

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUIMICAS.



**“OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO A PARTIR DE
TITANATRANO POR MEDIO DE PROCESOS
HIDROTERMALES”**

Presentado por:

Univ. Luz Jimena Pozadas Zambrana

Tutor: Dr. Saúl Cabrera Medina

Co-Tutor: M.Sc. Juan Carlos Santelices Gómez

Tribunal: Dr. Waldo Yapu Machicado

La Paz – Bolivia

2014

AGRADECIMIENTOS

La presente trabajo se llevó a cabo en los laboratorios del Grupo de Química Inorgánica de la carrera de Ciencias Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos los docentes que son parte de nuestra formación académica dentro de la carrera, ya que gracias a ellos tenemos la base para poder emprender nuestro viaje en el área de la investigación.

Agradecer de manera especial al Dr. Saúl Cabrera por su optimismo, por escucharme, por ser parte fundamental en mi desarrollo académico, por su ayuda siempre incondicional, pero sobre todo por su valiosa calidad humana.

Agradecer al M.Sc. Carlos Santelices, Dr. Waldo Yapu, Dr. García, Dr. Palenque, Dr. Rodny Balanza, Ing. Mario Blanco por su valiosa ayuda, por el interés de tener buenos profesionales, por la dosis de optimismo y las alternativas que me brindaron cuando las cosas no resultaron como las esperaba. Muchas Gracias.

Al Lic. Reimhard Mayer Falk por el patrocinio de su empresa FALK Ecoenergía y por confiar en nuestro trabajo.

No quiero dejar de mencionar y agradecer a mis compañeros de carrera, que siempre están dispuestos a ayudar en lo que pueden. Gracias Chicos. Todos tienen un lugar especial en mi corazón.

A mis amigas Karen, Mery, Vanessa, María Estela, Marisol, Bianka con quienes compartimos muchos momentos buenos y malos. Gracias chicas por su apoyo.

Por último, agradecer a mi familia su amor, paciencia, comprensión. Son la mejor enseñanza que he recibido en la vida y a los que debo todo, absolutamente todo lo que tengo y lo que soy.

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado con todo mi amor y agradecimiento a mis papitos Willy y Leonor, y a mis queridas hermanitas Mónica y Gabriela por el apoyo, comprensión y amor incondicional.

INDICE

AGRADECIMIENTOS	1
DEDICATORIA.....	2
INDICE	3
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	9
RESUMEN	11
Capítulo 1	12
1.1 Introduccion	12
1.2 Antecedentes.....	15
1.3 Justificación	18
1.4 Objetivos del trabajo	19
Capítulo 2	20
FUNDAMENTO TEORICO	20
2.1 Semiconductores	20
2.2 Teoría de Bandas	23
2.2 Tipos de Semiconductores	25
2.3 Oxido de Titanio (TiO ₂) como material semiconductor.....	28
2.4 Energía de la banda prohibida.....	29
2.5 Parámetros de la red cristalina.	31
2.6 Características de las nanopartículas.....	33

2.7 Características de los surfactantes.....	36
2.8 Técnicas de síntesis de nanopartículas.....	39
2.7 Aplicaciones.....	42
Capítulo 3.....	44
3. DISEÑO METODOLOGICO.....	44
Síntesis hidrotermal.....	44
3.1 Síntesis de TiO ₂ fase anatasa por método Hidrotermal.....	45
3.1.1 Materiales y condiciones de síntesis.....	47
3.1.2 Deposiciones sobre vidrio.....	47
3.2 Métodos de caracterización.....	48
3.2.1 Análisis estructural y morfológico.....	48
3.2.2 Análisis óptico.....	51
Capítulo 4.....	53
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
4.1 Caracterización del complejo de partida titanatrano/agua a pH=1, pH=5, pH=10 y de los productos finales después del tratamiento hidrotermal.....	53
4.1.1 Productos obtenidos a pH 1 (M1SS – M1CS).....	53
4.1.2 Productos obtenidos a pH 5 (M5CS – M5SS).....	58
4.1.3 Productos obtenidos a pH 10 (M10CS – M10SS).....	60
4.2 Caracterización estructural y morfológica del TiO ₂ depositado en sustratos vítreos por espectroscopía UV-VIS y SEM.....	62
4.2.1 Productos obtenidos a pH 1 (M1SS – M1CS).....	62
4.2.2 Productos obtenidos a pH 5 (M5SS – M5CS).....	65
4.2.3 Productos obtenidos a pH 10 (M10SS – M10CS).....	67
4.3 Caracterización Estructural del TiO ₂ precipitado en el tratamiento hidrotermal mediante la técnica de DRX.....	69

4.3.1 Productos obtenidos a pH 5 (M5SS – M5CS).....	69
4.3.2 Productos obtenidos a pH 10 (M10SS – M10CS).....	71
4.4 Identificación del proceso químico en la obtención de TiO ₂ en el tratamiento hidrotermal a pH 10 por espectroscopía UV- Visible	72
Capítulo 5	78
5.1 Conclusiones y Recomendaciones.....	78
5.2 Referencias	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 electrón sometido a potencial de dos iones positivos con $E > 0$	23
Fig. 2 Diferencia entre las tres clases de sólidos de acuerdo a sus propiedades de transporte de carga.	24
Fig. 3. Movimiento de los electrones y de los huecos en un material semiconductor.	25
Fig. 4 Semiconductor intrínseco.	26
Fig. 5 Generación y recombinación de pares electrón-hueco.	26
Fig. 6 Semiconductor extrínseco tipo-n.	27
Fig. 7 Semiconductor extrínseco tipo-p.	28
Fig. 8. Densidad de estados del TiO ₂ obtenida por diferentes técnicas experimentales.	29
Fig. 9 Esquema de los mecanismos producidos por el par electron-hueco.	30
Fig. 10 Posición relativa entra las bandas del semiconductor y los potenciales redox de las especies A y D.	30
Fig. 11 Estructura cristalina del óxido de Titanio fase anatasa, rutilo y broquita. ...	31
Fig. 12 Clasificación de materiales nanoestructurados. (Yu).....	35
Fig. 13 Tipos de interacciones interfaciales surfactante-precursor inorgánico.	39
Fig. 14 Esquema de síntesis en fase líquida.	40
Fig. 15 Autoclave utilizada para el proceso Hidrotermal.	45
Fig. 16 Diagrama del método de síntesis de óxido de Titanio por proceso Hidrotermal.....	46
Fig. 17 Equipo de Difracción de Rayos X.....	49
Fig. 18 Equipo de SE. PHILIPS/FEI XL-30 para espectroscopía electrónica de barrido SEM	50
Fig. 19 Espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific GENESYS™ 10.....	51
Fig. 20 Equipo para Laser particle size LS-POP	52

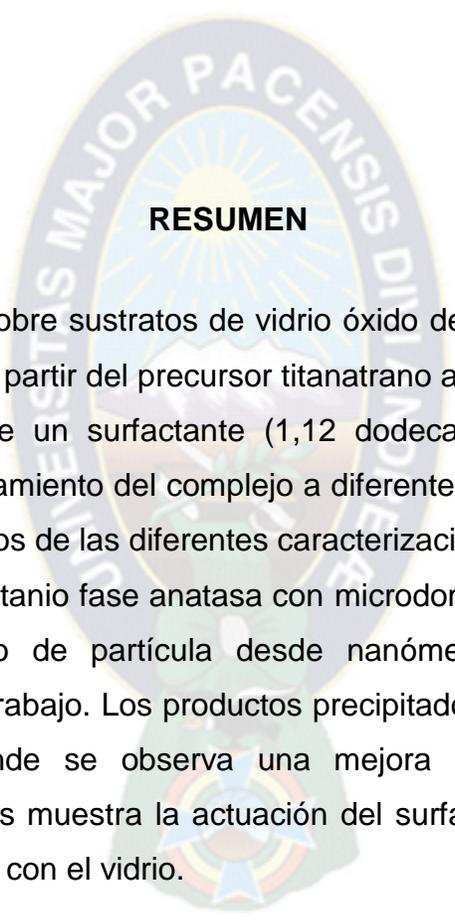
Fig. 21 Espectroscopía a) Uv-Vis complejo titanatrano b) Uv-Vis complejo titanatrano pH=1	55
Fig. 22 a) Solución de óxido de titanio M1SS a 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C.	56
Fig. 23 LPS de óxido de titanio M1SS como producto final después de las 72 horas de envejecimiento a 140°C.	56
Fig. 24 Espectro UV-VIS a pH=1 de la formación de óxido de titanio antes de entrar al autoclave, 24 hrs de envejecimiento a 100°C, 24,48 y 72hrs a 140°C de tratamiento hidrotermal.	57
Fig. 25 LPS de óxido de titanio obtenido después de 72hrs de tratamiento hidrotermal a pH=1 en presencia de surfactante.....	58
Fig. 26 Espectro UV-VIS, del complejo titanatrano, antes de entrar al tratamiento hidrotermal.	58
Fig. 27 a) Solución de óxido de titanio M5SS a 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C.	59
Fig. 28 Solución de óxido de titanio con DDA. pH=5 a) Solución de óxido de titanio a 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C	60
Fig. 29 Espectro UV-VIS, complejo titanatrano, antes de entrar al tratamiento hidrotermal.	60
Fig. 30 Solución de óxido de titanio con DDA,pH=10 a) con 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C.....	61
Fig. 31 Solución de óxido de titanio. pH=10 a) 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución terminado todo el proceso hidrotermal.	62
Fig. 32 Espectro UV-VIS M1SS de depósitos de óxido de titanio sobre sustrato vítreo.	63
Fig. 33 Espectro UV-VIS M1CS de depósitos de óxido de titanio sobre sustrato vítreo.	64
Fig. 34 Microimágenes de óxido de titanio depositado sobre vidrio pH=1 a) sin surfactante, b) en presencia de surfactante.	65

Fig. 35 Espectro UV-VIS M5SS de depósitos de óxido de titanio sobre sustrato vítreo.	65
Fig. 36 Espectro UV-VIS M5CS de depósitos de óxido de titanio sobre sustrato vítreo.	66
Fig. 37 Microimágenes SEM de óxido de titanio depositado sobre vidrio pH=5 a) sin surfactante, b) en presencia de surfactante.	67
Fig. 38 Espectro UV-VIS M10SS de depósitos de óxido de titanio sobre sustrato vítreo.	67
Fig. 39 Espectro UV-VIS M10CS de depósitos de óxido de titanio sobre sustrato vítreo	68
Fig. 40 Microimágenes SEM de óxido de titanio depositado sobre vidrio pH=10 a) sin surfactante, b) en presencia de surfactante.	69
Fig. 41 Espectro de DRX M5SS	70
Fig. 42 Espectro de DRX M5CS	70
Fig. 43 LPS del producto final de óxido de titanio a pH=5 después del tratamiento hidrotermal 72hrs. a 100°C	71
Fig. 44 Espectro de DRX M10CS.....	72
Fig. 45 Espectro de UV-VIS pH=10 del complejo Titanatrano en presencia de agua.	73
Fig. 46 Evolución del complejo titanatrano/agua pH=10 dentro de las 24 horas de tratamiento hidrotermal a 100°C.....	74
Fig. 47 Formación de los clusters de oxohidroxo antes de las 24 horas de tratamiento hidrotermal a 100°C.....	74
Fig. 48 LPS de la solución a pH=10 con 18 horas de tratamiento hidrotermal a 100°C.	75
Fig. 49 LPS de la solución a pH=10 con 20horas de tratamiento hidrotermal a 100°C.	76
Fig. 50 Gel obtenido a 24hrs de tratamiento hidrotermal a 100°C	76
Fig. 51 LPS de solución de óxido de titanio después del tratamiento hidrotermal de 72hrs.a 140°C después de los lavados correspondientes.....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Banda Gap de algunos materiales semiconductores y aislantes	25
Tabla 2 Parámetros de celda y algunas características de las fases del óxido de Titanio.	32
Tabla 3 Clases de surfactantes y algunos ejemplos	37
Tabla 4 Asignación de los picos del espectro de FAB de una disolución obtenida a partir de la relación molar 2Ti:7TEAH3:1NaOH.....	54
Tabla 5 Caracterizaciones realizadas en el transcurso del trabajo	81





RESUMEN

Se sintetizó y depositó sobre sustratos de vidrio óxido de titanio fase anatasa por un proceso hidrotermal a partir del precursor titanatrano a pH=1, pH=5, pH=10 con presencia y ausencia de un surfactante (1,12 dodecanodiamina). Se hizo un seguimiento del comportamiento del complejo a diferentes tiempos del tratamiento hidrotermal. Los resultados de las diferentes caracterizaciones, nos muestra, como producto final, óxido de titanio fase anatasa con microdominios entre 164 y 370 Å, y un rango de tamaño de partícula desde nanómetros hasta micrómetros dependiendo del pH de trabajo. Los productos precipitados fueron sometidos a un tratamiento térmico donde se observa una mejora en la cristalinidad. Las microimágenes SEM nos muestra la actuación del surfactante como controlador de forma y su interacción con el vidrio.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCION

Actualmente la ciencia y la tecnología de materiales se enfoca en nuevos materiales mediante el control y manipulación de su composición, las fases en las que se encuentran y los defectos que presentan, con el fin de ser utilizadas para diferentes aplicaciones en el desarrollo de tecnologías, transporte, energía, medicina y medio ambiente, uno de estos materiales es el óxido de titanio.

El óxido de titanio (TiO_2) es un material que presenta polimorfismo es decir que se presenta en tres fases diferentes: anatasa, rutilo y broquita de las cuales las más estables son anatasa y rutilo que aunque tienen la misma composición química, poseen diferentes propiedades físicas y gracias a éstas podemos utilizarlas para diferentes aplicaciones.

Los materiales sólidos se clasifican en tres grupos en función de su conductividad eléctrica σ . Materiales altamente conductores son metales ($\sigma > 10^4 \text{ S m}^{-1}$), materiales de muy baja conductividad eléctrica son aislantes ($\sigma < 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$), y en el medio se encuentran los semiconductores. La principal diferencia entre el metal y el semiconductor es el hecho de que para los metales, la conductividad eléctrica disminuye cuando la temperatura aumenta, mientras que el fenómeno inverso se produce normalmente en el caso de los semiconductores. (BALLY, (1999)

El dióxido de titanio tiene una moderada banda de energía prohibida (band-gap). Bajo la iluminación con fotones de mayor energía que la banda de energía prohibida, los electrones de la banda de valencia pueden ser excitados a la banda de conducción, creando pares electrón-hueco altamente reactivos. La fotoactivación se lleva a cabo con fotones del ultravioleta (UV) cercano (300-370

nm). De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de promover las reacciones que se requieran. La deficiencia de oxígeno introduce un exceso de electrones en el material que resulta en un aumento de la conductividad eléctrica. Las vacantes de oxígeno actúan como donadores de electrones, por lo tanto **TiO_{2-x}** es un semiconductor de tipo n, es a la vez un buen aislante y un modesto semiconductor. (D. Mendoza-Anayaa, 2004)

TiO₂ (anatasa) tiene brecha de banda ancha, $E_g \approx 3,2$ eV, por tanto, sólo la luz por debajo de 400 nm es absorbida. Los colorantes, impurezas y adulterantes pueden sensibilizar al TiO₂ para ampliar su rango de absorción. El reciente interés en la fase anatasa se debe principalmente a diferencias significativas en las propiedades eléctricas. (Gabrielë Aksomaitytë)

El prefijo nano en la palabra nanomaterial significa una milmillonésima (1×10^{-9}). Si el tamaño del material es del orden de una milmillonésima parte de un metro, por lo menos en una dimensión, entonces se denomina como nanomaterial. (MAHAPATRA, 2010)

Las propiedades de los materiales nanoestructurados cambian principalmente debido al efecto de confinamiento cuántico y / o debido a la mayor relación de superficie a volumen en comparación con sus homólogos a granel, de esta forma los materiales comienzan a mostrar fenómeno de la mecánica cuántica (se conoce como la efecto de tamaño cuántico QSE). En este intervalo de nanómetros, las propiedades físicas se vuelven muy sensibles a la forma, tamaño y uniformidad del material. Por lo tanto, la síntesis de los nanomateriales con diferente morfología y composición, ha sido de interés considerable de estudio, así como para sus potenciales aplicaciones.

Entre las nanopartículas semiconductoras que es posible producir se encuentra el óxido de titanio que es uno de los más utilizados debido a su alto índice de refracción y alta transmisión en el rango del visible, además de presentar un menor impacto ambiental. El dióxido de titanio se ha estudiado intensamente durante las últimas décadas, debido a sus amplias aplicaciones tecnológicas.

Entre sus virtudes podemos mencionar: químicamente estable, relativamente duro, no tóxico, biocompatible, en gran medida transparente y de bajo costo.

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. Son principalmente responsables de la formación de diferente morfología y estructuras la concentración de los reactivos, la temperatura de la solución, el pH, la viscosidad, la tensión superficial, el tiempo y el orden de adición de los reactivos a la solución son los principales parámetros. Estos están relacionados con factores como la sobresaturación, la nucleación y crecimiento energía de superficie, y los coeficientes de difusión. Por lo tanto estos parámetros deben ser optimizados con el fin de obtener nanoestructuras deseadas.

El titanio se utiliza como material de implante para cirugía dental, ortopédica. Polvo de TiO_2 es utilizado como pigmento blanco en pinturas, en sustitución de óxido de plomo que es tóxico, y en la pasta de dientes. Monocristales transparentes o láminas delgadas tienen un alto índice de refracción que hace TiO_2 adecuado para aplicaciones ópticas. Varias capas compuestas de TiO_2 y SiO_2 están diseñados para hacer recubrimientos antirreflectantes en todo el rango visible. TiO_2 es ampliamente utilizado para fotocátalisis en tratamiento de aguas. Los electrodos fabricados de TiO_2 se utilizan en dispositivos electrocrómicos. Células solares fotovoltaicas de estado sólido con capa porosa de TiO_2 muestran resultados prometedores. (BALLY, 1999)

1.2 ANTECEDENTES

Las dos fases cristalinas más estables que se encuentran con más frecuencia son la Anatasa y el Rutilo. La estructura cristalina de rutilo fue descrita por primera vez por Vegard. Como los cristales de rutilo eran impuros se procedió a cultivar rutilo sintético por la técnica de bola. A continuación la investigación se centró en las propiedades ópticas y eléctricas y su anisotropía, así como en la estructura de defectos de cristales individuales de rutilo. En 1960 los investigadores se embarcaron en una discusión sobre si el comportamiento de los portadores de carga en forma de rutilo podría ser entendido por un pequeño modelo llamado polarón. Años después se creía que el rutilo tenía las mismas propiedades que la anatasa y se demostró lo contrario experimentalmente cuando una celda solar solo funcionaba con anatasa y no con rutilo. Debido a esto y con la posibilidad de hacer crecer monocristales sintéticos de anatasa se comenzó a investigar las propiedades que esta fase ofrece. (SPRINGER, (2004))

Actualmente el conocimiento de las partículas a escala nanométrica se deriva de muchas disciplinas, comenzaron con el concepto atómico y molecular en la química y en la física "ciencias moleculares" que se fueron incorporando a la medicina y a la ingeniería, como un avance se tuvo la capacidad de controlar y modificar selectivamente las propiedades de piezas cada vez más pequeñas de la materia. La química supramolecular, los procesos de replicación y la co-evolución de la física, metodologías química, han dado lugar al nacimiento de la nanotecnología que actualmente se aplica en muchos campos.

Propiedades de las nanopartículas con respecto al tamaño de partícula, la composición química, la superficie y la carga se produce principalmente a través de reacciones químicas controladas, y es uno mismo que limita los parámetros para el control de crecimiento. Para explicar la desviación de las propiedades de superficie de los nanomateriales requieren de principios de mecánica cuántica.

Normalmente, los polvos nanométricos de óxido de titanio han sido preparados por el proceso sol- gel, co-precipitación química, la descomposición metalorgánico (MOD), deposición de vapor químico (PECVD), presión atmosférica deposición de vapor químico (APCVD), física de vapor deposición (PVD), la deposición de la llama de baja presión (LPFD), y la ablación con láser. Además de los métodos anteriores, recientemente la molienda de bolas de alta energía o aleación mecánica ha demostrado ser una ruta muy eficaz en preparación de la solución sólida de tamaño nanométrico para aplicaciones de detección de gas. (Marchetti, 2013)

En los últimos años la atención está puesta en el desarrollo de materiales nanoestructurados para aplicación en nanociencia y nanotecnología, y por tanto no es de sorprender que todas las universidades del mundo, sobre todo en las áreas científicas y tecnológicas se estén encaminado por este rumbo y por supuesto la Universidad Mayor de San Andrés y su carrera de Ciencias Químicas no es la excepción. Con este fin podemos mencionar algunos trabajos que se han estado realizando como un impulso a la ciencia de los materiales:

“Estrategia de síntesis generalizada para la obtención de nuevos materiales mesoporosos” mediante ruta de los atranos desarrollada por (Cabrera, 1999) además de dar una amplia visión acerca de la fisicoquímica de los surfactantes.

“Estudio teórico-experimental de la reacción de hidrólisis del Si(OCH₂CH₂N) (silatrano), como precursor ideal de procesos sol-gel” valioso aporte para poder predecir algunas reacciones de hidrólisis en el proceso sol-gel, A partir de los resultados obtenidos en los análisis teóricos se puede sugerir la mejor ruta de hidrólisis para el silatrano como una reacción previa a la condensación.

“Estudio de la síntesis y caracterización de óxidos mixtos porosos Al₂Ti_xO_{3+2x}, obtenidos por la ruta de los atranos” (TARQUINO, 2006). Inicialmente se desarrolla la síntesis y de los precursores atrano monometálicos (alumatrano o titanatrano) y heterometálicos (aluminatrano - titanatrano) caracterizándolos por FAB – MASAS (Fast Atomic Bombardment), tanto en medio no acuoso (disolvente trietanolamina = TEAH3) como en medio acuoso, lo que ha permitido verificar que

los complejos atrano persisten en medio acuoso. **“Síntesis de óxido de titanio dopado con Nd, Yb, La y Li por la ruta de los atranos para su evaluación preliminar en la degradación fotocatalítica de cromo hexavalente”** (Quelca, 2010) en la que se sintetizaron catalizadores de TiO_2 -puro y TiO_2 -dopados con Neodimio, Lantano y Litio a través del método sol-gel siguiendo la ruta de los ATRANOS.

“Síntesis de óxido de titanio por el proceso sol-gel para su evaluación preliminar en la degradación fotocatalítica de CN^- y Cr(VI) en medio acuoso” (Nina, 2008) Se ha sintetizado TiO_2 a partir de dos precursores mediante un proceso sol-gel. Los precursores son Titanatrano y Tetrabutyl Titanato. La diferencia esencial entre ambos métodos es la velocidad de hidrólisis de cada precursor, la particularidad de que las partículas del método TITAN presentan mayor uniformidad morfológica que las partículas del método ALCOXI. El contenido orgánico de las partículas de TiO_2 del método TITAN es superior a las partículas del método ALCOXI.

Bolivia tiene poca experiencia en el desarrollo de materiales semiconductores pero posee materias primas que a veces son exportados como residuos de otros metales tal es el caso del óxido de titanio.

En Bolivia se encuentra en los minerales pesados de los depósitos auríferos de las cordilleras altas y los ríos que bajan hasta el Beni, se hallan rutilo anatasa con zircón, turmalina, andalusita, granate y casiterita. Cristales simples muy pequeños se describen procedentes de Llallagua. Geólogos de Y.P.F.B, detectaron anatasa asociada a magnetita, ilmenita, turmalina y granates en los minerales pesados de las rocas carboníferas, pérmicas, cretácicas y del Terciario inferior, en la zona subandina del departamento de La Paz. (AHLFELD, 2009)

1.3 JUSTIFICACIÓN

El óxido de titanio como material semiconductor tiene una amplia gama de aplicaciones a nivel tecnológico, y de energías alternativas. Es utilizado como fotocatalizador en algunas aguas residuales, como capa TCO (óxido conductor transparente), en sistemas fotovoltaicos, como material anódico, etc. ya que presenta estabilidad química, bajo costo de producción, es duro, no tóxico, transparente y posee excelentes propiedades ópticas que consisten en un alto índice de reflexión y refracción. Un mejor conocimiento de las características del TiO_2 debería ser beneficiosa para una mayor explotación de las propiedades eléctricas y ópticas.

La técnica sol-gel es extensamente usada para producir nano-polvos de dióxido de titanio de estructura amorfa, y para mejorar la cristalinidad normalmente se requiere una post-calcinación. La ruta de los atranos es una forma novedosa de control de los procesos de hidrólisis y condensación. La ventaja del titanatranano como precursor es el de agente retardador de la hidrólisis, por tal motivo, es necesario comprender estos procesos en tratamientos hidrotermales en función del pH y con presencia de surfactante, debido a que este proceso es capaz de producir materiales con alto grado de cristalinidad, tamaño, y estructura deseada según los parámetros escogidos.

El instituto de investigaciones químicas de la UMSA y la empresa FALK Ecoenergía, tienen como objetivo la investigación de nuevos procesos de síntesis, que sean de alta aplicación tecnológica y sobre todo amigables con el medio ambiente.

1.4 OBJETIVOS DEL TRABAJO

OBJETIVO GENERAL.-

Sintetizar y caracterizar Óxido de Titanio por la ruta de los atranos a través de un proceso Hidrotermal en función del pH.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.-

- Sintetizar Óxido de Titanio mediante un proceso hidrotermal a pH=1, pH=5, pH=10
- Caracterizar el complejo titanatrano/agua a pH=1, pH=5, y pH=10 por la técnica de espectroscopia UV-VIS.
- Caracterizar estructuralmente y morfológicamente el TiO₂ depositado en sustratos vítreos por métodos espectroscópicos de UV-VIS y SEM
- Caracterizar estructuralmente el TiO₂ precipitado en el tratamiento hidrotermal, mediante la técnica de espectroscopia de difracción de RayosX (DRX).
- Identificar el proceso químico en la obtención de TiO₂ en el tratamiento hidrotermal a pH 10 por espectroscopia UV- Visible.

FUNDAMENTO TEORICO

2.1 Semiconductores

Como sabemos, el átomo está compuesto de un núcleo que contiene subpartículas tales como el protón (carga positiva) y los neutrones (sin carga). En la periferia orbitando alrededor del núcleo se encuentran los electrones. Los electrones que se encuentran cerca del núcleo difícilmente pueden escapar del átomo, los otros electrones que se encuentran en la capa externa se los conoce como electrones de valencia que son los que determinan las propiedades químicas de los materiales. (iesvillalbahervastecnologia).

Los materiales conductores comúnmente son metales que tienen una estructura cristalina, esto se debe a que los núcleos que componen el metal están perfectamente ordenados y los electrones de valencia están débilmente atados a sus respectivos átomos, por eso se forma una nube electrónica cuyos electrones son compartidos por toda la estructura.

En los materiales aislantes los electrones de valencia están fuertemente unidos a sus átomos por lo que no pueden compartir sus electrones con otros átomos.

Los materiales semiconductores se comportan como aislantes a bajas temperaturas pero a temperaturas más altas se comportan como conductores, esto se debe a que si bien sus electrones no están fuertemente unidos a sus núcleos, requieren de una energía mínima para abandonar su átomo y circular por la red atómica del material. (iesvillalbahervastecnologia)

La distribución de los electrones en un sólido, es descrito por el modelo que es llamado modelo de bandas: un modelo obtenido a partir del tratamiento de los niveles de energía cuánticos en los átomos y moléculas.

Del solapamiento de dos orbitales idénticos ya sea atómico o molecular se obtienen dos nuevas funciones de onda caracterizadas por diferentes energías. En los sólidos la situación se hace más compleja por el hecho de que no tiene que ver con un pequeño número de solapamiento entre orbitales. Si un cristal está formado de un orden igual a 10^{22} átomos, habrá un orden igual de los niveles de energía. De hecho a partir de este solapamiento del orbital complejo se deriva una situación más simple: hay dos grupos de niveles de energía, llamados bandas (de ahí el nombre de la modelo teórico): la banda de menos energía se denomina "banda de valencia " y el de mayor energía "banda de conducción". Las dos bandas están separadas por una intervalo de GAP energía llamada " banda gap ", de los cuales la amplitud depende de la estructura de la red y de la naturaleza de los átomos.

La diferencia entre la energía del nivel más bajo de la banda de conducción (CE) y la energía del más alto nivel de la banda de valencia (BV) es el ancho de la banda prohibida , debido a la separación de la banda Gap es que podemos clasificar a las sustancias en aislantes, semiconductores y conductores.

En los conductores, como por ejemplo metales, la banda de valencia es parcialmente ocupada o superpuesta a la banda de conducción, si se le aplica un campo eléctrico débil, los electrones se mueven en los niveles de la banda de conducción.

En los materiales aislantes, hay una separación clara y amplia (EGAP ~ 6 eV para diamante) entre la banda de valencia, llena de electrones, y la banda de conducción, vacía. La aplicación de un campo eléctrico externo no es suficiente para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

En los materiales semiconductores la banda prohibida tiene un relativamente modesto ($EGAP \sim 0,785 \text{ eV}$ para Ge, $EGAP \sim 1,21 \text{ eV}$ para el Si). Para estas sustancias La conductividad no se produce a bajas temperaturas. se produce a temperaturas más altas entonces depende estrictamente de la temperatura. De hecho, para la excitación térmica (u óptica) los electrones pasan desde la banda de valencia a la banda de conducción y la sustancia se convierte en un conductor modesto.

Cada electrón que pasa a la banda de conducción y deja un nivel de energía libre en el banda de valencia se llama hueco o agujero. Las deficiencias de carga pueden dar lugar a un mecanismo único de conducción eléctrica: otros electrones que tratan de llenar los huecos generan nuevos vacíos entonces se dice que se ha producido un "movimiento de las brechas". Es habitual describir la brecha como una carga positiva que se mueve libremente dentro de la banda de valencia. El nivel de energía más bajo que un espacio puede ocupar es el nivel de mayor energía de la banda de valencia.

La posibilidad de conducción de la corriente eléctrica por un sólido está garantizada por el posible movimiento de los electrones en la banda de conducción o agujeros en la valencia banda. La presencia de defectos en un sólido afecta a la estructura y propiedades (electrónica, propiedades ópticas y magnéticas) del material, cambiando el proceso de recombinación electrón-hueco y, en consecuencia, hay una mejora de las cualidades químicas que dependen de la transferencia de carga.

La energía de Fermi es un parámetro que describe el grado de ocupación de la varios niveles en condiciones de equilibrio termodinámico; semiconductores están a menudo en condiciones diferentes, por ejemplo si es golpeada por la radiación con energías mayor que $EGAP$ y, por lo tanto, es necesario el uso de ecuaciones apropiadas que tengan en cuenta estas condiciones de no equilibrio vacantes.

2.2 Teoría de Bandas

El objetivo de esta teoría es el de poder adquirir una idea de la conducción de corriente eléctrica en un sólido cristalino ordenados de manera tridimensional. Para comenzar se considera que los átomos están tan alejados entre sí, que se comportan de manera independiente, luego podemos ver como se van modificando los niveles energéticos a medida que los átomos se acercan hasta formar la red de partida.

En una visión clásica los electrones ligados podrían tener cualquier energía menor que cero. La Mecánica Cuántica nos dice que los electrones se encuentran en niveles de energía discretos. Los estados energéticos se ocupan siguiendo el principio de exclusión de Pauli. Esto es, dos electrones no pueden tener idénticos valores de números cuánticos, que en el caso del átomo son los números n , l , m_l y m_s :

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, \dots \\l &= 0, 1, \dots, n - 1 = s, p, d, f, \dots \\m_l &= -l, -l + 1, \dots, l - 1, l \\m_s &= -1/2, 1/2\end{aligned}$$

Los números cuánticos definen un estado cuántico.

Consideremos ahora dos átomos próximos. Si tenemos un electrón sometido al potencial de dos iones positivos la energía potencial en función de x a lo largo de un eje que pase por los dos iones sería como se muestra en la figura 1. Clásicamente el electrón está compartido, moviéndose entre los dos iones, si su energía potencial es superior a un cierto valor E_0 . (Ramos)

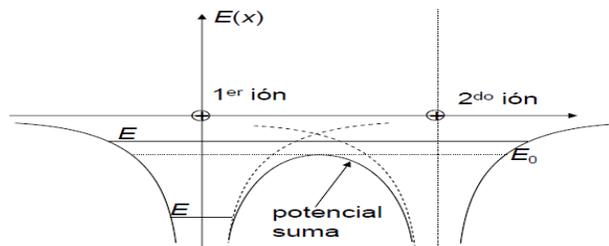


Fig. 1 electrón sometido a potencial de dos iones positivos con $E > 0$

Para electrones con energías menores que E_0 la situación sería de confinamiento en uno de los dos iones. Cuánticamente, un electrón puede pasar de un ión al otro incluso para energías E menores que E_0 gracias al efecto túnel. La probabilidad de pasar de un ión al otro va a depender de lo alta que sea la barrera de potencial, esto es de la diferencia de energía entre E y E_0 . Los electrones más internos, con niveles de energía más profundos, no van a tener una probabilidad apreciable de pasar de un átomo a otro y, por tanto, no son necesarios a la hora de construir una teoría de conducción en los sólidos cristalinos. Para estos electrones más internos, las funciones de onda correspondientes solapan muy poco.

La conductividad σ varía en gran medida entre materiales aislantes y conductores. El cociente de conductividades entre el mejor material conductor y el mejor aislante $\sigma_{Cu} / \sigma_{aislador} \approx 10^{32}$ representa el rango de valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. Debido a la amplitud de este rango las propiedades de transporte de carga no se pueden explicar con el modelo clásico por tanto este fenómeno solo se puede explicar con la mecánica cuántica.

Precisando nuestra definición de semiconductor tenemos que a temperatura ambiente $T \approx 27^\circ\text{C}$ la energía que se transfiere de la red a un electrón es del orden de 0.025eV , esta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia pueda “saltar” a la banda de conducción, pero a temperatura nula ningún electrón podrá saltar a la banda superior por lo que se les llamará aislantes de banda prohibida angosta. (Pinochet, Diciembre 2001)

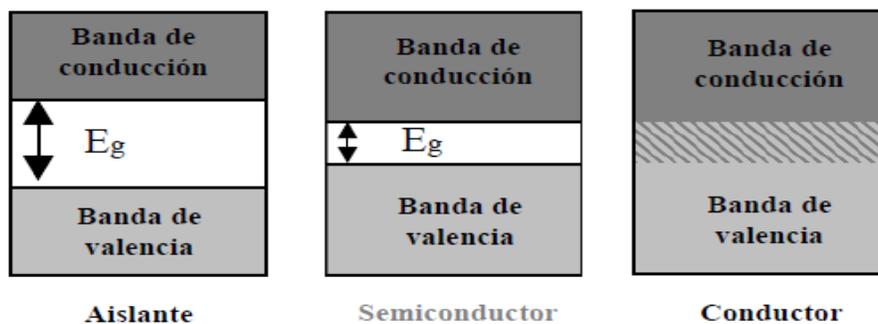


Fig. 2 Diferencia entre las tres clases de sólidos de acuerdo a sus propiedades de transporte de carga.

Tabla 1 Banda Gap de algunos materiales semiconductores y aislantes

Gap de Energía (eV)

Aisladores	eV	Semiconductores	eV
Diamante	5,33	Silicio	1,14
Oxido de Zinc	3,2	Germanio	0,67
Cloruro de Plata	3,2	Telurio	0,33
Sulfuro de Cadmio	2,42	Antimoniuro de Indio	0,23

Cuando a un elemento semiconductor le aplicamos una diferencia de potencial o corriente eléctrica, se produce un flujo de electrones producido por los electrones libres que saltan a la banda de conducción, y un flujo que va en sentido contrario debido a los huecos que quedan en la banda de valencia. (Álvarez, 2014)

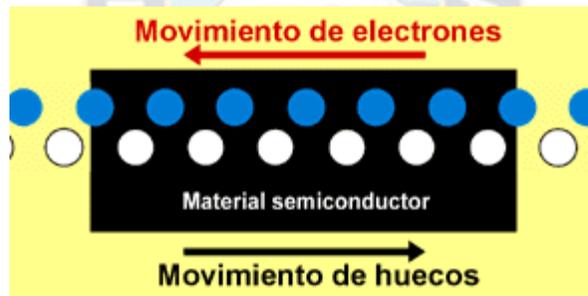


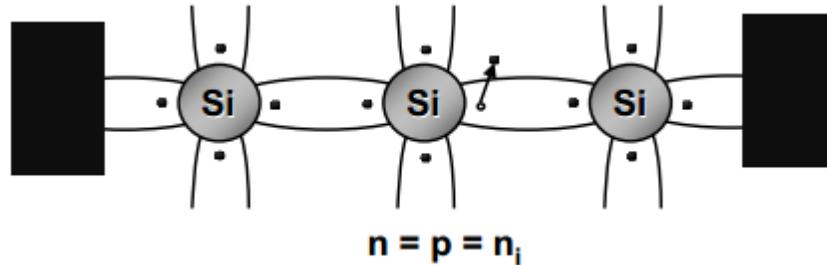
Fig. 3. Movimiento de los electrones y de los huecos en un material semiconductor.

El mecanismo de conducción de un elemento consiste en mover cargas negativas (electrones) en un sentido y cargas positivas (huecos) en sentido opuesto.

2.2 Tipos de Semiconductores

Semiconductores intrínsecos.- El semiconductor puro se denomina intrínseco. Cada vez que un electrón libre es creado por la ruptura de un enlace covalente, simultáneamente se crea un agujero, de modo que para un semiconductor intrínseco el número de electrones en la banda de conducción es igual al número

de agujeros en la banda de valencia este proceso se denomina generación par electrón-hueco. Un par electrón-hueco puede ser creado por las vibraciones térmicas o absorción de un fotón con energía superior a E_g . Fig.4



n = concentración de electrones libres; p = concentración de huecos.

Fig. 4 Semiconductor intrínseco.

El proceso contrario de la generación de pares es denominado recombinación. Este proceso inverso ocurre debido a que no existen indefinidamente portadores de carga, es decir, un electrón libre, se encontrará un agujero y se recombinará con él. El tiempo promedio de vida de un portador antes de su recombinación se denomina tiempo de vida de los portadores: Fig.5

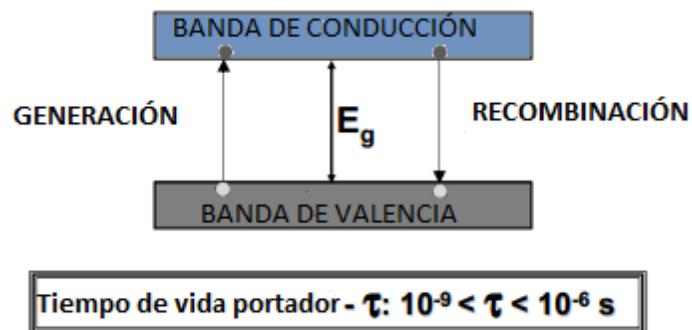


Fig. 5 Generación y recombinación de pares electrón-hueco.

Semiconductores extrínsecos.- La conductividad de semiconductores puros es muy bajo para muchos propósitos prácticos, para mejorar esta situación, se adicionan algunas impurezas, este proceso es conocido como “dopado”. Para esto los átomos escogidos, deben ser similares en tamaño al átomo que será reemplazado en el cristal, para evitar una distorsión en la estructura.

Dependiendo de los electrones de valencia que tenga la impureza a ser introducida dentro del cristal se denominan semiconductores tipo n, o semiconductores y tipo p:

Semiconductor tipo n; cuando por ejemplo un átomo de valencia 5 sustituye a un átomo de silicio en su red cristalina, 4 de estos electrones de valencia forman enlaces covalentes con los átomos vecinos de silicio, pero uno es dejado libre. Este electrón extra de la impureza solo requiere un poco de energía para romperse y quedar libre. Cada átomo de impureza introducido contribuye con un electrón libre a la banda de conducción, estas impurezas son llamadas donadoras, y el semiconductor es tipo n, debido a los predominantes portadores negativos Fig.6.

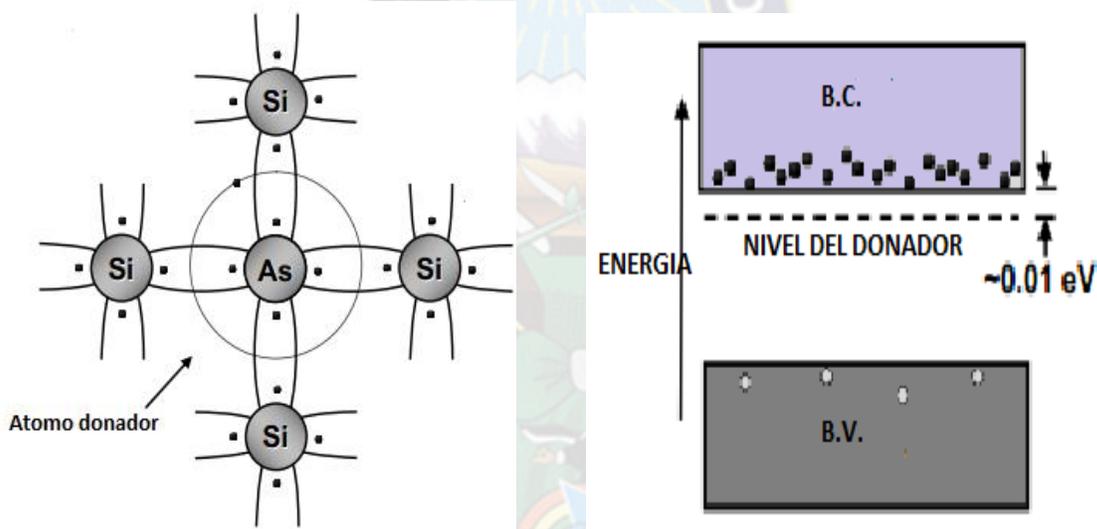


Fig. 6 Semiconductor extrínseco tipo-n.

Semiconductor tipo p; Un átomo con 3 electrones también puede sustituir al silicio, 3 de los electrones forman enlaces covalentes con el átomo de silicio, entonces un electrón vacante es dejado en el 4to enlace, este vacante acepta electrones de la banda de valencia creando un movimiento de huecos. Este tipo de impurezas son llamadas aceptoras, y es un semiconductor tipo-p debido a que predominan los portadores positivos (huecos) fig.7

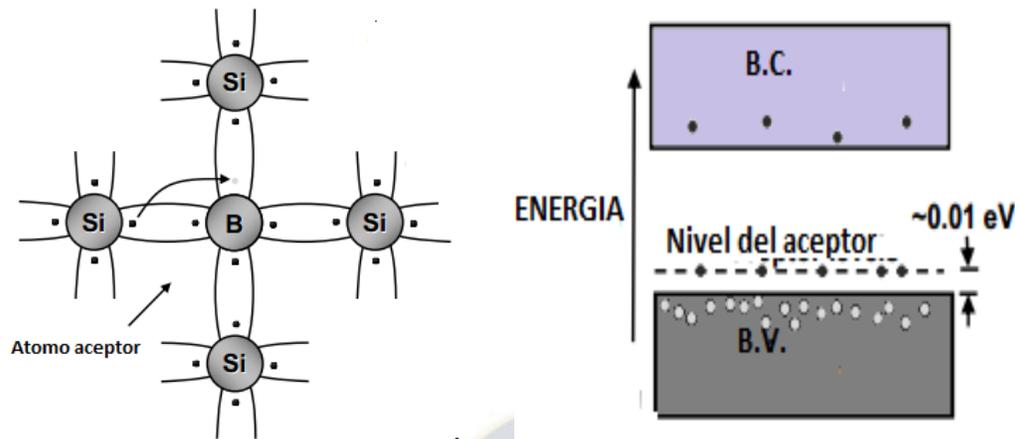


Fig. 7 Semiconductor extrínseco tipo-p

Cada átomo aceptor introduce un nivel de energía por encima de la banda de valencia, por lo que a temperatura ambiente se llenan todos los niveles aceptores y se produce principalmente una migración de agujeros.

2.3 Oxido de Titanio (TiO₂) como material semiconductor

El dióxido de titanio (TiO₂) es prácticamente un aislante debido a que tiene un ancho de banda de 3,2 eV. Sin embargo, por razones termodinámicas, su estructura es deficiente en oxígenos, lo cual origina estados localizados cerca de la banda de conducción dándole características de semiconductor.

Como en la mayoría de los óxidos de metales de transición, la estructura del TiO₂ se aproxima a la que predice la teoría del campo cristalino. Las bandas son originadas por orbitales moleculares tipo t_{2g} y e_g que están asociados con el grupo de simetría puntual Oh (octaédrica), están separados por 3,2 eV, como consecuencia del campo cristalino creado por los oxígenos sobre los orbitales d del ión titanio. (Gutarra**)

La distancia entre el máximo valor de la banda de valencia, y el mínimo de la banda de conducción (band gap), es ≈ 3 eV. La pequeña banda U_d localizada $\approx 0,8$ eV debajo del nivel de Fermi pertenece al $Ti^{+3} 3d_1$, la cual es asociada a las vacancias de oxígeno como se muestra en la figura 8. (Gutarra**)

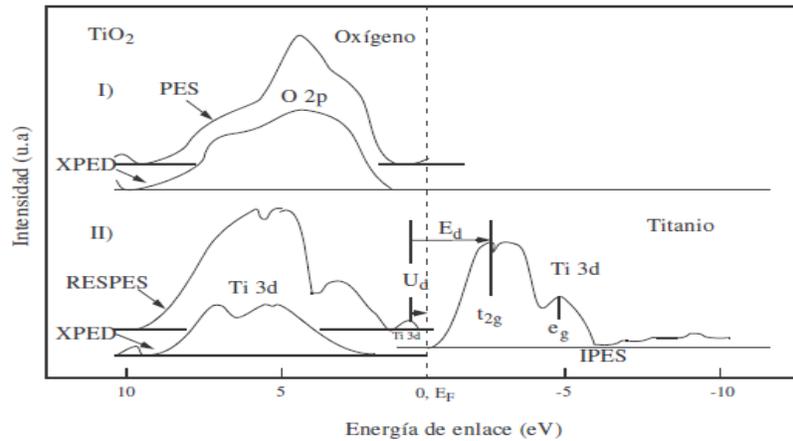


Fig. 8. Densidad de estados del TiO_2 obtenida por diferentes técnicas experimentales. I) Densidad de estados del oxígeno obtenidos por fotoemisión (PES) y difracción de fotoelectrones de rayos X (XPED); II) Densidad de estados del titanio obtenido por fotoemisión resonante (RESPES), difracción de fotoelectrones de rayos X (XPED) y fotoemisión inversa (IPES). E_F representa el nivel de Fermi. U_d y E_d son los niveles d energía debido a los defectos de oxígeno medidos desde el nivel de Fermi, y desde el nivel t_{2g} respectivamente.

2.4 Energía de la banda prohibida

Cuando la energía del fotón que incide sobre un semiconductor es mayor que su ancho de banda prohibida, ocurre una absorción. Un electrón de la banda de valencia (BV), adquiere suficiente energía para ocupar estados en la banda de conducción (BC). El par electrón–hueco (e-h) generado conforma una pseudopartícula (excitón) con un tiempo de vida medio relativamente corto, debido a que pueden ocurrir los siguientes mecanismos: (Gutarra**)

- a. El electrón generado se recombina con algún defecto superficial.
- b. El electrón se recombina con centros al interior del material.
- c. El electrón alcanza la superficie y reduce a la especie A (aceptora).
- d. El hueco alcanza la superficie y oxida a la especie D (donadora).

En el siguiente esquema podemos ver todos estos procesos:

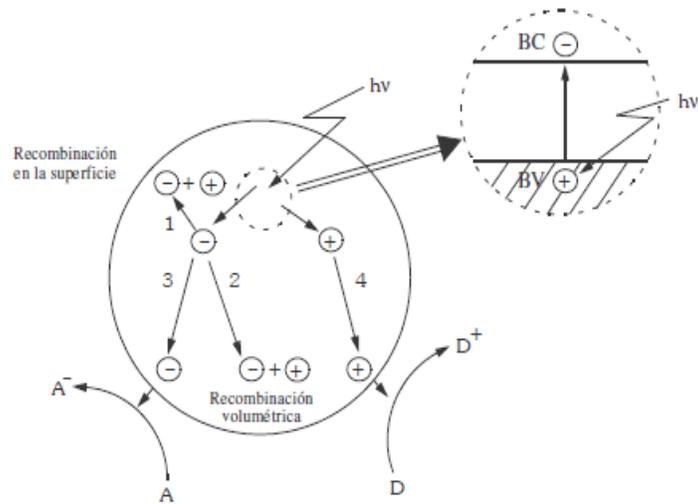


Fig. 9 Esquema de los mecanismos producidos por el par electron-hueco.

Aquellos fotoelectrones que no se recombinan y alcanzan la superficie, tienen la posibilidad de intercambiar carga con especies que se encuentren en la interfase. Las trampas que se producen por defectos superficiales juegan como intermediarios para evitar la recombinación y facilitar el proceso de transferencia, pero no es la única condición para producir una reacción química, para que la transferencia de carga entre las especies A ó D y el semiconductor se produzca, es necesario que la posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox, sea la apropiada. Si la banda de conducción tiene una energía mayor que la correspondiente al potencial redox de la especie A, se produce la reducción $A \rightarrow A^-$, como se muestra en la figura 10. Si la banda de valencia tiene una energía menor que el potencial redox de D, se produce la oxidación $D \rightarrow D^+$. (Gutarra**)

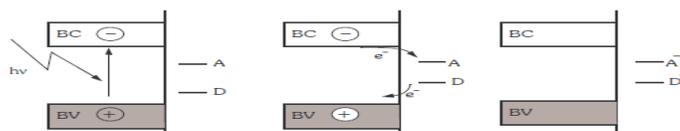


Fig. 10 Posición relativa entre las bandas del semiconductor y los potenciales redox de las especies A y D.

2.5 Parámetros de la red cristalina.

La palabra anatasa viene de la "anatisis" griego (extensión) debido al eje vertical del cristal que es más largo que la del rutilo.

Las dos fases más frecuentes y estables del dióxido de titanio son el rutilo y la anatasa (Fig.11). Ambos son tetragonales y contienen seis y doce átomos respectivamente por celda unitaria. Cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio. En las dos fases, el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales. La distorsión es ligeramente mayor en anatasa que en rutilo. (Marchetti, 2013)

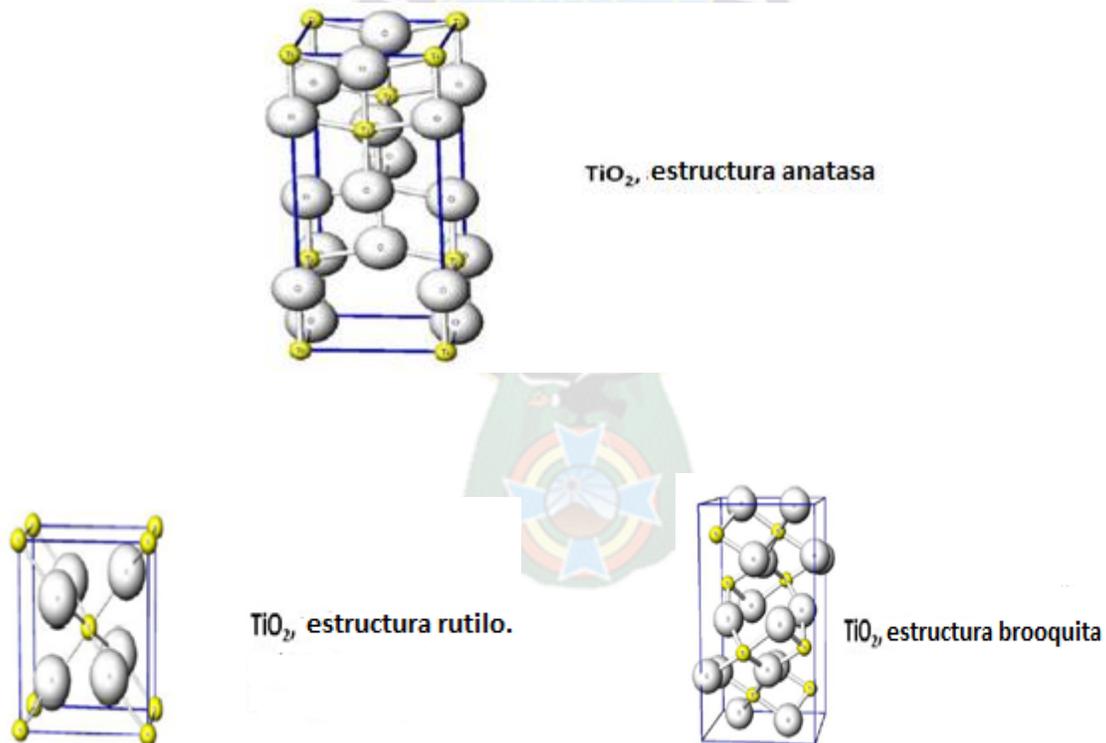


Fig. 11 Estructura cristalina del óxido de Titanio fase anatasa, rutilo y broquita.

Tabla 2 Parámetros de celda y algunas características de las fases del óxido de Titanio.

	RUTILO	ANATASA	BROOQUITA
PESO MOLECULAR (g)	79,890	79,890	79,890
ESTRUCTURA CRISTALINA	Tetragonal	Tetragonal	Ortogonal
PARÁMETROS DE CELDA UNIDAD			
a (Å)	4,5845	3,7842	9,184
b (Å)	4,5845	3,7842	5,447
c (Å)	2,9533	9,5146	5,145
DENSIDAD(gcm ⁻³)	4,21	4,06	4,13
E _G (eV)	3,03	3,23	

PROPIEDADES

Su estequiometría real es TiO_{2-x}, lo que le convierte en un semiconductor tipo *n* con un valor de E_G de 3,03 eV para el caso del rutilo y 3,2 eV en la anatasa (Tabla 2.3). Ambos corresponden a longitudes de onda de la región del ultravioleta y son sensibles a múltiples factores como el tamaño del cristal, presencia de defectos o impurezas en el material, o el método de síntesis.

Alta estabilidad química, siendo sólo disuelto en ácido sulfúrico o fluorhídrico concentrados, o bien por ataque de sólidos fundidos ácidos o básicos. A elevadas temperaturas los átomos Ti⁴⁺ son reducidos a Ti³⁺ por especies reductoras tales como CO, H₂ y NH₃, proceso asociado a un cambio de color, desde el blanco característico a violeta.

Elevada resistencia a la fotocorrosión. Sólo en medios fuertemente ácidos con iones sulfato se ha detectado una mayor degradabilidad del TiO₂ bajo irradiación.

El dióxido de titanio es un anfótero, mostrando un carácter ácido y básico débiles, con un punto isoeléctrico en torno a $\text{pH} = 6,5$ (variable según el método de preparación).

La superficie del TiO_2 es polar y, por tanto, hidrofílica. En contacto con el agua, ésta es quimisorbida y disociada provocando la hidroxilación superficial del TiO_2 generando grupos OH^- de diferentes grados de reactividad en función de su localización.

Asimismo, el TiO_2 tiene una notable capacidad de adsorción de numerosos compuestos, tanto de naturaleza orgánica como inorgánica.

Posee elevados valores de constante dieléctrica ($\epsilon > 100$) e índice de refracción ($n = 2,54$ para la anatasa y $2,75$ para el rutilo, ambos a $\lambda = 550 \text{ nm}$).

Es inocuo, no implicando su manejo ningún riesgo para la salud humana ni el medio ambiente.

2.6 Características de las nanopartículas.

La composición de una nanopartícula puede resultar muy complejo ya que depende de las interacciones que ha tenido con otras sustancias químicas o partículas durante el proceso de formación. Los procesos que se llevan a cabo en sus superficies también son muy complicados y permanecen en gran medida desconocidos.

Las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas son únicas. Las propiedades electrónicas ópticas pueden ser muy diferentes del comportamiento de las mismas a escala micro. Por tanto es aún muy difícil predecir las propiedades físicas y químicas de partículas de un tamaño tan pequeño.

Los principales parámetros que se pueden tomar en cuenta para describir una nanopartícula son su forma, tamaño, y su sub-estructura morfológica de la

sustancia. Se pueden presentar como un aerosol, suspensión o emulsión. En presencia de agentes químicos “surfactantes”, las propiedades de superficie e interfaciales pueden ser modificados, estos tensioactivos pueden estabilizar a la sustancia contra la coagulación o agregación mediante la conservación de carga de la partícula y por la modificación de sus capa más externa. Dependiendo de la forma de crecimiento y su tiempo de vida de la partícula se esperan composiciones muy complejas. Puede ser que en la formación de una nanopartícula muchos de los agentes son propensos a la condensación sobre la partícula mientras esta se enfría. En la nanopartícula-interfaz de líquido, se han utilizado polielectrolitos para modificar las propiedades superficiales y la interacción de la partícula con su entorno. (EMERGING, 2006)

Las propiedades físicas y químicas de una nanopartícula tienen origen atómico y molecular de una manera muy compleja, sabemos por ejemplo que las propiedades electrónicas, ópticas y la reactividad química de pequeños racimos son completamente diferentes de las propiedades que se conocen de cada componente en sus superficies extendidas. Se debe hacer uso de modelos mecánico cuánticos complejos para poder predecir la evolución de tales propiedades como ser el tamaño de partícula, además de necesitar condiciones muy bien definidas para comparar los experimentos con una predicción teórica.

Cuando se trabaja a nivel nanoescala las interacciones partícula-partícula se las clasifica como débiles o de Van der Waals, interacciones polares e interacciones fuertes o covalentes, dependiendo de la viscosidad y la polarizabilidad de la solución, la agregación de partículas se determina por este tipo de interacciones. Cuando se modifica la capa superficial se puede mejorar o impedir la coagulación de un coloide. En los líquidos, la carga de la partícula puede ser estabilizada por procesos electroquímicos en las superficies. (EMERGING, 2006)

La caracterización de las nanopartículas para poder describir los procesos fisicoquímicos, su evolución temporal de las partículas libres, así como sus interacciones siguen siendo difíciles debido a la pequeña cantidad de moléculas que participan en la capa de superficie activa.

Las fuerzas de interacción atractiva o repulsiva dependiendo del caso son las que determinan la formación de agregados o aglomerados que pueden influir en el comportamiento de la nanopartícula Fig.12.

Los materiales nanoestructurados se pueden clasificar en

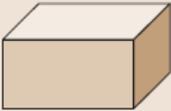
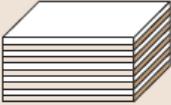
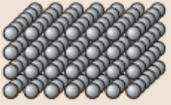
$L_{X,Y,Z} > L_0$	No nanostructures	No confinement	Bulk material	
$L_{X,Y} > L_0 > L_Z$	Two-dimensional (2-D) nanostructures	One-dimensional (1-D) confinement	Wells	
$L_X > L_0 > L_{Y,Z}$	One-dimensional (1-D) nanostructures	Two-dimensional (2-D) confinement	Wires	
$L_0 > L_{X,Y,Z}$	Zero-dimensional (0-D) nanostructures	Three-dimensional (3-D) confinement	Dots	

Fig. 12 Clasificación de materiales nanoestructurados. (Yu)

Aunque hoy en día son muy numerosos y diversos los procedimientos desarrollados, la mayor parte de ellos coinciden en la búsqueda de materiales *nanoestructurados* ya que la disminución del tamaño de partícula al rango de nanómetros les confiere propiedades fotocatalíticas excepcionales y superficies específicas muy elevadas con más centros accesibles para los diferentes procesos en los que puede ser aplicado el TiO_2 . En este sentido, puede encontrarse en bibliografía procedimientos para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 basados en la hidrólisis de una fuente adecuada de Ti y posterior precipitación del óxido formado por reacciones de condensación.

La búsqueda de un mayor control sobre el crecimiento de los nanocristales de TiO_2 ha llevado a explorar otras rutas que permitan regular la velocidad de las reacciones de síntesis.

2.7 Características de los surfactantes

El término surfactante es una contracción de las palabras inglesas surface active agent, lo que puede traducirse como agentes activos de superficie.

Los tensioactivos o surfactantes forman una clase única de compuestos químicos, ya que tienen la capacidad de alterar radicalmente las propiedades interfaciales de la superficie de las partículas además de auto asociarse formando miscelas.

La curiosidad científica es la que ha impulsado la investigación de surfactantes con diferentes estructuras y formas para diferentes aplicaciones tales como síntesis de nanopartículas. Los tensioactivos utilizados dependen críticamente de la naturaleza y la colocación de sus grupos funcionales.

Algunos compuestos tensioactivos como ácidos grasos de cadena corta, son anfifílicos, es decir que tienen afinidad por medios no polares, estas moléculas forman monocapas reduciendo la tensión superficial del medio en que se disuelven.

Las propiedades de los tensioactivos en soluciones acuosas se pueden atribuir a la presencia de un grupo de cabeza hidrofílica y una cadena o cola hidrófoba, la cabeza polar o iónica interactúa fuertemente con la solución acuosa ya que se solvata a través de interacciones dipolo-dipolo ó ión-dipolo. Por la naturaleza del grupo de la cabeza polar podemos dividir a los agentes tensioactivos en diferentes categorías:

empleado y sales e impurezas presentes. Existen diagramas de fase para cada surfactante que muestran las condiciones de temperatura y concentración en las que se produce la transición entre los diferentes estados en que pueden hallarse (monómeros, cristal líquido cúbico, hexagonal, etc.). Aunque con ciertas divergencias, los diagramas de fases de los sistemas surfactante-disolvente pueden utilizarse, en una primera aproximación, para predecir la configuración que adoptarán las micelas en unas condiciones determinadas de síntesis. Sin embargo, en los sistemas precursor inorgánico-surfactante, la configuración micelar depende adicionalmente de las interacciones electrostáticas establecidas entre ambas especies así como de la densidad de carga en la interfase surfactante-óxido inorgánico. Por ejemplo, las mesofases de geometría hexagonal están favorecidas con densidades de carga reducidas que se traducen en un aumento del área en torno a la cabeza hidrofílica del surfactante.

En general, cuando se emplean surfactantes iónicos predominan las fuerzas electrostáticas, siendo posibles las interacciones S^+I^- y S^-I^+ . Si bien estas interacciones generalmente inducen una alta organización de las micelas y, por tanto, generan estructuras inorgánicas altamente ordenadas, presentan como principal inconveniente su gran fortaleza, lo que dificulta enormemente la extracción del surfactante al finalizar la síntesis. Sólo mediante calcinación es posible eliminar el surfactante, lo que habitualmente produce el colapso parcial o total de la estructura inorgánica con la consiguiente pérdida de sus propiedades texturales. Una alternativa a tal problema es la creación de interfases de carácter más débil, en las que los iones inorgánicos y el surfactante portan cargas de la misma naturaleza y han de intervenir pequeños iones de carga opuesta ($X^- = Cl^-, Br^-$; $X^+ = Na^+, K^+$) como mediadores del enlace.

También pueden emplearse pares surfactante-precursor inorgánico que interaccionen a través de enlaces covalentes (S-I), mecanismo que recibe el nombre de *molde asistido por ligando* (“*ligand-assisted templating*”). En este caso, la extremada fuerza del enlace imposibilita la eliminación del surfactante preservando las características del material final, lo que hace que esta ruta sea

muy poco habitual en la preparación de óxidos inorgánicos puros mesoestructurados.

Recientemente se ha prestado gran atención al uso de surfactantes neutros (S_0) o no iónicos (N_0), en los que el ensamblaje entre las fases inorgánica y orgánica transcurre por puentes de hidrógeno. Este mecanismo, denominado *molde neutro* (“*neutral templating*”) ocurre de manera preferente cuando las especies precursoras del óxido inorgánico son eléctricamente neutras o en caso contrario, en medios ácidos asistidos por contraiones que contrarrestan su carga Fig.13.

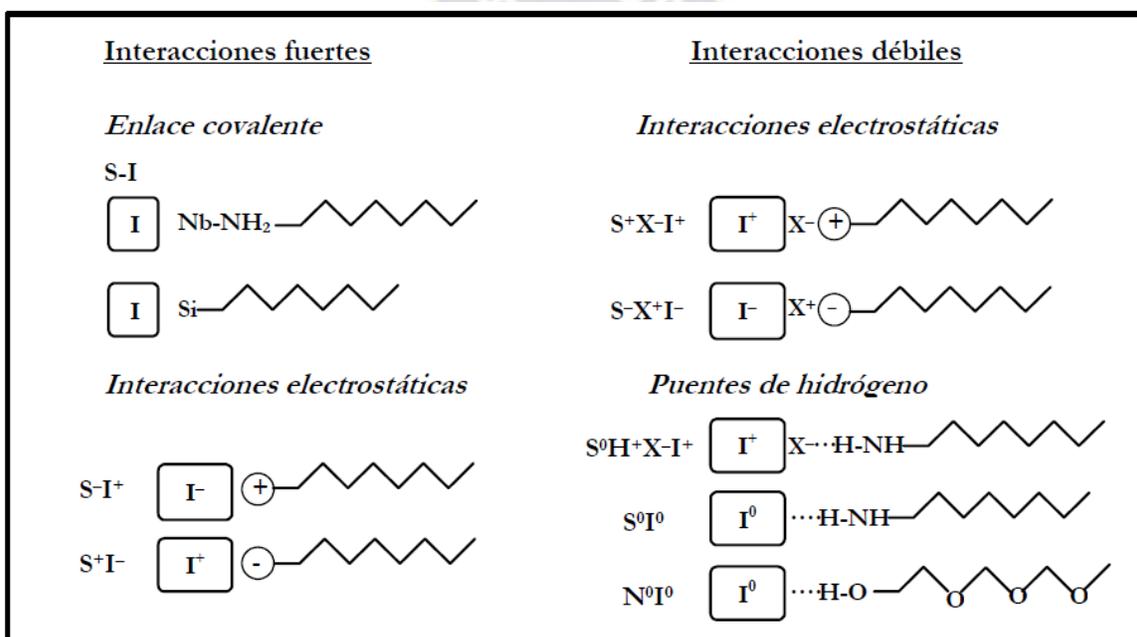


Fig. 13 Tipos de interacciones interfaciales surfactante-precursor inorgánico.

2.8 Técnicas de síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de nanopartículas se divide en dos clases Top-Down y Bottom-Up. Top-Down involucra ciclos térmico mecánicos dónde se comienza con el material a granel y el material se va cortando hasta el tamaño que uno lo requiere. Dentro de esta vía tenemos la técnica Attrition / Milling. Vía. Bottom-Up donde la construcción o el ensamblaje de las partículas se las hace átomo por átomo, molécula por molécula, o de clúster por clúster, se los puede clasificar según la

fase en la que se vaya a sintetizar, tenemos la fase Gas (Vapor) que implican las técnicas de Spray Pirolysis, Condensación de gas inerte, y en fase líquida que implica una ruta química húmeda algunos ejemplos son:

- . Coprecipitación
- Proceso Sol-gel
- Microemulsiones
- Síntesis Hidrotermal/Solvotermal
- Síntesis Micro onda
- Síntesis Sonoquímica

La síntesis que se lleva a cabo en fase líquida, podemos resumirlo con el siguiente esquema Fig.14:

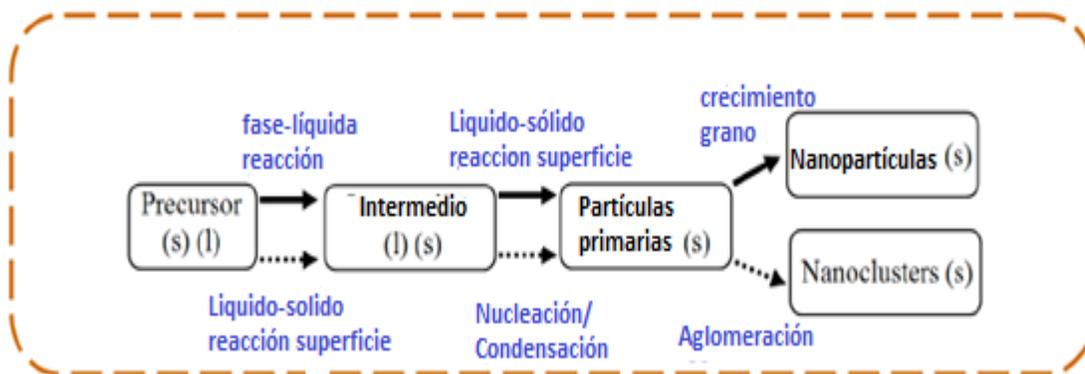


Fig. 14 Esquema de síntesis en fase líquida.

El mecanismo de formación de las nanopartículas se puede resumir en tres pasos:

- i) **Una solución precursora**
- ii) **La nucleación**
- iii) **Estado de crecimiento.**

La simplicidad del proceso, el bajo costo, el alto rendimiento hacen que estas técnicas sean muy aplicables para la formación de nanopartículas. (UW, 2010)

Reacciones de coprecipitación presentan las siguientes características:

- Los productos son generalmente especies insolubles formados en condiciones de alta sobresaturación.
- La nucleación es un paso clave, y se formará un gran número de partículas pequeñas.
- procesos secundarios, tales como la maduración de Ostwald y la agregación, afectan drásticamente el tamaño, la morfología y propiedades de los productos.
- Las condiciones de sobresaturación necesarias para inducir la precipitación son generalmente el resultado de una reacción química
$$xA^{x+}(aq) + yB^{y-}(aq) \leftrightarrow A_xB_y(s)$$

El proceso sol-gel se lo puede resumir de la siguiente manera:

- Formación estable de la solución.
- Gelificación a través de una policondensación o reacción de poliesterificación
- Envejecimiento del gel a una masa sólida por la contracción de la red de gel, donde se da las transformaciones de fase y la maduración de Ostwald.
- Secado del gel para eliminar fases líquidas (Puede conducir a cambios fundamentales en la estructura del gel).
- Deshidratación a temperaturas tan altas como 8000 °C, utilizado para eliminar los grupos M-OH para estabilizar el gel, es decir, para protegerlo de rehidratación y para expulsar restante orgánica contaminantes.

Proceso de Microemulsion: Las microemulsiones son claras, estables, mezclas líquidas isotrópicas de aceite, agua y surfactante, con frecuencia en combinación con un co-tensioactivo. La fase acuosa puede contener sal (s) y / o otros ingredientes, y el "aceite" puede ser en realidad una mezcla compleja de diferentes hidrocarburos y olefinas. Los dos tipos básicos de microemulsiones son

directos (aceite dispersa en agua, o / w) e invertida (agua dispersa en aceite, w / o).

Proceso Hidrotermal: El método se basa en la capacidad de las soluciones acuosas de diluir sustancias prácticamente insolubles en condiciones normales: algunos óxidos, silicatos, sulfuros. Los principales parámetros de la síntesis hidrotérmica, que definen tanto los procesos cinética y las propiedades de los productos resultantes, son el pH inicial del medio, la duración y la temperatura de la síntesis, y la presión en el sistema. La síntesis se lleva a cabo en autoclaves que se sellan, y son introducidos dentro de cilindros de acero que pueden soportar altas temperaturas y presión durante un largo tiempo.

Uno de los nanomateriales más conocidos producidos por el método hidrotermal son zeolitas sintéticas. Una condición necesaria para su producción es la presencia en la solución de algunos agentes activos de superficie (AEA) que influyen activamente la evolución morfológica de los compuestos de óxido de soluciones hidrotermales. La elección de las condiciones de síntesis y tipo de tensioactivos puede garantizar la producción de nanomateriales porosos específicas y con tamaño de poro controlado.

2.7 Aplicaciones.

El óxido de titanio es el cuarto metal estructural más abundante en la superficie terrestre y el noveno en la gama de metales industriales. Algunas de sus características, como gran resistencia a condiciones extremas de temperatura, a la corrosión y su compatibilidad con el tejido humano, lo han convertido en uno de los recursos más empleados en el desarrollo de la tecnología aeroespacial, aeronáutica y médica (Patiño). Las aplicaciones del Oxido de Titanio son múltiples, pero la principal es ser pigmento para pinturas, plásticos, tintas de impresión, productos textiles y alimentarios debido a sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad que lo convierte en un pigmento inorgánico

con gran importancia mundial. También es utilizado como catalizador y en la elaboración de cerámicos.

Los materiales en los que se ve implicado la presencia de nanopartículas tienen únicas propiedades como ser alto o bajo índice de refracción, única densidad de estado, alta reactividad, alta sensibilidad en sensores, aumento en la resistencia del material, etc.



3. DISEÑO METODOLÓGICO

Síntesis hidrotérmica

Reacción hidrotérmica se puede describir como "cualquier reacción química heterogénea en presencia de un disolvente (ya sea acuoso o no acuoso) por encima de la temperatura ambiente y a presiones mayores de 1 atm en un sistema cerrado" (ŞAHİN, 2004)

- El tratamiento hidrotérmico es uno de los métodos más ampliamente utilizados para aumentar la cristalinidad de TiO_2 .
- El tratamiento hidrotérmico se puede utilizar para cambiar la morfología, la microestructura, composición, fase de los materiales mediante la variación de la reacción (parámetros).

Las ventajas del método:

- Temperatura de cristalización de la fase está por debajo de 200°C .
- Mediante el cambio de las condiciones del proceso (tales como temperatura, tiempo, pH, concentración de reactivos, aditivos, etc.), se puede conseguir varios productos cristalinos con diferentes composición, estructura y la morfología bajo un proceso respetuoso de consumo de energía y medio ambiente.
- Control de las condiciones de reacción es fácil y sencillo.
- Por lo tanto la síntesis hidrotérmica debería ser un buen método para la preparación de semiconductores fotocatalizadores y polvos de óxidos.

- La síntesis de TiO_2 se lleva a cabo usualmente en pequeñas autoclaves de con revestimientos de Teflón .
- Las condiciones seleccionadas para la síntesis de partículas de TiO_2 son: $T = <200^\circ \text{C}$, $P <100$ bares condiciones que facilitan el uso de autoclaves de diseño simple con revestimientos de Teflón.
- El uso de revestimientos de Teflón ha ayudado a obtener partículas de TiO_2 puras y homogéneas con un alto grado de cristalinidad de tamaño y forma deseados que podría alcanzarse a través de una comprensión sistemática de la química hidrotermal.



Fig. 15 Autoclave utilizada para el proceso Hidrotermal.

3.1 Síntesis de TiO_2 fase anatasa por método Hidrotermal

Solución 1.- Isopropóxido de titanio (TIPT) se mezcló con trietanolamina (TEOA) en una relación molar de [TIPT]:[TEOA] = 1 : 2, se añadió agua destilada para hacer una solución madre acuosa con la concentración de Ti (IV) fijado en $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Solución 2.- se preparó mezclando DDA (1,12 dodecanodiamina) con agua destilada y se fijó la concentración de la DDA en $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 25 ml de solución 1 se mezcló con el mismo volumen de solución 2, el pH de la solución mezclada se ajusta mediante la adición HClO_4 o solución de NaOH dependiendo del pH de trabajo. La mezcla se transfirió a un autoclave de teflón de 100 ml sin agitador, sellado con una tapa de acero inoxidable, y se envejeció a 100°C durante 24 h y

después se realizó un tratamiento hidrotérmal a 140°C durante 72 horas para nuclear y crecer las partículas de titanio. Los productos sólidos blancos resultantes se centrifugaron y se lavaron con agua destilada y etanol para eliminar los iones restantes en los productos finales, seguido por un secado a 80°C en el aire. (WANG Fumin, (2007))

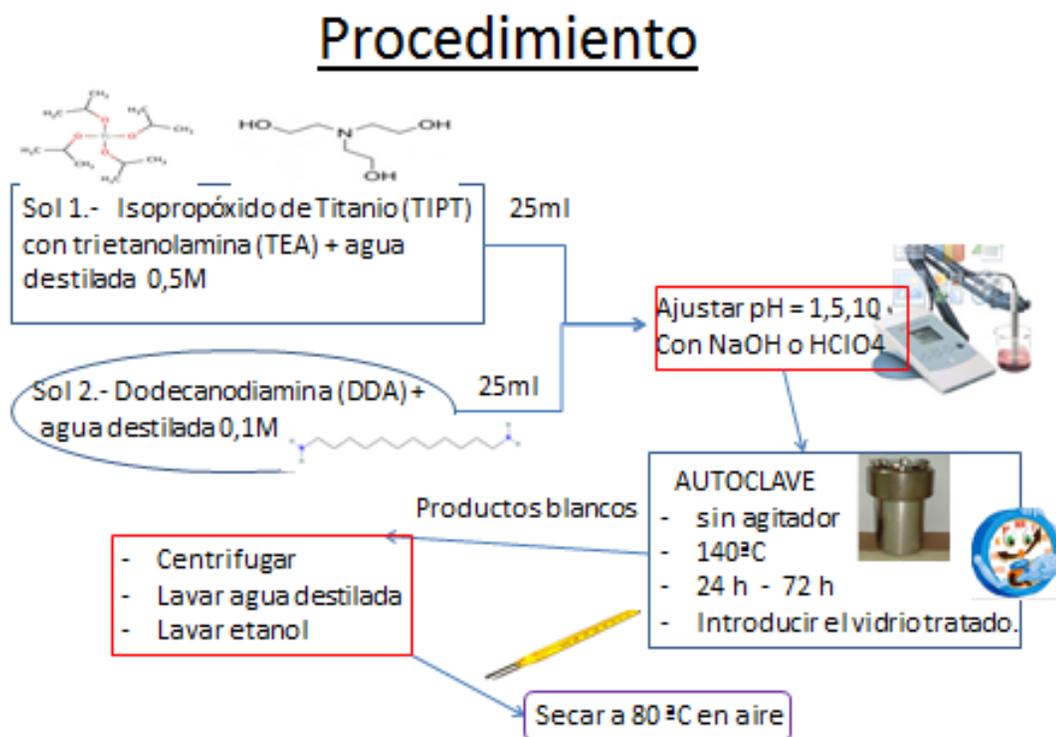


Fig. 16 Diagrama del método de síntesis de óxido de Titanio por proceso Hidrotérmal.

Para los depósitos en vidrio se siguió el procedimiento anterior con la diferencia de que a la solución se introdujo un vidrio previamente tratado como se describe a continuación. Luego de las 72 horas de tratamiento hidrotérmal los vidrios fueron lavados con en mezcla de etanol y agua y se secaron al aire. Luego se los sometió a un tratamiento térmico que consistió llevar el vidrio a una rampa de temperatura de a 40°C durante 2horas, 140 °C por 24hrs y finalmente a 350°C durante 2horas. Este procedimiento se siguió con el fin de evitar fisuras en el depósito.

3.1.1 Materiales y condiciones de síntesis

Precursores.-

Isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$)

Trietanolamina ($C_6H_{15}NO_3$)

Dodecanodiamina ($C_{12}H_{28}N_2$)

Reguladores de pH

Acido perclórico

Hidróxido de sodio

Para lavado del producto

Etanol

Agua destilada

Parámetros a variar:

Se trabajará a diferentes pH para hacer el seguimiento del complejo titanatrano y la formación del óxido de titanio.

pH=1 con y sin presencia de surfactante, llamadas M1CS, M1SS respectivamente.

pH=5 con y sin presencia de surfactante, llamadas M5CS, M5SS respectivamente.

pH=10 con y sin presencia de surfactante, llamadas M10CS, M10SS respectivamente.

3.1.2 Deposiciones sobre vidrio

Para la limpieza y activación de los vidrios, se los sumergió durante 30 minutos en una solución de ácido clorhídrico y ácido nítrico (proporción $HCl: 2HNO_3$). Los vidrios se enjuagaron con agua destilada, posteriormente se sumergen a una mezcla metanol – agua (1:1) durante 6 horas, se procede nuevamente al enjuague con agua destilada, se limpia la superficie con unas gotas de HF 4% y

nuevamente se enjuaga con agua destilada. Finalmente se seca durante 15 min en un horno a 140 ° C (Yahmadi, 2005).

Los vidrios son introducidos dentro del autoclave en el que se lleva a cabo la síntesis.

3.2 Métodos de caracterización

3.2.1 Análisis estructural y morfológico

DIFRACCION DE RAYOS X (DRX).- Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda la gama de distancias interatómicas (0,1-10 Å), que les hace adecuados para el estudio de materiales cristalinos. Para materiales monofásicos la estructura del cristal puede ser obtenida directamente usando difracción de rayos X (XRD). Con la ayuda de una base de datos de estructuras conocidas XRD se puede utilizar para identificación de fase. También el tamaño del cristal, la tensión y la orientación preferente de materiales policristalinos se puede medir.

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocara que los átomos que conforman a este dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de difracción.

La información que proporciona el patrón de difracción de Rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. (HIDALGO, 2006)



Fig. 17 Equipo de Difracción de Rayos X

Se han obtenido láminas delgadas de TiO_2 depositadas sobre vidrio asumiendo que el material que se deposita en el vidrio tendrá las mismas características que el material precipitado, debido a limitaciones en la obtención de polvos a $\text{pH} = 1$.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en la formación de imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Estas imágenes se obtienen realizando un barrido, en las direcciones del espacio X e Y, de un haz de electrones focalizado sobre la muestra. Cuando el haz de electrones interactúa con la superficie, tienen lugar varios procesos, la reemisión de una parte de la radiación incidente, la emisión de luz, de electrones secundarios y de rayos X.

Los electrones secundarios poseen una baja energía, por lo general < 50 eV. Por la rapidez con la que estos electrones pierden energía en las múltiples interacciones que tienen lugar a medida que se aproximan a la superficie. Debido a esta baja de energía, tan solo son detectados los originados en la capa superficial de la muestra sobre los 50 y 100 Å proporcionando información acerca de la topografía superficial.

Los electrones re-emitidos son debido al choque elástico que sufren los electrones provenientes del haz incidente y se denominan electrones retro dispersados. La intensidad de estos electrones esta enormemente influida por el numero atómico del material (a mayor numero atómico, mayor intensidad de la señal) proporcionando imágenes de distribución de materiales y no topográficas.

Por último, los rayos X generados tras hacer incidir un haz de electrones en la muestra son característicos del elemento químico del que provienen, por lo que la detección de estos va a proporcionar información acerca de la composición de la muestra. (Mendez, 2008)

Las muestras han sido analizadas por espectroscopia electrónica de barrido. (Figura 12). Se tomaron en promedio 10 microimágenes de cada producto de TiO₂ en polvo en magnificaciones en el rango de 20X–10000X y un voltaje de aceleración de electrones de 10-15kV. Los resultados que provienen de éste método de caracterización son la morfología y distribución del tamaño de las partículas del sólido a escala micrométrica.



Fig. 18 Equipo de SE. PHILIPS/FEI XL-30 para espectroscopía electrónica de barrido SEM

3.2.2 Análisis óptico

La espectroscopia UV-VIS es una técnica de espectroscopia de absorción que involucra la absorción de luz ultravioleta y visible por parte de una molécula promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado; es decir, que origina que un electrón sea excitado del orbital de baja energía HOMO al de energía más alta LUMO.

Se producen entonces transiciones de electrones desde niveles energéticos bajos a niveles más altos. Transiciones entre un orbital enlazante o un par de electrones libres y otro orbital incompleto antienlazante. (HIDALGO, 2006)

Las muestras han sido analizadas por espectroscopia UV-VIS, utilizando un espectrofotómetro marca Thermo Scientific GENESYS™ 10S UV-Vis Spectrophotometer, Para poder hacer el cálculo de la band Gap las muestras se barrieron desde 200 – 800 nm.



Fig. 19 Espectrofotómetro UV-VIS Thermo Scientific GENESYS™ 10

LASER PARTICLE SIZE.-

La medida de tamaño de partícula se realizó con la técnica Laser Particle sizer LS-POP, esta técnica es empleada para medir la distribución de tamaño de gránulo del polvo sólido o emulsión. La técnica de difracción laser está basada en el hecho de la distribución espacial de la luz dispersada por la muestra a medir. El fenómeno de la difracción de la luz en partículas es complejo.

Los fenómenos que suceden en partículas iluminadas se denominan dispersión de la luz. En contraste con la luz difractada (que se emite en pequeños ángulos relativos a la luz incidente), la dispersión es más complejo porque la luz dispersada se emite en todas las direcciones. la distribución espacial de la luz dispersada comúnmente se llama patrón de dispersión de una partícula. El patrón de dispersión depende de la proporción de diámetro de partícula (D) y la longitud de onda de la luz incidente, en consecuencia, el patrón de dispersión va a cambiar no sólo con un cambio en el tamaño de las partículas, sino también como resultado de una cambio en la longitud de onda.



Fig. 20 Equipo para Laser particle size LS-POP



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nuestro objetivo a lo largo del presente capítulo, será comprender el comportamiento del complejo titanatrano al ser sometido a diferentes pHs, bajo un tratamiento hidrotermal, y para ello, necesitamos hacer una descripción desde la formación del complejo de partida, hasta la formación del óxido de titanio después de todo el proceso hidrotermal. A continuación comentamos y discutimos con detalle los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de caracterización morfológica y estructural empleadas.

4.1 Caracterización del complejo de partida titanatrano/agua a pH=1, pH=5, pH=10 y de los productos finales después del tratamiento hidrotermal.

4.1.1 Productos obtenidos a pH 1 (M1SS – M1CS)

Se ha utilizado para la formación del titanatrano su correspondiente alcóxido (Isopropóxido de titanio). Para comprender mejor los resultados obtenidos, es necesario recordar algunos aspectos básicos sobre las características de los precursores y de sus centros metálicos.

La esfera de coordinación del titanio habitualmente es cuatro (hibridación sp^3), pero este catión metálico puede expandir su esfera de coordinación desde IV hasta VI mediante la utilización de orbitales d vacíos, esta capacidad más la baja electronegatividad y el alto carácter electrofílico conducen a que las constantes de hidrólisis y condensación para sus alcóxidos sea mucho más elevada. Las dos estructuras propuestas para el titanatrano son posibles gracias a la capacidad del

titanio para ampliar su esfera de coordinación desde 4 a 6. El producto de la reacción es una solución amarilla, aceitosa y ligeramente densa, que se ha caracterizado por FAB, $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-RMN}$. Los resultados de FAB se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4 Asignación de los picos del espectro de FAB de una disolución obtenida a partir de la relación molar 2Ti:7TEAH3:1NaOH.

m/e	Formulación abreviada	Formulación desarrollada	%Rel.
194	MTi	$[\text{Ti}(\text{TEA})]^+$	27
343	MTi + M1	$[\text{Ti}(\text{TEA})_2\text{H}_3]^+$	100
365	MTi + MNa +2	$[\text{TiNa}(\text{TEA})_2\text{H}_2]^+$	92
403	2MTi + O - 1	$[\text{Ti}_2(\text{O})(\text{TEA})_{2-1}]^+$	35
405	2MTi +O +H	$[\text{Ti}_2(\text{OH})(\text{TEA})_2]^+$	40
527	2MTi + Na +M3	$[\text{Ti}_2\text{Na}(\text{TEA})_2(\text{CHN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2)^+]$	50
536	2MTi + M + 2	$[\text{Ti}_2(\text{TEA})_3\text{H}_2]^+$	19
540	2MTi+Na+M2	$[\text{Ti}_2\text{Na}(\text{TEA})_2((\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{OH})_2)]^+$	80

Las señales m/e identificadas por FAB, sugieren la presencia de tres posibles especies mayoritarias en disolución, dos monómeras $[\text{Ti}(\text{TEA})_2\text{H}_2]$, $[\text{TiNa}(\text{TEA})_2\text{H}]$, y dímeras $[\text{Ti}_2\text{Na}(\text{TEA})_3\text{H}]$ y $[\text{Ti}_2(\text{TEA})_4\text{H}_4]$. (Cabrera, 1999)

A pH=1 la solución preparada a temperatura ambiente es transparente antes de entrar al autoclave, debido a la solubilidad del TiO_2 en medio ácido. La solubilidad de TiO_2 hidratado aumenta considerablemente por debajo de pH 3, y parece evidente que la especie dominante en soluciones HClO_4 desde 2 a 0 es $\text{Ti}(\text{OH})_2^{+2}$ (o TiO^{2+}) según mediciones basadas en métodos de intercambio catiónico (Tadao Sugimoto 2. X., 2002).

En el espectro UV-VIS fig.20b se observa que la señal correspondiente al complejo para pH=1 ha desaparecido, solo se identifica una señal como ruido entre 300 y 400 nm correspondientes a transiciones de carga del titanio a grupos OH⁻ en diferentes índices de coordinación del titanio en el sistema hidrolizado. En los productos sintetizados en medio ácido, el complejo titanatrano se descompone por protonación de la TEA coordinada, debido al exceso de concentración de protones del medio, esto se puede evidenciar en el espectro UV-VIS tomada de la solución antes de entrar en el autoclave. Podemos apreciar un espectro del complejo titanatrano y a su lado un espectro del complejo titanatrano a pH=1 Fig.21.

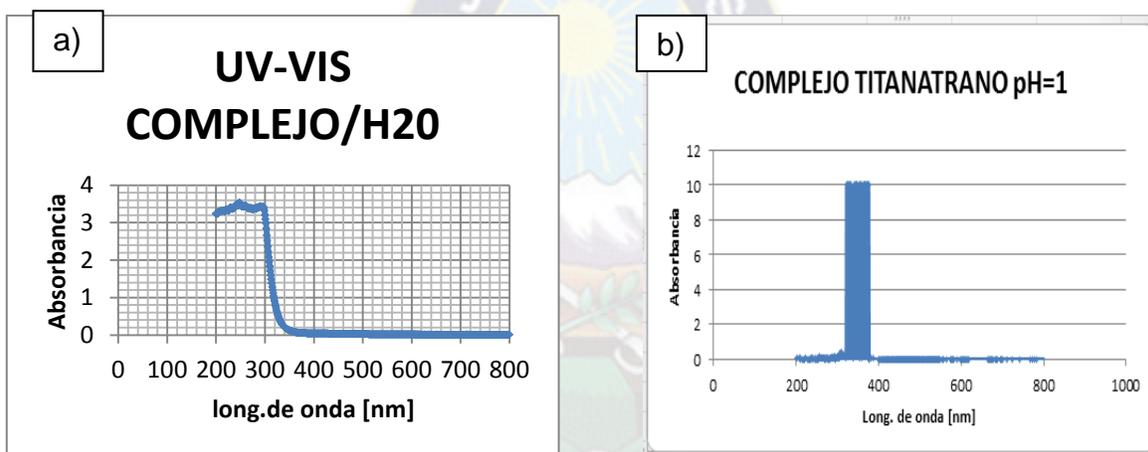


Fig. 21 a) Uv-Vis complejo titanatrano b) Uv-Vis complejo titanatrano pH=1

Por tanto, el complejo descompuesto ya no tiene el efecto de acomplejante, y la hidrolización ocurrirá instantáneamente (Tadao Sugimoto X. Z., 2003). Con el incremento de temperatura se favorece la velocidad de condensación por lo que se pudo verificar la presencia de una solución lechosa a una hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. Fig.22 a.

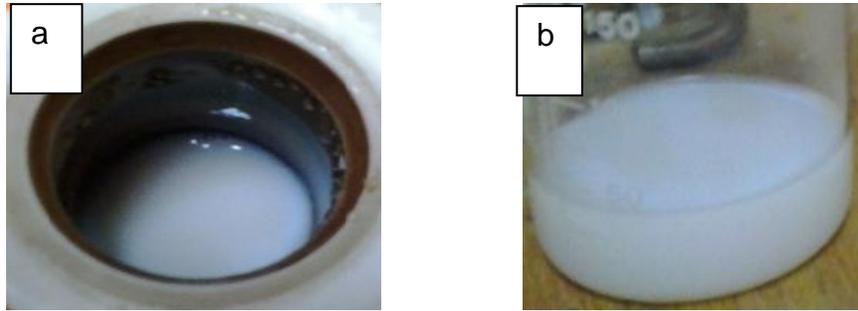


Fig. 22 a) Solución de óxido de titanio M1SS a 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C.

El crecimiento de las partículas en este caso, solo se ve influenciada por el medio ácido, debido a la reducción de la nucleación (Tadao Sugimoto X. Z., 2003). Al final de todo el proceso hidrotermal (fig. 22b), obtenemos una solución lechosa de TiO₂ con tamaño de partícula en el rango de 390nm obtenido de los análisis de Laser Particle Size (LPS) Fig. 23, y dadas las condiciones del medio es un producto que es muy difícil de precipitar, centrifugar o decantar y queda en suspensión.

Characteristic Diameter			
D(4,3) 0,39 um	D50 0,38 um	D(3,2) 0,37 um	S.S.A. 16,31 sq.m/c.c.
D10 0,28 um	D25 0,33 um	D75 0,45 um	D90 0,51 um

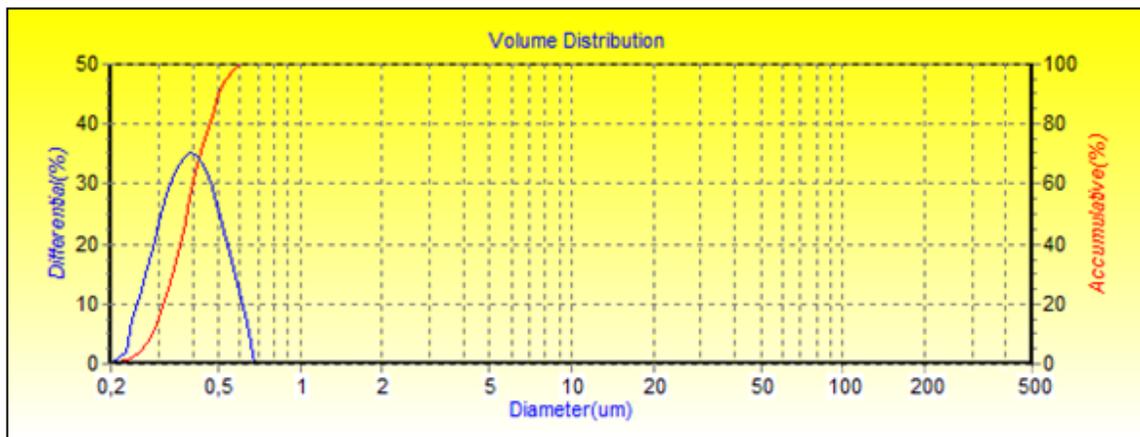


Fig. 23 LPS de óxido de titanio M1SS como producto final después de las 72 horas de envejecimiento a 140°C.

Como se explicó en anteriores párrafos al descomponerse el complejo titanatrano y darse la hidrólisis inmediata se optó por poner 1,12 Dodecanodiamina que es un surfactante neutro, pero al trabajar en medio ácido favorecemos la protonación de sus grupos amino y por tanto este actúa como acomplejante, en el proceso hidrotermal se incrementa la temperatura con el fin de promover la condensación del titanio hidrolizado, consolidando la estructura fase anatasa en función del tiempo. En el espectro de UV-VIS de la solución fig. 24 observamos la presencia de oxohidroxo de titanio no completamente estructurado a 24hrs de tratamiento hidrotermal a 100°C, al aumentar la temperatura y al transcurrir el tiempo observamos la consolidación de la fase anatasa.

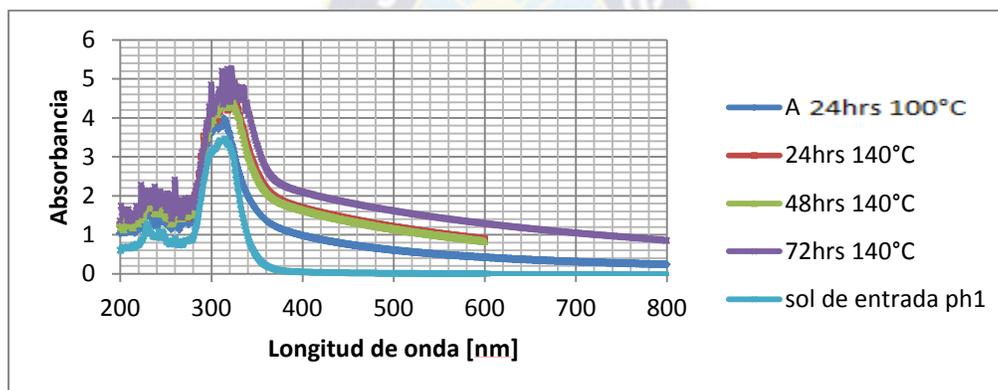


Fig. 24 Espectro UV-VIS a pH=1 de la formación de óxido de titanio antes de entrar al autoclave, 24 hrs de envejecimiento a 100°C, 24,48 y 72hrs a 140°C de tratamiento hidrotermal.

En el producto final se puede observar una solución lechosa difícil de hacer un lavado de rutina (centrifugado y secado). El tamaño de partícula se encuentra dentro de los 1,26µm de acuerdo a los datos obtenidos por el análisis de LPS Fig.25 con gran uniformidad de tamaño, pero cabe hacer notar que esta solución se encuentra acomplejada con DDA que es una partícula muy grande por lo que en realidad el tamaño de partícula del TIO₂ es mucho menor.

Characteristic Diameter			
D(4,3) 1,26 μm	D50 1,20 μm	D(3,2) 0,93 μm	S.S.A. 6,46 sq.m/c.c.
D10 0,54 μm	D25 0,79 μm	D75 1,63 μm	D90 2,07 μm

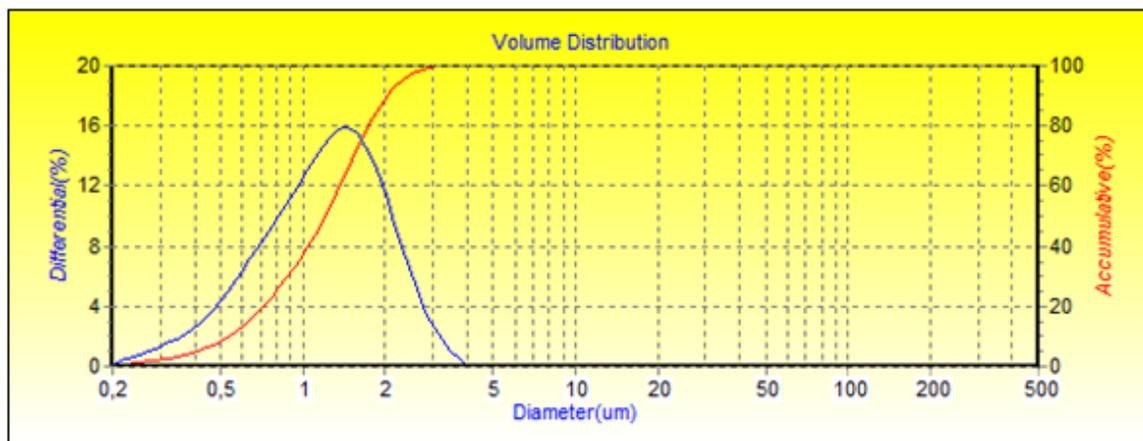


Fig. 25 LPS de óxido de titanio obtenido después de 72hrs de tratamiento hidrotérmal a $\text{pH}=1$ en presencia de surfactante

4.1.2 Productos obtenidos a $\text{pH} 5$ (M5CS – M5SS)

El complejo $\text{Ti}(\text{IV}) - \text{TEA}$ es particularmente estable por encima de $\text{pH} = 7$ (Tadao Sugimoto X. Z., 2003), por tanto a $\text{pH}=5$ el complejo no es lo suficientemente estable como para evitar la hidrólisis, y el complejo queda parcialmente descompuesto como se puede apreciar en el espectro de UV-VIS de la solución antes de ser sometida al proceso hidrotérmal Fig 26.

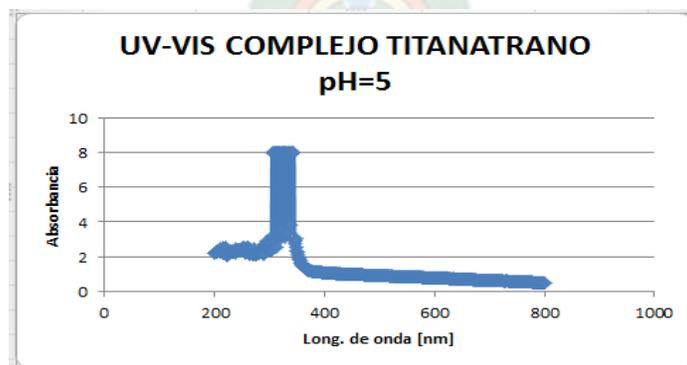


Fig. 26 Espectro UV-VIS, del complejo titanatrano, antes de entrar al tratamiento hidrotérmal.

Antes de entrar al autoclave, la solución tiene una coloración blanquecina, después de 1 hora en el autoclave a 100°C, podemos notar la presencia de un precipitado blanco con una suspensión también blanquecina (Fig.27a), después de haber realizado todo el proceso hidrotérmal vemos la presencia de un precipitado blanquecino con una suspensión amarilla muy clara (Fig.27b), al no ser el medio lo suficientemente ácido para evitar la nucleación ni lo suficientemente básico como para promover la precipitación tenemos la presencia de algunas partículas que se han nucleado y precipitado, pero todavía tenemos partículas lo suficientemente pequeñas que no alcanzan a precipitar. En consecuencia tenemos partículas con diferentes tamaños.



Fig. 27 a) Solución de óxido de titanio M5SS a 1 hora de tratamiento hidrotérmal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C.

En presencia de DDA el efecto importante del pH resulta de la variación en el estado de carga de DDA frente a los diferentes pH. En el momento de la preparación de la muestra ésta adquiere una coloración blanquecina antes del ingreso al autoclave, esto significa, que ni la DDA ni la TEA actúan de manera eficiente para retardar la hidrólisis a este pH, por un lado porque el complejo titanatrano a este pH no es estable y la DDA solo tiene un lado de la cola protonada entonces tampoco actúa de manera eficiente en el sistema. Una hora después del tratamiento a 100°C podemos observar un precipitado con algunas partículas color café y un sobrenadante de color amarillo claro fig. (28a), después de concluido el proceso hidrotérmal observamos un precipitado blanquecino con

partículas color café, esto sugiere la presencia de mucho material orgánico atrapado en el precipitado de TiO_2 fig (28b).

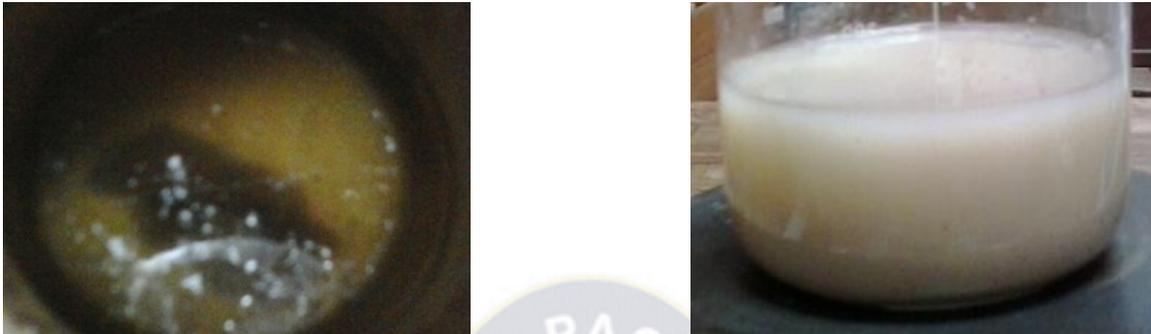


Fig. 28 Solución de óxido de titanio con DDA. pH=5 a) Solución de óxido de titanio a 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C . b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C

4.1.3 Productos obtenidos a pH 10 (M10CS – M10SS)

Como se mencionó el complejo $\text{Ti(IV)} - \text{TEA}$ es estable por encima de $\text{pH}=7$. Al trabajar en un $\text{pH}=10$ nos encontramos frente al complejo titanatrano muy estable es decir que retarda la hidrólisis del alcóxido de manera muy eficiente esto se ve en los espectros UV-VIS de la solución antes del ingreso al tratamiento hidrotermal que el complejo permanece totalmente estable (fig.29). La solución antes de entrar al autoclave es translúcida lo cual confirma la estabilidad del complejo evitando la hidrólisis a $\text{pH}=10$.

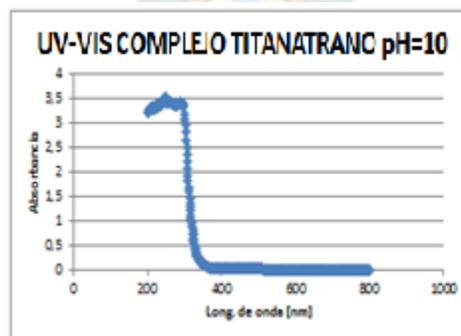


Fig. 29 Espectro UV-VIS, complejo titanatrano, antes de entrar al tratamiento hidrotermal.

A una hora después de tratamiento hidrotérmal a 100°C podemos notar una solución amarilla clara (fig.30a) esto sugiere que a esta temperatura el complejo está tan estable, que la nucleación de TiO₂ es inhibida debido a la reducción de los complejos precursores y la adsorción de iones OH⁻ en los embriones de TiO₂ (Tadao Sugimoto X. Z., 2003).

Gracias a este detalle podemos ver que esta es una buena técnica de hacer un control sobre el tamaño de partícula y hacer deposiciones sobre vidrio de una manera controlada como se hace en el proceso sol-gel pero con una reducción de tiempo apreciable. Después de todo el tratamiento hidrotérmal tenemos un precipitado blanquecino con un sobrenadante color amarillo intenso (fig.30b), el precipitado es óxido de titanio y el sobrenadante por el color podemos suponer que es la TEA libre, ya que al aumentar la temperatura e incrementar la presión del sistema, se favorece la condensación del oxohidroxo formado en el primer envejecimiento, por tanto la TEA queda libre en la superficie.

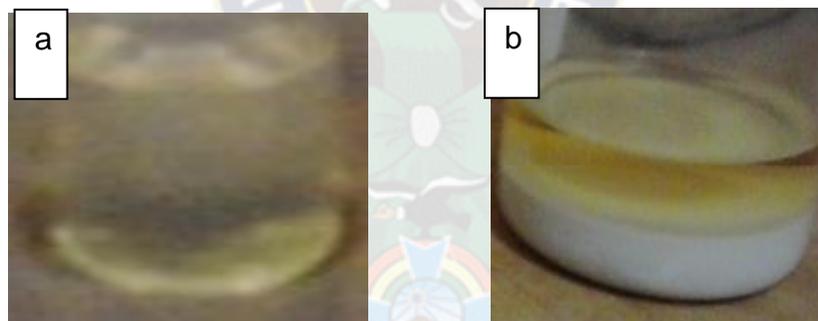


Fig. 30 Solución de óxido de titanio con DDA. pH=10 a) con 1 hora de tratamiento hidrotérmal a 100°C. b) Solución después del segundo envejecimiento de 72 hrs. A 140°C.

En presencia de DDA el complejo titanatrano queda descompuesto, ya que en el momento de la preparación, la solución del complejo es adicionado a la solución de la DDA que está en medio ácido, por tanto, al añadir el complejo la solución ácida de DDA, estamos descomponiendo el complejo. La mezcla se comporta como si estuviese en medio ácido y como se señaló anteriormente solo la DDA

actúa como acomplexante, pero a medida que el pH va creciendo debido a la adición del complejo podemos notar que la solución se torna blanquecina, en este momento se introduce la hidrofobicidad variable de la dodecanodiamina (DDA).

El efecto importante de pH resulta en la variación en el estado de carga de DDA. A pH ácido tenemos la presencia de la especie $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_3^+$, a pH=5 tenemos la especie $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ y a pH=10 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$ (WANG Fumin, (2007)), debido a la hidrofobicidad del DDA, entonces, a pH=10 no actúa como acomplexante por lo que la hidrólisis se da inmediatamente produciendo una solución blanquecina lechosa (fig.31a). Después del tratamiento térmico podemos observar un precipitado blanco con un sobrenadante amarillo intenso debido al desprendimiento del material orgánico del producto (fig.31b).

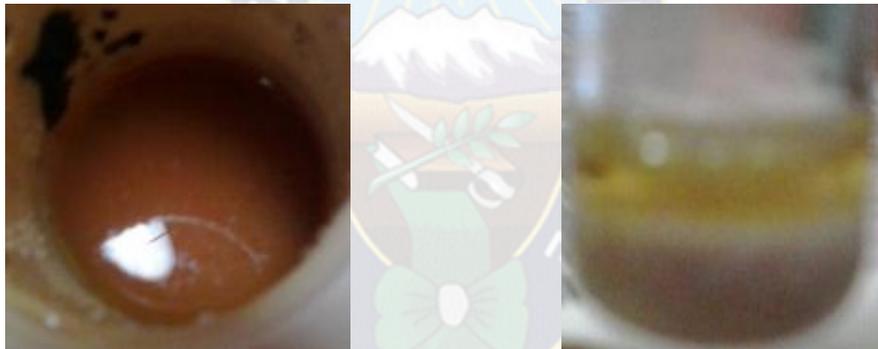


Fig. 31 Solución de óxido de titanio. pH=10 a) 1 hora de tratamiento hidrotermal a 100°C. b) Solución terminado todo el proceso hidrotermal.

4.2 Caracterización estructural y morfológica del TiO_2 depositado en sustratos vítreos por espectroscopia UV-VIS y SEM

4.2.1 Productos obtenidos a pH 1 (M1SS – M1CS)

Debido a la imposibilidad de recuperar el producto como un polvo, se optó por realizar deposiciones sobre vidrio, ya que la técnica de absorción óptica es capaz de determinar el tipo de morfología de los materiales de TiO_2 .

La Banda Gap calculada por muchos autores es de 3,23eV para óxido de titanio cristalino fase anatasa (Sergio Valencia, 2010). La Banda Gap calculada para este producto es de $3,54 \pm 0,04$ eV, esto nos permite identificar que estamos en presencia de partículas amorfas de TiO₂ fase anatasa que era de esperar debido a que como se mencionó antes, al estar el complejo descompuesto, solo el medio ácido evita que las partículas sufran una condensación inmediata. El incremento de la señal, se debe a la mejora de la cristalinidad del producto al eliminar el material orgánico una vez calcinado (Fig32).

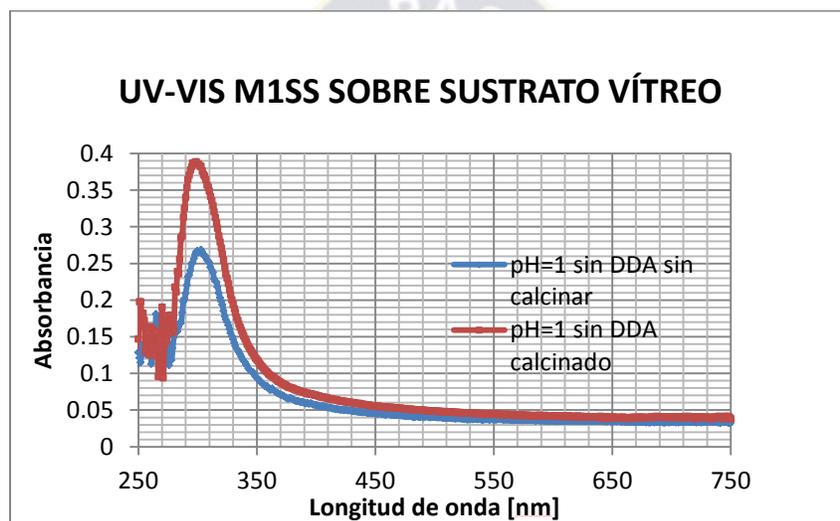


Fig. 32 Espectro UV-VIS M1SS de depósitos de óxido de titanio sobre vidrio por método hidrotermal. (línea azul vidrio sin calcinar, línea roja vidrio calcinado).

Según el espectro UV_VIS en presencia de surfactante Fig. 33 nos encontramos frente a óxido de titanio fase anatasa con partículas bastante cristalinas ya que la Banda Gap calculada es de $3,22 \pm 0,1$ eV que era de esperarse, ya que la DDA asume el papel de la TEA actuando como un acomplejante.

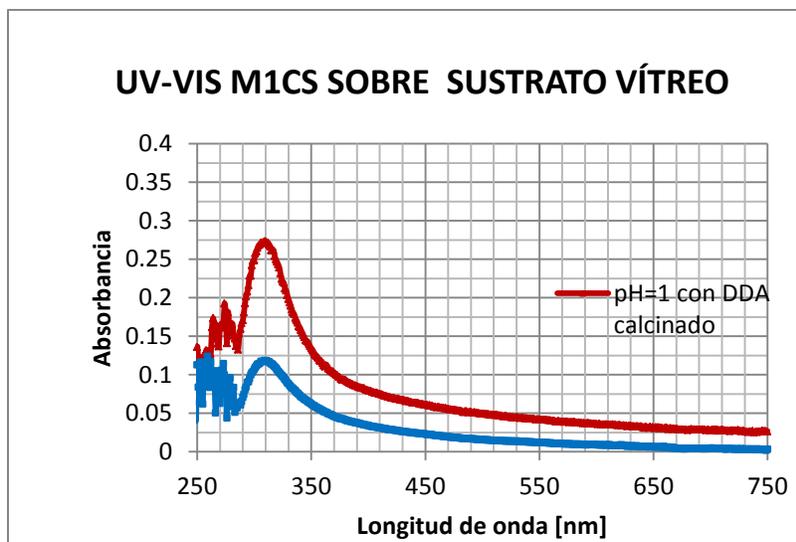


Fig. 33 Espectro UV-VIS M1CS de depósitos de óxido de titanio sobre vidrio por método hidrotermal. (línea azul vidrio sin calcinar, línea roja vidrio calcinado).

Caracterización Morfológica SEM pH=1.

En el TiO₂ sin surfactante vimos que tiene una Banda Gap mayor a 3,5 eV, el cual significa que estamos frente a un material bastante amorfo, en las microimágenes SEM no se pudo evidenciar esta situación ya que al parecer estamos con partícula con tamaño fuera del rango de detección del equipo es decir por debajo del rango de micrómetros (fig. 34a). Solo podemos ver que se trata de un recubrimiento bastante uniforme y que el producto tiene una alta área superficial aplicable para Fotocatálisis. Al introducir DDA, podemos notar que la DDA no solo se regula la velocidad de formación del TiO₂ fase anatasa (fig.34b), de manera adicional, actúa como controlador de forma, por este motivo podemos apreciar aglomerados con tamaño alrededor de 1 μ m. de forma esferoidal.

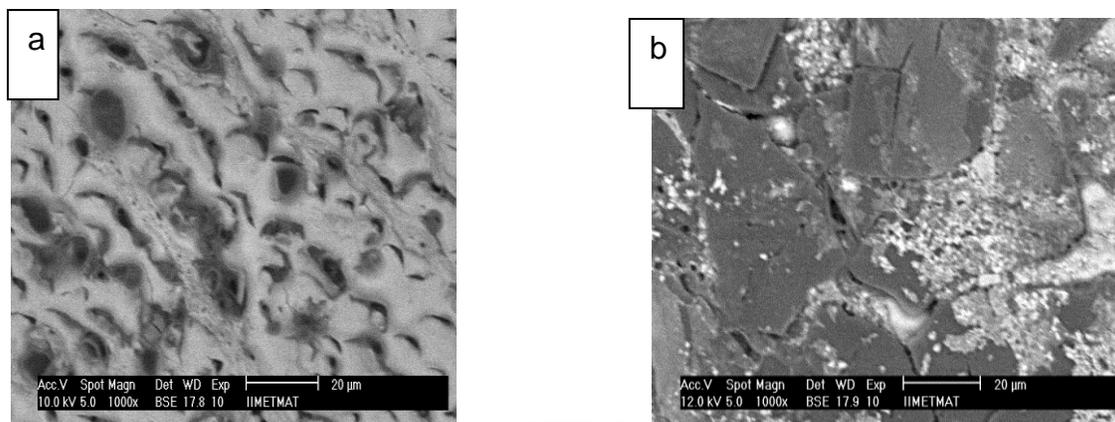


Fig. 34 Microimágenes de óxido de titanio depositado sobre vidrio pH=1 a) sin surfactante, b) en presencia de surfactante.

4.2.2 Productos obtenidos a pH 5 (M5SS – M5CS)

A pH=5 El producto fue depositado sobre vidrio y se procedió a realizar el análisis UV-VIS (fig.35). Según el espectro, la Banda Gap calculada es de $3,18 \pm 4\text{eV}$, esto significa que nos encontramos con partículas amorfas de TiO_2 fase anatasa. La presencia de material amorfo, va de acuerdo con lo señalado en el UV-VIS de la solución del complejo titanatrano a pH=5 ya que al no ser estable permite la hidrólisis, por eso esta solución tiene un aspecto blanquecino antes de entrar al tratamiento.

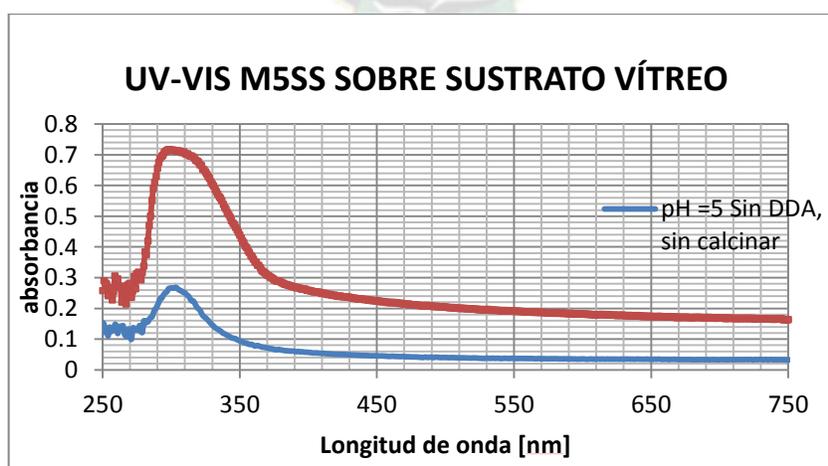


Fig. 35 Espectro UV-VIS M5SS de depósitos de óxido de titanio sobre vidrio por método hidrotermal. (línea azul vidrio sin calcinar, línea roja vidrio calcinado).

El análisis UV-VIS de los vidrios depositados en presencia de DDA (fig.36) se calcula una Banda Gap de $3,35 \pm 1$ eV, esto significa que nos encontramos con partículas amorfas de TiO_2 fase anatasa, estos resultados van acorde a lo discutido en párrafos anteriores. La absorbancia es ve favorecida por la ausencia de material orgánico después del tratamiento térmico. Debido a que las partículas no son uniformes en tamaño no es aplicable para recubrimientos de capa delgada.

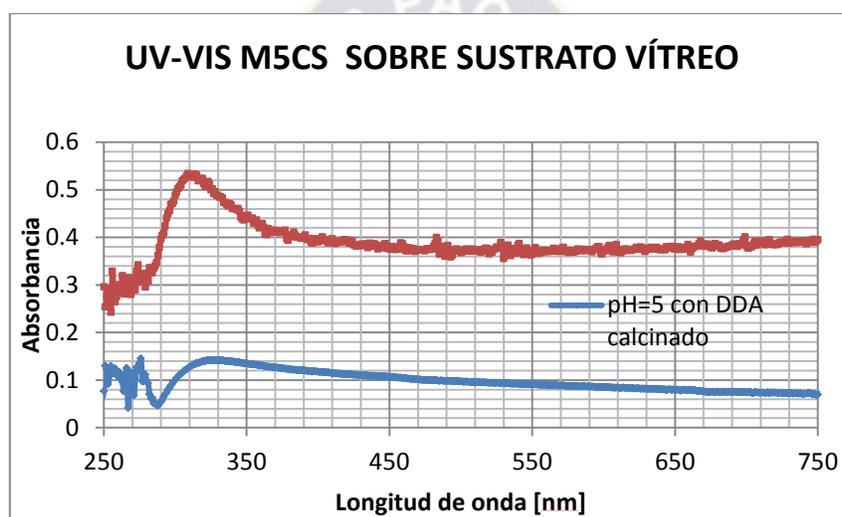


Fig. 36 Espectro UV-VIS M5CS de depósitos de óxido de titanio sobre vidrio por método hidrotermal. (línea roja vidrio sin calcinar, línea azul vidrio calcinado).

Caracterización Morfológica SEM pH=5.

Las Microimágenes de pH=5 en presencia y ausencia de surfactante se los realizó de las soluciones depositadas sobre vidrio Fig.37a). Podemos notar que en ausencia de surfactante hay mucha sinterización de las partículas y aparecen como láminas pegadas sobre el vidrio. En presencia de DDA Fig.37b se puede ver, como éste adquiere un control sobre la forma de las partículas que presentan una morfología cuasi esférica pero no puede controlar el tamaño de partícula.

Apreciamos todo tamaño de partículas que era de esperar de acuerdo a las características de la solución obtenida después del proceso hidrotérmal.

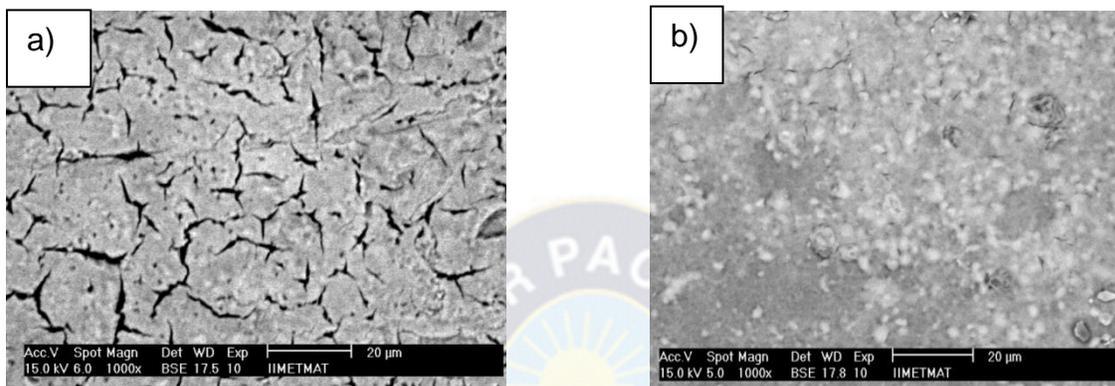


Fig. 37 Microimágenes de óxido de titanio depositado sobre vidrio pH=5 a) sin surfactante, b) en presencia de surfactante.

4.2.3 Productos obtenidos a pH 10 (M10SS – M10CS)

El producto fue depositado sobre vidrio y se procedió a realizar el análisis UV_VIS (fig.38). Según el espectro, la Banda Gap calculada está entre 3,18 y 3,22 eV, esto significa que nos encontramos con partículas de alta cristalinidad de TiO_2 fase anatasa, la absorbancia es ve favorecida por la ausencia de material orgánico después del tratamiento térmico.

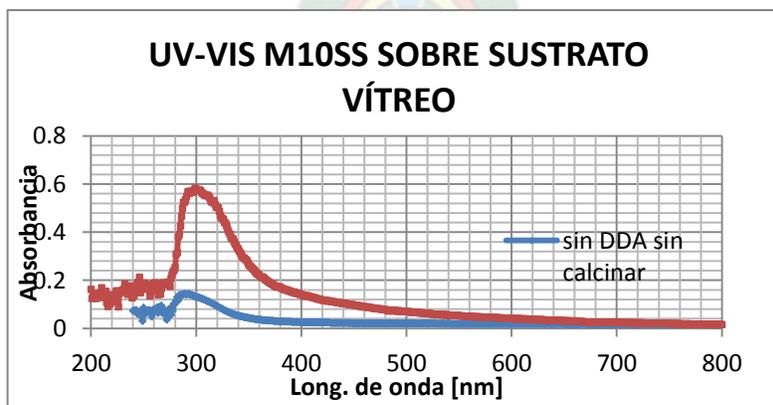


Fig. 38 Espectro UV-VIS M10SS de depósitos de óxido de titanio sobre vidrio por método hidrotérmal. (línea roja vidrio sin calcinado, línea azul vidrio sin calcinar).

Los espectros UV-Vis tomados de los depósitos sintetizados a pH=10 con la presencia de surfactante nos da una idea de la morfología del producto obtenido ya que el estar en el rango de 2,76- 2,87eV nos hace pensar en material muy amorfo o una mezcla de fases (Fig.39). Por lo que no se hizo un seguimiento mas profundo de este producto.

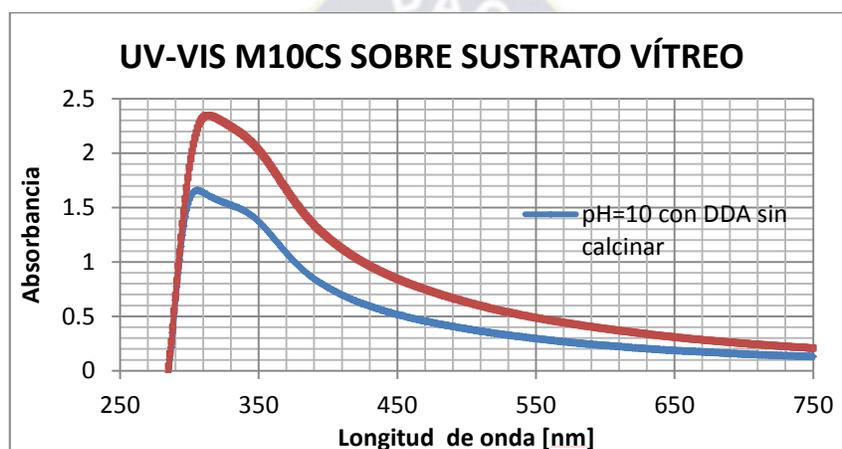


Fig. 39 Espectro UV-VIS M10CS A) Espectro UV-VIS de depósitos de óxido de titanio sobre vidrio por método hidrotermal. (Línea roja vidrio calcinado, línea azul vidrio sin calcinar). Presencia de más de una fase.

Caracterización Morfológica SEM pH=10.

Las microimágenes de pH=10 en presencia y ausencia de surfactante se los realizó de las soluciones depositadas sobre vidrio (fig 40a). En ausencia de surfactante no es posible ver las partículas ya que parecen ser partículas bastante pequeñas pero podemos confirmar que se trata de una sola fase presente de TiO₂ que según la banda gap calculada es la fase anatasa. En presencia de DDA (Fig. 40b) se puede ver que la DDA no actúa ni como acomplejante ni como controlador de forma, y la TEA si bien es estable a este pH, fue descompuesto por la forma de realizar el procedimiento y como consecuencia tenemos partículas aglomeradas

de gran tamaño y al parecer con una mezcla de fases como se vio según la Banda Gap encontrada para este material.

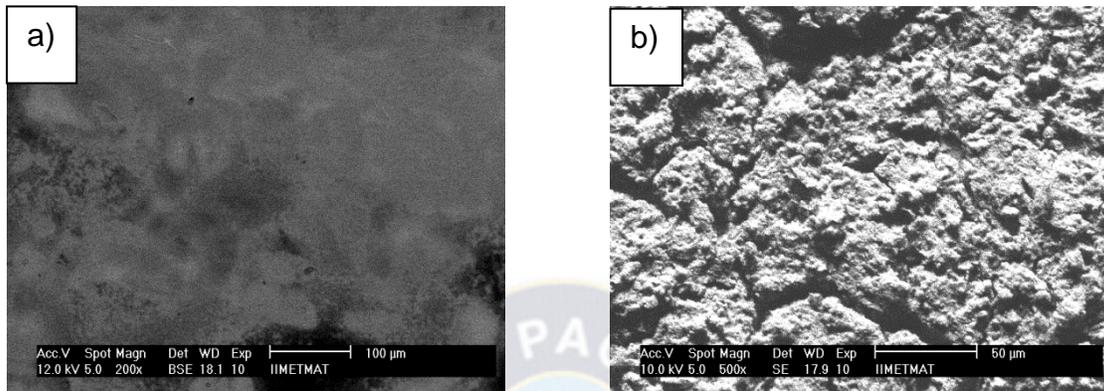


Fig. 40 Microimágenes de óxido de titanio depositado sobre vidrio pH=10 a) sin surfactante, b) en presencia de surfactante.

4.3 Caracterización Estructural del TiO₂ precipitado en el tratamiento hidrotérmal mediante la técnica de DRX

4.3.1 Productos obtenidos a pH 5 (M5SS – M5CS)

Una vez terminado el proceso hidrotérmal, se lavó el producto con una mezcla de agua y etanol y se centrifugó, este procedimiento se repitió tres veces, luego se procedió al secado de la muestra en aire a 80°C, el polvo presenta coloración amarillenta por lo que tiene material orgánico atrapado. El difracto de la fig. 41 nos muestra la presencia de partículas amorfas fase anatasa que va de acuerdo a la interpretación que se hizo de los espectros de UV-VIS de los vidrios depositados según el cálculo de la Banda Gap. La cristalinidad es atribuida al proceso hidrotérmal durante el segundo envejecimiento llevado a cabo a 140°C durante 72 horas.

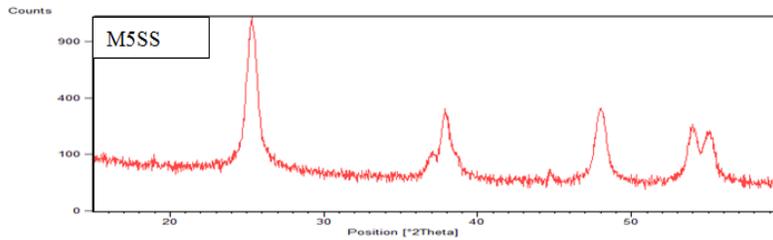


Fig. 41 Espectro de DRX M5CS a pH = 5 con una relación molar [TIPT] : [TEOA]=1:2 se identifica los picos característicos de TiO2 fase anatasa

En presencia de DDA, el polvo presenta coloración amarillenta por lo que tiene material orgánico atrapado. Se realizó un tratamiento térmico a 350°C y 500°C. Los polvos obtenidos se los caracterizó mediante DRX Fig.42. Como era de esperar según el difractograma a pH=5 con DDA, tenemos partículas amorfas de TiO2 fase anatasa con microdominios cristalinos de 164 Å. resultado que va de acuerdo a la Banda Gap que se calculó. Después del tratamiento térmico a 350°C tenemos un microdominio de 216Å lo que sugiere una mejora en la cristalinidad del producto al realizar un tratamiento térmico.

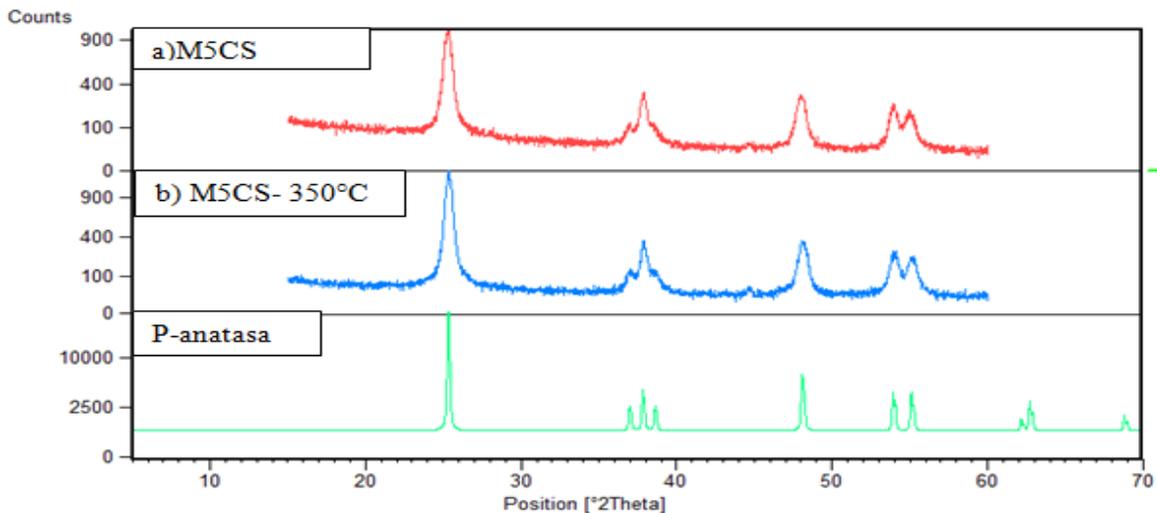


Fig. 42 Espectro de DRX M5CS a pH = 5 con una relación molar [TIPT] : [TEOA]=1:2 se identifica los picos característicos de TiO2 fase anatasa a) sin tratamiento térmico. b) tratamiento térmico a 350°C

El rango de tamaño de partícula encontrado para estas muestras según la técnica de Laser Particle Size es de 230nm Fig. 43. No debemos olvidar que estas son muestras que ya fueron sometidas a un proceso de lavado y centrifugado por lo que ya no presenta mucha interferencia de los compuestos orgánicos.

Characteristic Diameter			
D(4,3) 0,23 um	D50 0,23 um	D(3,2) 0,22 um	S.S.A. 27,88 sq.m/c.c.
D10 0,15 um	D25 0,18 um	D75 0,28 um	D90 0,32 um

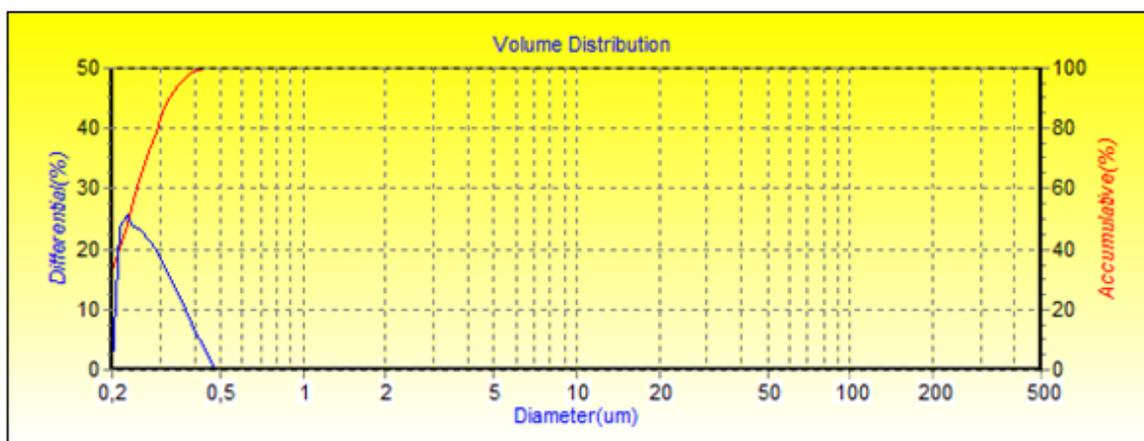


Fig. 43 LPS del producto final de óxido de titanio a pH=5 después del tratamiento hidrotérmico 72hrs. a 100°C

4.3.2 Productos obtenidos a pH 10 (M10SS – M10CS)

A pH=10 el polvo obtenido tras realizar el procedimiento anterior, presenta coloración amarillenta no muy notoria del material orgánico que todavía quedó atrapado. Se realizó un tratamiento térmico a 350°C y 500°C. Los polvos obtenidos se los caracterizó mediante DRX (fig.44), Podemos notar alta cristalinidad de TiO₂ fase anatasa con microdominios cristalinos de 164 Å. resultado que va de acuerdo a la Banda Gap que se calculó. Después del tratamiento térmico a 350°C tenemos un microdominio de 179 Å. Dato que sugiere una mejora de la cristalinidad del producto.

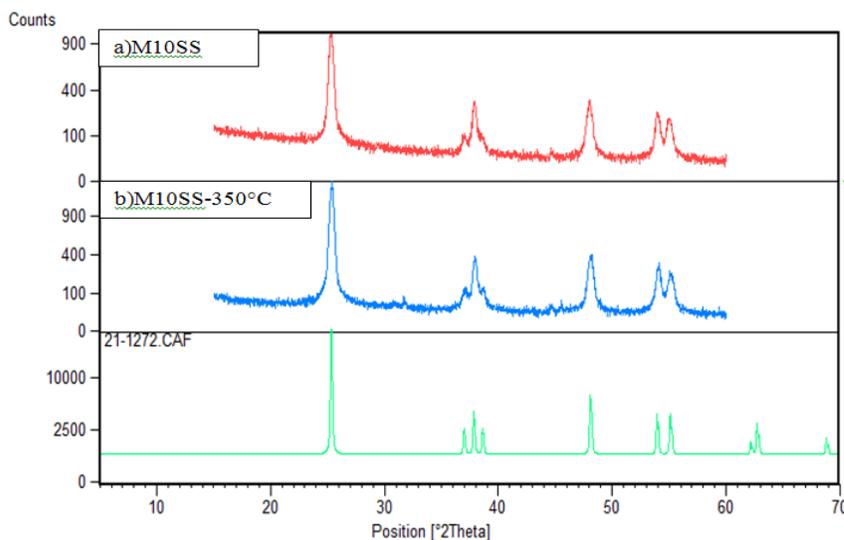


Fig. 44 Espectro de DRX M10CS a pH = 10 con una relación molar [TIPT] : [TEOA]=1:2 se identifica los picos característicos de TiO₂ fase anatasa a) sin tratamiento térmico. b) tratamiento térmico a 350°C.

4.4 Identificación del proceso químico en la obtención de TiO₂ en el tratamiento hidrotérmal a pH 10 por espectroscopía UV-Visible

La obtención de los materiales obtenidos en medios básicos se complica debido principalmente de la utilización de alcóxidos metálicos, por su elevada reactividad respecto a la hidrólisis y condensación. Por este motivo, se propone la utilización del titanatrano como precursor molecular.

La hidrólisis del complejo titanatrano es más lenta que la de los alcóxidos habitualmente utilizados y es sensible a la variación de parámetros de síntesis básicos como son el pH o la temperatura. De esta forma, partiendo del titanatrano es posible mediante la optimización de los parámetros de síntesis habituales, controlar las velocidades de hidrólisis y condensación, dando lugar a la obtención de materiales nanoparticulados bajo un proceso hidrotérmal.

El estudio de la reacción de sustitución entre el TTIP y la TEA condujo a proponer que las especies mayoritarias presentes son las monómeras Ti(TEA)₂H₂ y

$[\text{TiNa}(\text{TEA})_3\text{H}]^+$ y la dímera $[\text{Ti}_2\text{Na}(\text{TEA})\text{H}]^+$, y por lo tanto, se consideran como reactivos de partida para el titanio.

Inicialmente el medio básico es originado por las reacciones ácido base del TEAH_3 con el agua, es posible alcanzar un mayor control del pH mediante la adición de NaOH en la etapa de formación del titanatrano. Según los análisis de espectroscopía de UV_VIS tenemos la formación del complejo titanatrano en agua que es estable al pH =10 (fig.45).

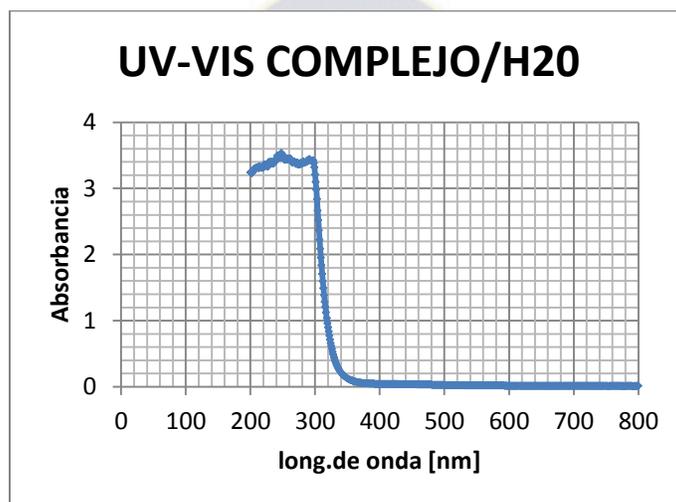


Fig. 45 Espectro de UV-VIS del complejo Titanatrano en presencia de agua.

Según el espectro UV-VIS que se muestra en la fig. 46 La banda de absorción suele ser atribuida a átomos de titanio en coordinación 5 y 6, generados por la hidratación de sitios tetraédricos. Teniendo en cuenta que una banda ancha centrada a 330 nm es observada en la anatasa, donde el Ti^{+4} se encuentra en coordinación octaédrica, el desplazamiento observado hacia el rojo para las muestras con mayor contenido en titanio, podría sugerir la formación de microdominios ricos en Ti, con enlaces Ti-O-Ti, que crecen progresivamente con el incremento en titanio. (Cabrera, 1999)

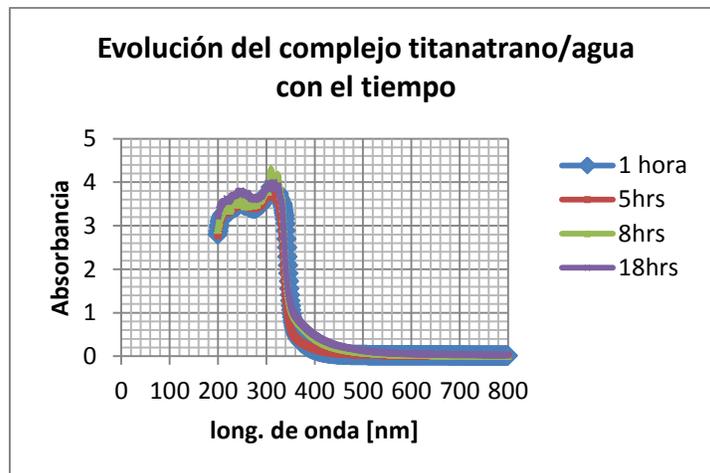


Fig. 46 Evolución del complejo titanatrano/agua dentro de las 24 horas de tratamiento hidrotermal a 100°C.

Según el espectro UV-VIS podemos ver fig. 47 la consolidación de los clústeres de oxohidroxo formados dentro de las 24 horas a la fase anatasa por el desplazamiento del borde de la banda de absorción.

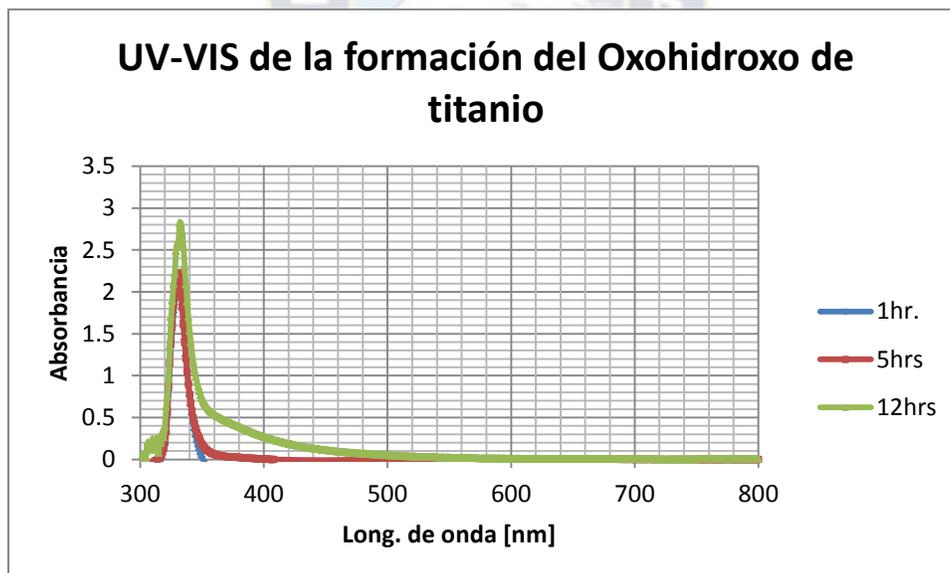


Fig. 47 Formación de los clusters de oxohidroxo antes de las 24 horas de tratamiento hidrotermal a 100°C

Para hacer una validación del crecimiento de clústeres se realizó una caracterización para ver el incremento de tamaño de clúster en el proceso hidrotermal mediante la técnica de Laser Particle Size (LPS). En el cual podemos apreciar que el crecimiento de la partícula es uniforme, es decir que no tenemos

clúster de diferentes tamaños. Para realizar este seguimiento de crecimiento se tomaron muestras a diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico: las muestras obtenidas a 2, 5, 8, 12 horas de tratamiento hidrotérmico a 100°C no mostraron señal en el equipo de LPS ya que estas partículas se encuentran fuera del rango de detección del equipo es decir son partículas de tamaño menores a 200nm, por lo que nos hace concluir que dentro de las primeras 12 horas estamos con clústeres de tamaño manométrico. A las 18 horas de tratamiento hidrotérmico a 100°C Fig.48 podemos notar una señal que corresponde a clústeres del tamaño de 470nm y a las 20 horas un tamaño de clúster de 15,43 µm Fig.49 lo que implica una velocidad acelerada de crecimiento de las partículas. A las 24 horas de tratamiento hidrotérmico ya se puede apreciar la presencia de un gel Fig.50. Luego de haber incrementado la temperatura a 140°C por 72hrs. Obtenemos el óxido de titanio fase anatasa con un rango promedio de partícula de 350nm Fig.51.



Characteristic Diameter			
D(4,3) 0,47 µm	D50 0,47 µm	D(3,2) 0,46 µm	S.S.A. 13,00 sq.m/c.c.
D10 0,36 µm	D25 0,42 µm	D75 0,53 µm	D90 0,61 µm

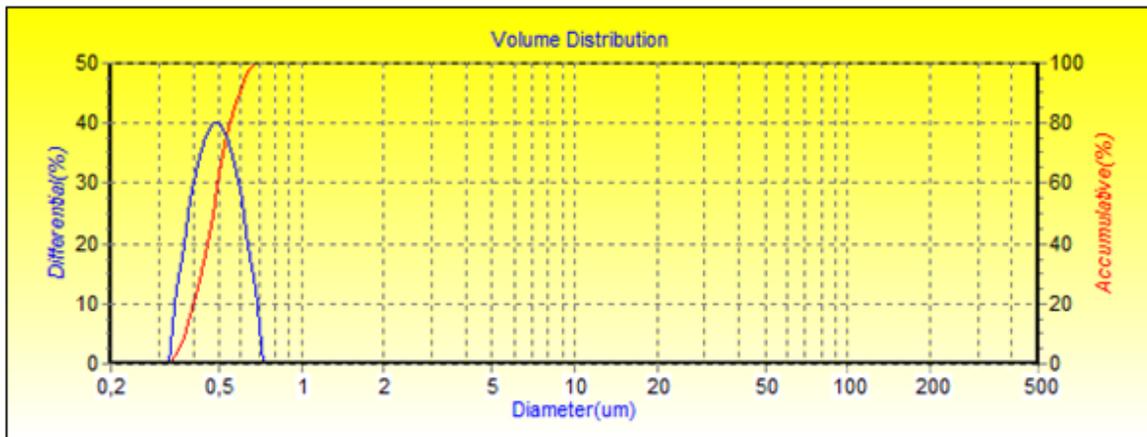


Fig. 48 LPS de la solución a pH=10 con 18 horas de tratamiento hidrotérmico a 100°C.

Characteristic Diameter

D(4,3) 15,43 um	D50 15,55 um	D(3,2) 10,15 um	S.S.A. 0,59 sq.m/c.c.
D10 11,66 um	D25 13,10 um	D75 17,89 um	D90 20,68 um

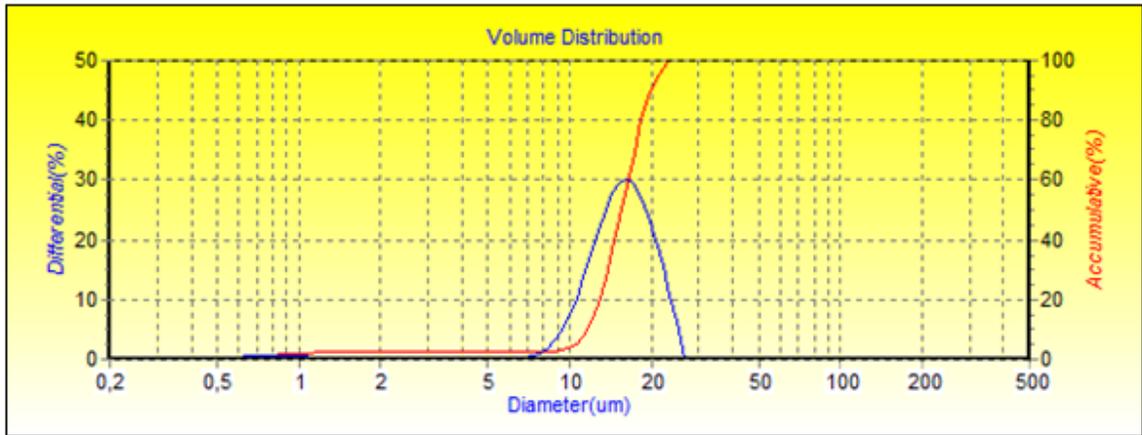


Fig. 49 LPS de la solución a pH=10 con 20horas de tratamiento hidrotermal a 100°C.



Fig. 50 Gel obtenido a 24hrs de tratamiento hidrotermal a 100°C

Characteristic Diameter

D(4,3) 0,35 um	D50 0,35 um	D(3,2) 0,34 um	S.S.A. 17,71 sq.m/c.c.
D10 0,26 um	D25 0,30 um	D75 0,40 um	D90 0,46 um

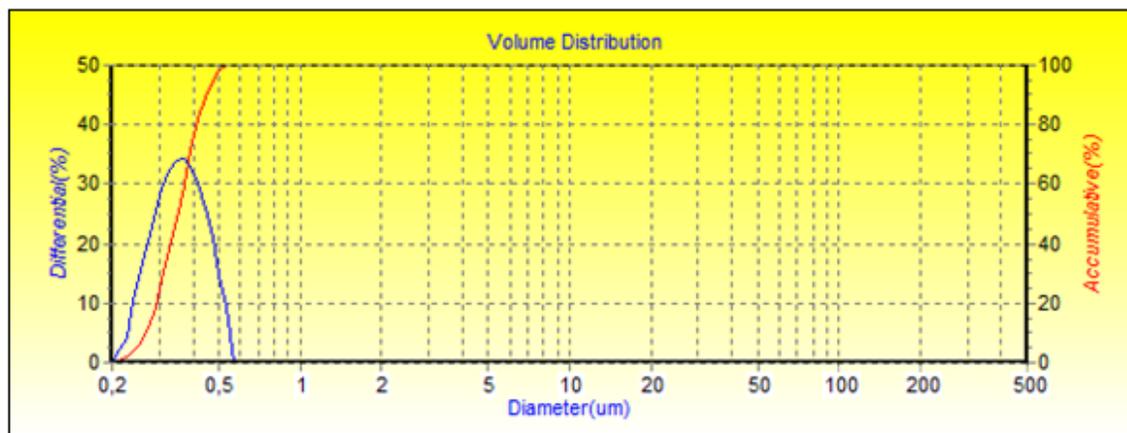


Fig. 51 LPS de solución de óxido de titanio después del tratamiento hidrotérmico de 72hrs.a 140°C después de los lavados correspondientes.

Estos resultados nos muestran que a tiempos más cortos de tratamiento hidrotérmico se tiene oxo-hidroxos de tamaño manométrico, y a medida que se incrementa el tiempo estos clusters van creciendo hasta el rango micrométrico hasta llegar a un momento de gelificación, luego de obtener este gel y subir la temperatura de tratamiento hidrotérmico a 140°C consolidamos la formación de las partículas de óxido de titanio, a una fase tipo anatasa, como ya se pudo ver en los espectros de UV-VIS y en los espectros de DRX.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES:

Según la caracterización de la solución del complejo titanatrano/agua realizada por la técnica UV-VIS, se observó que a pH 1 el complejo queda descompuesto antes de entrar al tratamiento hidrotermal debido a la concentración de protones del medio en el cual el complejo pierde estabilidad. A pH 5 se pudo observar la parcial descomposición del complejo, la banda de absorción de poca intensidad centrada en el rango 260-270 nm es atribuida a átomos de titanio en coordinación 5 y 6, generados por la hidratación de sitios tetraédricos, también se puede observar una banda centrada a 330 nm con mucho ruido debido a que por el medio se puede atribuir una competencia entre protones y grupos OH, por lo cual tenemos partículas más grandes y no es un buen producto para seguir el estudio del complejo. A pH10 podemos ver la presencia de un complejo estable, se puede diferenciar claramente la banda de absorción centrada en el rango de 260-270nm debido a los átomos en coordinación 5 y 6. (Cabrera, 1999)

Por medio de la caracterización estructural realizada mediante la técnica de UV-VIS, y las microimágenes de SEM de los depósitos sobre sustratos vítreos, podemos observar a pH =10 una banda gap de 3,22 eV, que corresponde a la formación de partículas fase anatasa con buen grado de cristalinidad, el tamaño de partícula no se logró medir debido a que se tratan de partículas pequeñas que salen del rango de detección del equipo. El tamaño de partícula encontrado para este material según la medida del equipo de Laser Particle Sizer está alrededor de 350nm. Para pH=5 tenemos una banda gap de 3,35eV que nos sugiere la presencia de partículas de TiO₂ fase anatasa, el precipitado blanco y la

suspensión lechosa nos lleva a pensar que se tratan de partículas de diferentes tamaños que es confirmado por las imágenes SEM. A pH=1 la banda Gap calculada es de 3,22eV correspondiente a la fase anatasa, productos que ya fueron estudiados por muchos autores y se tiene una amplia información acerca de la obtención de estos productos. por tanto no se realizó un estudio mas detallado. La técnica de UV-VIS funciona como una huella dactilar electrónica, determinando si los materiales son cristalinos o amorfos.

La caracterización estructural mediante la técnica espectroscópica de difracción de rayos X de los productos precipitados nos muestra claramente la formación del óxido de titanio fase anatasa de alta cristalinidad con microdominios entre 169 Å para pH=10 por lo que centramos el estudio a este pH. Para pH 5 vemos un microdominios entre 370 Å por lo que son partículas fase anatasa pero con material todavía bastante amorfo.

A pH=10 podemos identificar la formación de un complejo bastante estable según la caracterización realizada a través de la técnica UV_VIS. Se siguió el comportamiento del complejo titanatrano a diferentes tiempos de reacción en el proceso hidrotermal en el cual se puede evidenciar el desplazamiento del borde de absorción debido a átomos de titanio en coordinación 5 y 6, generados por la hidratación de sitios tetraédricos. Una banda centrada a 330 nm es observada en la anatasa, donde el Ti^{+4} se encuentra en coordinación octaédrica, el desplazamiento observado hacia el rojo para las muestras con mayor contenido en titanio, podría sugerir la formación de microdominios ricos en Ti, con enlaces Ti-O-Ti, que crecen progresivamente con el incremento en titanio dentro de las 24horas.

El espectro de UV_VIS de la formación del óxido de titanio nos muestra el crecimiento de la partícula como oxo-hidroxido a diferentes tiempos antes de formar el Gel a las 24 horas. Se puede notar según el análisis de tamaño de partícula, que el crecimiento del clúster en pocas horas es muy grande, a 18hrs tenemos un tamaño de clúster de 470nm y a 20hrs un tamaño de clúster de

15,43 μ m, por debajo de 18 horas estamos hablando de tamaño de clústers por debajo de 200nm que es el límite de detección del equipo. Una vez formado el óxido de titanio por tratamiento hidrotérmal de 72hrs a 140°C y después de haber sometido la muestra a 3 lavados tenemos un tamaño de partícula aproximadamente de menos de 350nm. Por lo que con el proceso hidrotérmal es posible hacer un control de crecimiento del tamaño de partícula a partir del complejo estable de titanatrano a pH=10.

En la siguiente tabla 5 mostramos un resumen de las caracterizaciones realizadas en el transcurso del trabajo, los productos que son buenos en las diferentes etapas están con una señal roja y los productos que no se puede hacer control o no cumplen condiciones para ser un buen material están marcados de color verde. Según las evaluaciones de las caracterizaciones realizadas tenemos productos que no requieren más estudio por tal motivo se dejan las casillas en blanco.

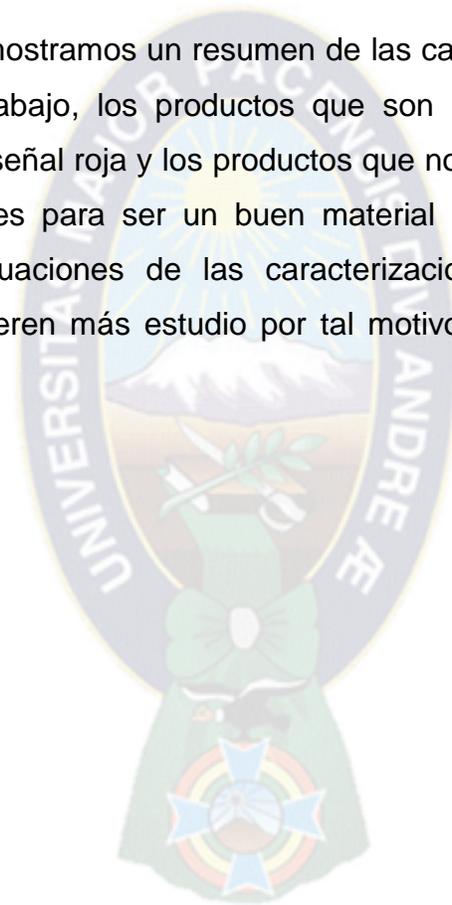


Tabla 5 Caracterizaciones realizadas en el transcurso del trabajo con una evaluación del material

OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO A PARTIR DE TITANATRANO POR MEDIO DE PROCESOS HIDROTHERMALES

MUESTRA	M1SS	M1CS	M5SS	M5CS	M10SS	M10CS
ASPECTO DE LA SOLUCIÓN ANTES DEL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL	TRANSPARENTE ✓	TRANSPARENTE ✓	LECHOSA ✗	LECHOSA ✗	TRANSPARENTE ✓	LECHOSA ✗
ESTUDIO DEL COMPLEJO TITANATRANO MEDIANTE UV-VIS	INESTABLE ✗	INESTABLE ✗	POCO ESTABLE ✗	POCO ESTABLE ✗	ESTABLE ✓	INESTABLE ✗
ASPECTO DEL PRODUCTO FINALIZADO EL TRATAMIENTO HIDROTHERMAL	solución líquida lechosa (no se puede precipitar) ✗	solución líquida lechosa (no se puede precipitar) ✗	precipitado blanco con sobrenadante transparente ✗	precipitado blanco con puntos cafés y sobrenadante transparente ✗	precipitado blanco con sobrenadante color amarillo translúcido ✓	precipitado blanquecino con sobrenadante amarillo translúcido ✓
E _g (eV) (SISTRATOS VÍTREOS) UV-VIS	≈ 3,54 ✗	≈ 3,22 ✓	≈ 3,18 ✗	≈ 3,35 ✗	≈ 3,22 ✓	≈ 2,87 ✗
SEM SOBRE VIDRIO	Alta área superficial ✓	Partículas de forma esférica ✗	Alta área superficial ✓	Presencia de aglomerados ✗	No se identifica tamaño de partícula. Alta área superficial ✓	Presencia de aglomerados ✗
DRX FASE			ANATASA 370 ✓	ANATASA 164 ✓	ANATASA 164 ✓	ANATASA- BROQUITA 314 -2 18 ✗
MICRODOMINIO (Å)						
CARACTERIZACIÓN LPS						
8-12 Hrs. Clúster					Sin señal	
18 Hrs - 100°C					470nm	
20Hrs -100°C					15,43 μm	
24Hrs -100°C					GEL	
72Hrs - 140°C	390nm	1,26μm		230nm	350nm	

RECOMENDACIONES.-

Como ruta alternativa para controlar el tamaño de partícula de óxido de titanio en medio básico se sugiere trabajar a menores tiempos de tratamiento hidrotermal para consolidar oxo-hidroxos de titanio a nivel nanométrico, y con un aumento de temperatura, favorecer la condensación del oxohidroxo para obtener óxido de titanio nanoparticulado, y en particular según las condiciones dadas, la formación de óxido de titanio fase anatasa.



REFERENCIAS

- Ahlfeld, s. r. (2009). *Los minerales de bolivia y sus parajes*. La Paz- Bolivia.
- Alvarez,j.a. (2014). *así funciona*. obtenido de <http://www.asifunciona.com/inicio.htm>
- Bally, a. ((1999)). Electronic properties of nano-crystalline.
- Bally, a. (1999). *Electronic properties of nano-crystalline titanium dioxide thin films*. lausanne.
- Cabrera, s. (1999). *Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPO's mesoporosos con tamaño de poro modulable*.
- Mendoza-anayaa, (2004). Caracterizacion microestructural y morfologia de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes. *revista mexicana de física*, 12-16.
- Emerging,s.c. (2006). The appropriateness of existing methodologies to asses the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies .
- Gabrielë aksomaitytë, Synthesis of doped TiO₂ metal oxide nanoparticles in supercritical CO₂.
- Gutarra**, e. g. (s.f.). Aplicaciones electrocrómicas y fotocatalíticas.
- Hidalgo, a. g. (2006). Evaluación de un método por espectroscopía uv-vis para la detección de contaminantes orgánicos en agua.
- Mahapatra, a. k. (2010). Synthesis of II-VI semiconductor nanomaterials by chemical precipitation and low energy cluster beam deposition techniques and their characterization.
- Marchetti, d. m. (2013). Design, synthesis and chemical, physical characterization of photocatalytic inorganic nanocrystals for innovative technological applications
- Mendez, m. d. (2008). Sintesis de polimeros conductores obtenidos a partir de dimeros de anilin.
- Patiño, l. f. (s.f.). Titanio: el metal más resistente de la industria.

- Quelca, I. z. (2010). Síntesis de óxido de titanio dopado con Nd, Yb, La y Litio por la ruta de los antranos para su evaluación preliminar en la degradación fotocatalítica de cromo hexavalente.
- Ramos.(s.f.).*personal.us.es.obtenidode*
http://personal.us.es/ramos/boletines_files/teoria_bandas.pdf
- Şahin, a. (2004). *Hydrothermal synthesis and characterization of transition metal oxides*. izmir, turkey.
- Sergio Valencia, j. m. (2010). Study of the bandgap of synthesized titanium dioxide nanoparticles. *the open materials science journal 4.*, 9-14.
- Springer, s. ((2004)). Free carriers in nanocrystalline titanium dioxide thin films.
- Tadao sugimoto, 2. x. (2002). Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method. *ournal of colloid and interface science 252*, 339-346.
- Tadao sugimoto, x. z. (2003). Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel–sol method. formation process and size control. *journal of colloid and interface science 259*, 43-52.
- Tarquino, r. a. (2006). Estudio de la síntesis y caracterización de óxidos mixtos porosos $Al_2Ti_xO_{3+x}$, obtenidos por la ruta de los antranos.
- Wang Fumin, s. z. ((2007)). Morphology control of anatase TiO₂ by surfactant-assisted. *chin. j. chem. eng.*, 15, 754-759.
- Yahmadi, b. (2005). Structural analysis of indium sulphide thin films elaborated by chemical bath depositio. *thin solid films*, 201 - 207.
- Yu, j. c. (s.f.). *Nanoparticle synthesis*. obtenido de courses.washington.edu.

