

Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema

Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system

*Yasser Ochoa**, *Yamileth Ortegón*, *Jorge Enrique Rodríguez Páez*

Grupo Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC).
Departamento de Física FACNED, Universidad del Cauca. Calle 5 N° 4 – 70.
Popayán, Cauca, Colombia

(Recibido el 15 de mayo de 2009. Aceptado el 23 de septiembre de 2009)

Resumen

El dióxido de titanio, TiO₂, es un semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región del UV, es anfótero y muy estable químicamente. Por las características mencionadas es el fotocatalizador más empleado y actualmente se utiliza para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua. En este trabajo se utilizó el método Sol-Gel para sintetizar dióxido de titanio, proceso que permitió obtener materiales amorfos y policristalinos de forma sencilla. Se estudió el efecto de la presencia de un acomplejante, acetilacetona, y de los tratamientos térmicos realizados a las muestras sobre las características del producto final, poniendo especial atención a la fase cristalina presente en el sólido, para el presente caso anatasa. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron empleando diferentes técnicas, principalmente espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía de transmisión (MET). Los resultados indican que utilizando AcacH se pueden obtener partículas nanométricas (< 20 nm) de TiO₂ fase anatasa, muy bien cristalizado a 450°C.

----- *Palabras clave:* Óxido de titanio, anatasa, sol-gel, AcacH, caracterización

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 +2 + 820 98 00 ext. 2410, fax: + 57 +2 + 820 98 60, correo electrónico: yasser8a@gmail.com (Y. Ochoa)

Abstract

Titanium dioxide TiO_2 is a sensitive n-semiconductor to the light that absorbs electromagnetic radiation in the UV region, is anfoteric and chemically stable. TiO_2 is the most employed photocatalyst and at the moment is used in the process of water purification to degrade organic molecules. In this work, the Sol-Gel method was used to synthesize titanium dioxide, process that yielded amorphous and polycrystalline materials in a simple way. The effect of the presence of acetilacetone as complexing agent and of the thermal treatments on the characteristics of the final product was studied, paying particular attention to the crystalline phase anatase. The ceramic powders obtained were characterized by: infrared spectroscopy (FTIR), ray-X diffraction (RDX) and transmiion electrony microscopy (TEM). The results indicate that using AcacH nanoparticles ($< 20 \text{ nm}$) of TiO_2 anatase phase, well crystallized at 450°C can be obtained.

-----**Keywords:** Titanium dioxide, anatase, sol-gel, AcacH; characterization

Introducción

El dióxido de titanio, TiO_2 , es un compuesto de gran interés tecnológico. El TiO_2 presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión del tipo $\alpha\text{-PbO}_2$. Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres (3) octaedros. Para el rutilo y el TiO_2 de alta presión, cada octaedro tiene dos (2) lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres (3) y en la anatasa cuatro (4) los lados compartidos por octaedros [1]. Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita.

El dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente [2]. Un gran número de trabajos [3] han reportado que el TiO_2 es un buen fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida ($\sim 3\text{eV}$). Además, es utilizado

como pigmento blanco, por sus propiedades de dispersión, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica [4]. Polvos de dióxido de titanio han sido obtenidos utilizando diversos métodos, entre ellos: síntesis química en fase vapor [5], hidrotérmica [6], precipitación controlada [7] y el denominado proceso sol-gel [8], entre otros. En general, el proceso sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, “sol” (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico que está en esta condición gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida denominada “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [9]. Las reacciones más importantes que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel, son las de hidrólisis y condensación [10].

Los precursores usados en la preparación del “sol” son sales metálicas inorgánicas y, más frecuentemente, compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o “sol”; normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores. En el

sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, de 1 a 1.000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals, coulómbicas y estéricas; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa o la combinación de las anteriores [9,10]. La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre un sustrato. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente, preferentemente de vidrio, se forma un “gel húmedo” que con un secado y un tratamiento térmico posterior se convierte en un polvo cerámico [9,10].

En este trabajo se sintetizó TiO₂, fase anatasa, utilizando el método de sol-gel. En el artículo se realiza una adecuada descripción del proceso para garantizar su control y por lo tanto la reproducibilidad del mismo, garantizando así la obtención de las propiedades deseadas del producto. Se estudió la evolución de las fases cristalinas, mediante difracción de rayos X, y de los grupos funcionales presentes en el sol, utilizando espectroscopía infrarroja en muestras que se obtuvieron al secar el gel a 100°C. A pesar de no tener un ambiente totalmente controlado, en humedad y temperatura, los resultados obtenidos permitieron realizar un estudio de la formación de las partículas en el seno del sistema. Los polvos cerámicos obtenidos también se caracterizaron utilizando espectroscopía infrarroja (FTIR), difrac-

ción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Experimentación

Conformación del sol

La obtención de soles estables de TiO₂ se realizó a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación del tetrabutóxido de titanio (TBT-Across), Ti(OBu)₄, acomplejado con acetilacetona (AcacH-Merck) para retardar las reacciones de hidrólisis en el sistema TBT-solvente. Se empleó alcohol etílico como disolvente que se le adicionó al TBT, teniendo la precaución de que este reactivo no se hidrolizara al entrar en contacto con el medio ambiente. La solución se agitó durante 20 minutos y finalmente se adicionó el agua destilada, manteniendo la agitación durante otros 20 minutos. Posteriormente, se adicionó hidróxido de amonio para obtener una condición básica en la solución y favorecer la formación de pequeñas partículas, nanométricas, en el sistema.

Un estudio de interés, para este trabajo, fue conocer el efecto acomplejante del AcacH que normalmente se utiliza para controlar la reacción de hidrólisis del precursor. Para ello se tomaron diferentes relaciones TBT/AcacH con el fin de conocer el efecto de la presencia de este reactivo sobre las características fisicoquímicas del polvo cerámico obtenido. En la tabla 1 se indican las relaciones Ti/AcacH analizadas y las cantidades de los reactivos utilizados para conformar los soles estables de titanio.

Tabla 1 Relaciones TBT/AcacH y concentraciones molares de los diferentes reactivos, para una solución de 50 ml, utilizadas para conformar soles estables de Ti

<i>Rc=Ti/AcacH</i>	<i>TBT</i>	<i>AcacH-Hidróxido de Amonio</i>	<i>Agua</i>	<i>Etanol</i>
Sin AcacH	10,98 mL	0	0,85 mL	38,17 mL
2:1	10,98 mL	1,62 mL	0,85 mL	36,55 mL
3:1	10,98 mL	1,08 mL	0,85 mL	37,09 mL

Posteriormente, los soles conformados se dejaron envejecer durante 5 días obteniéndose un gel que fue sometido a un secado a 100°C en una estufa, durante aproximadamente 2 días, hasta obtener un polvo cerámico. A la muestra sólida seca se le realizó un tratamiento térmico que involucró un incremento de la temperatura desde la del ambiente hasta 150°C con el fin de evaporar el agua fisisorbida y el solvente adsorbido. Posteriormente, se incrementó nuevamente la temperatura hasta 350, 450, 500, 600, o 700°C, a una velocidad de 3 °C/min⁻¹. El tiempo de residencia de la muestra a cada una de estas temperaturas fue de 2 horas.

Caracterización

Inicialmente se caracterizaron muestras obtenidas del sistema de titanio, durante el desarrollo del proceso anterior, utilizando espectroscopia infrarroja; el equipo empleado fue un Termo Nicolet IR200 Spectrometer y se usó KBr para formar la pastilla. Para ello se tomaron muestras de la suspensión a tiempos cortos de reacción (15 minutos) y tiempos largos (días), así como de los sólidos obtenidos de los diferentes tratamientos térmicos. Esta información permitió determinar, cualitativamente, los grupos funcionales presentes en las muestras y como evolucionaron los mismos durante las diferentes etapas del proceso de obtención de los polvos de TiO₂.

Las bandas presentes en el espectro fueron analizadas empleando el software ORIGINPRO 7 (Origin Lab Corporation), realizando la deconvolución de las mismas utilizando curvas simétricas, concretamente la función Gaussiana; esta metodología permitió obtener información sobre cuatro parámetros de interés (centro, área, ancho y altura de las bandas) que se obtuvieron al realizar el proceso de deconvolución. Una cantidad que se derivó de estos datos fue el área integrada (relación del área bajo la banda de interés con relación al área total) que suministra información semicuantitativa de la concentración del grupo funcional correspondiente, asociado a la banda, en la muestra total. La determinación de las fases cristalinas presentes en las muestras

sólidas obtenidas del sistema de titanio, durante el desarrollo del proceso y al final de los tratamientos térmicos a que fueron sometidos los sólidos, se realizó utilizando difracción de rayos X (DRX); equipo Philips PW1710 usando la radiación K_α del Cu, ($\lambda = 1,54\text{Å}$), en un intervalo 2θ entre 10° y 70° y una velocidad de barrido de 0,04°s⁻¹. Para conocer el tamaño y la morfología de las partículas de TiO₂ sintetizadas se utilizó microscopía electrónica de transmisión (MET); para ello se empleó el equipo JEOL JEM-1200 Ex.

Resultados y discusión

Conformados los soles utilizando la metodología descrita anteriormente, se encontró que dependiendo de la relación molar [Ti/AcacH] el sistema presentaba diferentes coloraciones: un amarillo oscuro para el sistema 2/1 (alta concentración de AcacH), una suave tonalidad amarilla para el sistema 3/1 y un blanco hueso para la suspensión del sistema sin AcacH. Además, en los diferentes sistemas se pudo apreciar un cambio de coloración del sólido durante el tratamiento térmico al que fue sometido, desde un color café oscuro y “beige” hasta el blanco que presentó la muestra tratada a temperaturas altas, entre 500 y 700°C.

Estudio de la conformación del sol de titanio

Inicialmente se utilizó la espectroscopia infrarroja para analizar los diferentes sistemas sintetizados y los resultados obtenidos se indican a continuación.

Sistema sin AcacH

En la figura 1 se muestran los espectros IR de muestras tomadas en los primeros instantes del proceso. Observando con más cuidado ciertas regiones del espectro (figura 2), para tiempos cortos, se observa una banda alrededor de 500 cm⁻¹, figura 2(a), que corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti producto de la reacción de condensación de los grupos Ti-OH y que lleva a la conformación de las nanopartículas de hidróxido de titanio [11]; el valor de área

integrada de esta banda es bajo, lo que indica que la presencia de estos enlaces en la muestra no es tan alta. La banda a 600 cm^{-1} , que se puede asociar a un modo vibracional del enlace Ti-O, presenta un valor de área integrada que varía apreciablemente incrementándose con el tiempo; esto pone en evidencia la formación de dichos enlaces, durante el desarrollo de las reacciones, reiterando lo que reportado en la referencia [12].

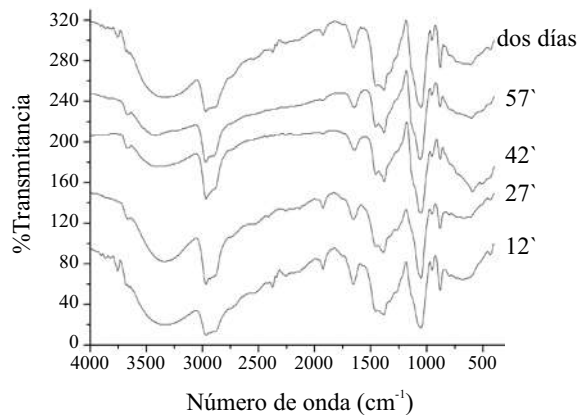


Figura 1 Espectros IR de las muestras sin AcacH analizadas (tiempos cortos)

En la figura 2(b), la banda a 800 cm^{-1} se puede asociar al grupo funcional Ti-OH [11] tal que su área integrada aumentó, hasta alcanzar un valor alto, y luego disminuyó con el transcurso del tiempo. La banda a 890 cm^{-1} corresponde al modo $\gamma(\text{C-O})$ [12] y su área integrada aumentó estabilizándose al final del análisis. La banda ubicada a 950 cm^{-1} se puede asociar a los modos $\gamma(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-C})$ tal que el valor de su área integrada es baja y estable lo que indicaría poca concentración de estos grupos funcionales en la muestra [13].

Por otro lado, las bandas a 1045 , 1075 y 1130 cm^{-1} , que se pueden asignar a los modos $\gamma(\text{Ti-O-C})$, presentaron un valor de área integrada estable. La banda a 1130 cm^{-1} también da información de la reacción de hidrólisis del TBT [12]. El valor de área integrada de las bandas a 1045 y 1130 cm^{-1} fue bajo y estable mientras que el de la banda 1075 cm^{-1} aumentó con el tiempo, figura 2(c).

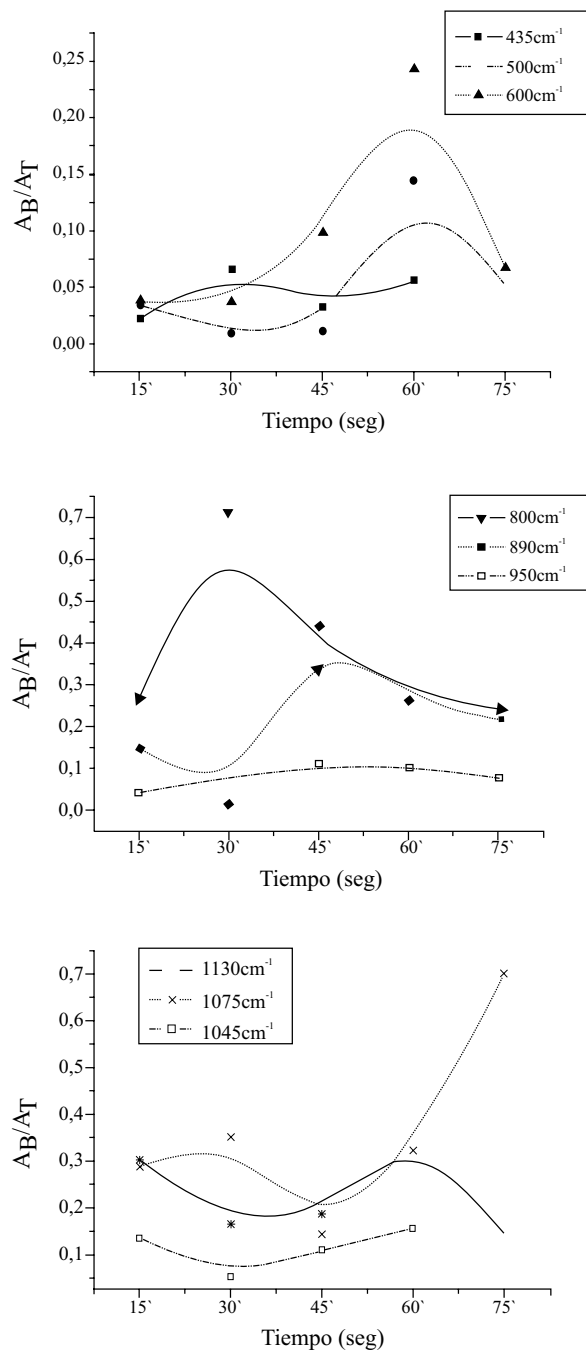


Figura 2 Curvas que indican la evolución del área integrada, A_b/A_t para tiempos cortos, de las bandas a 435 , 500 y 600 cm^{-1} (a); 800 , 890 y 950 cm^{-1} (b) y 1045 , 1075 y 1130 cm^{-1} (c), correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio

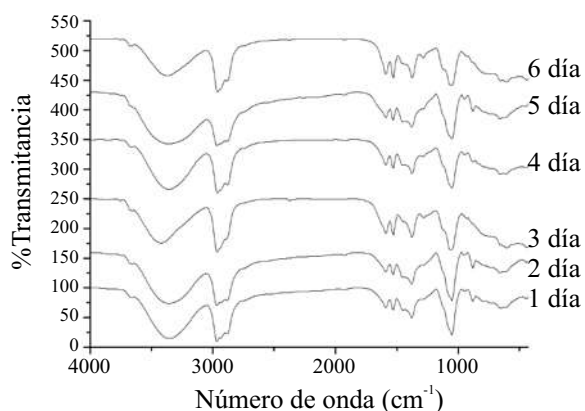


Figura 3 Espectros IR de las muestras sin AcAcH analizadas (tiempos largos)

En la figura 3 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras tomadas del sistemas en tiempos largos del proceso. Las bandas a 520 y 700 cm^{-1} , figura 4(a) corresponden a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-Ti [13]; mientras la banda a 520 cm^{-1} aumentó levemente su área integrada la de 700 cm^{-1} disminuyó. La banda a 600 cm^{-1} , que se puede asociar al grupo funcional Ti-O, inicialmente aumentó y luego permaneció estable con un cierto valor de área integrada relativamente bajo.

La banda a 800 cm^{-1} (figura 4(b)), asignada al grupo funcional Ti-OH, presentó una área integrada que aumentó apreciablemente al inicio y al final adquirió un valor constante. Este resultado indica que con el paso de los días se formaron en el sistema enlaces Ti-OH en gran cantidad, reiterando el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema. Las bandas a 850 y 880 cm^{-1} constituyen un doblete que se podría asociar al modo vibracional $\gamma(\text{C-O})$ [12]; su área integrada aumentó inicialmente y al final se estabilizó (ver figura 4(b)). La banda ubicada a 950 cm^{-1} corresponde a los modos $\gamma(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-C})$ [13], para ella se apreció un leve incremento de su área integrada aunque mantuvo un valor bajo indicando poca presencia de estos grupos funcionales en el sistema. Las bandas a 1040, 1047 y 1080 cm^{-1} , figura 4(b), se podrían asociar a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-C cuando el Ti se une al $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$ [12]; sus valores de área integrada, aunque oscilan mucho, no presentan

grandes variaciones. La banda a 1120 cm^{-1} da información de la reacción de hidrólisis del TBT [12] y su área integrada se incrementa levemente.

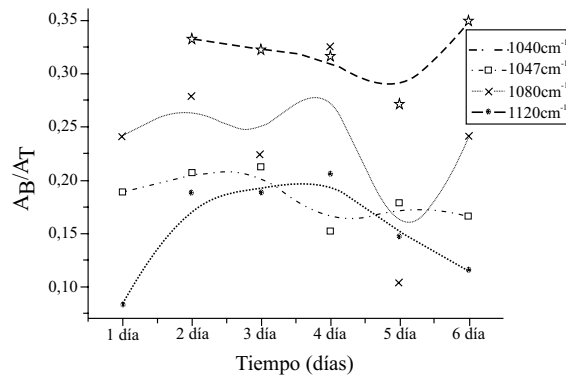
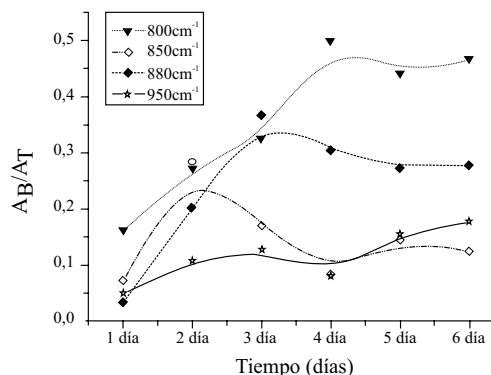
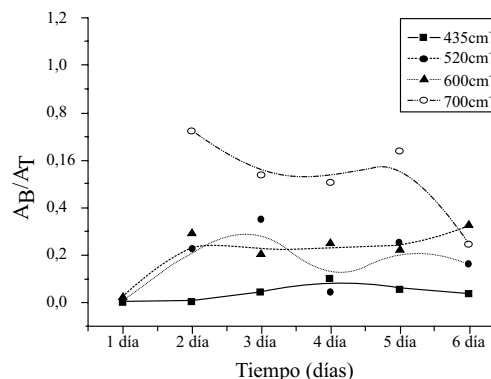


Figura 4 Curvas que indican la evolución del área integrada, A_b/A_t para tiempos largos, de las bandas a 435, 520, 600 y 700 cm^{-1} (a); 800, 850, 880 y 950 cm^{-1} (b) y 1040, 1047, 1080 y 1120 cm^{-1} (c), correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio

Las bandas de interés para analizar lo que ocurre en el sistema, son las ubicadas a ~500 y ~700 cm⁻¹ (grupo Ti-O-Ti), 800 cm⁻¹ (grupo Ti-OH), 600 cm⁻¹ (grupo Ti-O) y las bandas a 1040, 1075 y 1130 cm⁻¹ (grupo funcional Ti-O-C). Con base en los espectros de las figuras 1 a 4 se puede concluir que, para tiempos cortos de reacción, los valores de las áreas integradas respectivas oscilan de manera apreciable manteniendo valores bajos de este parámetro, salvo la banda a 1130 cm⁻¹ que después de 60 minutos experimenta un incremento apreciable. Indudablemente existe en el sistema mayor cantidad de grupos Ti-O-C y Ti-OH, mayores valores de área integrada (figuras 2(b) y 2 (c)); la presencia de enlaces Ti-O-Ti y Ti-O son bajas, figura 2(a), indicando que las reacciones de policondensación no son las más importantes para tiempos cortos. Para tiempos largos, figura 4, es evidente el incremento de la cantidad de enlaces Ti-O-Ti (bandas a 520 y 700 cm⁻¹), Ti-O (banda a 600 cm⁻¹) y Ti-OH (banda a 800 cm⁻¹) en el sistema, al aumentar el tiempo de envejecimiento de la suspensión coloidal. Estos resultados ponen en evidencia el desarrollo y avance de las reacciones de hidrólisis y policondensación.

Sistemas con AcacH

Para determinar el efecto del acomplejante se tomaron y analizaron varias relaciones de [Ti/AcacH].

Sistema Ti/AcacH = 2/1

La adición del acomplejante (acetilacetona) da como resultado nuevas bandas, por los enlaces que forma este compuesto con las otras especies que existen en el sistema, y modificación de la ubicación de las ya existentes. A tiempos cortos, figura 5(a), se observa una banda a 620 cm⁻¹ que puede corresponder a un modo vibracional del enlace Ti-AcacH [13], al igual que la banda a 684 cm⁻¹ cuya área integrada es relativamente alta denotando una presencia apreciable de estos grupos funcionales en el sistema.

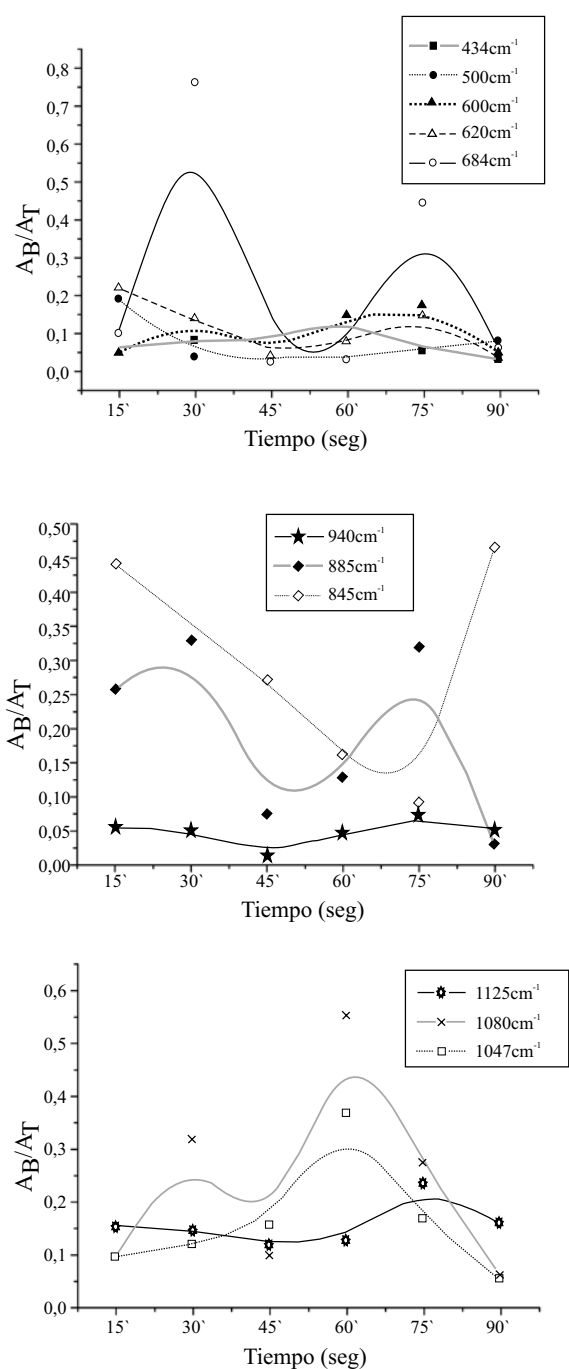


Figura 5 Curvas que muestran la evolución del área integrada, A_B/A_T , para tiempos cortos, de las bandas a 434, 500, 600, 620 y 684 cm⁻¹ (a); 845, 885 y 940 cm⁻¹ (b) y 1047, 1080 y 1125 cm⁻¹ (c), correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH (Ti/AcacH = 2/1)

Por otro lado, no aparece la banda a 800 cm^{-1} (grupo Ti-OH) pero si las bandas a 845 y 885 cm^{-1} , figura 5(b), que se pueden asociar a modos vibracionales del grupo C-O y que tienen un área integrada relativamente alta. La banda ubicada a 940 cm^{-1} , correspondiente a los modos $\gamma(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-C})$, presenta un área integrada baja pero muy estable con respecto a las anteriores. Estos resultados reiteran el enlace del AcacH con el Ti, lo que impediría la formación de enlaces Ti-OH (hidrólisis del titanio).

Observando la figura 6, tiempos largos de reacción, se destacan las áreas integradas relacionadas con las bandas a 600 cm^{-1} , asociada al grupo funcional Ti-O [12], y 660 cm^{-1} que se puede asignar al modo vibracional del Ti-AcacH, figura 6(a). En los espectros IR siguen presentes las bandas a 850 y 880 cm^{-1} , que se pueden asociar a modos vibracionales del (C-O), y la banda ubicada a 950 cm^{-1} asociada a modos vibracionales de los grupos $\gamma(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-C})$, [13]; no está presente la banda ubicada a 800 cm^{-1} asociada a grupos Ti-OH, figura 6(b).

Por otro lado siguen presentes, con valores relativamente altos de área integrada, las bandas que se asocian a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-C (1047 , 1080 y 1125 cm^{-1}), tal como lo indica lo figura 6(c).

Sistema Ti/AcacH = 3/1

El comportamiento de este sistema se asemeja más a aquel que no contenía AcacH (figuras 2 y 4). Solo se muestra el comportamiento del área integrada de las bandas para tiempos largos de reacción para el sistema Ti/AcacH = 3/1, figura 7. Ya no son evidentes las bandas a ~ 620 y $\sim 680\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a modos vibracionales del enlace Ti-AcacH, pero sí lo son las bandas a 600 cm^{-1} (grupo Ti-O) y ~ 500 y 700 cm^{-1} , estas últimas asociadas al grupo funcional Ti-O-Ti (figura 7(a)). Por otro lado, para esta suspensión, vuelve a ser evidente la presencia de la banda a 800 cm^{-1} (grupo Ti-OH) que indica el desarrollo y avance de las reacciones de hidrólisis en el sistema.

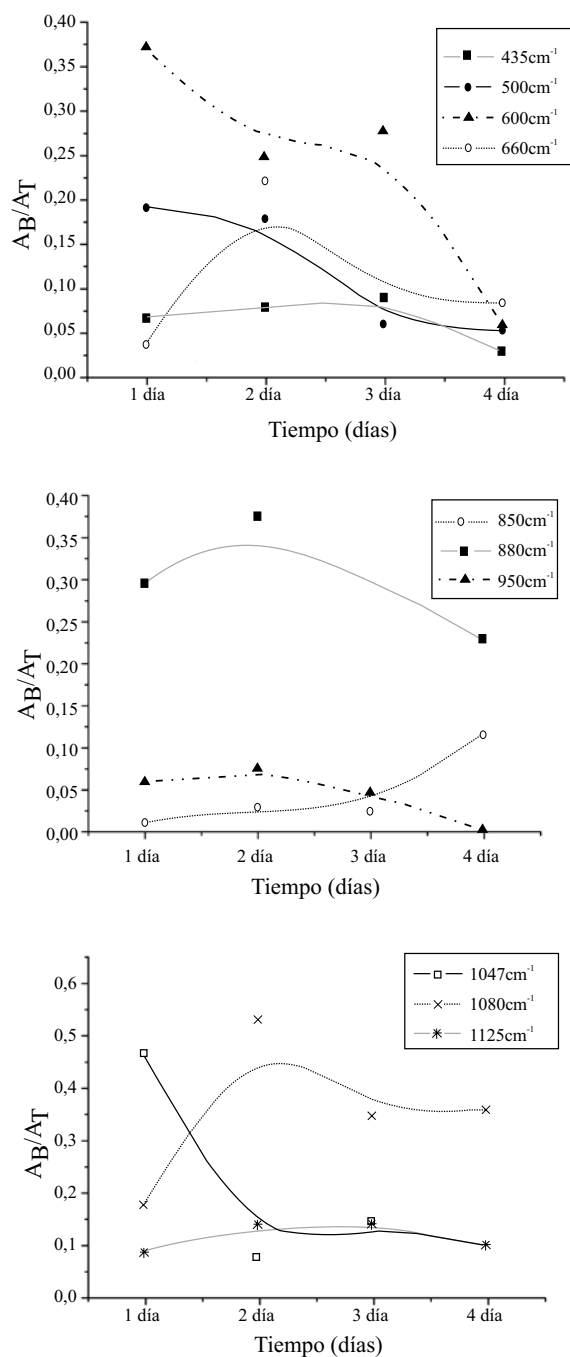


Figura 6 Curvas que muestran la evolución del área integrada, A_B/A_T , para tiempos largos, de las bandas a 434 , 500 , 600 , y 660 cm^{-1} (a); 850 , 880 y 950 cm^{-1} (b) y 1047 , 1080 y 1125 cm^{-1} (c), correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH (Ti/AcacH = 3/1)

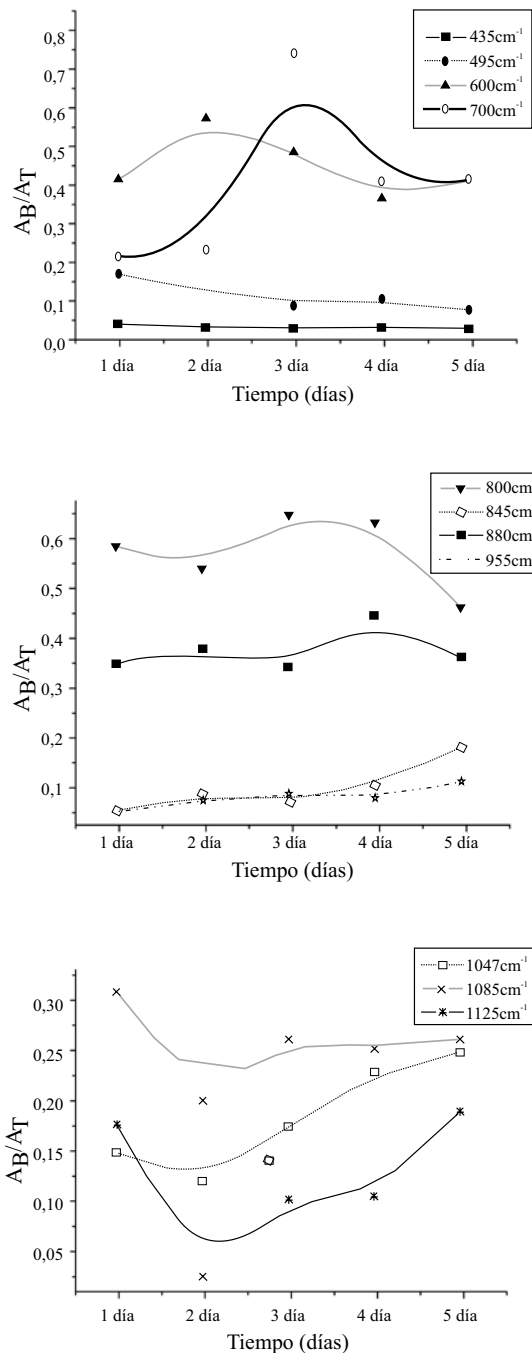


Figura 7 Curvas que muestran la evolución del área integrada, A_B/A_T para tiempos largos, de las bandas 434, 495, 600, y 700 cm⁻¹ (a); 800, 845, 880 y 955 cm⁻¹ (b) y 1047, 1085 y 1125 cm⁻¹ (c), correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcachH (Ti/AcachH = 3/1)

Fases cristalinas presentes en los sólidos

Para conocer las fases cristalinas presentes en los sólidos se utilizó DRX, tanto para muestras que no contenían AcachH como para aquellas que sí tenían este complejo.

Sistema sin AcachH

Los difractogramas de la figura 8, sin acomplejante, indican que las muestras son amorfas aún a 350°C pero que al tratarlas a 450°C se alcanza la cristalización de las mismas obteniéndose como fase cristalina principal la anatasa (PDF 21-1272); la muestra tratada a 500°C, durante 2 horas, sigue presentando el TiO₂, fase anatasa, como principal fase cristalina.

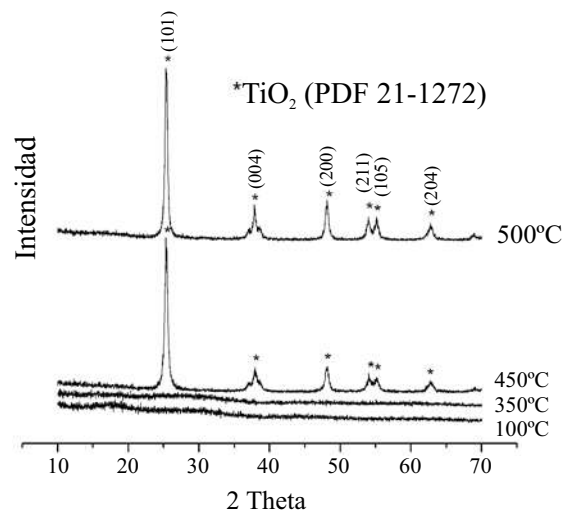


Figura 8 Difractogramas de DRX de muestras sólidas del sistema con titanio, sin acomplejante, secadas a 100°C, durante 2 días, y posteriormente tratadas a 350, 450 y 500°C por 2 horas

Sistema con AcachH: Ti/AcachH = 2/1, 3/1

Los difractogramas de la figura 9, correspondientes a muestras que contienen acomplejante y que corresponden a una relación 2/1, indican que al tratar a 350°C el sólido es amorfo y que a 450°C cristaliza el sólido obteniéndose como principal fase cristalina la anatasa (TiO₂). Igual que para el

caso anterior, la muestra tratada a 500°C, durante 2 horas, se presenta como principal fase cristalina el TiO₂-anatasa (PDF 21-1272).

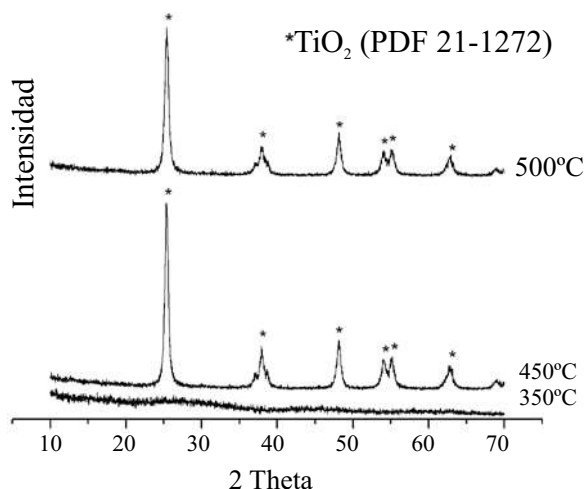


Figura 9 Difractogramas de DRX correspondientes a muestras sólidas del sistema de titanio, con acomplejante (relación 2/1), y que fueron tratadas a 350, 450 y 500°C por 2 horas

En la figura 9 se muestra el difractograma correspondiente a un sólido, con acomplejante en la relación 3/1, tratado térmicamente a 450 °C durante 2 horas; la fase cristalina principal es el TiO₂-anatasa (PDF 21-1272).

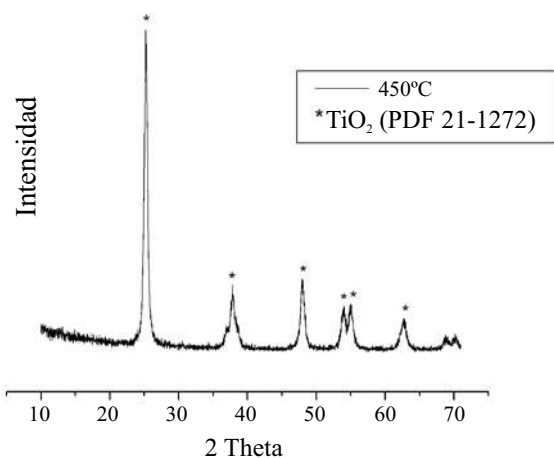


Figura 10 Difractograma de DRX del sistema de titanio, con acomplejante (relación 3/1) y que fue tratado a 450°C por 2 horas

Evolución de los grupos funcionales con el tratamiento térmico

Finalmente, en la figura 11, se muestra la variación de área integrada de las bandas a 500 y 760 cm⁻¹, asociadas al grupo funcional Ti-O-Ti, de los sólidos obtenidos de sistemas sin AcacH, figura 11(a), y con AcacH en una relación Ti/AcacH = 3/1, figura 11(b). Estos resultados indican que la presencia del enlace Ti-O-Ti es importante en las muestras analizadas y que la cantidad del mismo, en el sólido, se incrementó al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Lo anterior indica que el óxido de titanio, con su enlace característico Ti-O-Ti, va adquiriendo el papel de fase principal en el sólido a partir de los 450°C, confirmando así los resultados de DRX.

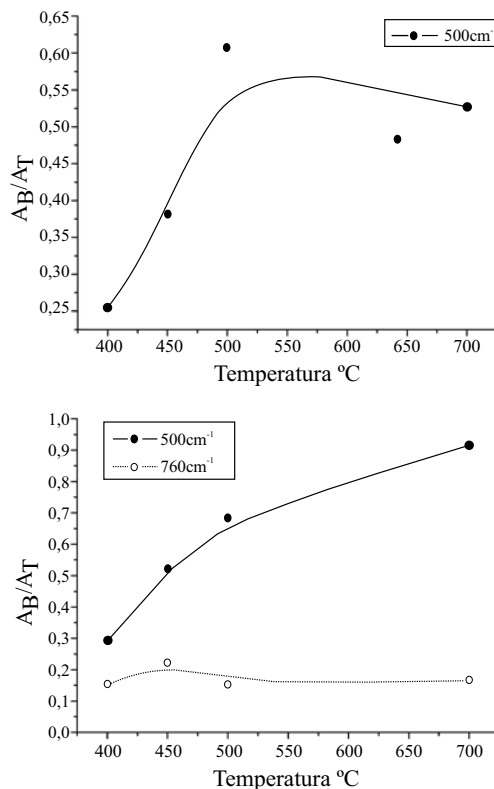


Figura 11 Curvas que muestran la evolución del área integrada, A_b/A_T , de las bandas a 500 y 760 cm⁻¹ correspondientes a muestras sólidas obtenidas de sistemas que no contenía AcacH (a) y con AcacH en relación 3:1 (b), y que fueron tratados térmicamente a diferentes temperaturas

Morfología y tamaño de partícula

En la figura 12 se ilustran las fotografías obtenidas con MET de las muestras sintetizadas a partir de sistemas sin AcacH, figura 12(a), y con AcacH (Ti/AcacH= 2/1), figura 12(b), tratadas a 500°C durante 2 horas. En la figura 12(a) se observan partículas esféricas de tamaño ≥ 500 nm mientras que en la figura 12(b) las partículas, realmente aglomerados, tiene forma irregular con un tamaño ≥ 200 nm; estos resultados indican que el acomplejante favorece la formación de partículas con un tamaño < 20 nm que son las que conforman los aglomerados de la figura 12 (b).

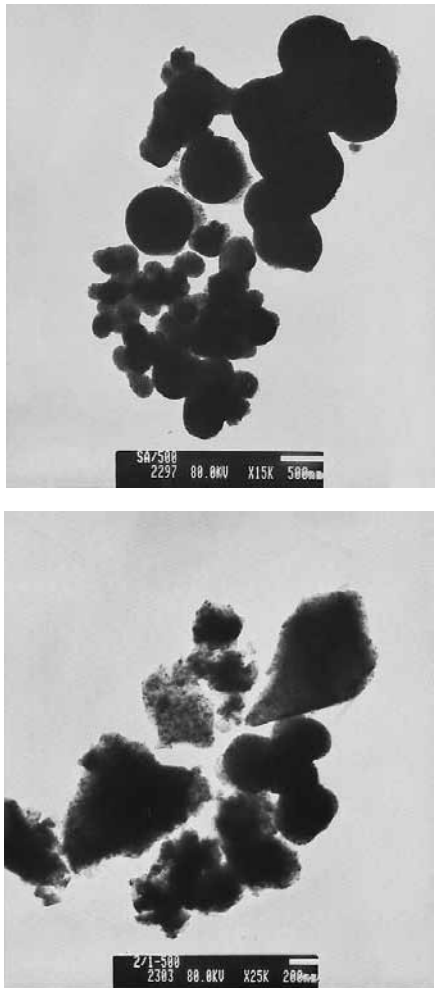


Figura 12 Fotografías obtenidas con MET de las muestras de TiO₂ tratadas a 500°C: (a) Sin AcacH y (b) con AcacH (Ti/AcacH= 2/1)

Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir:

- A pesar de no contar con un ambiente controlado en humedad y temperatura, utilizando espectroscopia IR se pudo estudiar la evolución de los grupos funcionales presentes, en cada instante, en el sistema de interés como resultado de las reacciones químicas que ocurrieron en el seno de la suspensión coloidal, encontrándose que en el sistema de titanio, sin acomplejante, era evidente la presencia de los grupos Ti-O-Ti (bandas a 500 y ~ 700 cm⁻¹), Ti-O (600 cm⁻¹), Ti-OH (800 cm⁻¹) y Ti-O-C (bandas a 1040, 1075 y 1130 cm⁻¹), mientras que en el sistema con AcacH eran más importantes los grupos Ti-AcacH (bandas a ~ 620 y ~ 680 cm⁻¹) y C-O (850 y 880 cm⁻¹). La banda a 800 cm⁻¹ da información sobre el avance de las reacciones de hidrólisis en el sistema, ya que está relacionada con el grupo funcional Ti-OH; es por esto que en el sistema sin AcacH ella es muy evidente; mientras que en los espectros de las muestras obtenidas de sistemas con AcacH no lo es, esto es debido a que el acomplejante dificulta estas reacciones. Esta banda está presente en los espectros de las muestras sólidas del sistema 3/1, tiempos largos de reacción, porque la cantidad de AcacH utilizada es baja y el comportamiento de este sistema es muy parecido al que no contenía acomplejante.
- Aunque los mecanismos que permiten obtener las partículas de TiO₂ son diferentes, si se utiliza o no acomplejante, la metodología desarrollada permitió obtener partículas sub-micrónicas de TiO₂, fase anatasa bien cristalizada, a partir de los $\sim 450^\circ\text{C}$; para temperaturas menores, la estructura del sólido sintetizado fue amorfa. Los resultados de espectroscopia IR, de las muestras tratadas térmicamente, indican que se tiene un mejor control del proceso de obtención del TiO₂ si se utiliza AcacH en pequeña cantidad

favoreciéndose, además, la obtención de partículas con tamaño < 20 nm. En futuros trabajos se determinará el porcentaje óptimo que se debe utilizar de acomplejante para obtener TiO₂-anatasa con características predeterminadas en tamaño, distribución de tamaño y forma de las partículas.

Agradecimientos

Agradecimiento especial a la Bióloga Patricia Mosquera, Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca, por la colaboración con el estudio de MET y a la VRI-Unicauca por el apoyo recibido.

Referencias

1. U. Müller. *Inorganic Structural Chemistry*. 2ª ed. Ed. John Wiley & Sons. Ltda. England. 2007. pp. 57.
2. E. Bevilacqua. "Health and Safety Manager Tioxide Europe SAS". *Huntsman European Environment*. Vol 1. 2004. pp. 1-26.
3. N. Arconada, Y. Castro, A. Durán. "Síntesis y propiedades fotocatalíticas de recubrimientos porosos de TiO₂-anatasa producidos por sol-gel". *X Congreso Nacional de Materiales*. Donostia. San Sebastián (España). 2008. pp. 1-7.
4. N. Serpone. "Solar Cells". *Solar Energy Mater.* Vol. 38. 1995. pp. 369-379.
5. K. Akurati. "Synthesis, characterization and sintering of nanocrystalline titania powders produced by chemical vapour synthesis". *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol. 39. 2006. pp. 2248-2254.
6. A. J. Moulson J. M. Herbert. *Electroceramics. Materials, properties, applications*. Ed. Chapman & Hall. 1990. pp. 48-79.
7. H. R. Clauser. *The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes*. Editorial Labor S. A. Barcelona. 1990. pp. 806-807.
8. H. Monreal, V. A. Martínez. "Obtención de nanocilindros de TiO₂ por ADN mediante Sol-Gel". *Revista del centro de investigación, Universidad La Salle. México*. Vol. 6. 2006. pp. 21-26.
9. A. Fernández, A. Guzmán. *Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel*, trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2007. pp. 19.
10. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Ed. Academic Press Inc. 1991. pp. 30-34.
11. F. Babonneau, L. Bois, J. Livage, S. Dire. "Estructural investigation of sol-gel derived hybrid siloxane-oxide materials using silicon-29 MAS-NMR spectroscopy". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 286. 1993. pp. 289-294.
12. L. Tellez. "Seguimiento por espectroscopía infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de TBT (tetrabutiltitanio)". *Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidrio*. Vol. 43. 2004. pp. 883-890.
13. A. Guzmán, A. Fernández, J. Rodríguez. "Estudio de las reacciones de hidrólisis y condensación del titanio en presencia de acetilacetona". *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* Vol. 31. 2007. pp. 529-536.