hidroxilo de superficie. Teniendo en cuenta la posible hidrólisis de los núcleos primarios, donde la composición química general es $\text{Ti}_x\text{O}_y(\text{O}^i\text{Pr})_{4x-y-z}(\text{OH})_z$, donde $m/n = k$ esto es llamado la relación de condensación. Mediante análisis de ^{17}O -RMN, Blanchard et al. (Blanchard, et al., 1998) han observado que los oxo – núcleos primarios de Ti_{13} más pequeño a h aproximadamente 0.05, mientras el Ti_{11}

aparece en $H \geq 0.2$. En altos radios de hidrólisis $H \geq 0.7$, clusters de oxo - oligómeros más grandes y nanopartículas aparece. La relación de condensación de estas estructuras incrementa de $k_3 = 0.33$ de $Ti_{13}O$, a $k_{11} = 1.18$ de $Ti_{11}O_{13}$ y para $K \geq 1.45$ para la formación de más grandes núcleos, indicando que un incremento de h resulta en la formación de más especies condensadas a través de hidrólisis adicional acompañada de la reorganización de los conglomerados de baja condensación.

Las dificultades de los estudios experimentales de estos sistemas están relacionadas con una alta reactividad química de los precursores de alcóxidos de metal. Su no homogeneidad inicial da como resultado una distribución de partícula generalmente amplia.

Tres núcleos primarios de titanía conocidos, $Ti_{11}O_{13}(OiPr)_{18}$, $Ti_{12}O_{16}(OiPr)_{16}$ y $Ti_{17}O_{24}(OiPr)_{20}$. Day et. al. (Day, et al., 1995) se han reportado, donde la síntesis de núcleos primarios de Ti_{11} a temperatura ambiente en un rango de H entre 0.3 y 0.8 es el producto mayoritario (95%) y sugiere que este es la principal unidad de construcción para grandes polímeros de oxo – alcoxi – Ti. El problema con la alta reactividad se supera mediante una ultra rápida mezcla física.

En el caso de oxo – alcoxi de silicio, la hidrólisis de $Si(OR)_4$, el mecanismo para esta reacción debería ser una sustracción electrofílica. También observamos que el tiempo de gelificación podría depender del volumen de la solución y del tamaño del recipiente (Doeuff, et al., 1987).

La ruta de los atranos, método sol – gel, es una de las rutas capaz de controlar las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación, gracias a la formación del complejo atrano.

Es por eso, que mediante la capacidad de la trietanolamina para formar complejos con distintos iones metálicos, los llamados complejos atranos, son utilizados como precursores para formar ya sea óxidos y/o fosfatos con una estructura

mesoporosa, y a partir de estos materiales se obtienen materiales mesoporosos por calcinación (Cabrera, 1999). Partículas oxo – hidroxido de titanio sintetizadas por la ruta de los atranos muestran un crecimiento en función del tiempo, dichas partículas se utilizaron para recubrir matrices vítreas, obteniéndose películas delgadas de óxido de titanio por calcinación (Laura, 2014)

2.4. Problema

Se ha desarrollado investigación sobre la obtención de complejos atranos, los cuales llegan a ser precursores para la obtención de partículas de oxo - alcoxido metálicos (M = Ti, Si, Al) siendo estos materiales que presentan diversas aplicaciones tales como fotocatalisis, sistemas fotovoltaicos, baterías entre otros, se ha observado que aún no se cuenta con investigaciones realizadas sobre como controlar la nucleación y crecimiento de estas partículas. Por tanto es necesario determinar los parámetros de estos procesos de química suave, dado que estos podrían permitir regular el tamaño medio de estos oxo- alcoxidos metálicos, desde nivel nanométrico a micrométrico.

2.5. Hipótesis

La utilización de complejos atrano como precursores metálicos en procesos de hidrólisis y condensación para la formación de partículas de oxo – alcoxido metálicos (M = Ti, Si, Al) en medio básico por procesos de química suave permite controlar del tamaño de estas especies.

2.6. Objetivos

2.6.1. Objetivo general

Establecer los parámetros de nucleación y crecimiento de partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Ti, Si, Al) obtenidas en procesos de química suave a partir de precursores complejos tipo atrano.

2.6.2. Objetivos específicos

- Determinar la constante cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la concentración de titanatrano a temperatura constante por espectroscopia UV – Visible y dispersión dinámica de luz (DLS).
- Determinar la energía de activación en la reacción de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la temperatura a una concentración de titanatrano constante por espectroscopia UV – Visible.
- Evaluar el crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio en función del tiempo y la concentración de titanatrano a una temperatura constante por técnicas de UV – Visible y dispersión dinámica de luz (DLS).
- Evaluar el crecimiento de las partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Si, Al) en función del tiempo a una concentración de metal – atrano y temperatura constantes mediante técnicas de espectroscopia UV – Vis y dispersión dinámica de luz (DLS).



CAPITULO 3. MARCO TEORICO

3.1. Química suave

En la década de 1970, Rouxel y Livage propusieron por primera vez el término "chemic Douce", llamada química suave ahora. Química suave en la química de síntesis se refiere a aplicar las reacciones que se producen en condiciones suaves. Los ejemplos de reacciones que se producen a baja temperatura son la reacción hidrotérmica, reacción de hidrólisis, reacción de deshidratación, reacción de intercalación, reacción de intercambio – iónico, y entre otras (Hamaguchi, et al., 2010).

Hoy en día la química suave lo utilizan los científicos de todo el mundo para referirse a un área de la química que busca crear materiales imitando los procesos que se llevan a cabo en la naturaleza. Es decir sin recurrir a altas temperaturas (Livage, 1977), implica reacciones cerca de la temperatura ambiente (20 – 200°C).

Los procesos basados en química suave ofrecen claramente los caminos más favorables hacia materiales híbridos. Especialmente las condiciones suaves de reacción y la gran capacidad de adaptación del proceso sol – gel son muy prometedoras en el diseño de matrices híbrido inorgánico – orgánico (Hüsing & Hartmann, 2009).

3.2. Proceso sol – gel

El proceso sol – gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida). Por tanto un sol es una dispersión de grandes partículas coloidales, y un gel se caracteriza por la coexistencia de una infinita red sólida y una red de líquido infinita (Figura N° 2)

En el proceso sol – gel son varios los parámetros involucrados en la preparación de la solución precursora, entre los que se puede mencionar: la temperatura, concentraciones relativas del alcóxido – disolvente – agua, y el ácido o la base utilizada como agente complejante para controlar las velocidades de reacción involucradas en el proceso de síntesis (Brinker & Scherer, 1990).

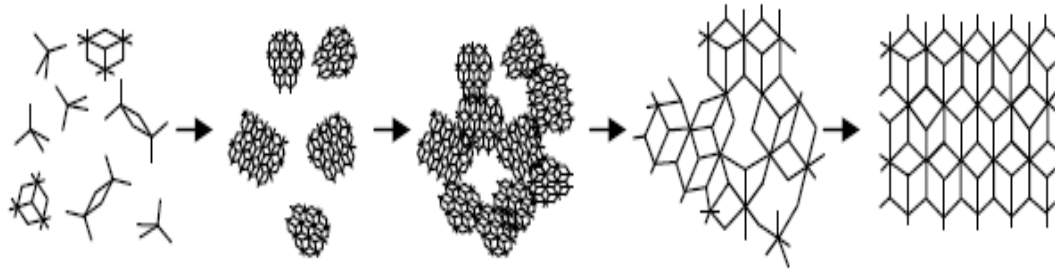


Figura N° 2: Dibujo esquemático de la ruta sol-gel: Solución → sol → → gel sólido amorfo → sólido cristalino

Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación (Ochoa, et al., 2010). En el sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, 1 a 1000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulombicas y estéricas; el sol es estabilizado por la repulsión estérica por el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores (Vargas Urbano, et al., 2011).

3.2.1. Tiempo de inducción.

En general, se supone que en la primera etapa del proceso sol-gel, se crean y se acumulan los monómeros hidrolizados. El tiempo de inducción (t_{ind}) corresponde al momento en que la concentración de estos monómeros alcanza el nivel de

supersaturación crítica. Como resultado de la nucleación, se forman nanopartículas primarias o núcleos primarios (Soloviev, et al., 2001).

3.2.2. Núcleos primarios.

En los procesos sol gel, los núcleos primarios están constituidos de especies oligoméricas hidrolizadas, las cuales se condensan hasta formar un núcleo primario con dimensiones críticas (Pomogailo & Dzhardimalieva, 2014).

3.3. Ruta de los atranos

La necesidad de un mayor control ya sea de la velocidad de hidrólisis o la velocidad de condensación en el proceso sol – gel ha generado nuevas rutas empleando alcóxidos metálicos convencionales del tipo $M(OR)_x$ o el empleo de derivados del tipo de alcoholes polifuncionales, donde la metodología consiste en la utilización de complejos organometálicos tipo Atranos para la obtención de óxidos porosos por procesos sol – gel, donde los precursores empleados a diferencia de los alcóxidos comunes presentan una gran estabilidad a las reacciones de hidrólisis y condensación, lo cual permite un mayor control de las velocidades de reacción de hidrólisis y condensación.

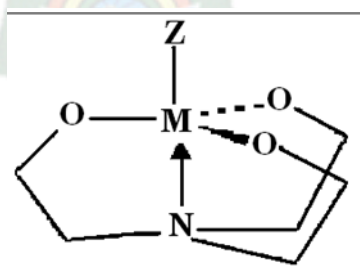
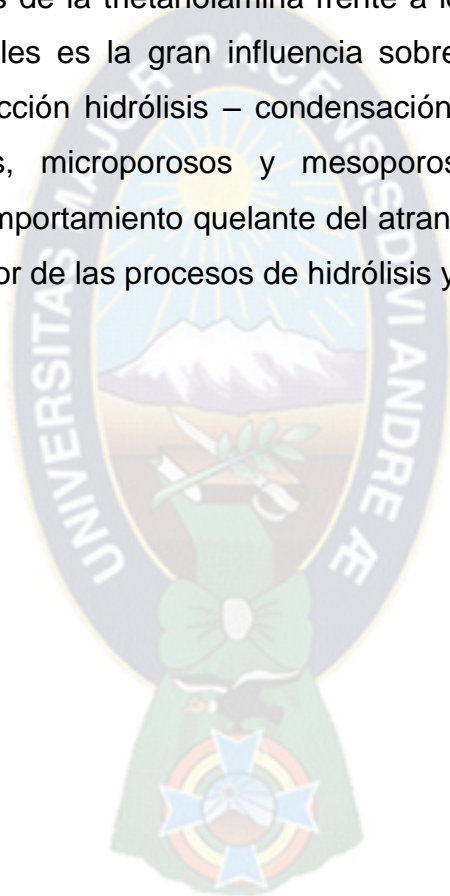


Figura N° 3: Estructura tricíclica robusta denominada: complejo Atrano (Cabrera, 1999)

El precursor Atrato ($N(CH_2CH_2O)_3 M - Z$) (Figura N° 3) está formado por un metal en coordinación con tres oxígenos provenientes de la trietanolamina $N(CH_2CH_2OH)_3$ y un sustituyente tipo variable Z (Z = alcoxi OR, OH, CH_3 , entre otros); M es el metal de coordinación (B, Si, Fe, Cr, Al, Ti, entre otros), además se presenta en enlace $M \leftarrow :N$ dando una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado.

Una de las ventajas de la trietanolamina frente a los reactivos tradicionales en la síntesis de materiales es la gran influencia sobre los factores cinéticos en las velocidades de reacción hidrólisis – condensación de tal forma que se obtienen materiales porosos, microporosos y mesoporosos (Cabrera, et al., 2000). Presentando un comportamiento quelante del atrano, de tal manera que cumple la función de retardador de las procesos de hidrólisis y condensación.





CAPITULO 4. MÉTODO DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

4.1. Metodología de síntesis.

4.1.1. Síntesis del precursor atrano.

Para la síntesis del precursor atrano se tomó el procedimiento propuesto por Cabrera et al. (Cabrera, et al., 2000), para esto se añadió lentamente diferentes alcóxido metálico (M = Ti, Si, Al) a una solución de trietanolamina (TEAH₃, 98%, Sigma – Aldrich), la cual se encontraba a una temperatura de 135 ± 5°C con agitación constante durante 45 minutos garantizando la eliminación del alcohol saliente del alcóxido, siendo una relación molar 2M(OR)_z:7TEAH₃. La solución de del complejo atrano se enfrió a una temperatura de 30°C (50°C o 70°C), posteriormente se añadió lentamente y con agitación una cantidad de agua destilada predefinida, alcanzando una solución con una relación molar n moles de H₂O/ n moles de M(OR)_z o concentración. Se reguló el pH a 10, mediante la adición de hidróxido de amonio.

4.1.2. Metodología de determinación de la cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxido de titanio en función de la concentración de titanatrano a temperatura constante.

De acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 4.1.1., las soluciones fueron obtenidas a diferentes relaciones molares de H₂O/ Titanatrano 139, 278 y 556, obteniendo soluciones con una concentración de 0.3, 0.2 y 0.1 M de titanatrano respectivamente, los experimentos se llevaron a una temperatura de 70°C. Las soluciones obtenidas fueron caracterizadas en función del tiempo (Tabla N° 1), estos fueron caracterizados mediante espectroscopia UV – visible y la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS).

Relación molar H ₂ O/Titanatrano	T [°C]	Tiempo [Horas]													
		0	1	4	18	24	48	72	96	120	144	168	192	216	
139	70	0	1	4	18	24	48	72	96	120	144	168	192	216	
278	70	0	1	4	18	24	48	72	96	120	144	168	192	216	
556	70	0	1	4	18	24	48	72	96	120	144	168	192	216	

Tabla N° 1: Parámetros de síntesis para la formación de oxo – alcoxo de titanio

4.1.3. Metodología de determinación de la energía de activación durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la temperatura a concentración de titanatrano constante.

De acuerdo a la metodología señalada en la sección 4.1.1., las soluciones de titanatrano fueron obtenidas a temperaturas de 30°C, 50°C y 70°C, a una relación molar de H₂O/Titanatrano igual a 556. Las soluciones obtenidas a diferentes temperaturas fueron caracterizadas en función del tiempo. Se realizó la caracterización mediante espectroscopia UV – visible. (Tabla N° 2)

Relación molar H ₂ O/Titanatrano	T [°C]	Tiempo [Días]													
		0	1	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
556	30	0	1	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
556	50	0	1	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
556	70	0	1	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Tabla N° 2: Parámetros de síntesis para la formación de oxo – alcoxo de titanio a diferentes temperaturas

4.1.4. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio en función del tiempo y la concentración de titanatrano a una temperatura constante.

De acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 4.1.1., las soluciones fueron obtenidas a diferentes relaciones molares de H₂O/ Titanatrano 139, 278 y 556, alcanzando soluciones con una concentración de 0.3, 0.2 y 0.1 M de titanatrano respectivamente, los experimentos se llevaron a 70°C. Las soluciones obtenidas fueron caracterizadas en función del tiempo (Tabla N° 3), estos fueron caracterizados mediante espectroscopia UV – visible y la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS).

Relación molar H ₂ O/ Titanatrano	T [°C]	Tiempo [Días]													
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
139	70	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
278	70	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
556	70	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Tabla N° 3: *Parámetros de síntesis para el crecimiento de partículas de oxo – alcoxo de titanio*

4.1.4. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Si, Al) en función del tiempo a una concentración de metal – atrano y temperatura constante.

De acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.1.1., las soluciones obtenidas para esta caracterización fueron de silatrano y alumatrano, con diferentes parámetros de síntesis. (Tabla N° 4).

Complejo atrano	Relación molar H ₂ O/Atrano	Temperatura [°C]
Silatrano	139/1	70
Alumatrano	556/1	30

Tabla N° 4: *Parámetros empleados para la síntesis de oxo - alcoxo metálicos*

Las soluciones obtenidas fueron caracterizadas en función del tiempo (Tabla N° 5 y 6), mediante espectroscopia UV – Visible y la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS).

Relación molar 139 H ₂ O/1 Silatrano (70°C)															
Tiempo [Días]															
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

Tabla N° 5: *Tiempos de caracterización de oxo - alcoxo de silicio*

Relación molar 556 H ₂ O/1 Alumatrano (30°C)													
Tiempos [minutos]													
0	15	30	45	60	75	90	105	120	135	180	240	300	360

Tabla N° 6: *Tiempos de caracterización de los oxo - alcoxo de aluminio*

4.2. Metodología de caracterización.

4.1.4. Espectroscopia UV –Vis.

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbanza, fluorescencia y una reacción fotoquímica. En general, cuando se miden espectros UV – Visible, solo es deseable que ocurra absorbanza.

Como la luz es una forma de energía, la absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional. Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Transiciones de electrones desde un orbital enlazante (o un par de electrones libres) hacia otro orbital incompleto antienlazante.



Figura N° 4: Espectrofotómetro UV-Vis marca Thermo Scientific GENESYSTEM 10S

Las muestras se analizaron por espectroscopia UV – Visible en un rango de longitud de onda 300 a 800 nm, utilizando un espectrofotómetro marca Thermo Scientific GENESYSTEM 10S UV – Vis Spectrophotometer (Figura N° 4).

Cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo.

La cinética de formación de las especies precursora (núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio se monitoreó in situ a intervalos de tiempo predefinidos y midiendo los espectros UV – Vis en un rango de longitud de onda entre 300 a 800 nm.

El tiempo de inducción (t_{ind}) se determinó gráficamente haciendo un seguimiento del cambio de los valores de absorbancia a una longitud de onda de 450 nm (Cabrera, 1999) (Stötzel, et al., 2010) durante la formación de clúster oxo – alcoxo de titanio. La velocidad de formación de núcleos primarios de (v_f), se calculó utilizando la ecuación (baros, et al., 2011)

$$v_f = \frac{1}{t_{ind}}$$

4.1.5. Dispersión dinámica de luz (DLS)

Esta técnica de caracterización ofrece información sobre el tamaño y distribuciones de tamaño de partícula. La muestra se ilumina por un rayo láser, y las variaciones en la intensidad de la luz dispersada de la muestra se miden en función del tiempo. Las variaciones de intensidad medidos por el detector son generados por el movimiento browniano de las partículas en el origen de la dispersión. Este fenómeno es la base de la técnica de dispersión de luz dinámica.

En el método de dispersión dinámica de luz, se accede directamente al coeficiente de difusión (D) de las partículas en una solución mediante un ajuste exponencial de las curvas de autocorrelación. Luego, el diámetro hidrodinámico medio de las partículas (D_H) se calcula mediante la ecuación de Einstein-Stokes como un diámetro de una partícula esférica equivalente con el mismo coeficiente de difusión.

$$D_H = \frac{k T}{3 \pi \eta D}$$

Donde k, η y T son respectivamente, la constante de Boltzmann, viscosidad dinámica y temperatura.



Figura N° 5: Equipo de dispersión dinámica de luz (DLS), Zetasizer nano S90.

El equipo Zetasizer nano S90, se emplea para la medición de la distribución de tamaño de las partículas oxo – alcoxo metálicos (Figura N° 5). El rango de medición es de: 0.3 – 5000 nm.



CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterización del complejo Titanatrano en un sistema no acuoso (solvente TEAH₃) y acuoso (solvente H₂O).

❖ *Espectroscopia UV – Vis.*

La solución de titanatrano en un medio de trietanolamina presenta una coloración amarillenta intensa además de ser aceitosa y ligeramente densa, el cual cambia después de añadir una cantidad determinada de agua a la solución de titanatrano presentando un cambio de coloración de un amarillo intenso a un amarillo pálido. En la figura N° 6 se muestran los espectros UV – Visibles de las soluciones de titanatrano en medio no acuoso (solvente TEAH₃) y acuoso (solvente H₂O).

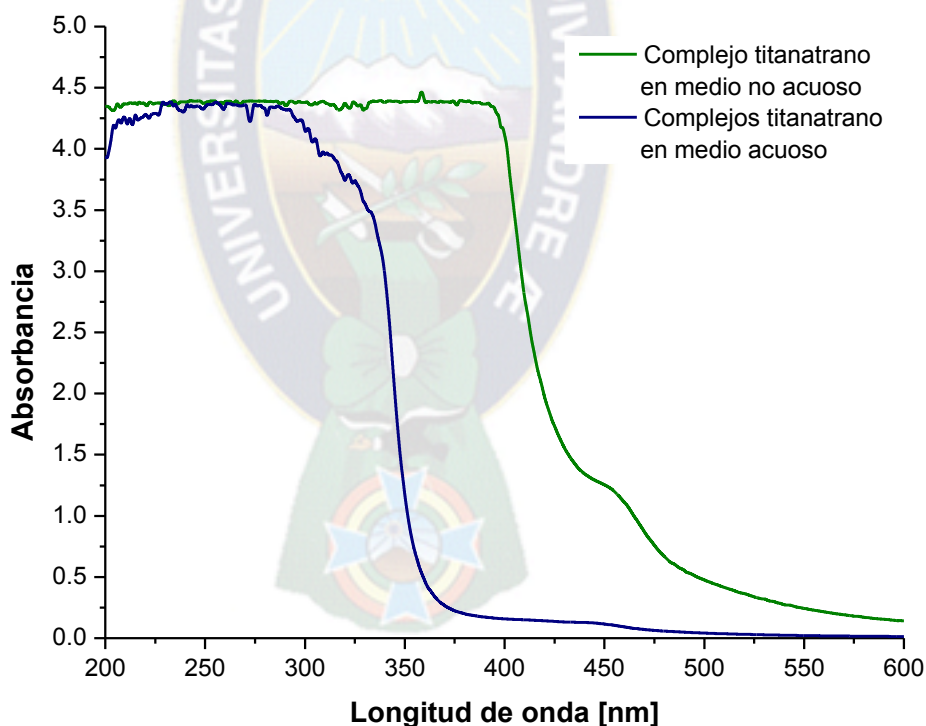


Figura N° 6: Espectros UV - Vis del complejo titanatrano en medio no acuoso y acuoso.

El espectro UV - Vis de titanatrano en medio no acuoso (solvente TEAH₃), presenta transiciones de transferencia de carga del ligando al metal, de tal manera que acontecen interacción entre los orbitales moleculares enlazantes del agente quelante (trietanolamina) y los orbitales *d vacíos* de titanio, dando como consecuencia, una banda de absorción extremadamente intensa y ancha.

Al adicionarse agua se produce la ruptura de la red oligomérica continua de complejos titanatrano hacia especies oligomericas más pequeñas y una hidrólisis parcial en la superficie de los oligómeros de titanatrano, esto ocasiona una disminución de las transferencias de carga de los orbitales enlazantes del agente quelante (trietanolamina) al titanio, promoviendo transiciones de transferencia de carga desde el orbital enlazante de la molécula de agua a los orbitales vacíos *d* del titanio, produciendo un ión hidroxilo unido al átomo de titanio. Adicionalmente la inserción de los grupos OH⁻ en la superficie de estos oligómeros promueve un cambio en el índice de coordinación de V a VI.

❖ **Técnica de dispersión dinámica de luz (DLS).**

En la figura N° 7 se observa la distribución de tamaño de especies presentes en solución en un tiempo inicial, donde se observan dos o tres señales en diferentes intervalos de tamaño, indicando esto que las muestras de partida son altamente polidispersas.

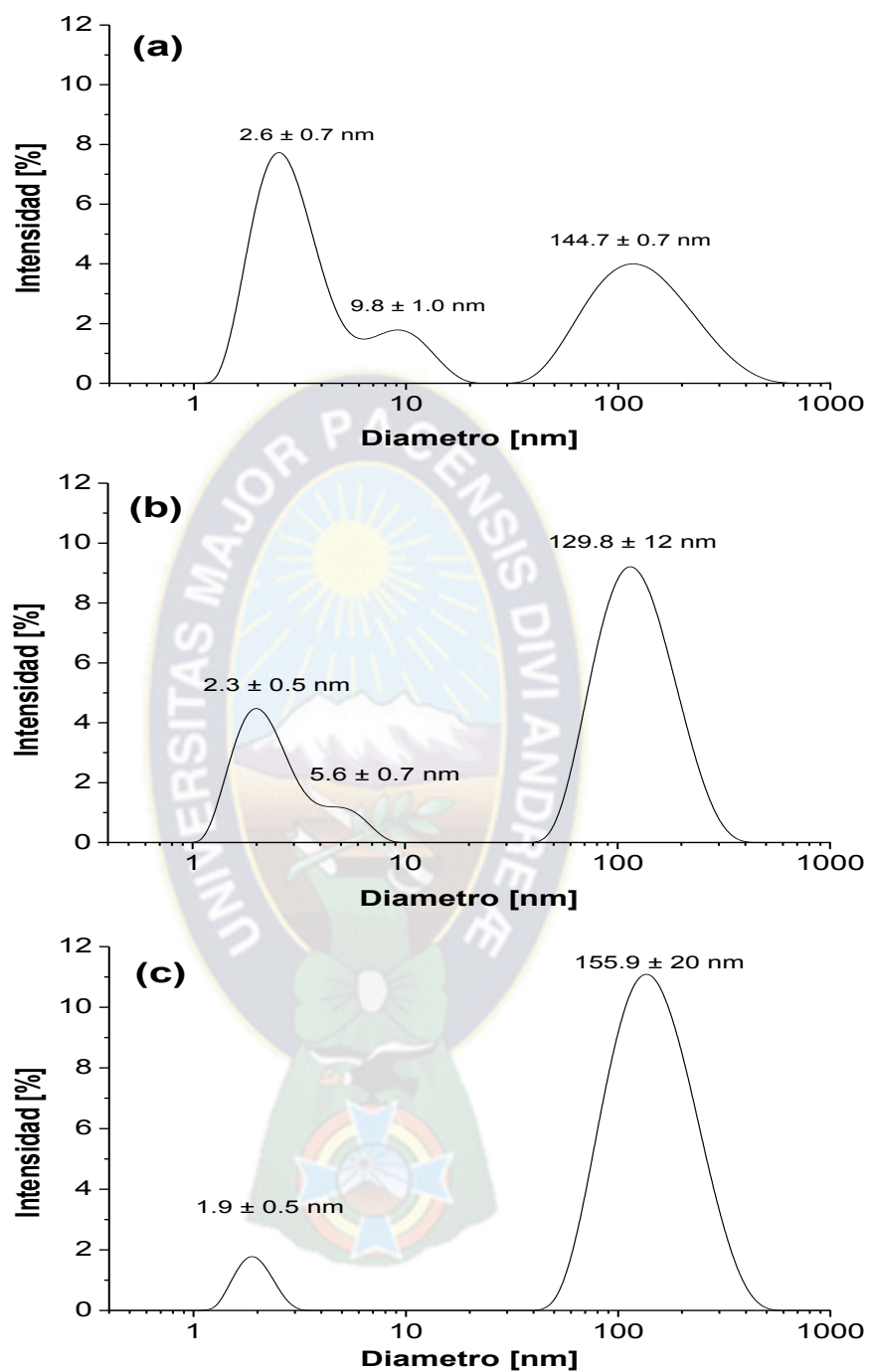


Figura N° 7: Se muestra la distribución de tamaño de especies titanatrano a un tiempo inicial para las diferentes relaciones molares de H_2O /titanatrano (a) 139, (b) 278 y (c) 556

En un medio de trietanolamina se tiene inicialmente una red continua de oligómeros de complejo titanatrano, donde los átomos de titanio han extendido su esfera de coordinación de V a VI, lo que ha concretizado la formación de la red oligomérica de titanatranos (Figura N° 8 (a)) (Bradley, et al., 1978). En esta caso, la expansión del índice de coordinación del titanio implica puentes Ti – O – Ti entre las especies monomérica de titanatrano, de hecho se han identificado especies hexa – oligoméricas estables (Kemmitt, et al., 2000) (Figura N° 8 (b)), no obstante en nuestro modelo nosotros tenemos un sistema oligomérico expandido continuo de titanatranos.

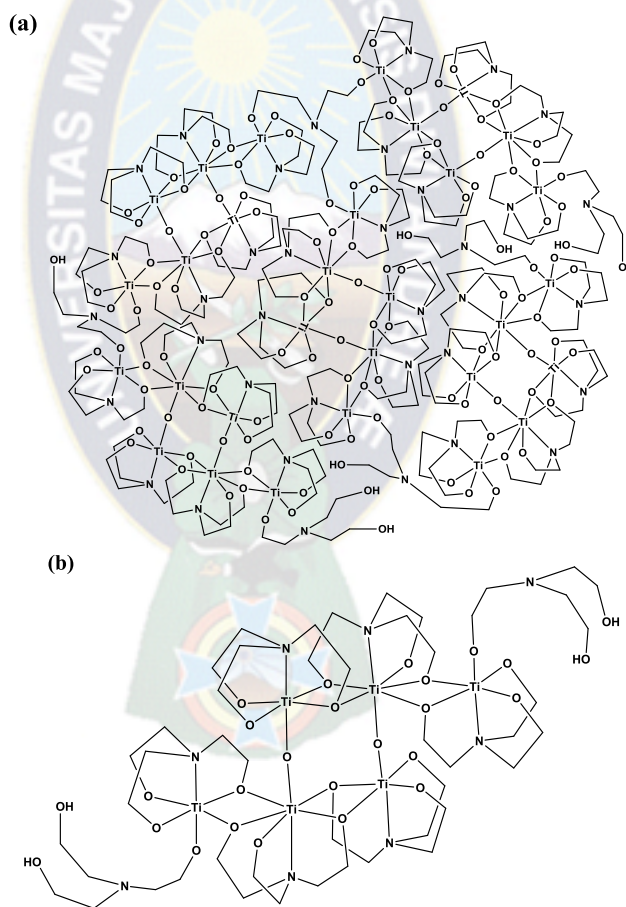


Figura N° 8: Especies de complejos titanatrano (a) red continua de oligómeros de complejo titanatrano y (b) Complejo titanatrano constituido por Ti_6 (Kemmitt, et al., 2000)

Por tanto, la adición de agua sobre esta red continua de oligómeros de titanatrano produce su ruptura formando oligómeros de titanatrano de menor tamaño, como se identifica en el espectros de dispersión dinámica de luz para las muestra con diferentes relación molar de $H_2O/Titanatrano$ (Figura N° 7). Asimismo, de manera simultánea a esta ruptura de la red, se produce reacciones de hidrólisis y de condensación en la superficie de los oligómeros de titanatrano formados, estos grupos hidrolizados y condensados superficiales producen una capa que protege a los titanatranos internos de ataques nucleofílicos del agua, generando una alta estabilidad de estas especies en el medio acuoso, en relación a otros precursores de alcoxidos o complejos (Azouani, et al., 2007). Estas especies por sus características, y en consistencia con otros autores (Baros & Adnadevic, 2011) las denominamos *oligómeros de oxo alcoxo de titanio*. Así, para el caso de una relación molar de $278H_2O/1 Titanatrano$ se observa en la Figura N° 9, tres señales, las cuales son el resultado de la ruptura de la red continua de titanatrano, donde se ha formado oligómeros de titanatrano hidrolizados en la parte superficial de tamaño medio de 2nm, 6 nm y 140 nm.

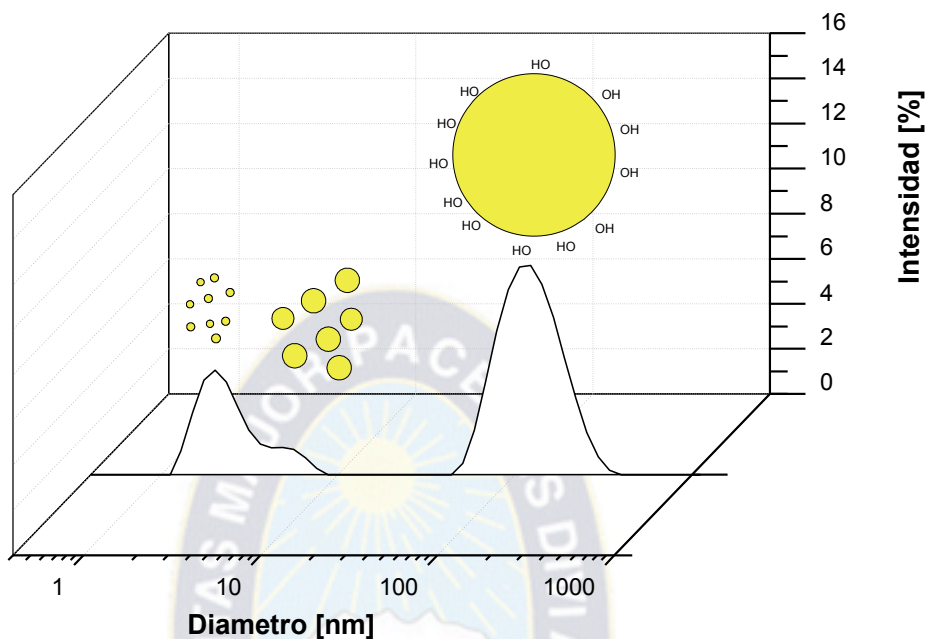


Figura N° 9: Especies oligoméricas de titanatrano presentes en solución acuosa, para una relación molar de 278 H₂O/1 titanatrano

La señal del espectro de DLS para la relación molar 278 H₂O/1 Titanatrano (Figura N° 9) entre 2 ± 1 nm, es asignada a *especies oligómeras de titanatrano iniciales*, constituida por un Ti₆ o extendida hasta 2Ti₆ (Ti₁₂) este oligómero de titanatranos, como se indicó, presenta buena estabilidad debido a que su estructura contiene puentes oxo Ti – O – Ti, donde la esfera de coordinación de los iones titanio se ha extendido hasta 6, adicionalmente, la parte superficial de estas especies han reaccionado con el agua produciendo su hidrólisis y condensación. Para el caso de las especies oligómeras de tamaño promedio de 10 ± 2 nm, estas son constituidas por siete a nueve unidades de estas *especies oligómeras de titanatrano iniciales*, finalmente las especies oligoméricas con mayor tamaño de 150 ± 30 nm, están constituidas por cientos de unidades de estas *especies oligómeras de titanatrano iniciales*.

La mayor disponibilidad de agua en el proceso de ruptura de la red continua de titanatranos iniciales (relación de H_2O /Titanatrano) (Figura N° 10) produce una reacciones de hidrólisis y condensación en la superficie de las especies oligómeras más violenta, esto promociona como especies mayoritarias a las especies oligoméricas de titanatrano de mayor tamaño (150 ± 30 nm), así mismo, se identifica en menor medida la presencia de *especies oligómeras de titanatrano iniciales*. Al contrario, a relación molares menores de H_2O /titanatrano, la menor disponibilidad de agua, produce proceso de hidrolisis y condensación superficiales en los oligómeros en formación más lentos, esto condiciona a tener el tiempo necesario para una mayor ruptura de la red continua, produciendo una mayor señal asignada a las *especies oligómeras de titanatrano iniciales* (2 ± 1 nm).

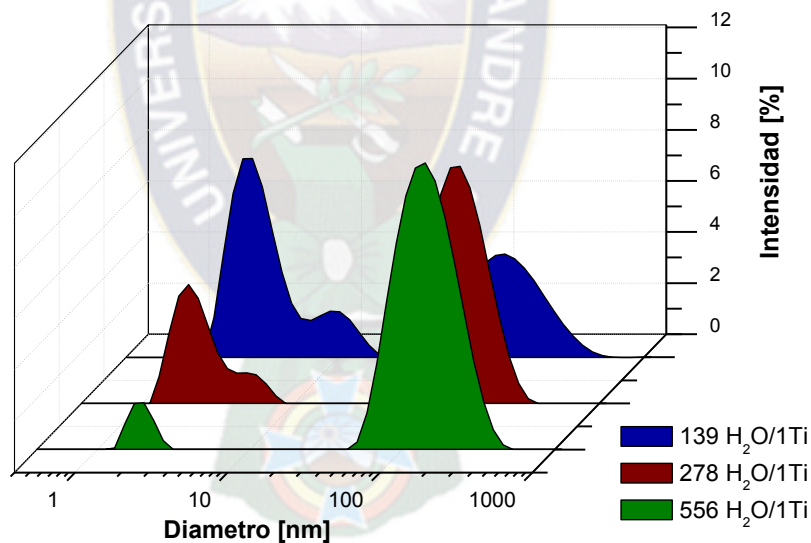


Figura N° 10: Comparación de las señales presentes inicialmente durante la formación de los oxo – alcoxo de titanio

En todos los casos, es importante destacar que se produce una hidrólisis y condensación parcial, fundamentalmente en la superficie de los oligómeros formados, y no así en el interior de las especies oligoméricas que están

constituidas en base al complejo quelante de trietanolamina, garantizándose la estabilidad de los diferentes oligómeros en el sistema acuoso.

❖ **Caracterización espectroscopia de masas FAB**

Mediante espectroscopia de masas FAB, se identificaron la presencia de dos especies mayoritarias en disolución de titanatrano, monómeras $[Ti(TEA)_2H_2]$ y dímeras $[Ti_2(TEA)_4H_4]$, además de la presencia de especies oligoméricas, las cuales probablemente se encuentran en equilibrio entre sí, esto gracias a la capacidad del titanio para ampliar su esfera de coordinación desde 4 a 6 (Cabrera, et al., 2000). No obstante, Kemmitt et. al. (Kemmitt, et al., 2000) en un estudio realizado de estructuras de titanatrano, indican la formación de complejos hexámicos los cuales son mucho más estables debido a que la esfera de coordinación del titanio se encuentra completa, estos a la vez están conformados de especies aún más pequeñas.

Al estar el complejo titanatrano en un medio acuoso se favorece los procesos de hidrólisis que promueven la ruptura de especies oligoméricas grandes a especies mucho más sencillas.

❖ **Caracterización mediante RMN.**

De acuerdo a las condiciones de síntesis, la obtención de partículas oxo – alcoxo de titanio por procesos sol – gel, como se mencionó anteriormente se producen reacciones de hidrólisis y condensación, por tanto conforme el tiempo de reacción se incrementa, el tamaño de las partículas va aumentando debido a la formación de aglomerados, hasta llegar a obtener un gel.

En la Figura N° 11 se muestra el espectro de 1H -RMN del agente acomplejante disuelto en agua deuterada, se puede observar tres bloques de señales características de la $TEAH_3$, que se pueden asignar a los protones de los grupos CH_2N , CH_2O y al del grupo oxhidrilo OH .

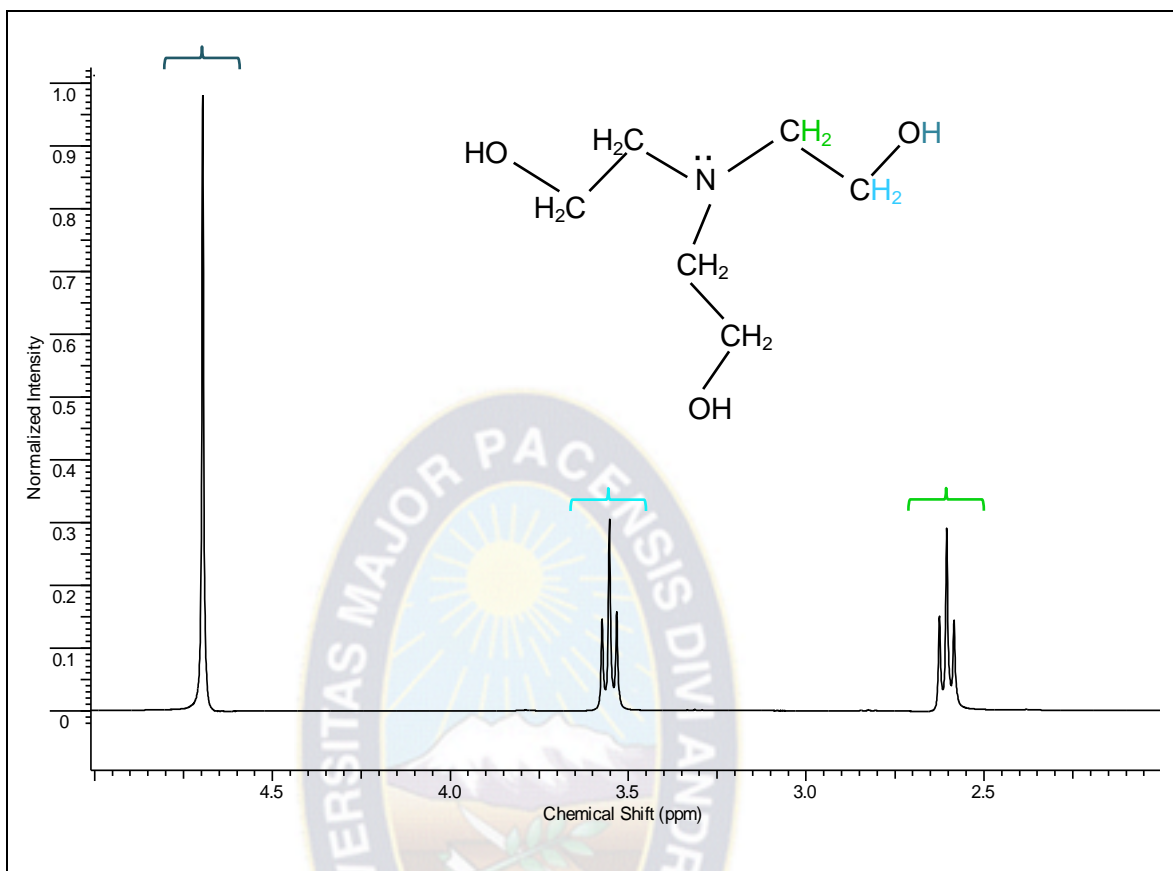


Figura N° 11: Se muestran el espectro de ^1H – RMN del agente acomplejante (Trietanolamina) en agua deuterada

Se realizó la caracterización de oxo – alcoxido de titanio obtenidos a una relación molar de $278\text{H}_2\text{O}/1$ titanatrano mediante ^1H -RMN, empleando agua deuterada como solvente. Los espectros de ^1H – RMN del seguimiento de la formación de partículas de oxo – alcoxido de titanio obtenido a distintos tiempos se muestran en la Figura N° 12. (El entorno, el pico más intenso es el que nos indica que se logró los procesos de hidrólisis y condensación)

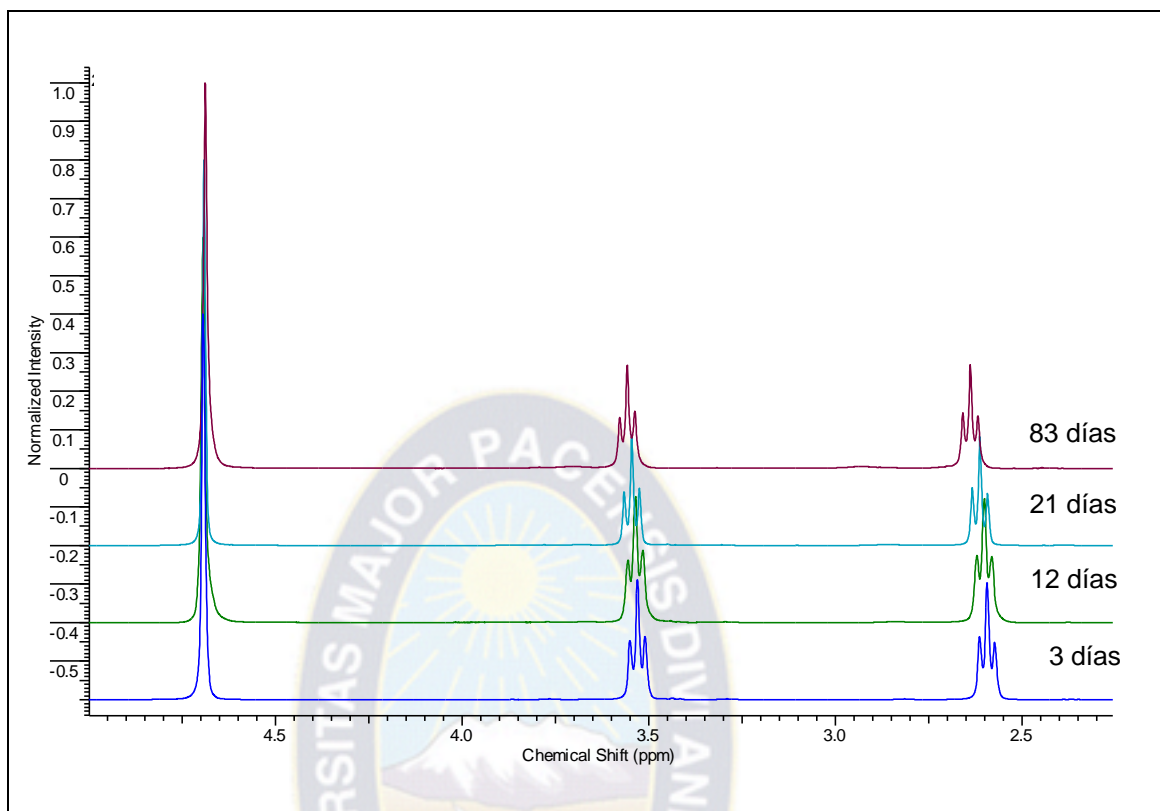


Figura N° 12: Espectros de ^1H – RMN durante la formación de partículas oxo – alcoxo de titanio en agua deuterada, a distintos tiempos de reacción

En la Tabla N° 7 y en la Figura N° 12 se puede observar el seguimiento de los procesos de hidrólisis y condensación mediante la técnica de RMN, este seguimiento se efectuó a distintos tiempos de reacción, se puede observar mediante espectroscopía de RMN de protón un desplazamiento de las señales correspondientes a la suma de los protones de la TEAH_3 libre y los protones presentes en $(\text{TEA})^{3-}$ (protones de los grupos CH_2N y CH_2O) hacia campos bajos, al incrementarse el tiempo de reacción. Este desplazamiento es debido al efecto inductivo que se ocasionan durante los procesos de hidrólisis y condensación. Por tanto, la variación de la densidad de carga que presentan el oxígeno y el nitrógeno de la trietanolamina durante los procesos de hidrólisis y condensación influye en los desplazamientos químicos de los protones de la trietanolamina, produciendo así un desplazamiento hacia campos bajos.

En la siguiente tabla N° 7 se muestra los desplazamientos químicos de protón.

CONDICIONES			¹ H-RMN		
Eluyente	T [°C]	Tiempo [Días]	δ _{CH₂N}	δ _{CH₂O}	δ _{OH}
D ₂ O	70	3	2.59	3.53	4.69
D ₂ O	70	12	2.60	3.54	4.69
D ₂ O	70	21	2.61	3.55	4.69
D ₂ O	70	83	2.64	3.56	4.69

Tabla N° 7: Evolución del desplazamiento químico de protón en función del tiempo de la muestra a una relación molar 278D₂O/1 titanatrano

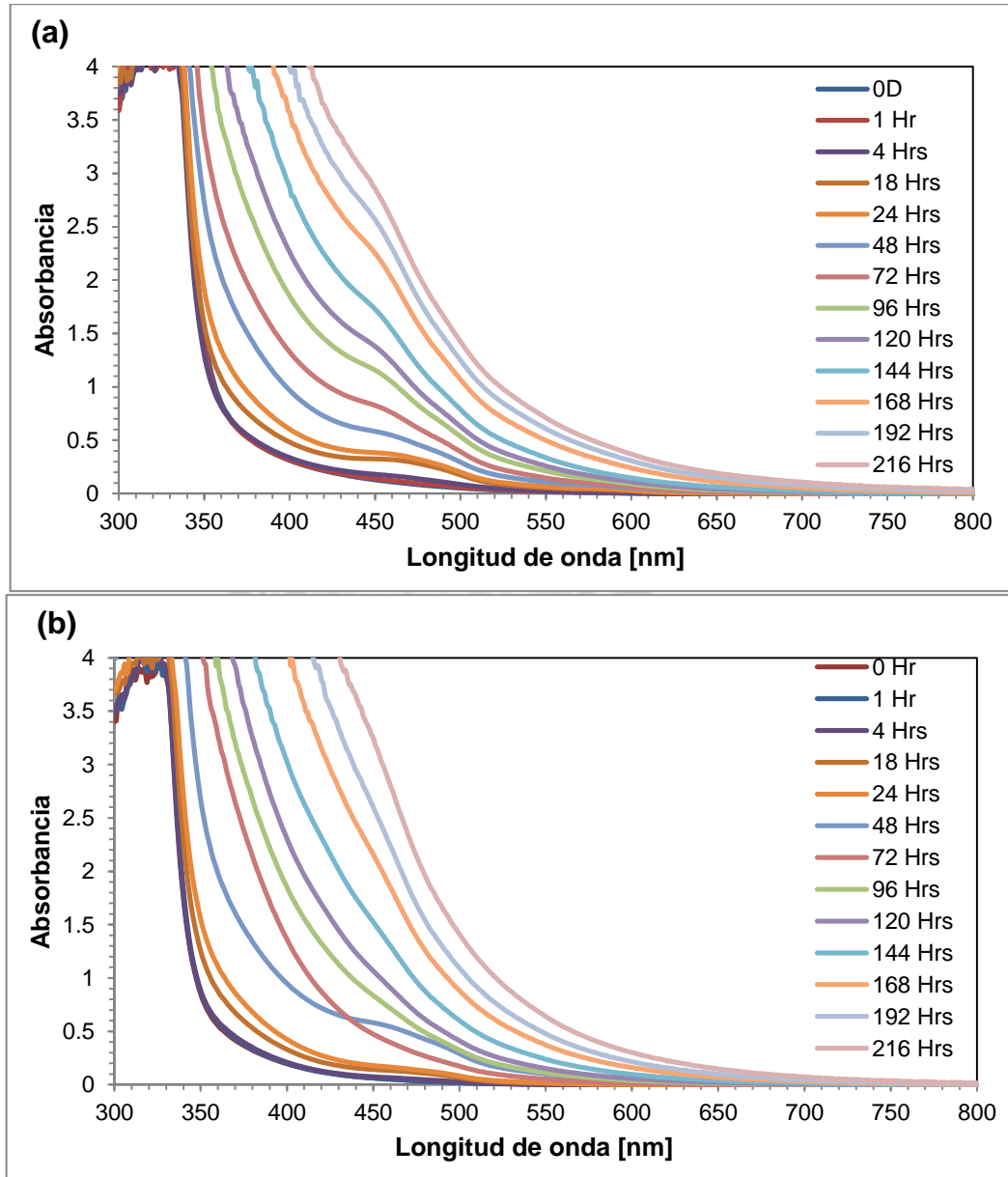
Se ha caracterizado complejo titanatrano en un sistema no acuoso (solvente TEAH₃) y acuoso (solvente H₂O), donde se observa que el uso de un agente acomplejante como la trietanolamina permite tener un control de los procesos de hidrólisis y condensación, es así que, el complejo titanatrano presenta una alta estabilidad.

5.2. Determinación de la cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la concentración de titanatrano a temperatura constante

5.2.1. Evaluación cinética por espectroscopia UV – Visible

Los cambios en el espectro de absorbancia UV – visible, durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a partir de las distintas relación molar

de H₂O/ Titanatrano (556, 278 y 139) y a una temperatura de 70°C, se muestran en la Figura N° 13, las curvas de absorbancia obtenidas a tiempos predefinidos.



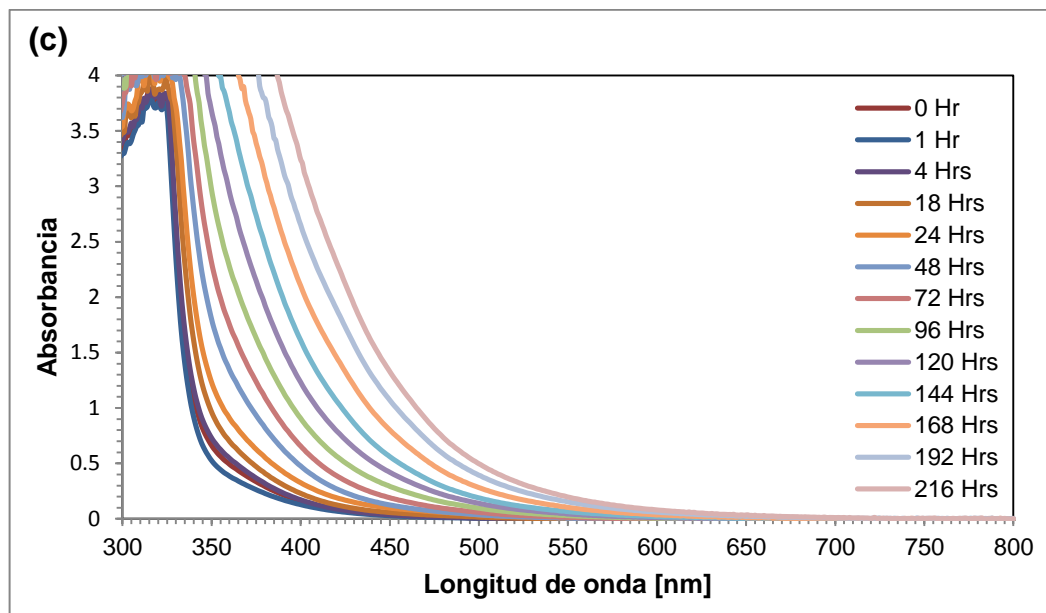


Figura N° 13: Cambios en los espectros de absorción UV – Vis, durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a relación molar $H_2O/titanatrano$ (a) 139, (b) 278 y (c) 556

Como ya se mencionó anteriormente la presencia de agua en una solución de titanatrano, ocasiona una disminución en las transiciones la transferencia de carga de los oxígenos del acomplejante trietanolamina hacia los orbitales d^0 del titanio, debido a los procesos de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo, los cuales favorecen transiciones de transferencia de carga de los grupos HO^- hacia el titanio, causando un cambio de la coloración de la solución de amarillo a un rojo naranja.

Las curvas de cambio de absorbancia evaluadas en función del tiempo, para $\lambda = 450\text{ nm}$, a diferentes relaciones molares $H_2O/titanatrano$, se muestran en la Figura N° 14.

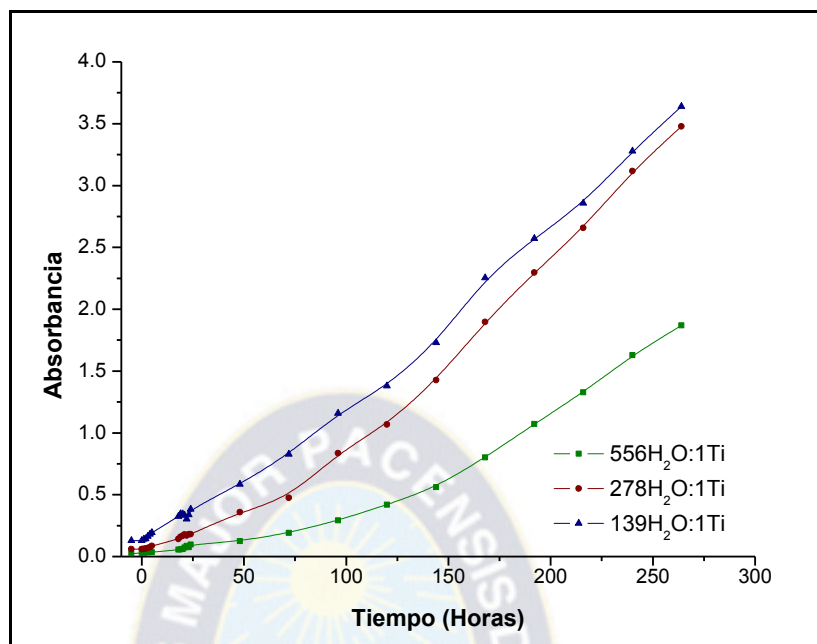


Figura N° 14: Evolución de la absorbancia durante procesos de hidrólisis y condensación, a diferentes relaciones molares de H₂O/ Titanatrano (556, 278 y 139)

En la Figura 14, observa claramente dos etapas diferentes de cambios de absorbancia para cada relación molar H₂O/titanatrano. Al inicio de la reacción, de acuerdo al diagrama de nucleación y procesos de crecimiento de LaMer (Figura N° 15), en esta etapa se produce la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio con un tamaño crítico, En la segunda etapa es más evidente el incremento de la absorbancia, esto debido a la agregación de los núcleos primarios (Figura N° 15), los cuales podrán ser a través del agregación o el crecimiento de los núcleos primarios en procesos de hidrólisis y condensación.

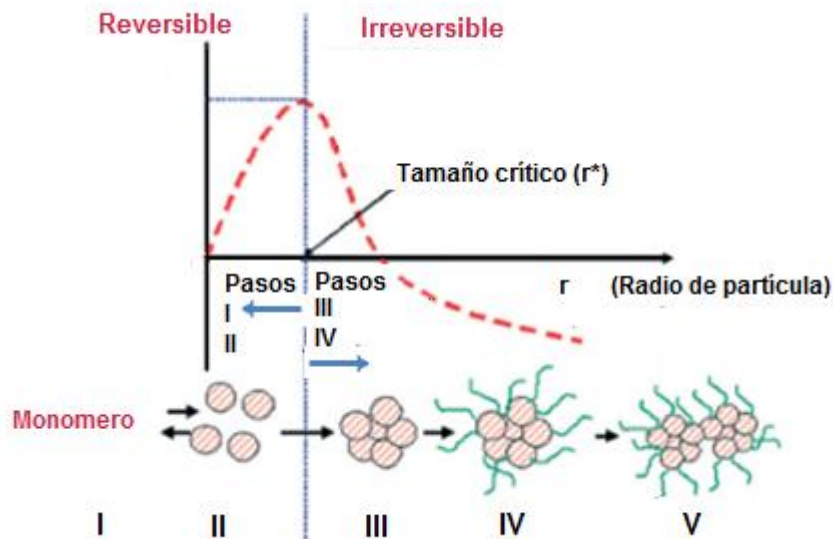


Figura N° 15: Diagrama esquemático de procesos de nucleación y crecimiento presentado en cinco estados, Modelo de LaMer (Dalmazchio, et al., 2010)

Es así que, durante el inicio de la formación de núcleos primarios oxo – alcoxo de titanio, los cambios en los valores de Absorbancia (450 nm) son pequeños, este comportamiento se extiende hasta llegar a un tiempo de inducción donde se logra formar los núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio con un tamaño crítico, los cuales según LaMer son procesos reversibles para luego ser un proceso irreversible.

Siendo la velocidad de formación de los núcleos primarios (v_f) el inverso del tiempo de inducción (t_{ind}). El efecto de la relación molar $H_2O/titanatranano$ sobre la v_f fue examinado. En la tabla N° 8, se observa el efecto de la relación molar $H_2O/titanatranano$ sobre el tiempo de inducción y la velocidad de formación.

Relación molar H₂O/ titanatrano	139	278	556
Tiempo de inducción [hrs]	33	68	165
Velocidad de formación [hrs⁻¹]	3.03x10 ⁻²	1.47x10 ⁻²	0.61x10 ⁻²

Tabla N° 8: Efecto de la relación molar H₂O/ Titanatrano sobre el tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios de oxo - alcoxo de titanio

El análisis de los resultados obtenidos en todos los casos investigados indica que **a medida que la relación molar H₂O/titanatrano incrementa el tiempo de inducción incrementa**. Sin embargo, inversamente a ello la **velocidad de formación de los núcleos primarios disminuye con el incremento de la relación molar H₂O/titanatrano**.

El comportamiento de la velocidad de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo es totalmente opuesto a lo reportado por los distintos autores (Baros & Adnadevic, 2011; Baros, et al., 2011; Simonsen & Sogaard, 2010; Baros & Adnadevic, 2013; Soloviev, et al., 2003; Soloviev, et al., 2001), esto a causa de que cuando se utiliza un alcóxido de titanio es necesario el uso como solvente un alcohol, donde la relación molar H₂O/Ti(OR)₄ controla el crecimiento de núcleos primarios hasta su tamaño crítico, por lo que, si la relación H₂O/Ti(OR)₄ se incrementa es de esperarse la velocidad de formación se incrementa. En cambio al utilizar como precursor titanatrano, *el solvente ya no es alcohol sino agua* dado que el titanatrano está constituido de un agente quelante que genera un proceso de retardación en los procesos de hidrólisis y condensación, esta condición hace que la velocidad de formación de los núcleos primarios disminuya. Asimismo, con el incremento de la relación molar H₂O/titanatrano se produce un efecto de dilución, retardando así la posibilidad de policondensación entre especies oligoméricas iniciales de titanatrano hidrolizados.

Para describir correctamente la cinética de este proceso, la velocidad de formación de los núcleos primarios v_f podría describirse con la ecuación:

$$v_f = K[Ti]^\alpha$$

Por consiguiente, la dependencia de $\ln v_f$ vs. $\ln [Ti]$ es lineal, donde la pendiente es el valor del parámetro cinético α . La gráfica de $\ln(v_f)$ vs. $\ln [Ti]$, a una temperatura de 70 °C se muestra en la Figura N° 16.

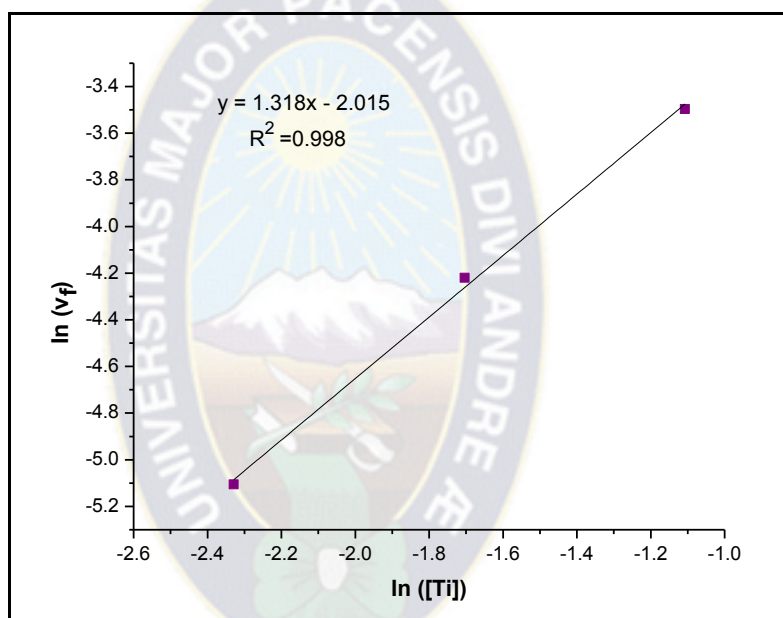


Figura N° 16: Grafica de $\ln(v_f)$ vs $\ln([Ti])$ a una temperatura de 70°C

El valor del parámetro cinético α es de 1.3, siendo este una reacción próximo a primer orden, esto nos indica que la velocidad de formación de los núcleos primarios oxo –alcoxo de titanio es dependiente de la concentración de titanio (relación molar H_2O /titanatranco), por lo que la velocidad de formación de los núcleos primarios de oxo –alcoxo de titanio incrementa linealmente con el incremento de la concentración.

5.2.2. Evaluación cinética por dispersión dinámica de luz (DLS)

De la misma manera que se realizó un seguimiento durante la formación de los núcleos primarios oxo – alcoxo de titanio por espectroscopia UV – Vis, se realizó el seguimiento por la técnica de dispersión dinámica de luz de las muestras in situ.

En la Figura N° 17 se muestra el seguimiento de crecimiento de las especies oligoméricas iniciales de oxo – alcoxo de titanio. Al igual que en los resultados obtenidos por espectroscopia UV – Vis, se observa dos etapas, en la primera etapa se produce la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio y en la segunda etapa se produce el crecimiento de las partículas de oxo – alcoxo de titanio a través de la agregación de núcleos primarios.

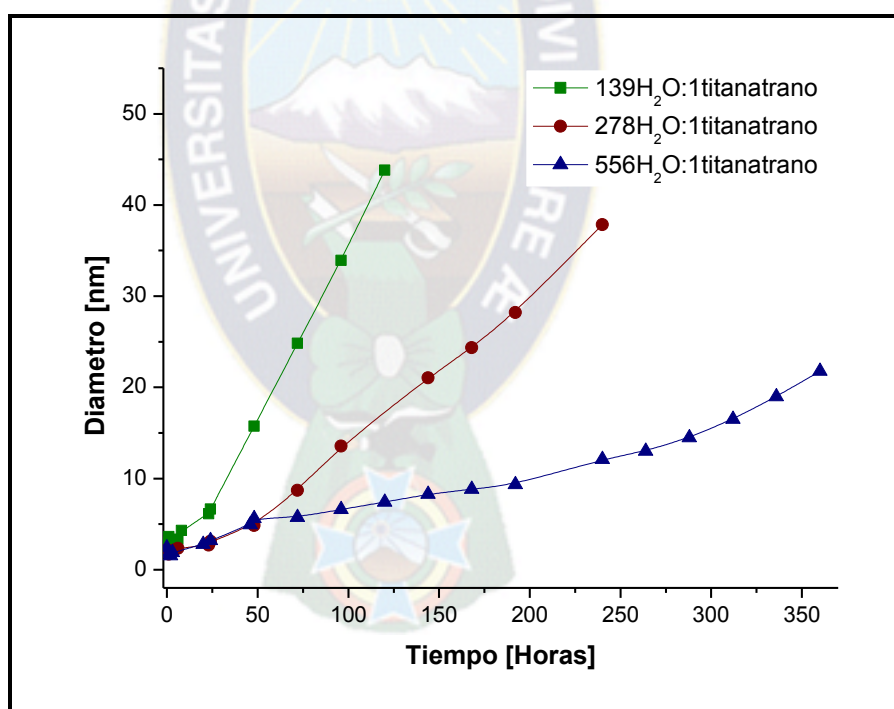


Figura N° 17: Diámetro de partícula oxo – alcoxo de titanio versus tiempo

A partir de la Figura N° 17, igual que en caso de espectroscopia UV – Vis se determinó el tiempo de inducción para las distintas relación molar H₂O/titanatrano (Tablas N° 9)

Relación molar H ₂ O/ Titanatrano	UV – Vis		DLS	
	t_{ind} [hrs]	v_f [hrs ⁻¹]	t_{ind} [hrs]	v_f [hrs ⁻¹]
139	33	3.03x10 ⁻²	29	3.45 x10 ⁻²
278	68	1.47x10 ⁻²	65	1.54 x10 ⁻²
556	165	0.61x10 ⁻²	168	0.60 x10 ⁻²

Tabla N° 9: Efecto de la relación molar H₂O/ titanatrano sobre el tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios de oxo - alcoxo de titanio

Esta variación del tamaño en el tiempo permite determinar el tiempo de inducción y la velocidad de crecimiento de los núcleos primarios (Tabla N° 9), donde se observa de manera análogo que en el caso anterior que los tiempos de inducción incrementan conforme la relación molar H₂O/titanatrano se incrementa, de manera inversa la velocidad de formación de los núcleos primarios disminuye con el incremento de la relación molar H₂O/titanatrano, este comportamiento es similar al observado por espectroscopia UV – Vis, además que los resultados obtenidos son similar. Asimismo, se puede calcular la dependencia de $\ln v_f$ vs. $\ln [Ti]$ (Figura N° 18), la cual presenta un comportamiento lineal, donde la pendiente es el valor cinético α .

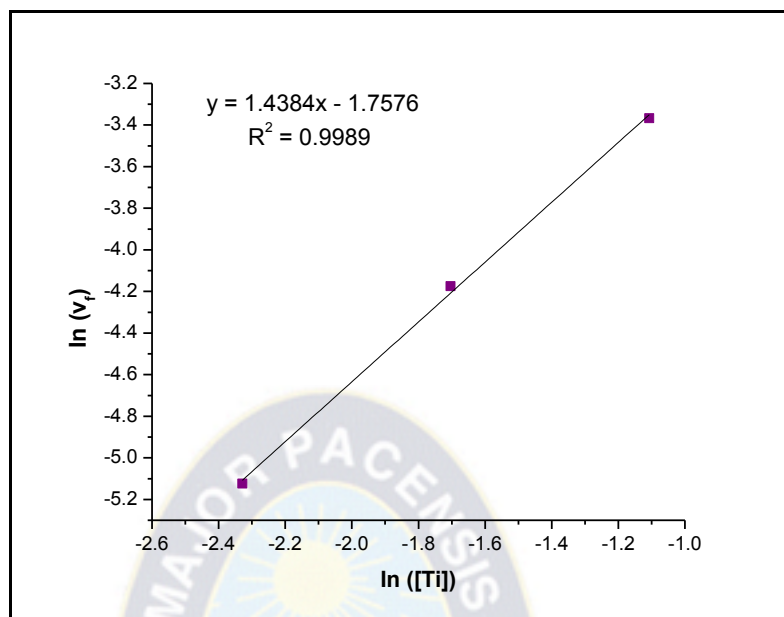
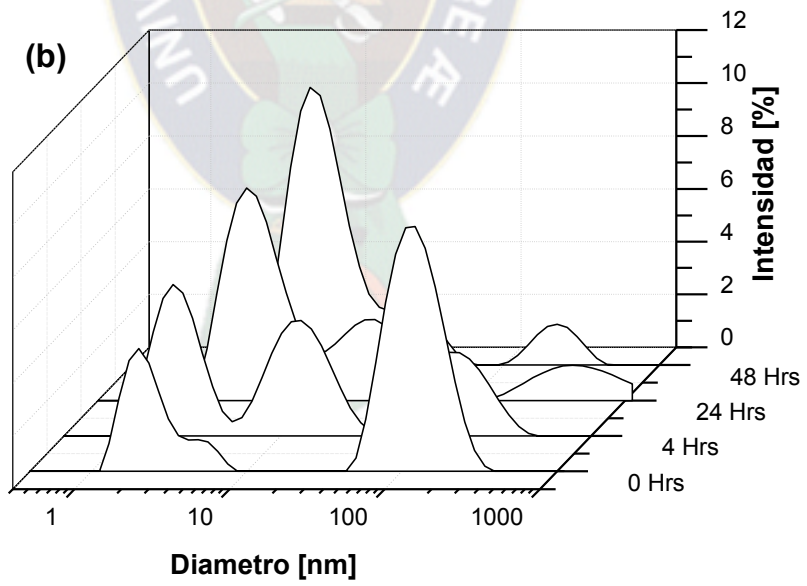
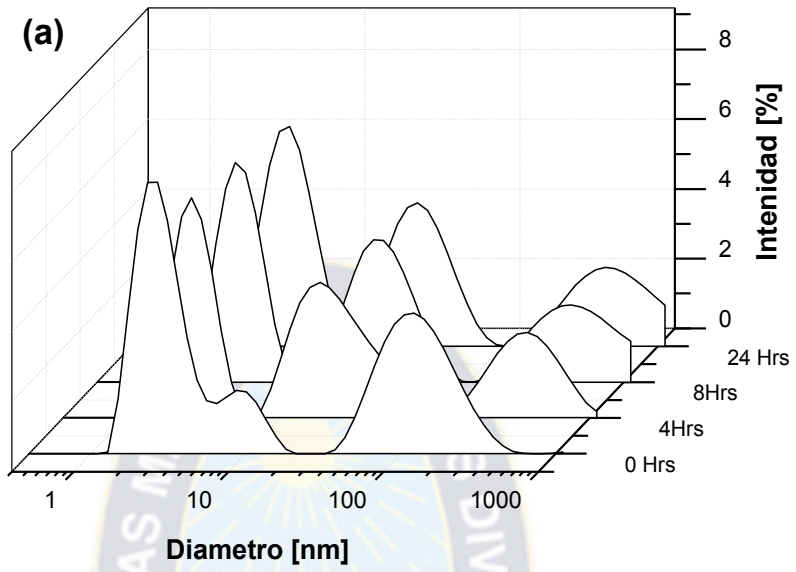


Figura N° 18: Grafica de $\ln(v_f)$ vs $\ln([Ti])$ a una temperatura de 70°C

Al igual que en caso por espectroscopia UV – Vis este es una reacción de primer orden, siendo el valor del parámetro cinético α de 1.4, este valor es similar al obtenido por la técnica de espectroscopia UV- Vis. Por tanto, la velocidad de formación de los núcleos primarios es dependiente de la concentración de titanatrano, por consiguiente cuanto mayor es la concentración mayor es la velocidad de formación.

Por lo tanto el análisis para caracterizar los núcleos primarios en función del tiempo hasta la formación de los núcleos primarios, se muestran en la Figura N° 19. Durante la etapa inicial se producen la formación de estas especies oligoméricas iniciales de titanatrano pseudo hidrolizadas que por procesos de policondensación llegan a formar progresivamente núcleos primarios de oxo – alcoxido de titanio, los cuales todavía contiene al acomplejante trietanolamina.



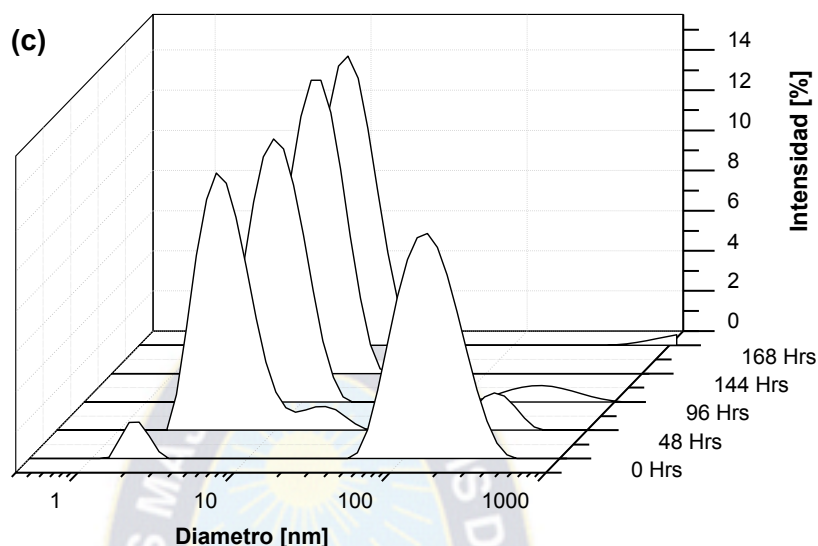


Figura N° 19: Distribución del tamaño de la formación de núcleos primarios en función del tiempo para las diferentes relaciones molares H_2O /titanatrano (a) 139, (b) 278 y (c) 556

En los tres casos, se observa que la señal asignada a oligómeros de titanatrano de gran tamaño (150 ± 30 nm) decrece en intensidad conforme el tiempo se incrementa, esto debido a las condiciones de síntesis, las cuales promueven la ruptura de estos oligómeros a especies oligoméricas más pequeñas. Por el contrario, la señal asignada a oligómeros pequeños de titanatrano hidrolizados (complejo de titanatrano con Ti_6 o Ti_{12}) aumenta en intensidad conforme el tiempo se incrementa, de manera simultánea se producen procesos de hidrólisis y policondensación de estas especies oligómeros primarias de titanatrano hidrolizadas promoviendo un crecimiento lento hasta alcanzar un tamaño crítico del núcleo primario de oxo – alcoxido de titanio.

Para el caso de la relación molar de $556H_2O/1$ titanatrano, como se puede observar hasta las 48 horas la señal asignada a oligómeros de titanatrano grandes (150 ± 30 nm) decrece en intensidad, favoreciendo así un incremento en

intensidad de la una señal asignada a oligómeros de titanatrano pseudo hidrolizados (2 ± 1 nm) esto es ocasionado por la ruptura de estos oligómeros grandes a oligómeros más pequeños. Posteriormente después de las 48 horas se promueve la aparición de una sola señal que corresponde a oligómeros de titanatrano hidrolizados los cuales por procesos de hidrólisis y policondensación aumentan en tamaño a medida que el tiempo se incrementa hasta llegar a un tiempo de inducción produciendo un desplazamiento de la señal hasta un tamaño medio de 7 ± 1 nm (Figura N° 20). Se tiene un tiempo de inducción 168 horas el cual corresponde a núcleos primarios de tamaño medio de 7 ± 1 nm.

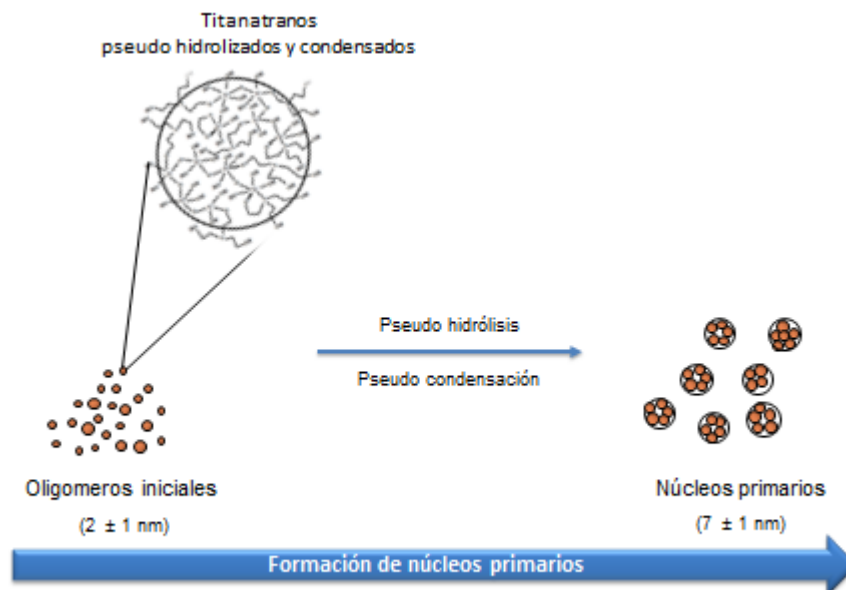


Figura N° 20: Esquema de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio

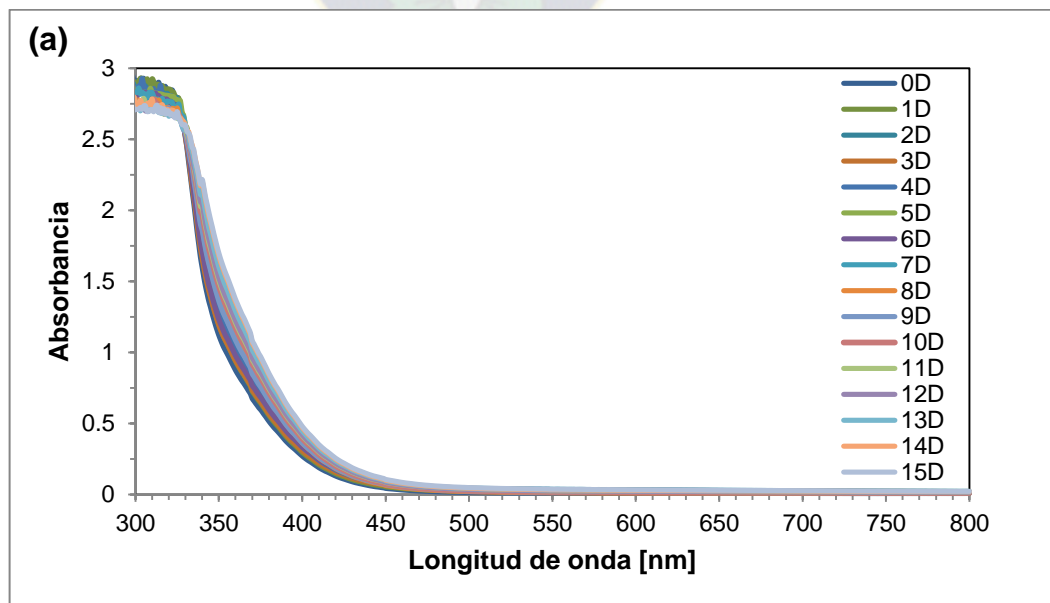
En los otros casos a relaciones molares $H_2O/titanatrano$ menores el comportamiento no es tan evidente, pero es posible identificar el incremento de la intensidad de la señal asignada a oligómeros de titanatrano hidrolizados (2 ± 1 nm), además de observarse un crecimiento por procesos de hidrólisis y condensación, no obstante dado que las concentraciones son más altas la señal

asignada a las especies oligoméricas más grandes les cuesta mucho romperse y por tanto no se produce una ruptura tan sencilla como en el caso donde se tiene una concentración altamente diluida. Es importante recordar que la señal asignada a oligómeros de titanatrano hidrolizados (2nm) es el que nos indicada la formación y crecimiento de los núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio.

Se ha determinado la cinética de formación de núcleos primarios de oligómeros oxo – alcoxo de titanio en función de la concentración de titanatrano a temperatura constante, donde con forme disminuye la concentración del titanatrano, la velocidad de formación disminuye con un comportamiento de primer orden.

5.3. Determinación de la energía de activación durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio en función de la temperatura a concentración de titanatrano constante

Los espectros UV – Vis de la formación de los núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a una relación molar de 556H₂O:1titanatrano y a diferentes temperaturas (30, 50 y 70°C) se observan en las Figura N° 21.



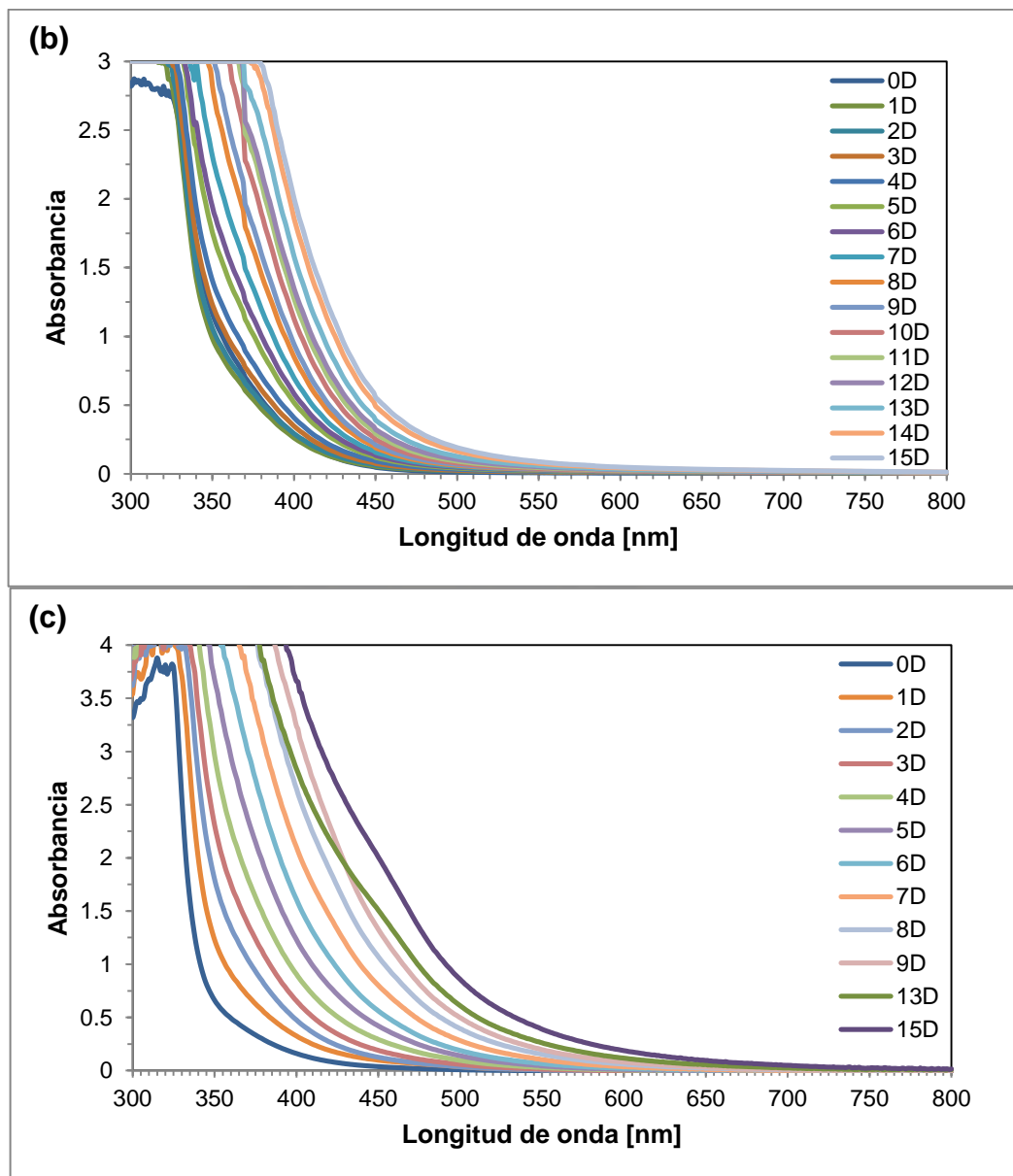


Figura N° 21: Los cambios en los espectros de absorbancia UV – Vis, durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a una relación molar de 556H₂O: 1titanatran a una temperatura de (a) 30°C (b) 50°C y (c) 70°C

Los espectros permiten identificar la influencia en las velocidades de hidrólisis y condensación durante la formación de los núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio, de tal manera que se podría indicar que las transiciones de transferencia de carga de los orbitales moleculares del ligante (trietanolamina) a los orbitales d

vacíos del titanio disminuye con el incremento de la temperatura favoreciendo las transiciones de transferencia de carga de los grupos HO⁻ hacia el titanio, observándose un cambio de la coloración de la solución (Figura N° 22)



Figura N° 22: Cambio de coloración de las muestras de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a una relación molar $556\text{H}_2\text{O}/1$ titanatranco a diferentes temperaturas a) 30°C , b) 50°C y c) 70°C .

Las evolución de la absorbancia en función del tiempo, para $\lambda = 450 \text{ nm}$, durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio a distintas temperaturas, se muestran en la Figura N° 23.

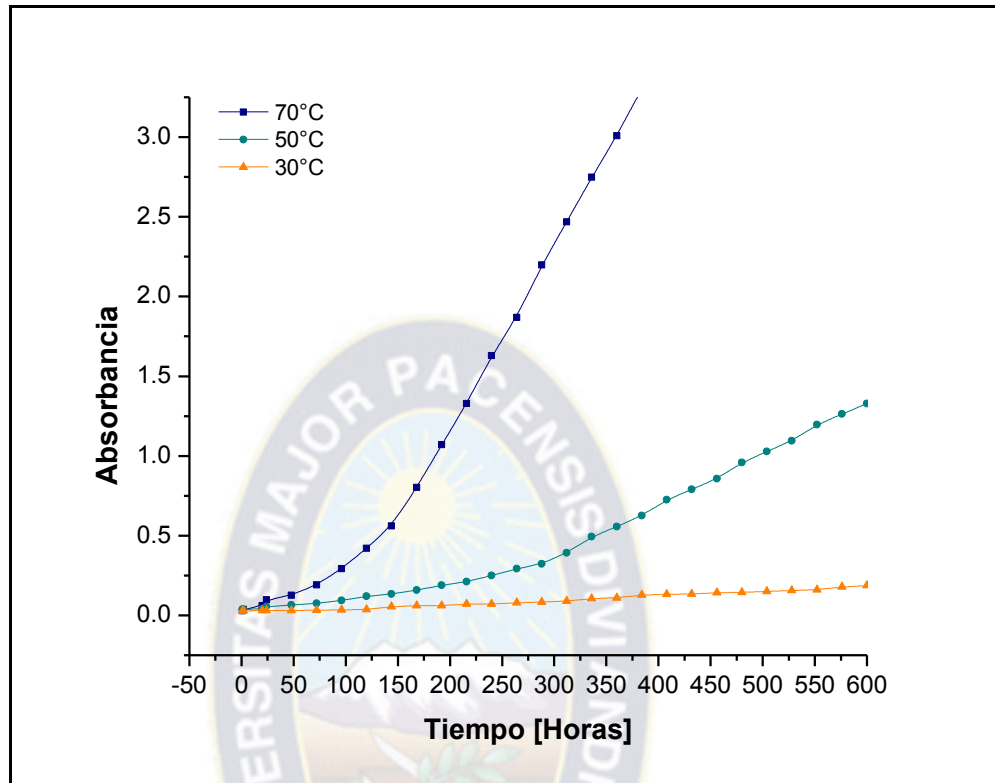


Figura N° 23: Evolución de la absorbancia durante la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxido de titanio diferentes temperaturas (70, 50, 30°C) y a una relación molar de 556H₂O/1Titanatranano

La tendencia general observada de la absorbancia en función del tiempo muestra que cuanto mayor sea la temperatura del sistema, mayor es el cambio de absorbancia. Además en todos los casos se puede observar las dos etapas características de formación de núcleos primarios y crecimiento de las partículas de oxo – alcoxido de titanio, caracterizados en función al modelo del diagrama de LaMer (Figura N° 15). Este comportamiento permite identificar la influencia de la temperatura en los tiempos de inducción y velocidad de formación de núcleos primarios. (Tabla N° 10).

Relación molar 556 H ₂ O/ 1titanatranano			
Temperatura [°C]	30	50	70
Tiempo de inducción [Hrs]	485	265	165
Velocidad de formación [Hrs ⁻¹]	2.06x10 ⁻³	3.77 x10 ⁻³	6.06 x10 ⁻³

Tabla N° 10: Valores del tiempo de inducción y la velocidad de formación de núcleos primarios oxo – alcoxido de titanio en función de la temperatura

En la tabla N° 10, se observa que a mayor temperatura la velocidad de formación de los núcleos es mayor, de manera inversa, a mayor temperatura el tiempo de inducción para la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxido de titanio es menor. Por tanto, la temperatura afecta a las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación.

A partir de los resultados de la tabla N° 10, en base al modelo de LaMer, tomando las ecuaciones de Arrhenius y la velocidad de reacción se obtiene la ecuación:

$$k = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad v_f = k [Ti]^n$$

Combinando estas ecuaciones se tiene:

$$\frac{v_f}{[Ti]^n} = A * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

La ecuación linealizada es:

$$\ln(v_f) = \ln(A * [Ti]^n) + \left(\frac{-E_a}{R}\right) \frac{1}{T}$$

A partir de la cual se puede determinar la energía de activación.

En la Figura N° 24 se observa la dependencia de $\ln(v_f)$ vs. $1/T$, su linealización permite calcular la energía de activación de formación de núcleos primarios.

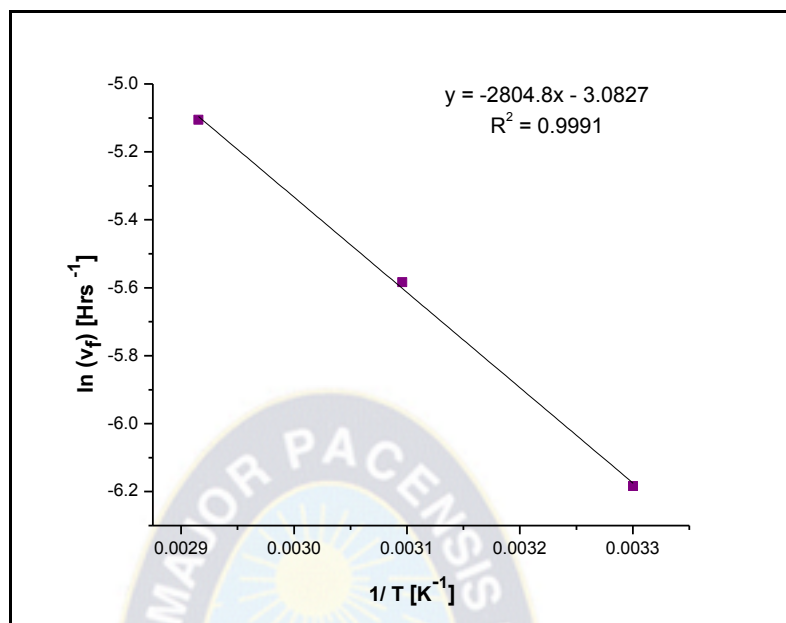


Figura N° 24: Grafica de $\ln(v_f)$ vs. $1/T$ a una relación molar de $556H_2O:1Titanatranano$

El valor de la energía de activación determinado es de 23.32 ± 0.5 KJ/mol, en consistencia, con el diagrama de LaMer (Figura N° 15) esta corresponde a la energía activación de formación de núcleos primarios oxo – alcoxo de titanio. El cual es consistente por la utilización de un agente quelante como la trietanolamina que se concretiza como un agente retardador de la hidrólisis y condensación. Por lo tanto la formación de estas especies de núcleos primarios es más lenta.

El incremento de la temperatura promoció una mayor interacción de las especies iniciales oligoméricas de tipo Ti_6 y Ti_{12} promoviendo la formación de núcleos primarios. Por tanto, a mayor temperatura más rápida la formación de núcleos primarios, para este tipo de precursor se determinó que 23.32 ± 5 kJ/mol es la energía de activación necesaria para la formación de núcleos primarios oxo – alcoxo titanio los cuales son termodinámicamente estables.

5.4. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio en función de la relación molar agua/titanatrano a temperatura constante.

5.4.1. Evaluación del crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio por espectroscopia UV – Vis

En la Figura N° 13 se puede observar un incremento de la absorbancia conforme en tiempo se incrementa, este cambio como se mencionó anteriormente es debido a las transiciones de transferencia de carga de los orbitales moleculares de los ligando (TEA, y HO⁻) hacia los orbitales d vacíos del titanio, el desplazamiento en la señal es consistente con el cambio de la coloración de un amarillo translucido a un rojo naranja (Figura N° 25)

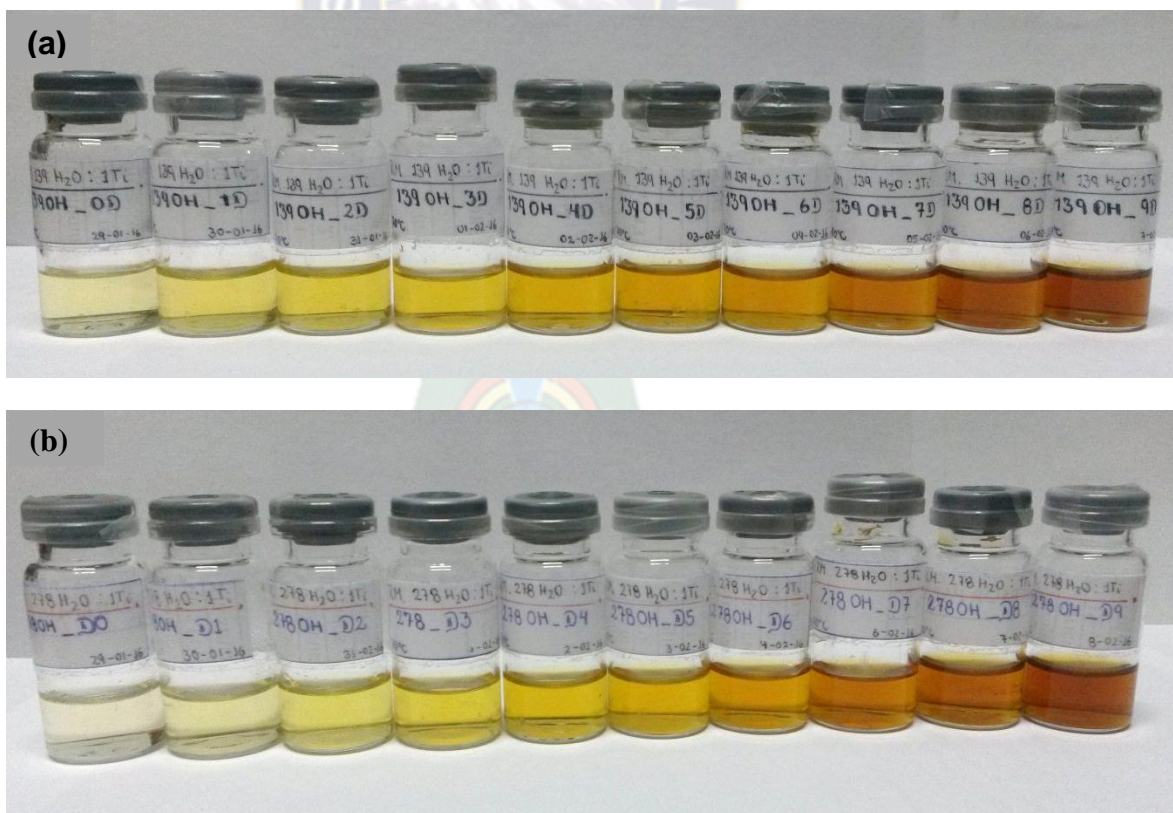




Figura N° 25: Cambio de coloración de las muestras de oxo – alcoxido de titanio durante el crecimiento de las partículas a tiempos distintos para una relación molar $H_2O/titanatrano$ igual a (a) 139, (b) 278 y (c) 556.

La evolución de absorbancia en función del tiempo para cada relación molar (139, 278 y 556) se observar en la Figura N° 26.

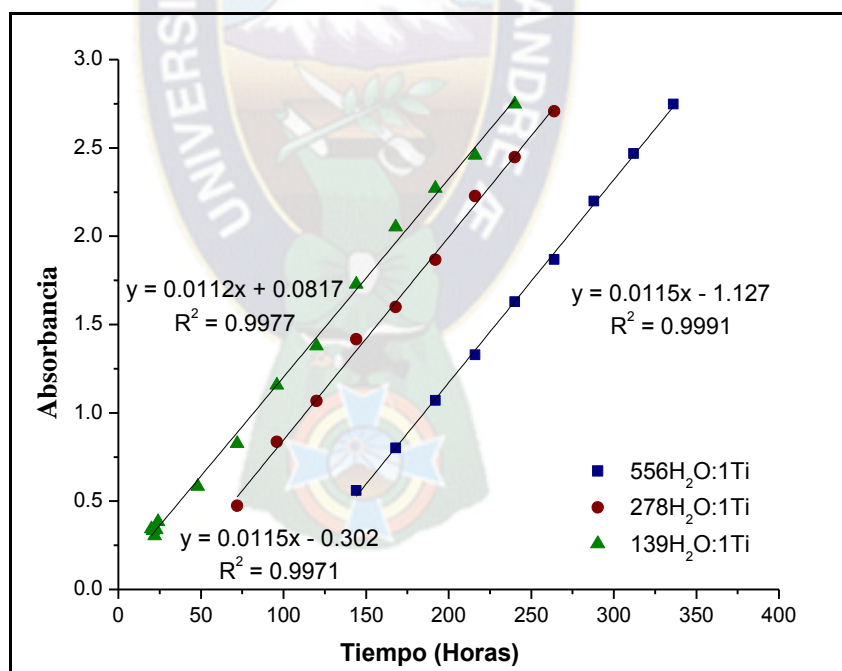


Figura N° 26: Evolución de la absorbancia de UV – Vis en función de tiempo durante el crecimiento de las partículas oxo – alcoxido de titanio para diferentes relaciones molares.

En los tres casos se observa procesos de hidrólisis y condensación que presentan un comportamiento lineal (coeficiente de correlación de 0.99), las tres rectas presentan pendientes similares de la variación en la absorción espectroscopia de UV-Vis, esto permite sugerir que, de acuerdo al modelo de LaMer (Figura N° 15), los *crecimientos medios de las partículas* en el tiempo presentan un comportamiento equivalente para las tres proporciones molares ($H_2O/Titanatranano = 139, 278, 556$). No obstante, no permite hacer un seguimiento adecuado del tamaño real de este crecimiento, el cual será definido por la evaluación del crecimiento por el método de DLS.

5.4.2. Evaluación del crecimiento de partículas oxo – alcoxido de titanio por espectroscopia de dispersión dinámica de la luz (DLS)

La evolución del crecimiento de los oxo – alcoxido de titanio, a partir de los núcleos primarios en función del tiempo, ha sido identificada a partir de los resultados obtenidos por DLS. Para el sistema más diluido, con relación molar $H_2O/Titanatranano = 556/1$, considerando que el tiempo de inducción es de 168 h (= 7 días), se observa que a este tiempo el diámetro medio de los **núcleos primarios** es de 7nm (de 6 ± 2 unidades iniciales Ti_6) (Figura N° 27 y 28), en el tiempo se produce un proceso de agregación de núcleos primarios por reacciones de hidrólisis y policondensación (agregado base), alcanzando un diámetro medio de 32 ± 1 nm a 20 días (12 ± 4 núcleos primarios) (Figura N° 27), en consistencia con el modelo de crecimiento de nanopartículas de LaMer .

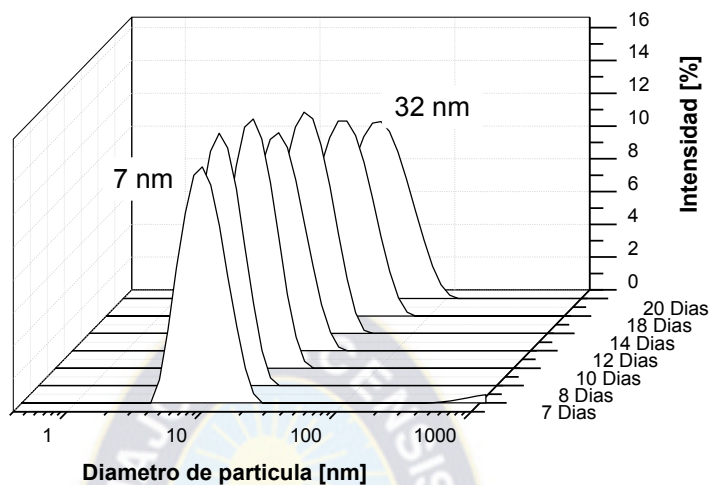


Figura N° 27: Distribución de la variación del tamaño de nano - partícula en función del tiempo para la relación molar $H_2O/titanatrano = 556$

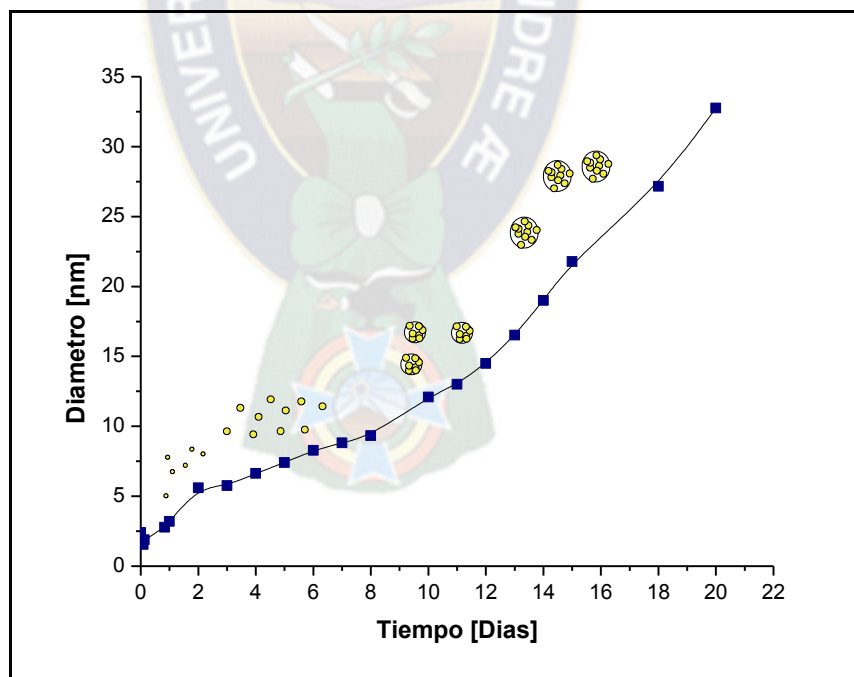


Figura N° 28: Crecimiento del tamaño de nano - partículas en función del tiempo para las diferentes relaciones molares $H_2O/titanatrano = 556$

Para bajas relaciones molares H₂O/Titanatrano (139 y 278), se observa que a los tiempo de inducción 29 horas (1.2 días) y 65 horas (2.7 días) se tiene los núcleos primarios de un tamaño medio de 6 nm (de 5 ± 2 unidades iniciales Ti₆) y 6.5 nm (de 5 ± 2 unidades iniciales Ti₆) (Figura N° 29), en ambos casos estos presentan un proceso de agregación inicial (agregados base), igual que en el caso anterior hasta un diámetro medio de 43 ± 5 nm (a los 5 días), y de 38 ± 5 nm (a los 10 días), pero al mismo tiempo, estas unidades de agregado base, presentan una segunda y tercera fase de agregación, que producen dos agregados de mayores tamaños, de 105 ± 5 nm y 531 ± 10 nm para relación molar de 139, y de 93 ± 5 nm y 458 ± 10 nm para la relación molar de 278 (Figura N° 29



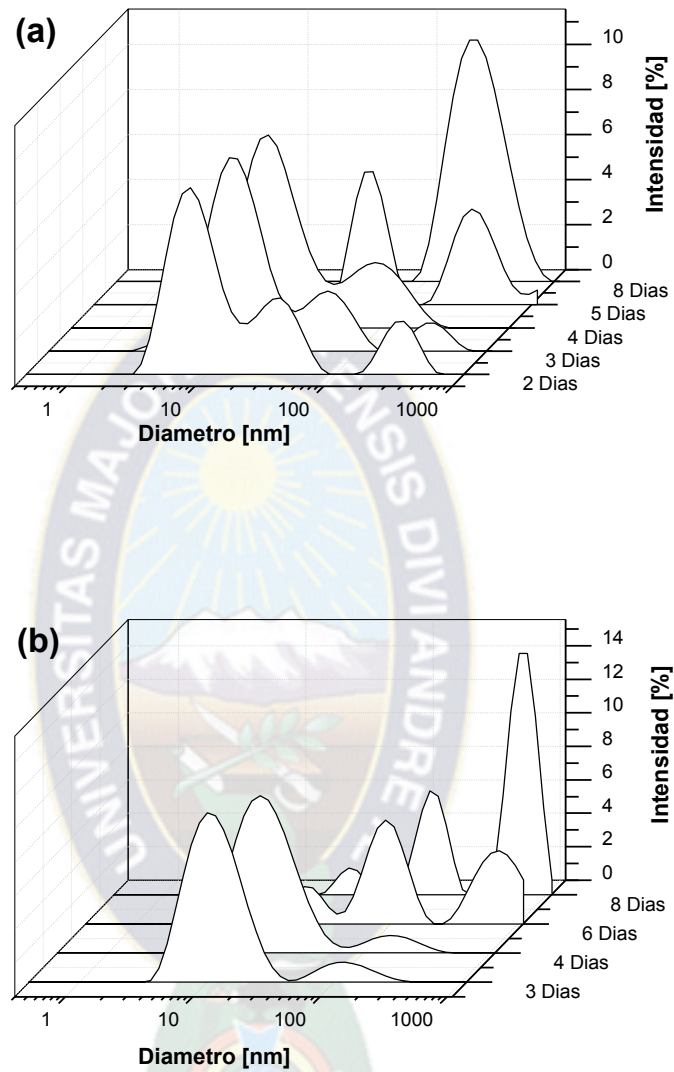


Figura N° 29: Distribución de tamaño de partículas oxo - alcoxido de titanio a diferentes relaciones molares H₂O/titanatrano (a) 139 y (b) 278

El gráfico de variación del diámetro de *agregados base* en función del tiempo (Figura N° 30), en todos los casos muestra un comportamiento lineal, similar a lo observado por espectroscopia UV – Vis. Sin embargo, ahora se muestra que las velocidades de crecimiento del agregado base por unidad de tiempo presenta constantes de velocidad diferentes (las pendientes nm/día) con respecto a UV-Vis, identificándose en este caso que a con forme disminuye la relación molar $H_2O/Titanatrano$ las constantes de velocidad de formación de los agregados básicos es menor (139, $k_{c1}= 8.5$ nm/día; 278, $k_{c2} = 3.6$ nm/día, y 556, $k_{c3}=1.2$ nm/día), esto es consistente con la disminución de probabilidad de colisión entre núcleos primarios.

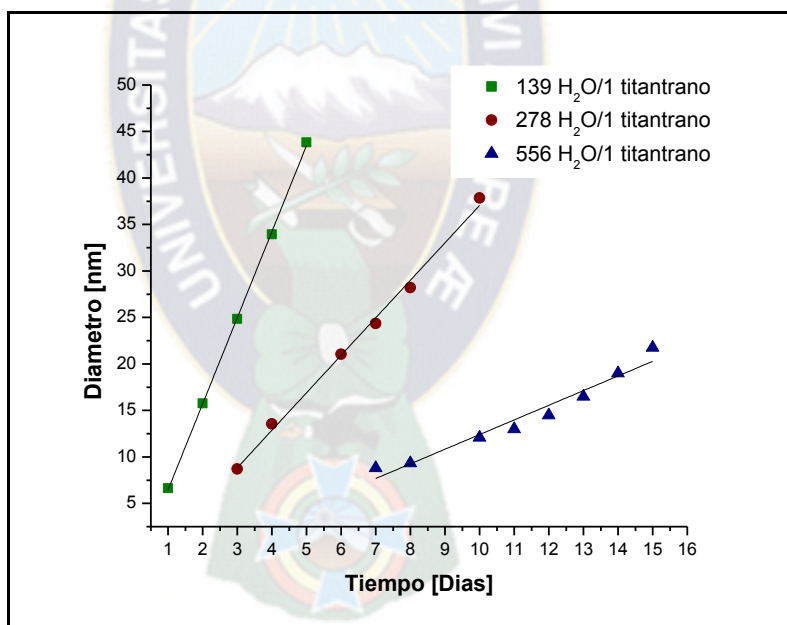


Figura N° 30: Evaluación del crecimiento de partícula de oxo – alcoxo de titanio por la técnica de dispersión dinámica de la luz (DLS) en función de la relación molar $H_2O/Titanatrano$

No se hace seguimiento de la velocidad de formación de los agregados de mayor tamaño, dado que la estabilidad de los mismos es muy baja, y fácilmente por dilución se pueden romper hacia los agregados básicos.

El uso de un precursores atrano (titanatrano), permite regular el tamaño de los núcleos básicos de oligómeros de titanatrano, los cuales por proceso de hidrólisis y policondensación conducen a la formación de oxo – alcoxo de titanio, y controlar el tamaño de partícula de los mismos a nivel nanométrico en función de la relación $H_2O/Titanatrano$ de partida a una temperatura constante.

5.5. Crecimiento de partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Si, Al) en función del tiempo a una concentración de metal – atrano y temperatura constante

Los complejos atranos sintetizados presentan una gran inercia a la reacción de sustitución nucleofílica. Esta inercia puede estar justificada en base a dos factores, el primero, en relación a los estados de oxidación del metal y a su número de coordinación, y el segundo, el impedimento estérico. Desde un punto de vista de los estados de oxidación e índice de coordinación, podemos plantear que la inercia de los atranos está relacionada con la existencia de una densidad de carga residual negativa sobre los centros metálicos debido a que la TEA quelada ya les cede una densidad de carga bastante elevada (tres enlaces alcóxido y un enlace dativo de N: $\rightarrow M$) pero como todavía deben completar la esfera de coordinación mediante al menos un enlace adicional, es necesario expandir su esfera de coordinación, lo que promueve la formación de oligómeros. Esto hace, que las reacciones que involucren el ataque de un nucleófilo sobre los centros metálicos sean ralentizados. En cuanto al factor estérico, considerando una estructura típica para los atranos $(TEA)M(TEAH_2)$, se puede observar que el átomo metálico está muy bien protegido del exterior. Así, la TEA que está formando la entidad atrano actúa como un ligante quelante tetradentado que bloquea una parte del centro

metálico a posibles ataques nucleofílicos. Los ataques más efectivos serán, por tanto, por la parte opuesta donde se encuentra la TEAH_2^- en posición apical. Sin embargo, este grupo apical es muy voluminoso y también va a plantear dificultades de aproximación al nucleófilo (Cabrera, 1999) (Prieto Mahaney, 2002)

5.5.1. Crecimiento de partículas de oxo – alcoxo de silicio.

Para la evaluación de los procesos de hidrólisis y condensación de cluster oxo – alcoxo de silicio, se realizó el seguimiento por espectroscopia UV – Vis (Figura N° 31)

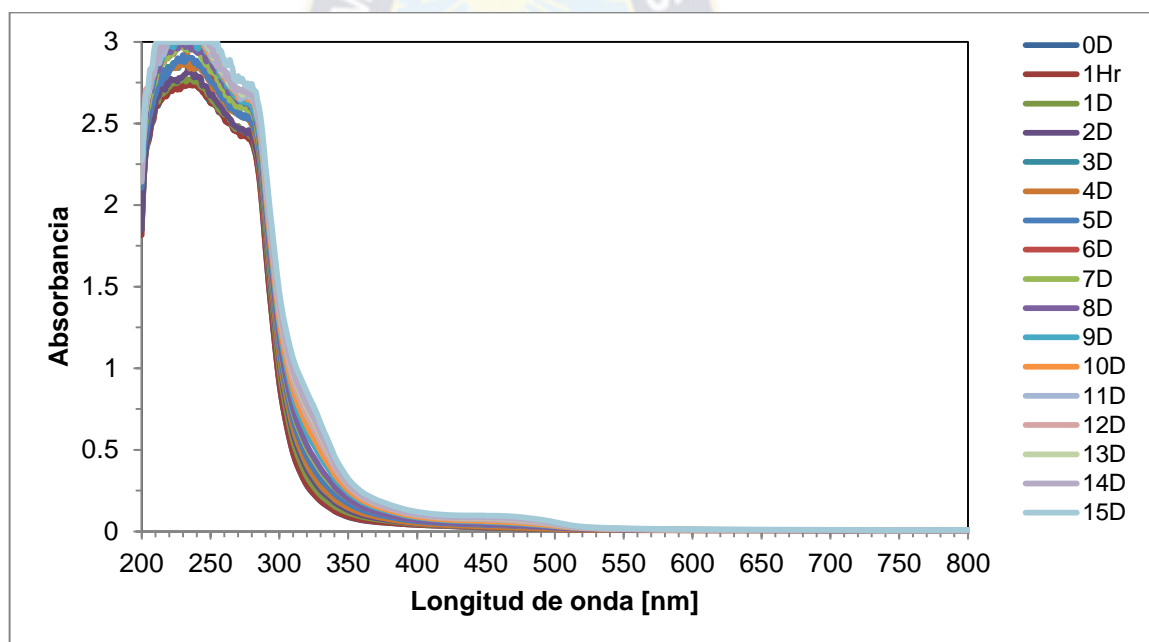


Figura N° 31: Espectros de absorción de oligómeros de silatrano presentes en solución obtenidos a una relación molar de 139 $\text{H}_2\text{O}/1$ silatrano a una temperatura de 70°C

Se puede observar un desplazamiento leve, debido a la inercia del complejo silatrano a ataques nucleofílicos, además debemos tener en cuenta que el índice de coordinación del silicio inicialmente se encuentra completa con los enlaces

formados con el agente quelante, esto dificulta que las reacciones de hidrólisis se lleven a cabo, de tal manera que las reacciones de hidrólisis y condensación son aún más lentas en comparación al titanio.

Se puede suponer los siguientes mecanismos de reacción de hidrólisis de silatranos: i) una velocidad que determina el ataque electrófilo de una molécula de agua en el átomo de oxígeno o nitrógeno seguido de la apertura rápida del anillo ii) un ataque nucleofílico de molécula de agua en el átomo de silicio con ruptura simultánea del enlace transanular Si←N; iii) una etapa rápida de pre equilibrio de formación del enlace H – O – H...O – Si ≡ seguido por la apertura lenta del esqueleto de silatrano; 4) una etapa con la formación de un estado intermedio centrado en cuatro en la forma con apertura posterior del esqueleto de silatranos (Voronkov, et al., 1984)

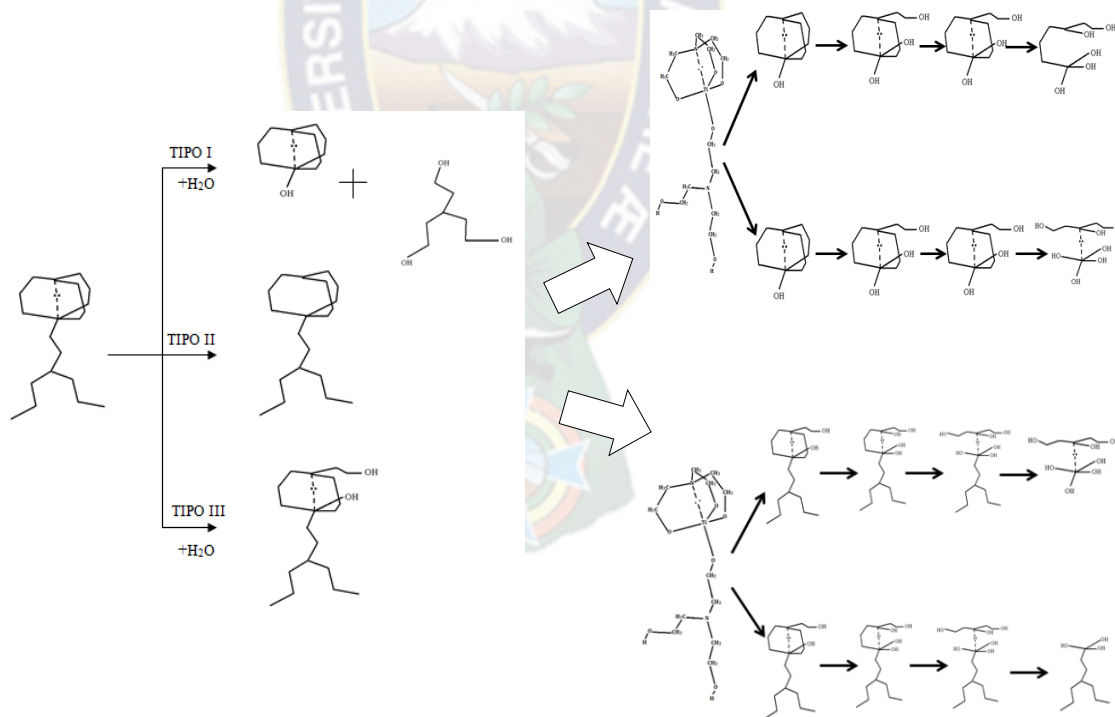


Figura N° 32: Mecanismos de reacción de hidrólisis del complejo silatrano

Por tanto, durante el proceso de hidrólisis de una especie monómera de silatrano, existen dos mecanismos posibles para las rutas de hidrólisis en medio acuoso (Figura N° 32), se trata de realizar en una primera instancia la sustitución del grupo R ($TEAH_2^-$), que se encuentra en una posición apical y la segunda, consiste en la sustitución de cualquiera de los enlaces que une al TEA con el silicio, ya que estos tres enlaces son equivalentes (Prieto Mahaney, 2002).

La evolución de la formación de los núcleos primarios de oxo – alcoxido de silicio fue monitoreado en función del tiempo (Figura N° 33)

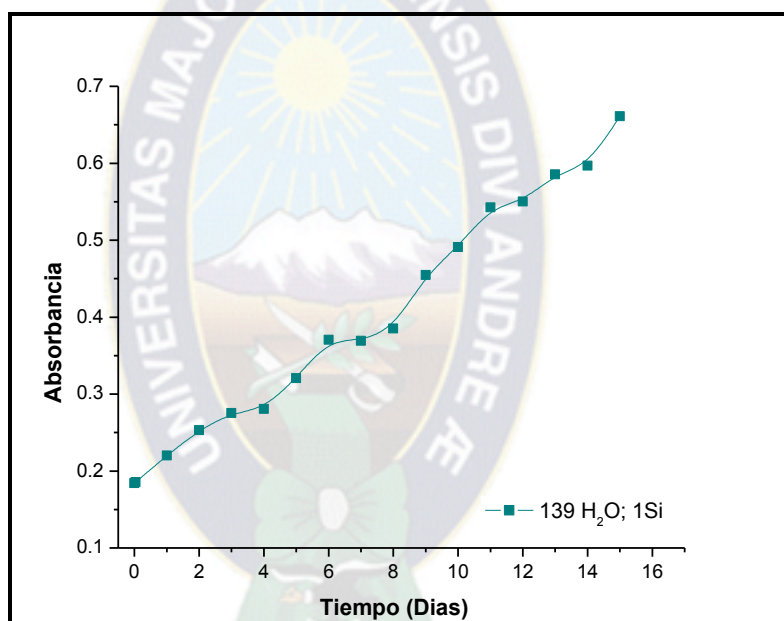


Figura N° 33: Evolución de procesos de hidrólisis y condensación a una temperatura de 70°C y relación molar 139 H₂O/1 silatrano

Se observa un cambio mínimo de la absorbancia a medida que el tiempo se incrementa, esto puede ser debido a la baja reactividad que tiene el silatrano, produciendo un crecimiento lento, el cual lleva a un cambio de coloración leve en función del tiempo (Figura N° 34). Mediante espectros de masas - FAB, se sugiere que, en medio acuoso y básico, las especies que predominan en solución son $[Si(TEA)]^+$ y $[Si(TEA)OH_2]^+$, además se sugiere que la adicción de agua produce la

ruptura de especies oligómeras estos resultados fueron obtenidos por Cabrera et. al. (Cabrera, 1999), siendo estos consistentes con los resultados obtenidos por espectroscopia UV-Vis



Figura N° 34: Muestras de partículas oxo - alcoxido de silicio a obtenidos en función del tiempo

Para realizar una evaluación de la variación de tamaño de partícula en función del tiempo se realizó el seguimiento por la técnica de dispersión dinámica de luz de las muestras in situ (Figura N° 35)

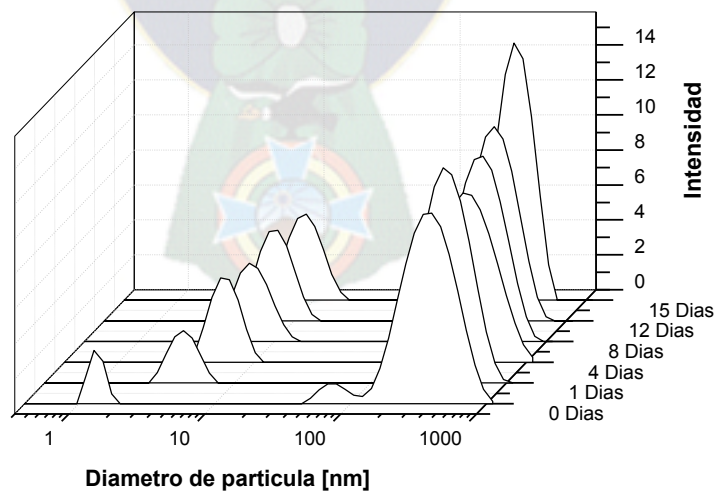


Figura N° 35: Distribución de tamaño de partículas oxo - alcoxido de silicio a distintos tiempos

Se observa a un tiempo inicial tres señales al igual que en el caso del titanio, esto procedente por la ruptura de la red continua de oligómeros de silatrano a especies oligoméricas más pequeñas. La señal de 1 a 2 nm es asignada a especies monoméricas y dimericas de silatrano (Figura N° 36) (Prieto Mahaney, 2002) (Cheng & Laine, 1999), también se encuentra una señal en un rango de 100 a 1000 nm asignada a especies oligómeras oxo - alcoxo de complejos silatrano, en ambos casos se produce una hidrólisis parcial en la superficie de los oligómeros.

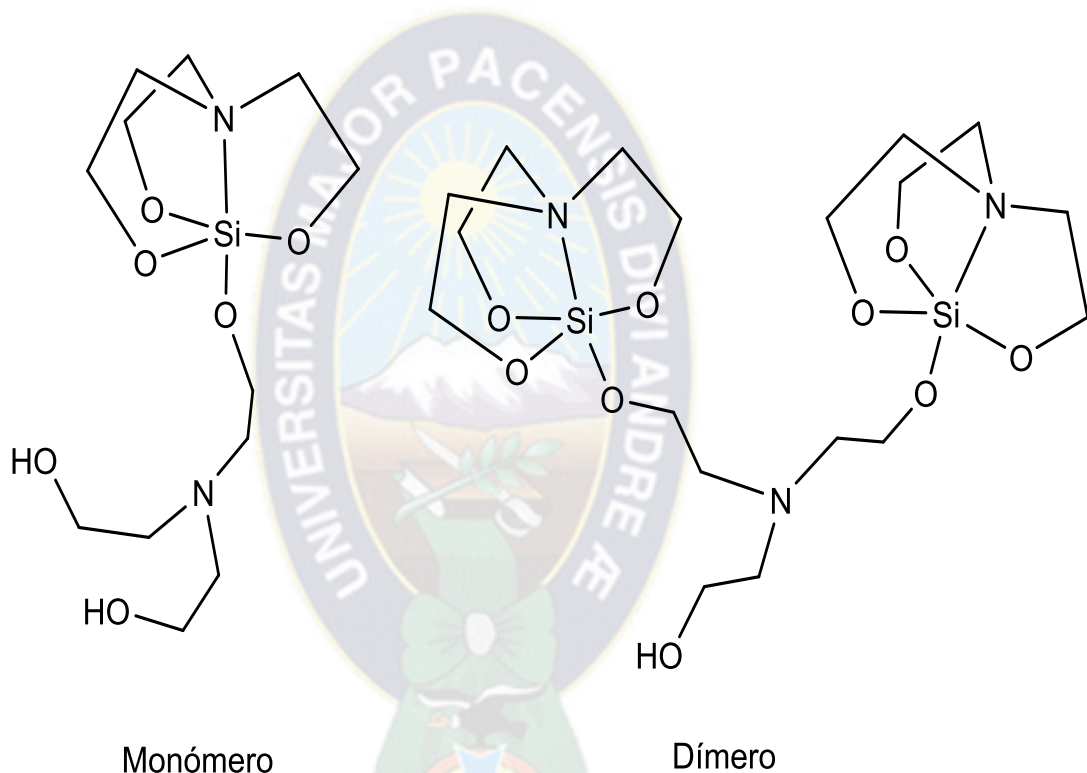


Figura N° 36: Especies silatrano presentes en solución

A medida que el tiempo se incrementa no se muestra una pérdida significativa de la intensidad de la señal de los oligómeros de silatrano grandes (Figura N° 35) desplazándose de 400 ± 50 nm a valores menores de 250 ± 40 nm. Esto permite establecer, que las unidades oligoméricas oxo alcoxo de silicio sufren una ruptura, promocionando especies de menor tamaño. Sin embargo, la señal que representa a los oligómeros de silatrano hidrolizados (1.5 nm) incrementan en intensidad con un desplazamiento de la señal hasta 8 nm debido a los procesos de hidrólisis y

policondensación que ocurren entre unidades oligomérica iniciales produciendo así la formación de los *núcleos primarios de oxo – alcoxido de silicio*.

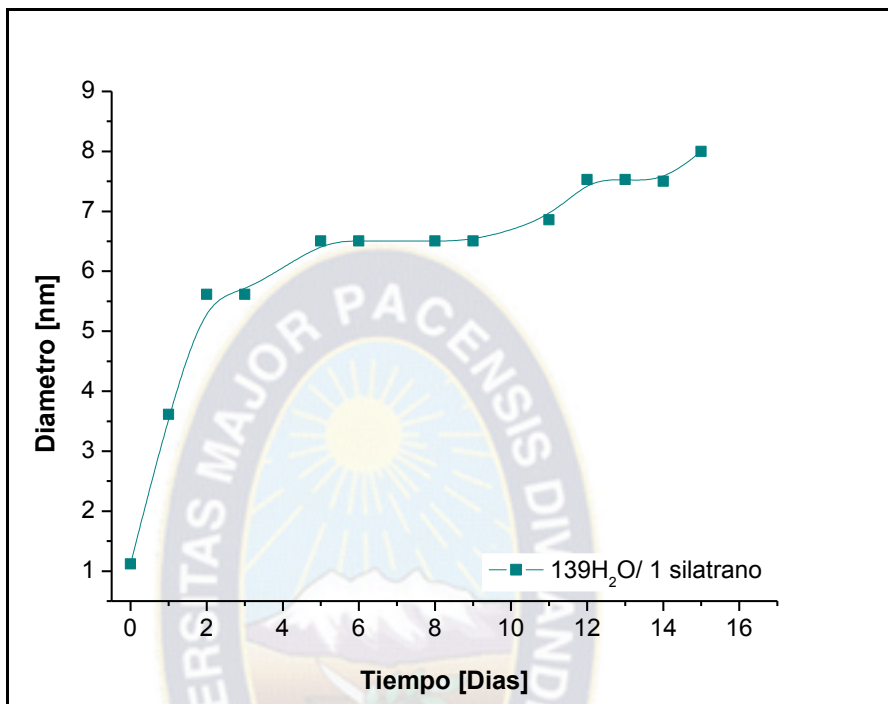


Figura N° 37: Grafica de diámetro de núcleos primarios de oxo - alcoxido de silicio en función del tiempo

El comportamiento observado del complejo silatrano es consistente por la $\delta(M)$ que presenta el silicio, menor que la del titanio, también, en acuerdo a que su esfera de coordinación no puede ser ampliada. Estos factores, definen que este sea menos susceptible del ataque nucleofílicos de aguas o grupos OH^- , resultado en una cinética de hidrólisis y condensación considerablemente más lenta con respecto a la del titanatrano.

5.5.2. Crecimiento de partículas de oxo – alcoxido de aluminio.

En la Figura N° 38 se puede observar los espectros de absorción de oxo – alcoxido de aluminio obtenidos a distintos tiempos.

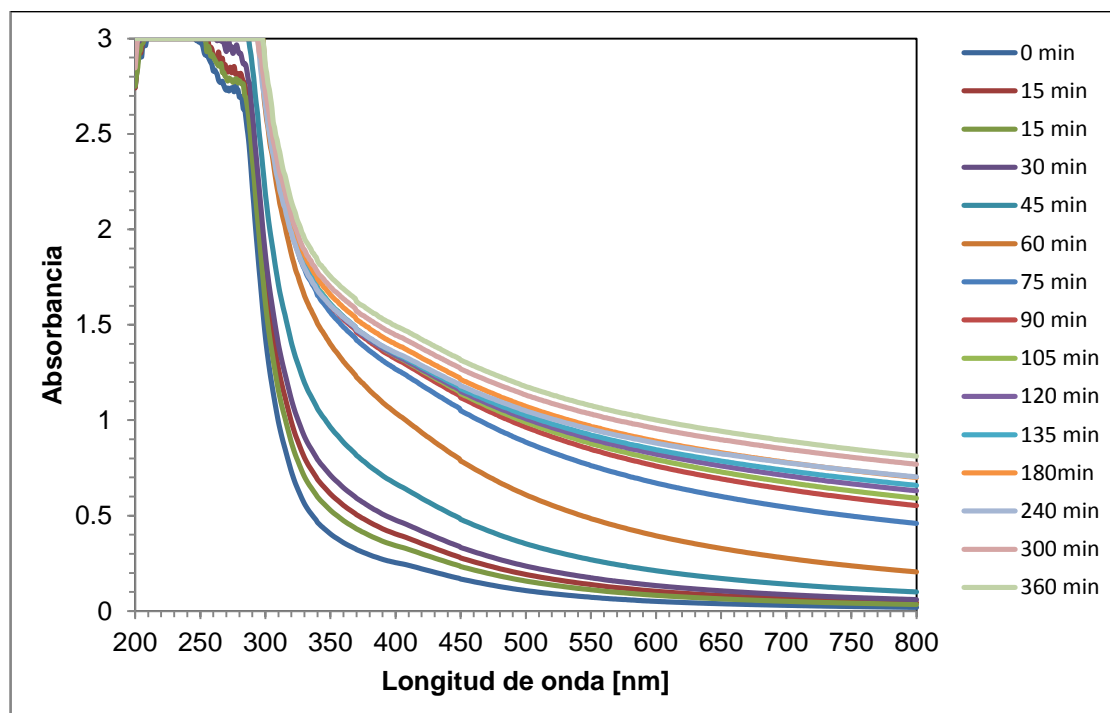


Figura N° 38: Espectros de cluster oxo - alcoxido de aluminio obtenidos a una relación molar de 556H₂O/1 aluminio a una temperatura de 30°C

Se observa un incremento en la absorbancia esto podría sugerir tanto la ruptura de las unidades oligoméricas, y la formación de especies alumatrano hidrolizadas.

Es un estudio por FAB – masas, se observaron en primer lugar, a través de la ruptura de las especies oligómeras la formación de especies del tipo [Al(TEA)OH]⁻, [Al₂(TEA)₂] y [Al(TEA)₂H₃], además de favorecer la ruptura de especies oligómeras. Entre estas, las más fácilmente hidrolizables serán las especies [Al(TEA)OH]⁻ dando lugar a complejos parcialmente hidrolizados tipo

$\text{Al}(\text{TEA})\text{H}_n(\text{OH})_{1+n}$ que suponen finalmente la ruptura del enlace dativo $\text{N} \rightarrow \text{Al}$ y por lo tanto la desaparición de la unidad alumatrano (Cabrera, 1999).

Por tanto, al adicionarse agua al complejo atrano favorecemos el aumento de las especies sencillas, las cuales presentan un índice de coordinación de cinco de tal manera que se produce una hidrólisis de estas especies formando especies parcialmente hidrolizadas con índices de coordinación de seis que serían los responsables del desplazamiento de las bandas de absorción.

En la Figura N° 39, se observa el comportamiento del cambio de absorbancia en función del tiempo para los oxo – alcoxido de aluminio.

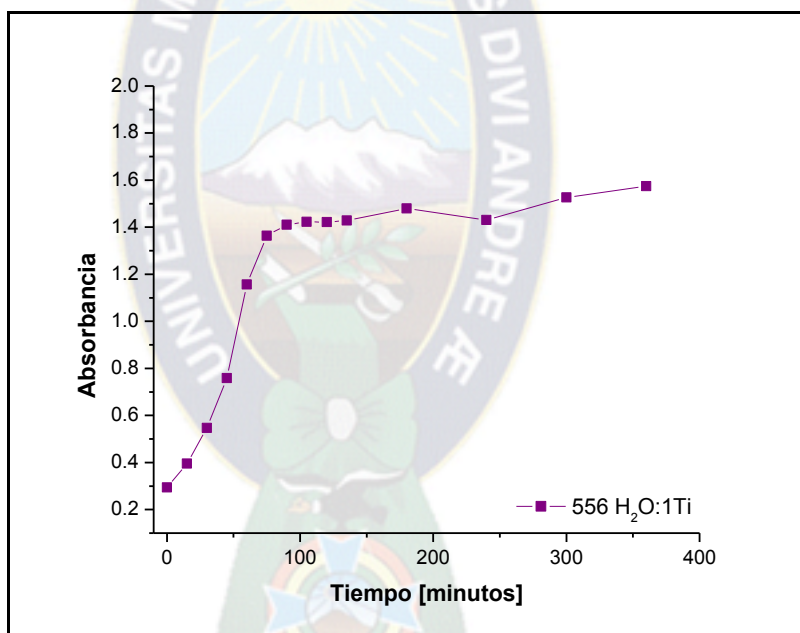


Figura N° 39: Seguimiento del cambio de absorbancia de los oxo – alcoxido de aluminio en función del tiempo

Se puede observar la etapa de crecimiento a causa de la agregación de los núcleos primarios, produciendo así un cambio de la coloración de las soluciones de un amarillo translucido a una solución blanquesina (Figura N° 40)



Figura N° 40: Muestras de oxo - alcoxo de aluminio obtenidas a diferentes tiempos

Los resultados indican que los procesos de hidrólisis y condensación del complejo alumatrano son inmediatos promoviendo la formación de núcleos primarios, los cuales por procesos de agregación incrementan en tamaño, esto produce cambios significativos en la absorbancia.

Para confirmar los resultados obtenidos por Espectroscopia UV – Vis, se realizó la caracterización por DLS. En la Figura N° 41, se puede observar el incremento del tamaño de las partículas en función del tiempo.

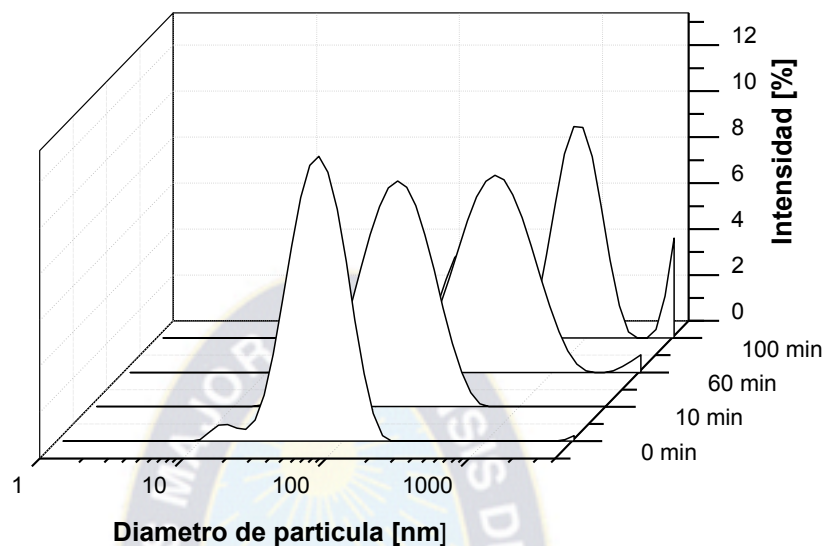


Figura N° 41: *Distribución del tamaño de partículas oxo - alcoxido de aluminio*

Dos señales se observan a un tiempo inicial, la primera señal es asignada a agregados de núcleos primarios de oxo – alcoxido de aluminio los cuales se encuentran entre 15 ± 4 nm y la segunda señal con mayor intensidad que es asignada a los agregados de agregados base de oxo – alcoxido de aluminio los cuales tienen un tamaño medio de 68 ± 20 nm. Con el incremento del tiempo la señal con menor intensidad desaparece y se favorece el crecimiento de la señal asignada a los agregados.

En la Figura N° 42 se muestra la evolución de tamaño durante la etapa de crecimiento de las partículas oxo – alcoxido de aluminio.

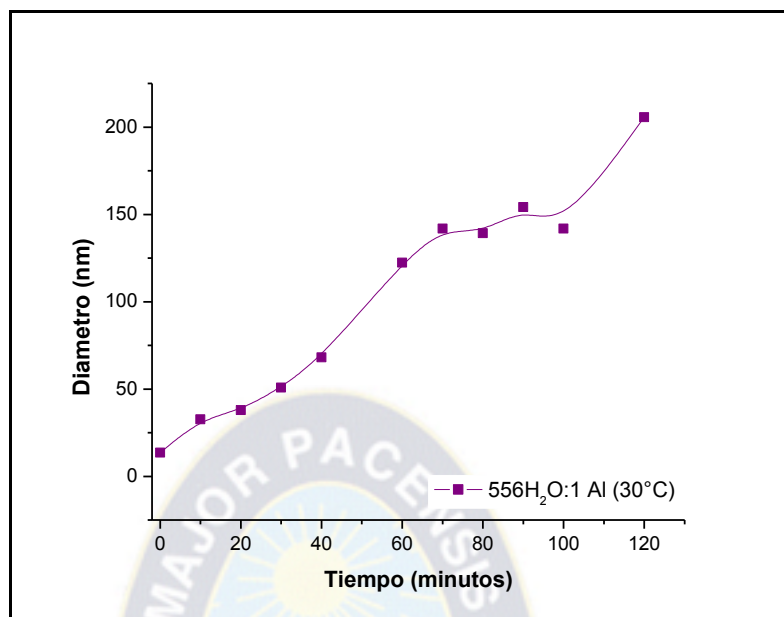


Figura N° 42: Se muestra la evolución del tamaño de la partícula de oxo – alcoxo de aluminio en función del tiempo

La etapa de crecimiento de partículas oxo – alcoxo de aluminio es observada en la Figura N° 41, un incremento en el tamaño de la partícula desde 68 nm a 615 nm. Las soluciones de alumatrano en medio básico muestran una velocidad de polimerización más lenta comparativamente a los alcóxidos, esto debido a la utilización del agente acomplejante, que retarda las reacciones de hidrólisis y condensación. Sin embargo, nos es dificultoso observar la etapa de formación de los núcleos primarios, esto debido a que inicialmente se tiene especies tetrámeras de alumatrano (Pinkas & Verkade, 1993), donde en la estructura la esfera de coordinación del aluminio es de V, por tanto la tendencia del aluminio a completar su índice de coordinación (VI) causa que las reacciones de hidrólisis se lleven más rápidas comparativamente al titanio o silicio.

Haciendo una comparación entre los tres complejos atranos, se observó que el silatrano presenta una mayor estabilidad, esto debido a que el silicio presenta una esfera de coordinación completa, además de que la electronegatividad del Si es bastante alta ($E_N = 1.74$) y su carga parcial bastante pequeña (alrededor de +0.3),

es por eso que no es muy sensibles a la hidrólisis de tal manera que las velocidades de hidrólisis y condensación son más lentos. Por el contrario, los complejos atrano de titanio y aluminio tienen una menor estabilidad en medio acuoso, esto debido a que tanto el titanio como el aluminio puede expandir su esfera de coordinación desde IV hasta VI. Por lo que el impedimento estérico definirá las velocidades de hidrolisis y condensación. Por tanto cuanto mayor sea carácter electrofilico del metal ($\delta(M)$) y más grande la insaturación del átomo la reacción de complejación parece ser más favorecida (Sanchez, et al., 1988).

El complejo alumatrano es mucho más reactivo que el titanatrano esto debido a que la especie fundamental presente es un tetrámero donde la esfera de coordinación del aluminio se encuentra insatisfecha, por lo que se produce procesos de hidrolisis y condensación mucho más rápido que con el titanatrano, ya que este presenta su esfera de coordinación completa.

Los precursores silatrano y alumatrano son mucho más estables que sus respectivos alcóxidos, por tanto mediante el uso de estos precursores es posible regular el tamaño de partícula de oxo – alcoxo. Siendo el silatrano menos propenso a procesos de hidrolisis y condensación, seguido por el titanatrano y por último el alumatrano, por tanto el uso de silatrano permite regular el tamaño de los núcleos primarios de oxo – alcoxo de silicio, estando en este caso a niveles nanometricos. En cambio, el uso de alumatrano permite regular el tamaño de las partículas de oxo – alcoxo de aluminio desde tamaños nanometricos a micrometricos.



CAPITULO 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

Para la cinética de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio

- Se ha identificado que las especies titanatrano presentan una red continua en un solvente de TEAH₃ correspondiendo a oligómeros de titanatrano
- La adición del agua forma especies oligoméricas de oxo – alcoxo de titanatrano de diferentes tamaños, definidas por la ampliación de la esfera de coordinación del titanio, y dado que en la superficie de estos oligómeros se producen reacciones de hidrólisis y condensación, esto produce una capa de resistencia a ataques nucleofílicos de las aguas a los oligómeros quienes atrapan dentro de esta estructura especies tipo titanatrano.
- Se ha identificado que las especies son constituidas a partir de núcleos primarios formados por especies de Ti₆ a Ti₁₂ unidas por puente oxo o hidroxilo, oligómeros iniciales que permiten por procesos de hidrólisis y policondensación obtener núcleos primarios.
- La velocidad de formación de núcleos primarios es mayor cuando la concentración de titanatrano es mayor (139H₂O/1 titanatrano) (esto implica tiempos de inducción cortos). Contrariamente, la velocidad de formación de núcleos primarios es menor cuando la concentración es más diluida ((556H₂O/1 titanatrano) (implica tiempos de inducción más largos).

Para la energía de activación en la reacción de formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de titanio.

- Se ha identificado que un incremento en la temperatura, incrementa la interacción entre las especies iniciales oligoméricas de tipo Ti₆ y Ti₁₂ promocionando la formación de núcleos primarios en menor tiempo esto en consistencia con el modelo de LaMer.
- En función de la temperatura se determinó la energía necesaria para la formación de núcleos primarios oxo – alcoxo de titanio es 23.32 ± 5 kJ/mol para

el caso de la relación molar $556\text{H}_2\text{O}/1\text{titanatranano}$ los cuales son termodinámicamente estables.

Para el crecimiento de partículas oxo – alcoxo de titanio

- El crecimiento de las partículas oxo – alcoxo de titanio presentan velocidades bastante lentas en función del tiempo, donde el crecimiento de la partícula se promueve por procesos de agregación de núcleos primarios oxo – alcoxo de titanio, esto permite generar un control del tamaño de estas partículas oxo - alcoxo de titanio a escala nanométrica.
- La interacción de núcleos primarios es mayor cuando la relación molar agua/titanatranano es menor (139), por eso las velocidades de crecimiento de partículas de oxo – alcoxo son altas, caso contrario, a relación molar agua/titanatranano (556) mayor las velocidades de crecimiento de oxo – alcoxo de titanio son más lentas. Entonces en el primer caso pudiendo llegar a un gel y en el segundo caso a una dispersión de nanopartículas.

Para el crecimiento de partículas oxo – alcoxo metálicos (M = Si, Al)

- La velocidad de formación de oligómeros de oxo –alcoxo de silatranano es muy lenta, esto debido a que el Silicio presenta su esfera de coordinación saturada (IV), además que la probabilidad de un ataque nucleofílico del agua para promover la ruptura es pequeña.
- La presencia de aguas produce oligómeros iniciales del orden de 1.5 nm que por procesos de policondensación llegan a constituir nanopartículas de 8 nm.
- La velocidad de formación de oxo – alcoxo de aluminio es muy rápida en las condiciones estudiadas, debido a que las especies oligómeras iniciales pueden expandir su esfera de coordinación de V y VI, esto favorece a un tiempo inicial la formación de núcleos primarios de oxo – alcoxo de aluminio del orden 26 nm, en el tiempo por procesos de hidrólisis y policondensación estas partículas van creciendo hasta partículas micrométricas del orden 350 nm.

- Un análisis comparativo entre el alumatrano, titanatrano y silatrano muestran que los complejos silatrano por sus características mencionadas es más difícil de hidrolizar y condensar, seguido por el titanatrano y alumatrano, pero en los tres casos dado los tiempos relativamente largos permiten producir especies oligoméricas de oxo – alcoxido del metal, y por lo tanto el uso de complejos atranos son precursores potenciales para controlar el tamaño de partícula de estos oxo – alcoxido de metálicos.

En relación al objetivo general:

- Se ha establecido los parámetros de nucleación y crecimiento de partículas oligoméricas de oxo – alcoxido metálicos (M = Ti, Si, Al) a través de química suave, identificándose parámetros tales como temperatura, concentración y tiempo que permiten regular y controlar la formación y crecimiento de oligómeros de oxo –alcoxido metálico (M = Ti, Si, Al).

6.2. Recomendaciones

- Se recomienda realizar la optimización de los procesos de obtención de partículas oxo – alcoxido de silicio y aluminio.
- Se recomienda que para explicar la existencia del tiempo de inducción se realicen medidas del potencial zeta, el cual dará sobre los cambios en la carga superficial de las partículas.
- La viscosidad de las soluciones es un factor que nos podría ayudar a comprender los procesos durante el crecimiento de la partícula, por lo que se recomienda realizar medidas de viscosidad de la muestras.



REFERENCIAS

Azouani, R. et al., 2007. stability and Growth of Titanium - oxo - alkoxy $Ti_xO_y(OiPr)_z$ Clusters. *J. Phys. Chem*, pp. 16243 - 16248.

Baros, Z., Adnadevic, B. K. & Pavlovic, V., 2011. Isothermal kinetic of Titanium - oxo - alkoxy Clusters Formation. *Science of Sintering*, Issue 43, pp. 95 - 104.

Baros, Z. Z. & Adnadevic, B. K., 2011. The Influence of the Molar Ratio $[H_2O]/[Ti(OR)_4]$ on the kinetics of the Titanium - oxo - alkoxy Clusters Nucleation. *Chemical Kinetics and Catalysis*, 85(13).

Baros, Z. Z. & Adnadevic, B. K., 2013. Weibull cumulative distribution function for modeling the isothermal kinetics of the titanium - oxo - alkoxy cluster growth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, pp. 1836 - 1844.

baros, Z. Z., Adnadevic, B. K. & V. B. Pavlovic, 2011. Isothermal Kinetic of Titanium - oxo - alkoxy Clusters Formation. *Science of Sintering*, pp. 95 - 104.

Bityurin, N., Znaidi, L., Marteau, P. & Kanaev, A., 2003. UV absorption of titanium oxide based gels. *Chemical Physics Letter*, pp. 690 - 696.

Blanchard, J., In, M., Schaudel, B. & Sanchez, C., 1998. Hydrolysis and condensation Reactions of transition metal Alkoxides: Calorimetric Study and Evaluation of the Extent of Reaction. *European Journal Inorganic Chemistry*, pp. 1115 - 1127.

Bradley, D. C., Mehrotra, R. C. & Gaur, D. P., 1978. *Metal Alkoxides*. New York: Academic Press.

Brinker, C. J. & Scherer, G. W., 1990. *Sol - Gel Science*. San Diego: Academic Press.

Cabrera, S., 1999. *Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPO's mesoporosos con tamaño de poro mudulable*, Valencia: s.n.

Cabrera, S. et al., 2000. Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route. *Journal of Solid State Sciences*, pp. 405-420.

Cheng, H. & Laine, R., 1999. Simple, low - cost synthetic route to potentially polymerizable. *New J. Chem.*, pp. 1181 - 1186.

Cheng, K., Chhor, K. & Kanaev, A., 2017. Solvent effect on nucleation - growth of titanium - oxo - alkoxy nanoparticles. *Chemical Physics Letters*.

Dalmaschio, C. J., Ribeiro, C. & Leite, E. R., 2010. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale*, p. 2336 – 2345.

- Day, V. W. et al., 1995. Low - nuclearity titanium oxoalkoxides: the trititanates $[\text{Ti}_3\text{O}](\text{OPri})_{10}$ and $[\text{Ti}_3\text{O}](\text{OPri})_9(\text{OMe})$. *Inorganica Chimica Acta*, pp. 391 - 405.
- Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C. & Livage, L., 1987. Hydrolysis of titanium oxoalkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid. *Journal of Non - Crystalline*, pp. 206 - 216.
- Hamaguchi, T., Uno, M. & Yamanaka, S., 2010. Metal Oxide Nanohole Array. In: K. D. Sattler, ed. *Handbook of Nanophysics*. s.l.:CRC Press.
- Hüsing, N. & Hartmann, S., 2009. Inorganic - Organic Hybrid Porous Materials. In: L. Merhari, ed. *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology*. Limoges: Springer, pp. 131 - 133.
- J. H., J. & T. A., R., 1986. Nucleation and growth of monosized TiO_2 powders from Alcohol Solution. *Langmuir*, 2(2), pp. 251 - 255.
- Kemmitt, T., Al-Salim, N. I. & Gainsford, G. J., 2000. Isolation and Structural Characterization of Triethanolaminotitanatranes: X - ray Structures of Partial Hydrolysis Condensates. *Inorg. Chem.*, pp. 6067 - 6071.
- Krishnamurthy, N., Vallinayagam, P. & Madhavan, D., 2014. *Engineering Chemistry*. Third edition ed. Delhi.
- Labidi, S. et al., 2015. Nucleation and growth kinetics of Zirconium - oxo - alkoxy nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Volume 17, pp. 2651 - 2659.
- Laura, M., 2014. *Procesos de hidrólisis y condensación a partir de titanatrano en la obtención de películas delgadas de óxido de titanio*. La Paz.
- Livage, J., 1977. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole. *Le Monde*, 26 octobre.
- Ochoa, Y., Ortigón, Y. & Rodríguez Páez, J. E., 2010. Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol - gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema.. *Rev. Fac. ing. Antioquia*, Issue 52, pp. 29 - 40.
- Pinkas, J. & Verkade, J. G., 1993. Alumatrane, $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$: A Reinvestigación of Its Oligomeric Behavior. *Inorg. Chem.*, pp. 2711 - 2716.
- Pomogailo, A. D. & Dzhardimalieva, G. I., 2014. *Nanostructured Materials Preparation Via Condensation Ways*. s.l.:Springer Netherlands.
- Prieto Mahaney, O. O., 2002. *Estudio Teórico - Experimental de la reacción de hidrólisis del $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N})$ (Silatrano), como precursor ideal de proceso Sol - Gel*, La Paz: s.n.

Rozes, L., Steunou, N., Fornasieri, G. & Sanchez, C., 2006. Titanium-Oxo Clusters, Versatile Nanobuilding Blocks for the Design of Advanced Hybrid Materials. *Monatshefte für Chemie*, pp. 501 - 528.

Sanchez, C., Livage, J., Henry, M. & Babonneau, F., 1988. Chemical modification of alkoxide precursors. *Journal of Non - Crystalline Solids*, pp. 65 - 76.

Sanchez, C. et al., 2010. "Chimie douce" A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic - inorganic nanomaterials. *C. R. Chimie*, pp. 3 - 39.

Simonsen, M. E. & Sogaard, E. G., 2010. Sol - gel reactions of titanium alkoxides and water: Influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. *J. Sol - Gel Sci. Technol.*, pp. 485 - 497.

Soloviev, A., Ivanov, D., Tufeu, R. & Kanaev, A. V., 2001. Nanoparticle growth during the induction period of the sol - gel process. *Journal of materials Science Letters*, pp. 905 - 906.

Soloviev, A., Jensen, H. & Sogaard, G., 2003. Aggregation kinetics of sol - gel process based on titanium tetraisopropoxide. *Journal of Materials Science*, pp. 3315-3318.

Soloviev, A., Tufeu, R., Sanchez, C. & Kanaev, A. V., 2001. Nucleation Stage in the Ti(OPri)₄ Sol - Gel Process. *J. Phys. Chem.*, pp. 4175 - 4180.

Stötzel, J. et al., 2010. QEXAFS and UV/Vis Simultaneous Monitoring of the TiO₂ - Nanoparticles Formation by Hydrolytic Sol - Gel Route. *J. Phys. Chem*, pp. 6228 - 6236.

Vargas Urbano, M. A. et al., 2011. Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Revista científica Ingeniería y Desarrollo*, 29(2).

Voronkov, M. G. et al., 1984. Kinetics of hydrolysis of silatranes in a neutral medium. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 33(12), pp. 2447 - 2450.