

**PIGMENTOS FUNCIONALES UTILIZANDO EL SISTEMA  
DIÓXIDO DE TITANIO (FASE ANATASA) Y ÓXIDO DE HIERRO**



**YAMILETH ORTEGÓN FERNANDEZ  
YASSER HALIL OCHOA MUÑOZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
POPAYÁN  
2010**

**PIGMENTOS FUNCIONALES UTILIZANDO EL SISTEMA  
DIÓXIDO DE TITANIO (FASE ANATASA) Y ÓXIDO DE HIERRO**

**YAMILETH ORTEGÓN FERNANDEZ  
YASSER HALIL OCHOA MUÑOZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial  
para optar el título de Ingeniero Físico**

**DIRECTOR: DR. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
GRUPO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS**

**POPAYÁN**

**2010**

**Nota de aceptación:**

---

---

---

---

---

**Firma del director  
Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez**

---

**Firma del jurado  
Dr. Alfonso Ramírez**

---

**Firma del director  
Dr. Fiderman Machuca Martínez**

**Popayán, 17 de febrero de 2010**

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer en primer lugar a Dios por darme la vida, por acompañarme en cada instante y por regalarme grandes experiencias para aprender de ellas.

A mi madre Irma Fernández por su dedicación, su paciencia y por todos los consejos los cuales no me permitieron desfallecer, a mi padre Héctor Manuel Ortegón por su apoyo y colaboración. A mis hermanos William y Johana por su amor y su apoyo constante. También a la familia Fernández por su colaboración durante mis estudios.

A la Universidad del Cauca y a el Departamento de Física por la formación integral y por proyectarme ante la sociedad como Ingeniera Física.

Al grupo de ciencia y tecnología de materiales cerámicos -CYTEMAC- por la formación en el campo de la investigación y por el apoyo que me brindo para realizar este trabajo. Especialmente al Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez por toda su dedicación y confianza, además por compartir generosamente gran parte de su conocimiento. A usted mi más sincero respeto y admiración.

A todos los docentes por que me formaron no solo en el campo académico sino como persona través de su calidad humana.

A mi amigo y compañero de trabajo Yasser Ochoa por su incondicional apoyo y amistad, por todos sus consejos y por creer en mí. Gracias por enseñarme grandes cosas a nivel personal y profesional. Mil bendiciones y éxitos

A mis amigas Lina y Diana por todo su apoyo desinteresado, por compartir conmigo ilusiones, tristezas y alegrías.

A mis amigos Darío y Jorge Adrada por sus compañía y sus valiosos consejos, por hacer sonreír cuando estaba triste y por celebrar mis triunfos y acompañarme en mis derrotas.

A mis compañeros de estudio por todos los momentos compartidos que me hicieron crecer como persona y como profesional.

A mi sobrina Tatiana y mi prima Xiomara por ser incondicionales, por ser personas maravillosas que no me dejaron desfallecer en ningún momento. Las quiero mucho.

A ellos muchas GRACIAS y mil bendiciones.

Yamileth Ortegón Fernández.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres Clara Inés Muñoz y Javier Ochoa por su paciencia, apoyo y colaboración durante toda mi formación como persona y profesional. También quiero agradecer a la familia Muñoz y en especial a mi Tía Leibeth por su colaboración durante mis estudios. ¡Los quiero mucho!

A la Universidad del Cauca, el Departamento de Física, al grupo CYTEMAC y a los docentes quienes me brindaron sus conocimientos y calidad humana para una formación integral.

Al Doctor Jorge Enrique Rodríguez Páez por su dedicación, colaboración, orientación y apoyo incondicional durante el seguimiento de este trabajo, además por contribuir en mi formación profesional y humana compartiendo su gran conocimiento.

A mi amiga y compañera de trabajo Yamileth Ortegón Fernández, por su incondicional amistad y por todos los momentos compartidos, de quien aprendí grandes cosas a nivel personal y profesional. ¡Muchos éxitos y felicidad en tu vida!

A mis compañeros y amigos con quienes compartí grandes experiencias de mi vida.

*¡GRACIAS!*

*Yasser H. Ochoa M.*

## CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	18
 <b><u>CAPITULO UNO</u></b>	
1. INTRODUCCIÓN.....	19
1.1. JUSTIFICACIÓN.....	20
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
1.3. OBJETIVOS.....	23
 <b><u>CAPITULO DOS</u></b>	
2. Pigmentos.....	24
2.1. ¿Qué son los pigmentos?.....	25
2.2. Clase de pigmentos.....	25
2.3. Dióxido de Titanio como pigmento.....	26
2.3.1. Métodos convencionales para obtener polvos de TiO <sub>2</sub> .....	29
2.3.2. Métodos no-convencionales de síntesis utilizados para obtener Polvos de TiO <sub>2</sub> .....	30
2.3.2.1. Método Sol-Gel.....	31
2.3.2.1.1. Procedimiento experimental utilizado para obtener el TiO <sub>2</sub> .....	33
2.3.2.1.2. Caracterización del TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método Sol-gel.....	37
2.3.2.2. Método de Precursor Polimérico (Pechini).....	60
2.3.2.2.1. Procedimiento para obtener el TiO <sub>2</sub> utilizando el método Pechini.....	63
2.3.2.2.2. Caracterización del TiO <sub>2</sub> sintetizado por el método de Pechini.....	65
2.4. Óxido de Hierro como pigmento.....	78
2.4.1. Métodos de síntesis utilizados para obtener los polvos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	81
2.4.2. Método utilizado en este trabajo para obtener los polvos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	82
2.4.3. Caracterización fisicoquímica de la materia prima.....	82
2.5. Conclusiones.....	87
2.6. Referencias.....	88

## **CAPITULO TRES**

<b>3. Obtención de suspensiones estables de los pigmentos sintetizados.....</b>	<b>93</b>
<b>3.1. Solventes utilizados como “vehículos” .....</b>	<b>94</b>
<b>3.2. Conformación de las suspensiones.....</b>	<b>95</b>
<b>3.2.1. Estudios reológicos de las suspensiones.....</b>	<b>96</b>
<b>3.2.2. Dispersión del polvo cerámico en el solvente.....</b>	<b>96</b>
<b>3.3. Suspensiones del Sistema con TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>97</b>
<b>3.3.1. Pintura de aceite (TiO<sub>2</sub> + aceite de linaza + trementina).....</b>	<b>97</b>
<b>3.3.2. Pintura acrílica (TiO<sub>2</sub> + base acrílica + varsol).....</b>	<b>97</b>
<b>3.4. Suspensiones del sistema con Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.....</b>	<b>98</b>
<b>3.4.1. Pintura de Aceite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + aceite de linaza + trementina).....</b>	<b>98</b>
<b>3.4.2. Pintura acrílica (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + base acrílica + varsol).....</b>	<b>98</b>
<b>3.4.3. Estudio de la sedimentación del sistema.....</b>	<b>98</b>
<b>3.5. Conclusiones.....</b>	<b>99</b>
<b>3.6. Referencias.....</b>	<b>100</b>

## **CAPITULO CUATRO**

<b>4. Conformación y caracterización de los recubrimientos.....</b>	<b>101</b>
<b>4.1. Aspectos generales de los recubrimientos.....</b>	<b>102</b>
<b>4.2. Conformación de la película por el método de “Screen Printing” .....</b>	<b>103</b>
<b>4.2.1. Efecto del sustrato.....</b>	<b>104</b>
<b>4.2.2. Secado.....</b>	<b>105</b>
<b>4.2.3. Efecto de los tratamientos térmicos.....</b>	<b>105</b>
<b>4.3. Caracterización textural y microestructural de los recubrimientos.....</b>	<b>106</b>
<b>4.3.1. Microscopía Óptica (MO).....</b>	<b>107</b>
<b>4.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA).....</b>	<b>110</b>
<b>4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....</b>	<b>114</b>
<b>4.4 Conclusiones.....</b>	<b>116</b>
<b>4.5. Referencias.....</b>	<b>118</b>

## **CAPITULO CINCO**

<b>5. Estudio de la funcionalidad de los recubrimientos.....</b>	<b>119</b>
<b>5.1. Fotocatálisis.....</b>	<b>120</b>

5.1.1. Aspectos generales.....	120
5.1.2. Montaje del ensayo.....	122
5.1.3. Respuesta fotocatalítica de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> .....	125
<b>5.2. Propiedades magnéticas.....</b>	<b>129</b>
5.2.1. Aspectos generales.....	129
5.2.2. Ensayos para verificar las propiedades magnéticas del recubrimiento.....	130
5.2.3. Resultados de los ensayos.....	131
<b>5.3. Conclusiones.....</b>	<b>133</b>
<b>5.4. Referencias.....</b>	<b>133</b>

## **CAPITULO SEIS**

<b>6. Trabajos futuros.....</b>	<b>135</b>
---------------------------------	------------

<b>ANEXOS.....</b>	<b>137</b>
--------------------	------------



## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 2.1.</b> Pigmentos comúnmente empleados.....	<b>25</b>
<b>Figura 2.2.</b> Estructuras cristalinas del dióxido de titanio: (a) brookita, (b) tipo $\alpha$ - $\text{PbO}_2$ , (c) anatasa y (d) rutilo.....	<b>27</b>
<b>Figura 2.3.</b> Esquema de las reacciones que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel.....	<b>32</b>
<b>Figura 2.4.</b> Procedimiento general del método sol-gel.....	<b>33</b>
<b>Figura 2.5.</b> Montaje utilizado para que reaccione el alcohol con el precursor de titanio (TBT).....	<b>34</b>
<b>Figura 2.6.</b> Aspectos de la suspensión durante la reacción de hidrólisis ocurrida en los sistemas estudiados: (a) sin acomplejante, (b) relación Ti/AcacH: 2/1 y (c) relación Ti/AcacH: 3/1.....	<b>35</b>
<b>Figura 2.7.</b> Horno utilizado para el secado de las muestras, marca Jouan EU28.....	<b>37</b>
<b>Figura 2.8.</b> Horno utilizado para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos, marca Maxthermo.....	<b>37</b>
<b>Figura 2.9.</b> Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), marca Termo Nicolet IR200, utilizado en este trabajo.....	<b>39</b>
<b>Figura 2.10.</b> Espectros IR de las muestras sin AcacH analizadas (tiempos cortos).....	<b>40</b>
<b>Figura 2.11.</b> Curvas que indican la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ para tiempos cortos, de las bandas a: (a) 433, 500, 600, 805 y 885 $\text{cm}^{-1}$ ; y (b) 953, 1047, 1064 y 1140 $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio.....	<b>41</b>
<b>Figura 2.12.</b> Espectros IR de las muestras sin AcacH analizadas (tiempos largos).....	<b>42</b>
<b>Figura 2.13.</b> Curvas que indican la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ , para tiempos largos, de las bandas a: (a) 435, 520, 600 y 700 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 800, 850 y 882 $\text{cm}^{-1}$ y (c) 950, 1050, 1047, 1080 y 1125 $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio.....	<b>43</b>
<b>Figura 2.14.</b> Curvas que muestran la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ para tiempos cortos, de las bandas a: (a) 440, 500, 600 y 640 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 800, 885 y 940 $\text{cm}^{-1}$ y (c) 1050,	

1075 y 1130 $\text{cm}^{-1}$ , 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).	<b>45</b>
<b>Figura 2.15.</b> Curvas que muestran la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ para tiempos largos, de las bandas a: (a) 435, 500, 600 y 655 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 700, 800, 880 y 950 $\text{cm}^{-1}$ y (c) 1048, 1080 y 1130 $\text{cm}^{-1}$ , 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).....	<b>46</b>
<b>Figura 2.16.</b> Curvas que muestran la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ para tiempos cortos, de las bandas a: (a) 435, 500 y 600 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 660, 800, 890 y 930 $\text{cm}^{-1}$ y (c) 1040, 1065 y 1130 $\text{cm}^{-1}$ , 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).....	<b>48</b>
<b>Figura 2.17.</b> Curvas que muestran la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ para tiempos largos, de las bandas: (a) 435, 500 y 600 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 700, 800, 850 y 880 $\text{cm}^{-1}$ y (c) 953, 1045, 1060 y 1125 $\text{cm}^{-1}$ , 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).....	<b>49</b>
<b>Figura 2.18.</b> Curvas que muestran la evolución del área integrada, $A_b/A_T$ , de las bandas a 500 y 760 $\text{cm}^{-1}$ 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.....	<b>51</b>
<b>Figura 2.19.</b> Difractómetro de rayos X (DRX), marca Philips PW1710, utilizado en este trabajo.....	<b>52</b>
<b>Figura 2.20.</b> 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.....	<b>53</b>
<b>Figura 2.21.</b> 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.....	<b>54</b>
<b>Figura 2.22.</b> Difractograma de DRX del sistema de titanio, con acomplejante (relación 3/1), y que fue tratado a 450°C por 2 horas.....	<b>54</b>
<b>Figura 2.23.</b> Microscopio electrónico de transmisión (MET), marca JEOL JEM-1200 (Unidad de Microscopia Electrónica – Unicauca), utilizado en este trabajo.....	<b>55</b>

<b>Figura 2.24.</b> Fotografías obtenidas con MET de las muestras de TiO <sub>2</sub> , sistema sin AcacH, a: (a) 100°C, (b) 450°C y (c) 700°C.....	<b>56</b>
<b>Figura 2.25.</b> Fotografías obtenidas con MET de las muestras de TiO <sub>2</sub> , sistema 2/1, a: (a) 100°C, (b) 450°C y (c) 700°C.....	<b>57</b>
<b>Figura 2.26.</b> Fotografías obtenidas con MET de las muestras de TiO <sub>2</sub> , sistema 3/1, a: (a) 100°C, (b) 450°C y (c) 700°C.....	<b>57</b>
<b>Figura 2.27.</b> Fotografías obtenidas con MET de las muestras de TiO <sub>2</sub> tratadas térmicamente a 450°C para los sistemas: (a) sin AcacH, (b) TBT/AcacH = 2/1 y (c) TBT/AcacH = 3/1.....	<b>58</b>
<b>Figura 2.28.</b> Microscopio electrónico de Barrido (MEB), marca JEOL JSM-6340F, utilizado en este trabajo.....	<b>59</b>
<b>Figura 2.29.</b> Fotografías obtenidas con MEB de muestras de TiO <sub>2</sub> , tratadas térmicamente a 450°C, que corresponden a los sistemas: (a) sin AcacH y (b) TBT/AcacH = 2/1.....	<b>60</b>
<b>Figura 2.30.</b> Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini: (a) esterificación y (b) poliesterificación.....	<b>61</b>
<b>Figura 2.31.</b> Procedimiento experimental general del método Pechini.....	<b>62</b>
<b>Figura 2.32.</b> Recipiente que contiene el precursor de titanio (TBT) mezclado con el etanol.....	<b>64</b>
<b>Figura 2.33.</b> Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini.....	<b>64</b>
<b>Figura 2.34.</b> Espectros de IR a diferentes temperaturas.....	<b>65</b>
<b>Figura 2.35.</b> Espectros IR correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos por el método de Pechini, en la región entre 400 y 1000 cm <sup>-1</sup> , y que fueron sometidas a tratamientos térmicos: (a) 250°C/24 horas, (b) 400°C/ 3horas y (c) 450°C/3 horas.....	<b>67</b>
<b>Figura 2.36.</b> Espectros IR de los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini, en la región entre 400 y 1000 cm <sup>-1</sup> , correspondientes a muestras tratadas térmicamente: (a) 500°C/3 horas, (b) 600°C/ 3 horas y (c) 700°C/3 horas.....	<b>70</b>
<b>Figura 2.37.</b> Espectros de Infrarrojo de los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a: (a) 450°C/3 horas, (b) 450°C/ 5 horas y (c) 450°C/7 horas.....	<b>72</b>
<b>Figura 2.38.</b> Evolución del área integrada, A <sub>b</sub> /A <sub>T</sub> , de los modos vibracionales correspondientes a las bandas 466, 515 y 715 cm <sup>-1</sup> de muestras tratadas térmicamente a 450°C durante diferentes tiempos.....	<b>74</b>

<b>Figura 2.39.</b> Difractogramas del sistema $TiO_2$ , calcinado y tratado térmicamente a diferentes temperaturas y durante distintos tiempos.....	<b>75</b>
<b>Figura 2.40.</b> Fotografías obtenidas con MET de muestras de $TiO_2$ sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente a: (a) 250°C calcinado, (b) 450°C/3h y (c) 500°C/3h.....	<b>76</b>
<b>Figura 2.41.</b> Fotografías obtenidas con MET de las muestras de $TiO_2$ tratadas térmicamente a 450°C: (a) sol-gel sistema (sin AcacH); (b) sol-gel sistema (2/1) y (c) Pechini.....	<b>77</b>
<b>Figura 2.42.</b> Fotografía obtenida con MEB de una muestra de $TiO_2$ sintetizadas por el método Pechini y tratada térmicamente a 450°C.....	<b>77</b>
<b>Figura 2.43.</b> Fotografías obtenidas con MEB de muestras de $TiO_2$ tratadas térmicamente a 450°C y que fueron sintetizadas por: (a) Sol Gel (sin AcacH); (b) Sol Gel (Ti/Acac = 2/1) y (c) Pechini.....	<b>78</b>
<b>Figura 2.44.</b> Roca con alto contenido de magnetita extraída de una mina de Suarez – Cauca.....	<b>79</b>
<b>Figura 2.45.</b> Plano de cuatro celdas de magnetita. ....	<b>79</b>
<b>Figura 2.46.</b> Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) marca Philips MagiX Pro (Universidad Nacional),utilizado en este trabajo.....	<b>84</b>
<b>Figura 2.47.</b> Espectro de Infrarrojo correspondiente a la muestra de óxido de hierro empleado en este trabajo.....	<b>85</b>
<b>Figura 2.48.</b> Difractograma correspondiente al óxido de hierro obtenido del mineral extraído de la mina de Suarez - Cauca.....	<b>86</b>
<b>Figura 2.49.</b> Fotografía obtenida con MET de la muestra de $Fe_4O_3$ obtenida del mineral extraído de mina de Suarez - Cauca.....	<b>86</b>
<b>Figura 3.1.</b> Fotografías de la pintura de $Fe_3O_4$ , tomadas cada 12 horas, para estudiar la sedimentación del pigmento en el sistema.....	<b>99</b>
<b>Figura 4.1.</b> Pinceles empleados.....	<b>104</b>
<b>Figura 4.2.</b> Superficies pintadas o recubiertas: (a) vidrio, (b) madera, (c) cartón, (d) pared y (e) metal.....	<b>105</b>
<b>Figura 4.3.</b> Películas de óxido de hierro sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C y (e) 400°C...	<b>106</b>

<b>Figura 4.4.</b> Microscópio óptico (MO), marca Nikon Eclipse 80i, utilizado este trabajo....	<b>107</b>
<b>Figura 4.5.</b> Fotografías obtenidas con MO de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> sintetizados por sol-gel (sistema sin acomplejante) utilizando como solvente aceite (a) y base acrílica (b); sintetizado por sol-gel (sistema 2/1) en aceite (c) y base acrílica (d) y sintetizado por Pechini en aceite (e) y base acrílica (f).....	<b>108</b>
<b>Figura 4.6.</b> Fotografías obtenidas con MO de los recubrimientos conformados con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> utilizando como solvente: (a) aceite y (b) base acrílica.....	<b>110</b>
<b>Figura 4.7.</b> Microscópio de fuerza atómica (MFA), marca MFP-3D-3 <sup>a</sup> , utilizado en este trabajo (Universidad del Valle).....	<b>111</b>
<b>Figura 4.8.</b> Micrografías obtenidas con AFM de los recubrimientos conformados con polvos de TiO <sub>2</sub> sintetizados por sol-gel, sin acomplejante (AcacH), con solvente aceite (a) y base acrílica (c); con acomplejante 2/1 (Ti /AcacH), con solvente aceite (c) y base acrílica (d); sintetizados por Pechini, con solvente aceite (e) y base acrílica (f).....	<b>112</b>
<b>Figura 4.9.</b> Micrografías obtenidas con AFM de los recubrimientos conformados con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> utilizando como solventes: (a) aceite y (b) base acrílica.....	<b>113</b>
<b>Figura 4.10.</b> Micrografías obtenidas con MEB de los recubrimientos conformados con polvos de TiO <sub>2</sub> sintetizados por sol-gel, sin acomplejante (sin AcacH), con solvente acrílico (a); con acomplejante (Ti /AcacH = 2/1), con solvente aceite (b); sintetizados por Pechini, con solvente aceite (c) y base acrílica (d).....	<b>115</b>
<b>Figura 4.11.</b> Micrografías obtenidas con MEB de los recubrimientos conformados con Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> utilizando como solventes: (a) aceite y (b) base acrílica.....	<b>116</b>
<b>Figura 5.1.</b> Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO <sub>2</sub> .....	<b>119</b>
<b>Figura 5.2.</b> Potenciómetro de ión cloruro, marca Inolab WTW series terminal 740, utilizado en este trabajo (Laboratorio de Microbiología sanitaria del departamento de Ingeniería Química - Universidad del Valle – Cali).....	<b>120</b>
<b>Figura 5.3.</b> Reactor fotocatalítico, marca Original Hanau Suntest, utilizado en este trabajo (Laboratorio de Microbiología sanitaria del departamento de Ingeniería Química - Universidad del Valle – Cali).....	<b>121</b>
<b>Figura 5.4.</b> Montaje experimental de la prueba de fotodegradación del ADC.....	<b>123</b>
<b>Figura 5.5.</b> Curvas de fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) en una suspensión de partículas de TiO <sub>2</sub> obtenidas de diferentes fuentes.....	<b>124</b>

<b>Figura 5.6.</b> Curvas de fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) en presencia de recubrimientos de $TiO_2$ conformados utilizando aceite como solvente. Se utilizó la Ec. 5.2 para obtener los datos.....	<b>125</b>
<b>Figura 5.7.</b> Curvas de fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) ocasionado por pinturas de $TiO_2$ utilizando como solvente base acrílica. Los datos se obtuvieron utilizando la Ec. 5.2.....	<b>126</b>
<b>Figura 5.8.</b> Polvos de óxido de hierro extraído de una mina de Suarez – Cauca sin acción del campo magnético (a) y bajo la acción del campo producido por un imán (b).....	<b>129</b>
<b>Figura 5.9.</b> Ensayo para evidenciar las propiedades magnéticas de la pintura conformada con el óxido de hierro de la mina de Suarez - Cauca.....	<b>130</b>

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades fisicoquímicas generales del dióxido de titanio.....	<b>28</b>
<b>Tabla 2.2.</b> Reactivos utilizados para la conformación de los soles de TiO <sub>2</sub> .....	<b>34</b>
<b>Tabla 2.3.</b> Concentraciones molares, para una solución de 50 ml, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH a estudiar..	<b>36</b>
<b>Tabla 2.4.</b> Bandas de IR más importantes en los espectros correspondientes a los sistemas de Ti sintetizados por el método sol-gel.....	<b>50</b>
<b>Tabla 2.5.</b> Reactivos utilizados para la conformación de la resina en el sistema Ti.....	<b>63</b>
<b>Tabla 2.6.</b> Valores de los parámetros más importantes al realizar la deconvolución de las bandas que componen el espectro de las muestras calcinadas a 250°C y de las tratadas térmicamente a 400 y 450°C, en la región entre 400 y 1000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>68</b>
<b>Tabla 2.7.</b> Valores de los parámetros más importantes del proceso de deconvolución de las bandas que componen el espectro de las muestras tratadas térmicamente a 500, 600 y 700 °C, durante 3 horas, en el rango entre 400 y 1000 cm <sup>-1</sup> .....	<b>71</b>
<b>Tabla 2.8.</b> Bandas de IR más importantes que aparecen en los espectros de las muestras sintetizadas por el método de Pechini.....	<b>71</b>
<b>Tabla 2.9.</b> Resultados del análisis de las bandas que componen el espectro de las muestras tratadas térmicamente a 450°C durante diferentes tiempos (figura 2.36).....	<b>73</b>
<b>Tabla 2.10.</b> Propiedades fisicoquímicas generales del óxido de hierro.....	<b>80</b>
<b>Tabla 2.11.</b> Composición porcentual obtenida con FRX, del mineral de hierro utilizado en este trabajo.....	<b>84</b>
<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades fisicoquímicas generales del Aceite de Linaza.....	<b>94</b>
<b>Tabla 3.2.</b> Propiedades fisicoquímicas generales de la base acrílica.....	<b>95</b>
<b>Tabla 4.1.</b> Parámetros más importantes de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> , obtenidos con MFA.....	<b>113</b>
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros más importantes de los recubrimientos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , obtenidos con MFA. ....	<b>114</b>

<b>Tabla 4.3.</b> Composición porcentual obtenida con MEB, de los recubrimientos de TiO <sub>2</sub> .....	<b>114</b>
<b>Tabla 4.4.</b> Composición porcentual obtenida con MEB, de los recubrimientos de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	<b>116</b>
<b>Tabla 5.1.</b> Reactivos utilizados para la prueba de fotodegradación.....	<b>120</b>
<b>Tabla 5.2.</b> Condiciones utilizados para la prueba de fotodegradación.....	<b>122</b>
<b>Tabla 5.3.</b> Porcentajes de degradación de los sistemas de TiO <sub>2</sub> obtenidos de diferentes fuentes y utilizando diferentes solventes para conformar los recubrimientos.....	<b>126</b>



## RESUMEN

En este trabajo de grado se estudiaron y analizaron los distintos fenómenos que ocurren durante la obtención de dos pigmentos ( $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), optimizando las condiciones de síntesis de los mismos. El dióxido de titanio, se sintetizó empleando los métodos sol-gel y precursor polimérico (Pechini). El óxido de hierro se obtuvo a partir de un mineral proveniente de una mina del Cauca a través de un proceso físico, prestando especial atención al control de los parámetros que determinaron las características del producto final.

La caracterización de los polvos cerámicos obtenidos se realizó utilizando diferentes técnicas como: fluorescencia de rayos X (FRX), para conocer la composición química de las muestras, espectroscopia infrarroja (FTIR), para identificar los grupos funcionales presentes, difracción de rayos X (DRX), para conocer las fases cristalinas, y Microscopía electrónica (MET y MEB) para establecer el tamaño y la morfología de la partícula. Los resultados de estos estudios indicaron que el  $\text{TiO}_2$ , fase anatasa, se podía obtener a  $450^\circ\text{C}$ , independiente del método de síntesis y que el mineral contenía un 92% de óxido de hierro.

Contando con los pigmentos inorgánicos de dióxido de titanio y de óxido de hierro, se realizaron estudios reológicos de suspensiones de estos polvos cerámicos, en diferentes solventes orgánicos, para determinar cuáles de ellos se podrían utilizar como vehículos, pensando en la aplicación de estos pigmentos como recubrimientos o pinturas funcionales. Para ello se analizaron las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio sintetizado, a través de ensayos de fotodegradación, y las magnéticas del óxido de hierro. Los resultados mostraron un mejor desempeño fotocatalítico para las pinturas con solvente aceite, y magnético con los dos solventes utilizados, aceite y base acrílica.

# **1. INTRODUCCIÓN**

## 1.1. JUSTIFICACIÓN

Los pigmentos hacen parte de una gama amplia de materiales decorativos, protectores y capas funcionales, por ejemplo acabados, tintas de impresos, capas industriales, pinturas marinas, tintas tráficas (utilizadas en carreteras), y pinturas para exterior e interior de casas, entre otros. Los pigmentos para pinturas son polvos finos que se clasifican según sus características, destacándose los pigmentos blancos que cambian de apariencia por absorción selectiva o por dispersión de la luz, entre otras propiedades, siendo el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) el más común. Los pigmentos ferrosos, principalmente el óxido de hierro, presentan buenos efectos de color, proporcionando además propiedades especiales como efectos magnéticos, brillo y resistencia a la corrosión.

Debido al poco desarrollo de nuestra región en el campo de los pigmentos, fue conveniente implementar y desarrollar métodos que permitieron obtener polvos cerámicos que presentaron ciertas funcionalidades requeridas. Considerando lo anterior, se vio la necesidad trabajar en el tema de los pigmentos para tratar de aportar desarrollos propios a esta área de conocimiento. Para ello se realizó un trabajo sistemático y coherente que permitió adquirir cierta experiencia y conocimiento para abordar desarrollos propios en esta temática.

Con el desarrollo de este trabajo de grado se adquirió conocimiento sobre los principales fenómenos que ocurren durante la obtención de los pigmentos, permitiendo, además, optimizar las metodologías de síntesis, para su obtención. Por otro lado, se abordó el estudio de ciertos fenómenos, fotoactividad y magnetismo, que permitirían otras posibilidades de aplicaciones tecnológicas a los pigmentos de interés para este proyecto. Otro aspecto adicional, a destacar, es que el óxido de hierro que se empleó en este trabajo se obtuvo como subproducto del beneficiado de una mina de oro del Departamento del Cauca.

## 1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El poco desarrollo en Colombia en el tema de los pigmentos ha generado dependencia tecnológica, de otros países, lo cual genera la necesidad de investigar en este tema para adquirir conocimiento y experiencia en el mismo, estudiando las propiedades de los pigmentos así como sus posibles aplicaciones. Es importante conocer el comportamiento de este tipo de materiales cerámicos, determinar la relación estructura-propiedad de los mismos y optimizar las condiciones de síntesis de estos polvos cerámicos.

El interés de estudiar el dióxido de titanio, y su propiedad fotocatalítica, y el óxido de hierro, con su propiedad magnética, se originó en las aplicaciones que ellos presentan como pigmentos especiales en recubrimientos y pinturas. El comportamiento de estos materiales fue estudiado para controlar adecuadamente el proceso de síntesis de los mismos, que a su vez estaba determinado por la naturaleza de los precursores utilizados, y poder obtener las características que se requieren de los mismos. Sin embargo, las rutas de síntesis utilizadas presentan un alto grado de complejidad si se consideran los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso, como lo son las reacciones de hidrólisis y condensación en el método Sol-Gel y de polimerización en el método Pechini, fenómenos que determinan las características de los polvos sintetizados, lo que exige un control de los mismos para garantizar la reproducibilidad de las características requeridas del polvo cerámico final. En los diferentes procesos de síntesis se prestó especial atención al control de los parámetros involucrados más importantes, como son: la concentración del acomplejante en el método Sol-Gel y la temperatura de síntesis en el método Pechini. Por otro lado, se determinó el vehículo más adecuado para dispersar en él los polvos cerámicos sintetizados. El estudio realizado, en este trabajo de grado, permitió dar respuesta a preguntas como: ¿Cuál es el método más adecuado para sintetizar los polvos cerámicos?, ¿Cuáles eran las condiciones químicas y térmicas más adecuadas para obtener la fase anatasa del dióxido de titanio?, ¿Qué características debe presentar el vehículo, natural o sintético, para mejorar, o por lo menos mantener, la funcionalidad de los pigmentos?, ¿Qué relación existe entre la estructura de los polvos

cerámicos con las propiedades físicas y microestructurales de los mismos, que permita obtener la funcionalidad deseada?.

Con las suspensiones de los polvos cerámicos sintetizados se conformaron recubrimientos que se caracterizaron observando sus características magnéticas para las suspensiones de óxido de hierro y realizando ensayos de fotodegradación para las suspensiones de  $\text{TiO}_2$ . Por lo tanto, la optimización de los métodos de síntesis de los polvos cerámicos y la conformación de las películas son los problemas más importantes que se abordaron en este trabajo con el fin de favorecer la funcionalidad deseada de estos pigmentos.

### 1.3. OBJETIVOS

#### Objetivo general

Sintetizar pigmentos inorgánicos de dióxido de titanio y óxido de hierro prestando especial atención en las propiedades fotocatalíticas y magnéticas que ellos presenten.

#### Objetivos específicos

- Sintetizar dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), concretamente la fase anatasa, utilizando los métodos químicos sol-gel y precursor polimérico (Pechíni), para obtener polvos cerámicos con partículas de tamaño nanométrico.
- Obtener óxido de hierro, magnetita principalmente, como subproducto del proceso de beneficiado de una mina de oro del municipio de Suarez - Cauca.
- Caracterizar adecuadamente los polvos cerámicos sintetizados, de dióxido de titanio y óxido de hierro, para conocer sus características microestructurales, entre ellas las fases cristalinas presentes, grupos funcionales existentes en el sólido y el tamaño y la morfología de las partículas del producto obtenido.
- Determinar el mejor vehículo orgánico, solvente, para dispersar los polvos cerámicos de dióxido de titanio y óxido de hierro, sintetizados en este trabajo, que garantice una buena estabilidad de la suspensión. Se variará la concentración de sólidos en el solvente y se analizará el comportamiento reológico de las diferentes suspensiones pigmento inorgánico-solvente.
- Conformar recubrimientos por el método de "Screen Printing", utilizando suspensiones adecuadas, para estudiar la funcionalidad de los mismos considerando las propiedades magnéticas, para el óxido de hierro, y fotocatalíticas para el dióxido de titanio fase anatasa.

## **2. PIGMENTOS**

## 2.1. ¿Qué son los pigmentos?

Un pigmento, figura 2.1, es una partícula orgánica o inorgánica, negra, blanca, coloreada o fluorescente, la cual es usualmente insoluble, física y químicamente inafectada por el vehículo o sustrato en el cual es incorporado (formando una suspensión o pintura) [2]. Generalmente se hace distinción entre un pigmento y un tinte, este último es un líquido soluble en el vehículo (resultando en una solución o tinta) [3].



**Figura 2.1.** Pigmentos comúnmente empleados en la industria de la cerámica [4].

## 2.2. Clase de pigmentos

Los pigmentos pueden ser clasificados como orgánicos o inorgánicos según su origen animal, vegetal o mineral [2].

1. Los pigmentos orgánicos pueden ser de origen vegetal, como los extraídos de líquenes, raíces, madera de sándalo, madera de Brasil, etc. También puede ser de origen animal, como el carmín de cochinilla, el pardo de sepia, etc. Son menos solubles en medios de material orgánico. Sus partículas son pequeñas, de naturaleza cristalina, y consisten de moléculas individuales unidas por fuerzas de cohesión; son tan fuertes estos enlaces que el pigmento es insoluble o moderadamente soluble en

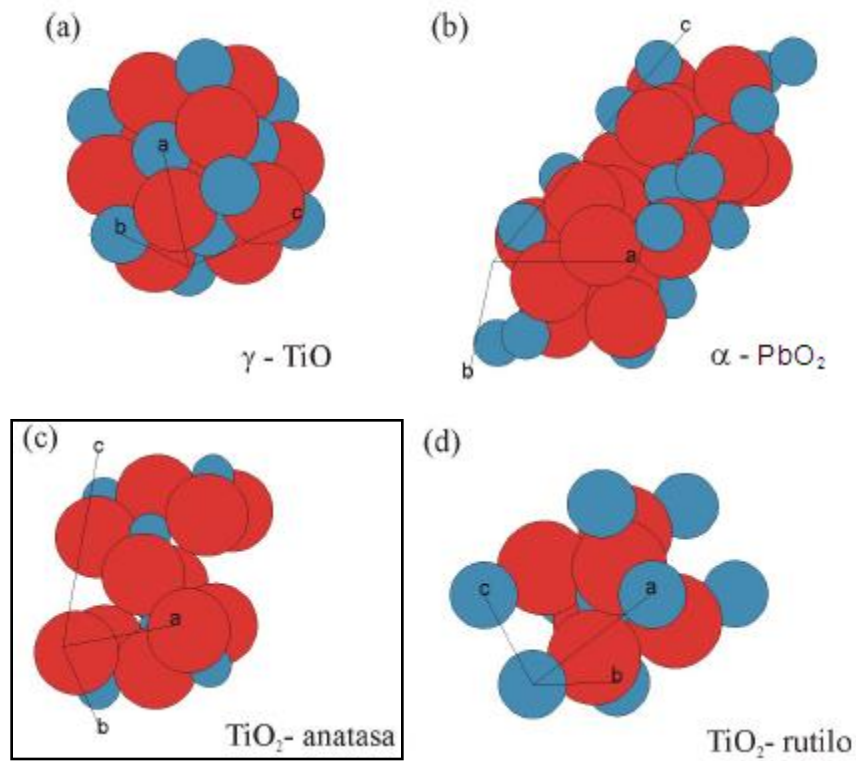


muchos solventes orgánicos, en agua y/o en sistemas con cadenas poliméricas orgánicas [2].

2. Los pigmentos inorgánicos son aún menos solubles que los pigmentos orgánicos, y las partículas de estos pigmentos ya no son moléculas individuales sino que presentan una genuina composición química en la cual los átomos o moléculas están unidas, una a otra, por fuerzas covalentes o iónicas. Los pigmentos inorgánicos pueden ser clasificados, principalmente, según su composición química; y para nuestro interés de trabajo, y funcionalidad, se destacan los pigmentos blancos, como el dióxido de titanio y los pigmentos negros, así como el óxido de hierro [2].

### **2.3. Dióxido de Titanio como pigmento**

El dióxido de titanio es un compuesto cuya fórmula es  $TiO_2$ . Este óxido presenta varias estructuras cristalinas [5], figura 2.2, destacándose: el rutilo (estructura tetragonal), la anatasa (estructura octaédrica), la brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión tipo  $\alpha-PbO_2$ . El dióxido de titanio con estructura tipo rutilo y el dióxido de titanio con estructura tipo anatasa se producen industrialmente en grandes cantidades y se utilizan como pigmentos, catalizadores y en general en la producción de materiales cerámicos [6].



**Figura 2.2.** Estructuras cristalinas del dióxido de titanio: (a) brookita, (b) tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, (c) anatasa y (d) rutilo [6].

El dióxido de titanio tiene gran importancia como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, su estabilidad química y su no toxicidad, por esto es el pigmento inorgánico más importante en términos de producción mundial [7]. En la tabla 2.1, se indican las principales características de este óxido [6].

**Tabla 2.1.** Propiedades fisicoquímicas generales del dióxido de titanio [6].

<b>GENERAL</b>	
Nombre	Óxido de titanio (IV)
Fórmula química	TiO <sub>2</sub>
Apariencia	Sólido blanco
<b>FÍSICAS</b>	
Peso molecular	79,9 uma
Punto de fusión	~2103 K (1830°C)
Punto de ebullición	~2773 K (2500°C)
Densidad	4,2 x 10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>
GAP	~3.2 e.V
Estructura cristalina	Anatasa y Rutilo
Solubilidad en agua	Insoluble

Es importante mencionar que este óxido sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que el ancho de su banda prohibida se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, dependiendo de la estructura cristalina que presente, rutilo o anatasa respectivamente. Normalmente, el TiO<sub>2</sub> sólo puede absorber alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de  $\lambda = 400$  nm. A pesar de ser la estructura cristalina rutilo la más estable termodinámicamente, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la tipo anatasa, la cual es utilizada en los procesos de oxidación avanzada fotocatalizada [8,9].

Las aplicaciones del dióxido de titanio abarcan gran parte de las industrias como se puede evidenciar en los siguientes ejemplos [2,6]:

- Se utiliza universalmente en la industria de las pinturas y recubrimientos y ha sustituido a otros pigmentos blancos en el mercado.
- En el sector de la impresión, hoy en día se opera con espesores de recubrimientos de menos de 100 milímetros, por lo que se requieren pigmentos de dióxido de titanio muy finos.

- Se utiliza para darle color a artículos de plástico, como juguetes, cubiertas de dispositivos electrónicos, chapa de los automóviles, muebles, empaque, etc.
- El pigmento de este óxido absorbe parte de la radiación UV protegiendo su contenido por lo que es utilizado en pinturas especiales.
- Es utilizado en las fibras sintéticas, eliminando la apariencia grasosa causada por las propiedades translúcidas de la resina; los pigmentos de anatasa son preferidos en esta aplicación.
- Para el papel se utilizan rellenos “fillers”, como el caolín, tiza o talco. Los pigmentos de dióxido de titanio se utiliza en la industria del papel “muy” blanco y también se aplica como recubrimiento para hacer papel “artístico”.

Otras áreas de aplicación incluyen la industria cerámica, la medicina, la manufactura del cemento blanco y el coloreado del hule o linóleo. Los pigmentos de dióxido de titanio también se pueden utilizar como absorbentes de rayos UV en productos para el bronceado, jabones, polvos cosméticos, cremas, pasta de dientes, papel de cigarro y en la industria cosmética en general [10].

### **2.3.1. Métodos convencionales para obtener polvos de $TiO_2$**

Se han implementado industrialmente dos métodos para obtención del  $TiO_2$ , estos son el proceso sulfato y el proceso cloro; se estima que industrialmente el 47% de los polvos sintetizados de  $TiO_2$  son obtenidos siguiendo el proceso sulfato y 53% el proceso cloro [11].

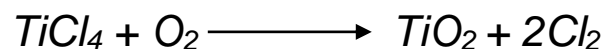
#### **Método Sulfato**

Fue el primer proceso comercial que se utilizó para la manufactura del  $TiO_2$ . El material que se usa tradicionalmente, como material de partida, es la ilmenita. El mineral es inicialmente secado, separado y clasificado de modo que se asegure la sulfatación en un baño con ácido sulfúrico concentrado o en una reacción continua de digestión exotérmica.

Se debe tratar de maximizar la conversión de  $TiO_2$  a sulfato de titanilo, soluble en agua, usando una cantidad mínima de ácido. Luego de precipitar el  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  y filtrar, para retirar las últimas impurezas, el sulfato de titanilo es evaporado e hidrolizado para producir “clusters” de óxido de titanio el cual, mediante un proceso de precipitación adecuado, toma el tamaño de partícula deseado. Estas partículas, después de un adecuado tratamiento térmico, adquieren la fase cristalina requerida [11].

### **Método con cloro**

También conocido como oxidación en llama, es el más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de  $TiO_2$ . En este proceso se parte de un mineral, o un compuesto sintético, con alta concentración de  $TiO_2$ . Se procede a mezclar este precursor con carbón y a favorecer la reacción con cloro, en una fuente fluidizada, a aproximadamente  $900^\circ C$  con el fin de producir  $TiCl_4$  puro. Mucho del éxito de este método está en las características de este intermedio, el cual puede ser purificado, analizado, almacenado y reprocesado tanto como sea necesario. Posteriormente se pasa a una segunda etapa en la cual se realiza la combustión, bajo una llama oxigenada del  $TiCl_4$ , favoreciéndose la siguiente reacción [11]:



Los productos formados por oxidación en llama son generalmente fases meta-estables que para el  $TiO_2$ , sería como fase mayoritaria, la anatasa [11].

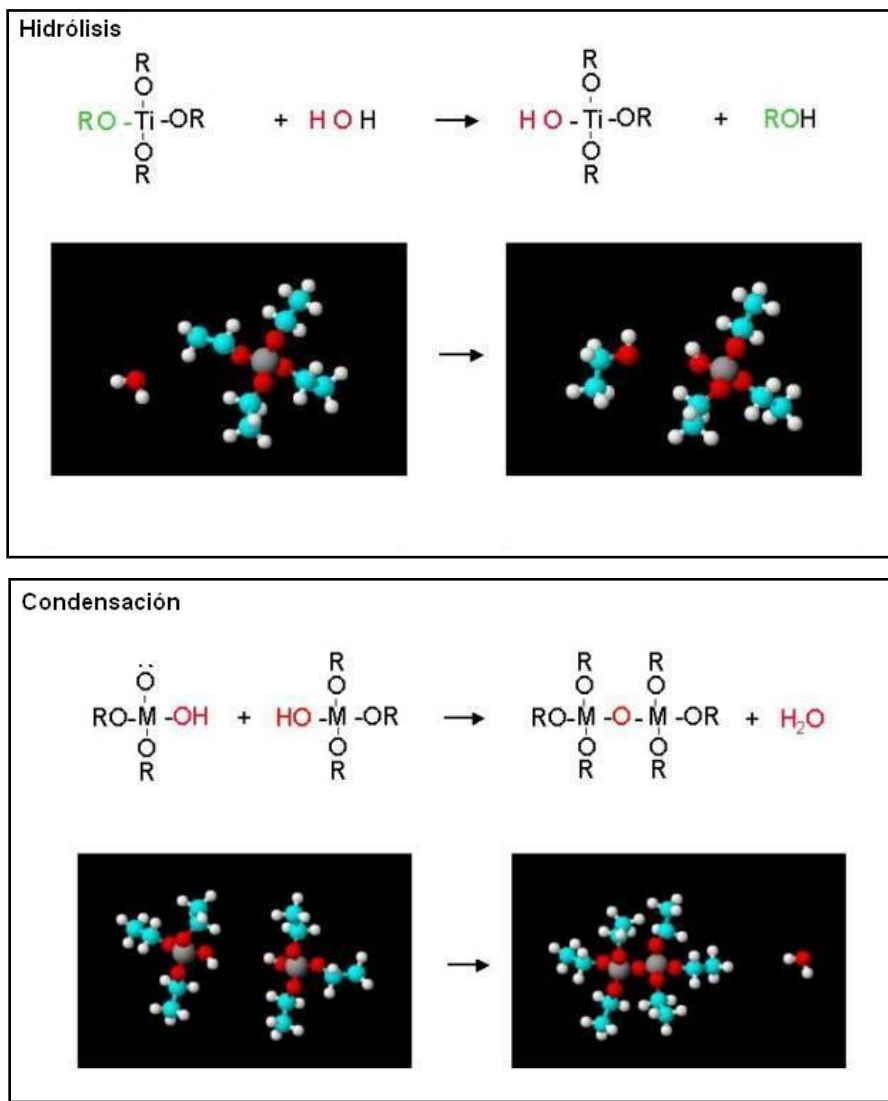
### **2.3.2. Métodos no-convencionales de síntesis utilizados para obtener polvos de $TiO_2$**

Los métodos no-convencionales que se utilizaron en este trabajo para obtener el dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), fase anatasa, fueron: sol gel y precursor polimérico (Pechini).

### **2.3.2.1. Método Sol-Gel**

El proceso de sol-gel es una ruta usada para sintetizar cerámicos amorfos y policristalinos, así como mezclas de óxidos. 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 les permite suspenderse gracias al movimiento Browniano), a una fase sólida, “gel” (sólido constituido por al menos dos fases, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [12].

Los precursores usados en la preparación del “sol” son generalmente sales metálicas inorgánicas o metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico de sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación, figura 2.3, para formar una suspensión coloidal, o “sol”; generalmente, al utilizar un ácido o base como catalizador, se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas en el líquido (solvente orgánico o acuoso). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, 1 a 1000 nm, que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones entre ellas son dominadas por las fuerzas de Van der Waals, coulómbianas y estérica; el “sol” es estabilizado por la repulsión estérica o por una combinación de las interacciones mencionadas anteriormente [12].



**Figura 2.3.** Esquema de las reacciones que ocurren en el seno del sistema, durante la formación del sol y su transición a gel [13].

La transformación posterior de sol a gel permite obtener materiales cerámicos en diversas formas; entre ellas conformar películas finas sobre un sustrato. Cuando el “sol” se coloca en un recipiente de vidrio, se forma un “gel húmedo” que con un secado y un tratamiento térmico adicional; adecuado, se puede convertir en un polvo cerámico [12]. En la figura 2.4 se muestra el procedimiento general de este método de síntesis.



**Figura 2.4.** Procedimiento general del método sol-gel.

Dentro de las ventajas que presenta el método de Sol-Gel se pueden considerar: control de la homogeneidad, y de las impurezas del sistema (alta pureza), preparación de cerámicas de grano fino (o grano grueso según el uso), control de la porosidad y cristalinidad del material, manufactura de piezas con formas especiales sin utilizar maquinaria especial, obtención de materiales ópticamente limpios, y baja temperatura de procesamiento, entre otras [14].

Las desventajas son el drástico encogimiento de la pieza durante el secado lo que ocasiona la aparición de microfisuras, la permanencia de trazas de carbono, en el óxido final, el largo tiempo de duración de la etapa de hidrólisis durante la obtención de piezas monolíticas, fibras y películas, el difícil secado de estructuras de forma compleja, la diferencia en la cinética de hidrólisis de los diferentes alcóxidos en los sistemas que contienen diferentes óxidos, en algunos casos la existencia de reactivos e intermediarios volátiles, la gran cantidad de solvente utilizado y el alto costo de los precursores[14].

#### **2.3.2.1.1. Procedimiento experimental utilizado para obtener el $\text{TiO}_2$**

La tabla 2.2, indica la referencia de los reactivos que se utilizaron para la conformación del sol con el fin de obtener los polvos de dióxido de titanio fase anatasa.



**Tabla 2.2.** Reactivos utilizados para la conformación de los soles de TiO<sub>2</sub>.

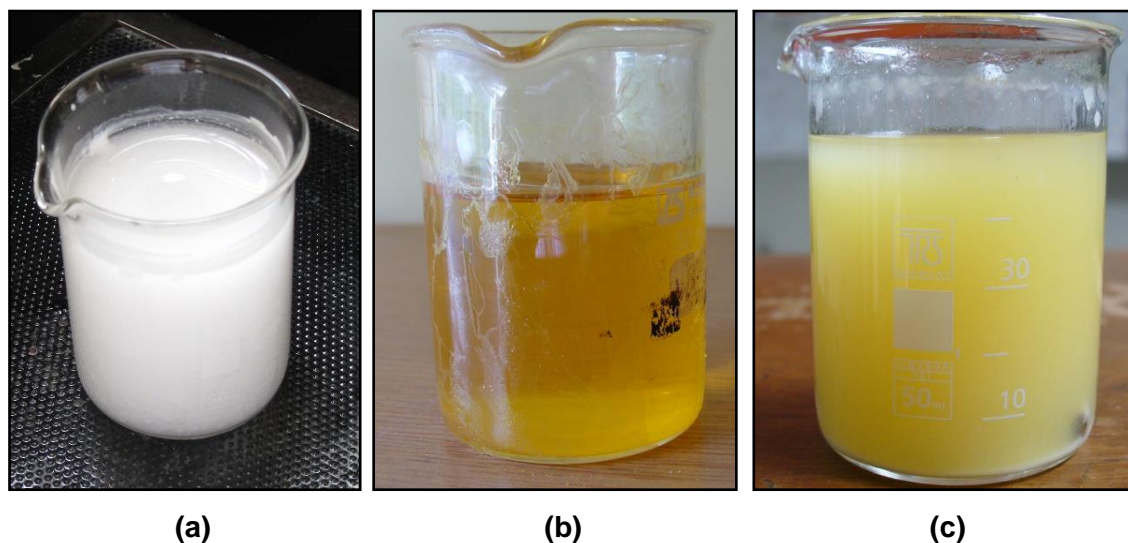
Ítem	REACTIVOS
1	Tetrabutoxido de titanio (TBT- 99% Across)
2	Acetilacetona (AcacH 98% J.T:Baker)
3	Alcohol etílico (Mallinckrodt)
4	Hidróxido de amonio (Merck)
5	Agua destilada

La obtención de los soles de TiO<sub>2</sub> se realizó a través de las reacciones de hidrólisis y policondensación del tetrabutoxido de titanio (TBT), Ti(OBu)<sub>4</sub>, acompañado con acetilacetona (AcacH) para reducir la velocidad de las reacciones de hidrólisis en el sistema TBT- solvente. Se adicionó hidróxido de amonio para obtener una condición básica en la solución, lo que favorecerá la formación de pequeñas partículas, nanométricas, frente a la formación de un gel polimérico. Se empleó alcohol etílico como disolvente en el cuál se adicionó al TBT, teniendo la precaución de que este reactivo no se hidrolizara al entrar en contacto con el medio ambiente, figura 2.5.



**Figura 2.5.** Montaje utilizado para que reaccione el alcohol con el precursor de titanio (TBT).

La solución se agitó durante 20 minutos y finalmente se adicionó el agua destilada, figura 2.6, 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. En la figura 2.6 se ilustra el aspecto de los diferentes sistemas estudiados durante la hidrólisis de los mismos.



**Figura 2.6.** Aspectos de la suspensión durante la reacción de hidrólisis ocurrida en los sistemas estudiados: (a) sin acomplexante, (b) relación Ti/AcacH: 2/1 y (c) relación Ti/AcacH: 3/1.

Un estudio de interés, para este trabajo, fue el de conocer el efecto acomplexante AcacH sobre las características finales del  $\text{TiO}_2$  obtenido, compuesto que normalmente se utiliza para controlar la reacción de hidrólisis del precursor (TBT en el presente caso). Para ello se tomaron dos relaciones TBT/AcacH con el fin de conocer el efecto de la presencia de este reactivo sobre las características fisicoquímicas del polvo cerámico obtenido (figura 2.6). En la tabla 2.3 se indican las relaciones y las cantidades de los reactivos que se utilizaron para conformar los soles estables de titanio. La concentración de los precursores es el principal parámetro analizado, así como la razón de concentración titanio-acetilacetona [Ti/AcacH].

**Tabla 2.3.** Concentraciones molares, para una solución de 50 mL, de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti y las relaciones Ti/AcacH a estudiar.

<b>Rc=Ti/AcacH</b>	<b>TBT (mL)</b>	<b>AcacH – Hidroxido de Amonio (mL)</b>	<b>Agua (mL)</b>	<b>Etanol (mL)</b>
Sin AcacH	10.98	0	0.85	38.17
2:1	10.98	1.62	0.85	36.55
3:1	10.98	1.08	0.85	37.09

Muestras de los soles, tomados a diferentes tiempos de envejecimiento, se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja para determinar la evolución de los grupos funcionales presentes en ellos. Muestras sólidas obtenidas al final del proceso se caracterizaron con difracción de rayos X (DRX) para identificar las fases cristalinas presentes.

Para determinar el efecto del tratamiento térmico sobre la estructura y propiedades del material obtenido, los soles conformados se dejaron envejecer durante 5 días obteniéndose un gel. El gel fue sometido a un programa de secado a 60°C en un horno (figuras 2.7 y 2.8), durante aproximadamente 4 días, hasta obtener los polvos cerámicos por la eliminación del solvente. A la muestra sólida seca se le realizó un tratamiento térmico posterior que involucró un incremento de la temperatura desde ambiente hasta 150°C con el fin de evaporar el agua fisisorbida y el solvente que aún exista. Posteriormente, se incrementó nuevamente la temperatura hasta 350, 450, 500, 600 o 700°C, a una velocidad de 3°C/min. El tiempo de residencia de la muestra a cada una de estas temperaturas fue de 2 horas.



**Figura 2.7.** Horno utilizado para el secado de las muestras, marca Jouan EU28.



**Figura 2.8.** Horno utilizado para el tratamiento térmico de los polvos cerámicos, marca Maxthermo.

#### **2.3.2.1.2. Caracterización del $\text{TiO}_2$ sintetizado por el método Sol-gel**

Los sólidos obtenidos de los tratamientos térmicos realizados, a diferentes temperaturas y durante tiempos diferentes, se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (MET y MEB).

## **Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)**

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR (longitud de onda entre 0.78 y 300  $\mu\text{m}$ ) por las moléculas en vibración. Una molécula absorbe la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. Analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia y de la intensidad de los enlaces de los grupos funcionales presentes [15].

Esta técnica se utilizó para determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en los polvos cerámicos de los sistemas a estudiar y como ellos evolucionaban durante la conformación del sol y la obtención de los polvos cerámicos. El equipo empleado fue el Termo Nicolet IR200 Spectrometer (figura 2.9) y se usó KBr para formar la pastilla. El análisis de las bandas presentes en el espectro fue realizado utilizando el software FITYK 0.8.6 (Marcin Wojdyr) y para la adaptación de curvas no simétricas se empleó la función PseudoVoigt que es la suma de la función Gaussiana y Lorentziana; esto permitió obtener cuatro parámetros (centro, área, ancho y altura) como resultado del proceso de deconvolución de las bandas.

Por otro lado, como no es posible realizar un análisis cuantitativo utilizando esta espectroscopia, para determinar la concentración de estos grupos en la muestra, se utilizó el concepto el concepto de área integrada (área de la curva de convolución correspondiente al grupo de interés dividido por el área total de la banda) para tener una idea de que tan importante es este grupo funcional en la muestra.

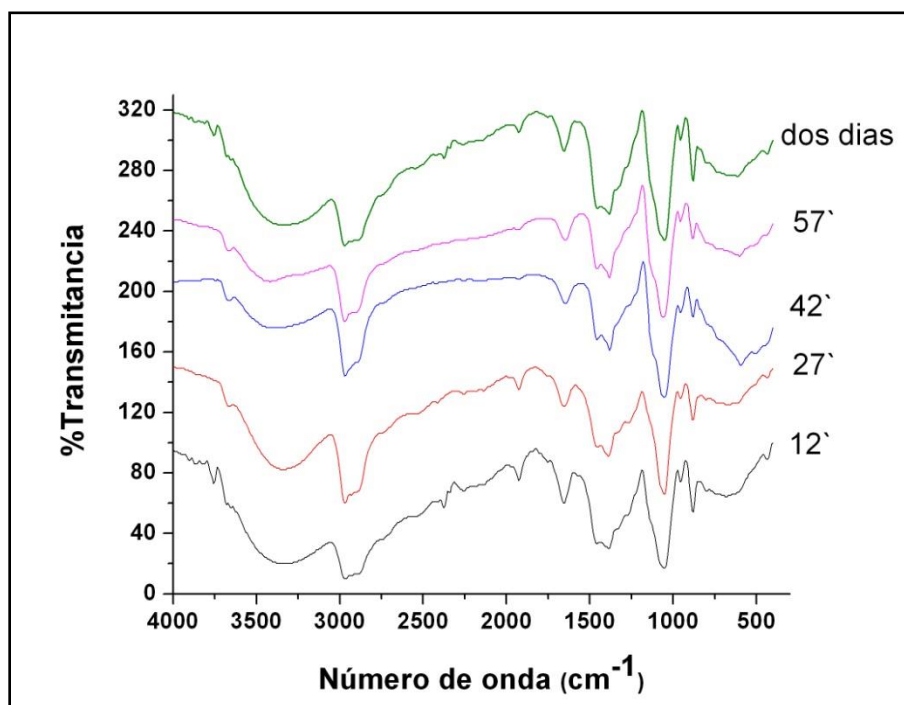


**Figura 2.9.** Espectrómetro de Infrarrojo (FTIR), marca Termo Nicolet IR200, utilizado en este trabajo.

Conformados los soles, utilizando la metodología descrita anteriormente, se encontró que dependiendo de la relación molar [Ti/Acach] el sistema presentaba diferente coloración: 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 se pudo apreciar, en los diferentes sistemas, un cambio de coloración del sólido durante el tratamiento térmico al que fue sometido, de un color café oscuro y “beige” a blanco que presentó la muestra tratada a temperaturas altas, entre 500 y 700°C.

## Estudio de la conformación del sol de titanio

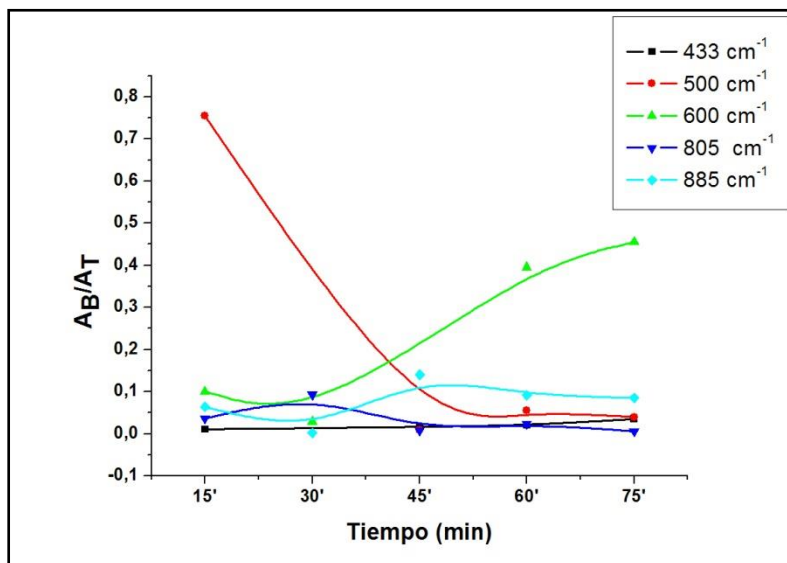
### Sistema sin Acach



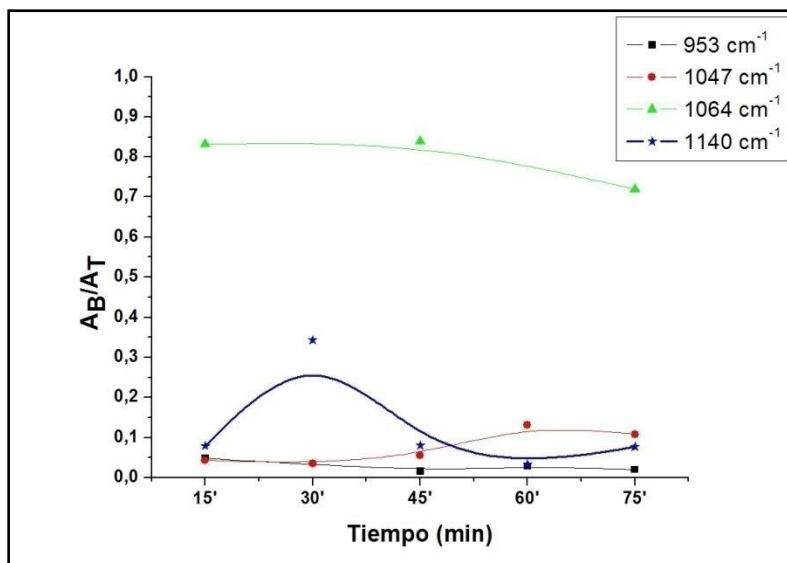
**Figura 2.10.** Espectros IR de las muestras sin Acach analizadas (tiempos cortos).

En la figura 2.10 se muestran los espectros IR de muestras tomadas en los primeros instantes del proceso de conformación del sol. Observando con cuidado ciertas regiones del espectro, figura 2.11, para tiempos cortos (15 minutos), se observa una banda alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$ , figura 2.11(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 del hidróxido de titanio [16]; el valor del área integrada de esta banda es alto y disminuye con el tiempo, lo que indica la poca presencia de estos enlaces en la muestra. La banda a  $600\text{ cm}^{-1}$ , 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 dice la literatura [17]. La banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar al grupo funcional Ti-OH [16] y su área integrada se mantuvo constante con el

transcurso del tiempo. Así mismo, la banda a  $885\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo  $\gamma(\text{C-O})$  [17], y mantuvo el valor de área integrable estable hasta el final del análisis.



(a)



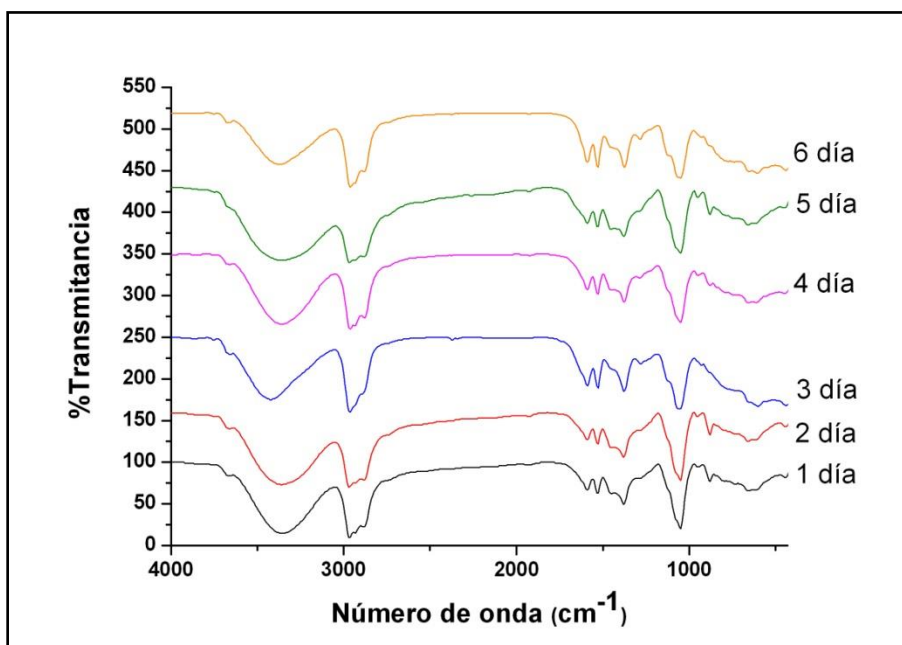
(b)

**Figura 2.11.** Curvas que indican la evolución del área integrada,  $A_B/A_T$  para tiempos cortos, de las bandas a: (a) 433, 500, 600, 805 y  $885\text{ cm}^{-1}$ ; y (b) 953, 1047, 1064 y  $1140\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio.

En la figura 2.11(b), la banda ubicada a  $953\text{ cm}^{-1}$  se puede asociar a los modos  $\gamma(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-C})$  [18], tal que el valor de su área integrada es baja y estable lo que indicaría poca concentración de estos grupos funcionales en la muestra. Por otro lado, las bandas a

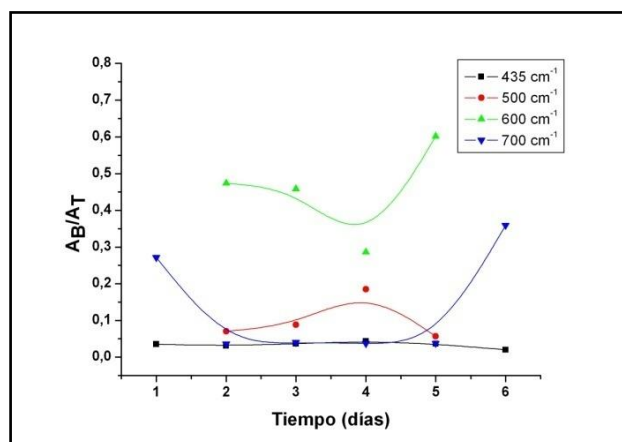


1047, 1064 y  $1140\text{ cm}^{-1}$ , que se pueden asignar a los modos  $\gamma(\text{Ti-O-C})$ , presentaron un valor de área integrada estable. La banda a  $1130\text{ cm}^{-1}$  también da información de la reacción de hidrólisis del TBT [17]. El valor de área integrada de las bandas a 1047 y  $1140\text{ cm}^{-1}$  fue bajo y estable mientras que el de la banda a  $1064\text{ cm}^{-1}$  se mantuvo alto.

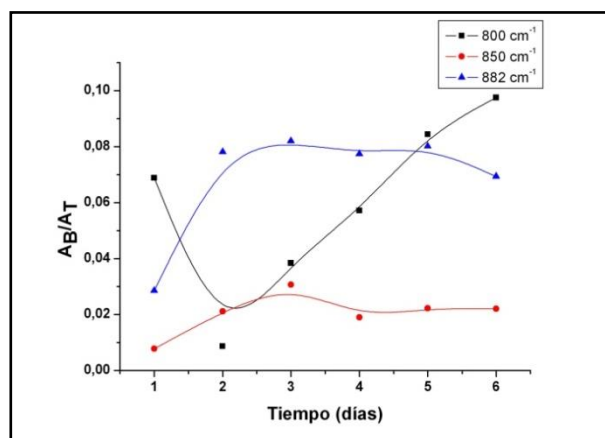


**Figura 2.12.** Espectros IR de las muestras sin AcacH analizadas (tiempos largos).

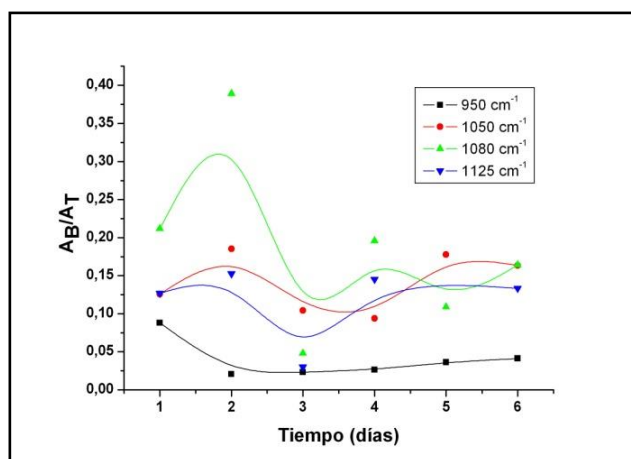
En la figura 2.12 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras tomadas del sistemas en tiempos largos del proceso. Las bandas a 500 y  $700\text{ cm}^{-1}$ , figura 2.13(a) corresponden a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-Ti [18]; mientras que el área integrada de la banda a  $500\text{ cm}^{-1}$  se mantuvo estable, la de  $700\text{ cm}^{-1}$  disminuyó. La banda a  $600\text{ cm}^{-1}$ , que se puede asociar al grupo funcional Ti-O, inicialmente aumentó su área integrada y luego permaneció estable con un cierto valor relativamente alto.



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.13.** Curvas que indican la evolución del área integrada,  $A_B/A_T$ , para tiempos largos, de las bandas a: (a) 435, 520, 600 y 700  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 800, 850 y 882  $\text{cm}^{-1}$  y (c) 950, 1050, 1047, 1080 y 1125  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio.

La banda a 800  $\text{cm}^{-1}$ , figura 2.13(b), que se puede asignar a la tensión angular del grupo funcional Ti-OH, presentó un valor de área integrada baja y al final aumentó su valor levemente. Este resultado indica que con el paso de los días se formaron en el sistema enlaces Ti-OH, reiterando el avance de las reacciones de hidrólisis y condensación en el sistema. Las bandas a 850 y 882  $\text{cm}^{-1}$  constituyen un doblete que se podría asociar al modo vibracional  $\gamma(\text{C-O})$  [17]; su área integrada aumentó inicialmente y al final se estabilizó (ver figura 2.13(b)).

La banda ubicada a  $950\text{ cm}^{-1}$ , figura 2.13(c), corresponde a los modos  $\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$ , [18], mantuvo un valor bajo de su área integrada indicando poca presencia de estos grupos funcionales en el sistema. Las bandas a  $1050$ ,  $1080$  y  $1125\text{ cm}^{-1}$  se pueden asociar a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-C cuando el Ti se une al  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$  [17]; sus valores de área integrada, aunque oscilan mucho, no presentan grandes variaciones. La banda a  $1125\text{ cm}^{-1}$  da información de la reacción de hidrólisis del TBT [17] y su área integrada permanece estable (ver figura 2.13(c)).

Las bandas de interés para analizar lo que ocurre en el sistema, son las ubicadas a  $\sim 500$  y  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  (grupo funcional Ti-O-Ti),  $800\text{ cm}^{-1}$  (grupo funcional Ti-OH),  $600\text{ cm}^{-1}$  (grupo funcional Ti-O) y las bandas a  $1050$ ,  $1080$  y  $1125\text{ cm}^{-1}$  (grupo funcional Ti-O-C). Con base en los espectros de las figuras 2.10 a 2.13 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  $1064\text{ cm}^{-1}$  (grupo funcional Ti-OC) que permanece estable con un valor alto. Indudablemente existe en el sistema mayor cantidad de grupos funcionales Ti-O-C y Ti-O, mayores valores de área integrada (figuras 2.11(a) y 2.11 (b)); la presencia de enlaces Ti-O-Ti y Ti-OH son bajas, figura 2.11(a), indicando que las reacciones de policondensación no son las más importantes para tiempos cortos. Para tiempos largos, figura 2.13, es evidente el incremento de la cantidad de enlaces Ti-O-Ti, banda a  $700\text{ cm}^{-1}$  y Ti-O, banda a  $600\text{ cm}^{-1}$  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.

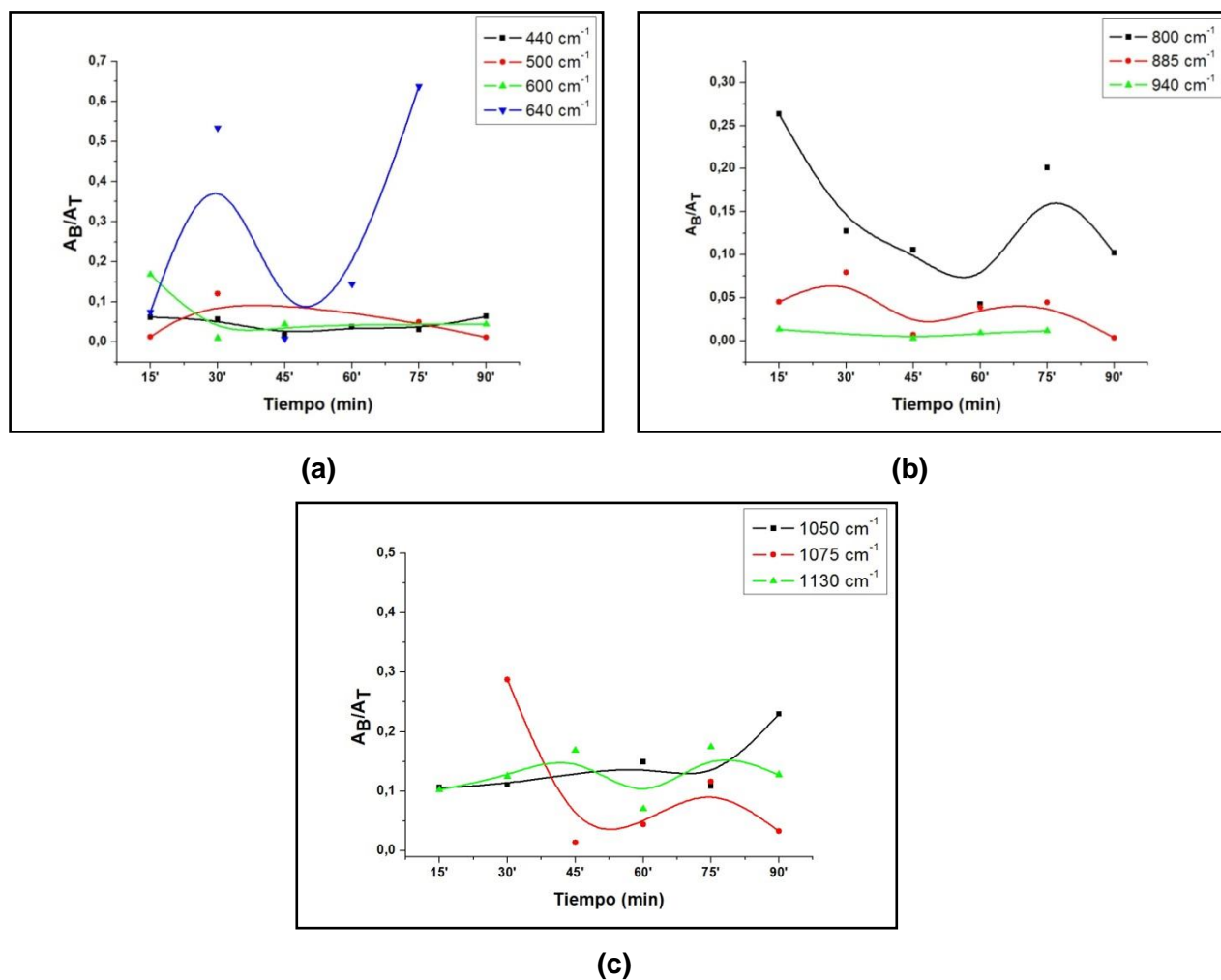
### Sistemas con AcacH

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

#### a) Sistema Ti/AcacH = 2/1

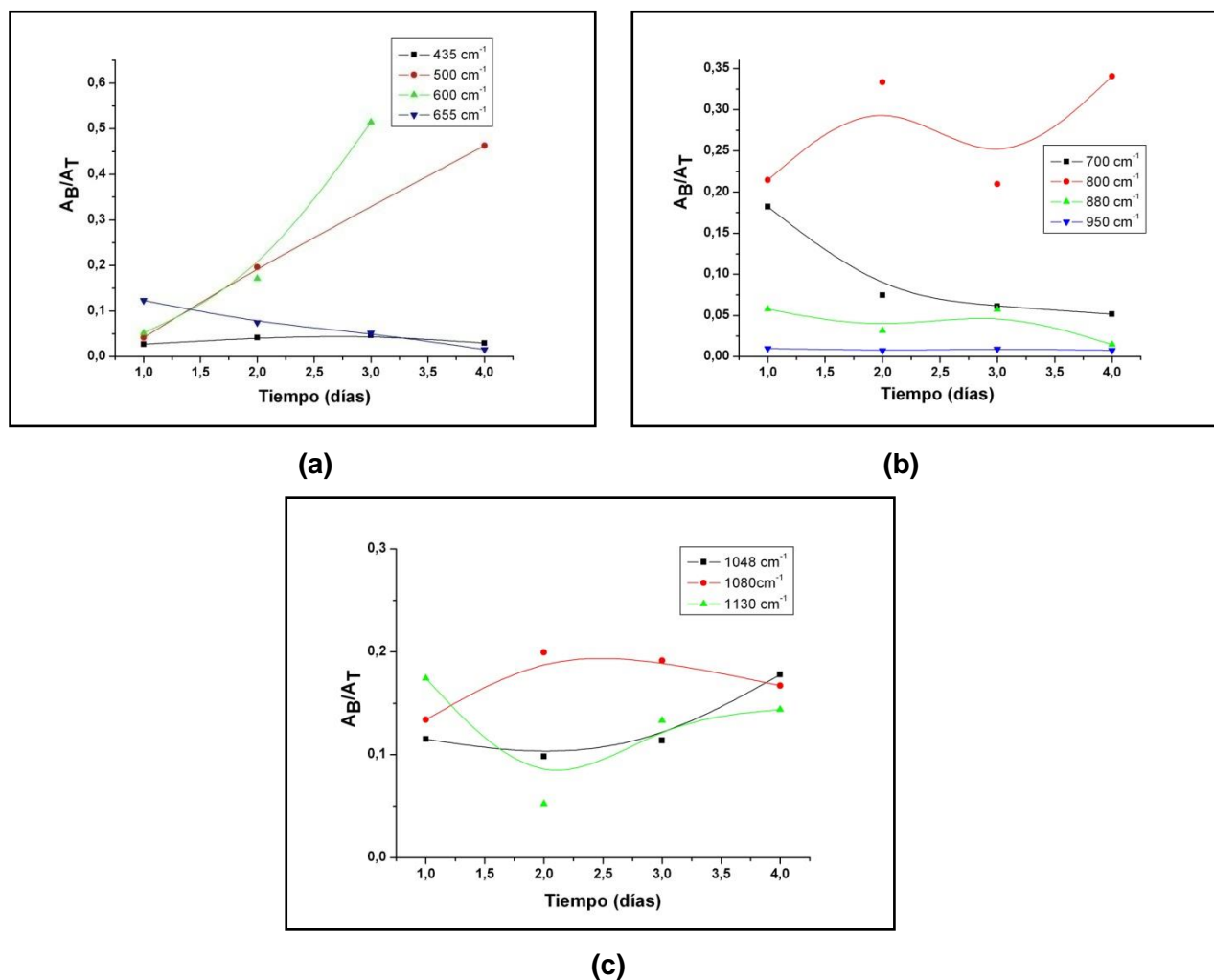
La adición del acomplejante (acetilacetona) da como resultado nuevas bandas, por los enlaces que forma este compuesto con las otras especies que existen en el sistema, y

modificación de la ubicación de las ya existentes. A tiempos cortos, figura 2.14(a), se observa que la banda ubicada en  $640\text{ cm}^{-1}$  y que corresponde a un modo vibracional del enlace Ti-AcacH [18], cuyo valor de área integrada es relativamente alta denotando una apreciable presencia de este grupo funcional en el sistema.



**Figura 2.14.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_B/A_T$  para tiempos cortos, de las bandas a: (a) 440, 500, 600 y  $640\text{ cm}^{-1}$ ; (b) 800, 885 y  $940\text{ cm}^{-1}$  y (c) 1050, 1075 y  $1130\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH ( $\text{Ti}/\text{AcacH} = 2/1$ ).

La banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  (grupo funcional Ti-OH) disminuye su valor de área integrada. Por otro lado, la banda a  $885\text{ cm}^{-1}$  figura 2.14(b), que se pueden asociar a modos vibracionales del grupo C-O, tiene un área integrada relativamente baja. La banda ubicada a  $940\text{ cm}^{-1}$ , 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).



**Figura 2.15.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_B/A_T$  para tiempos largos, de las bandas a: (a)  $435, 500, 600$  y  $655\text{ cm}^{-1}$ ; (b)  $700, 800, 880$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  y (c)  $1048, 1080$  y  $1130\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH ( $\text{Ti}/\text{AcacH} = 2/1$ ).

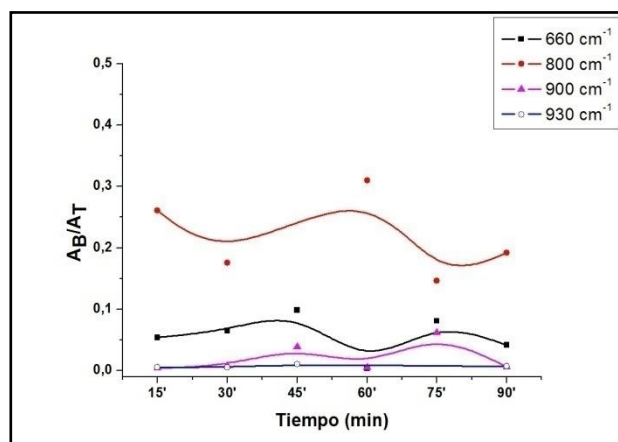
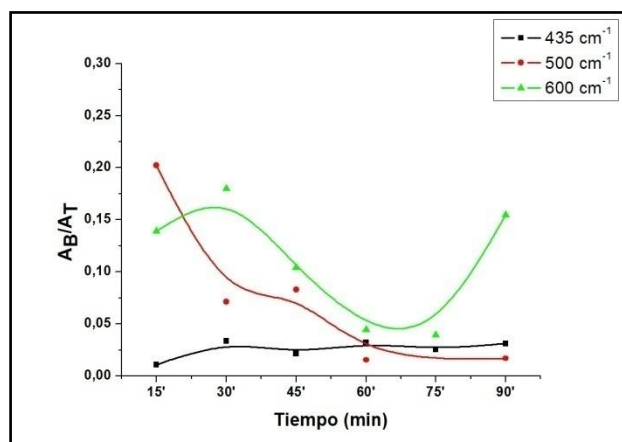
Observando la figura 2.15, tiempos largos de reacción, se destacan las áreas integradas relacionadas con las bandas a  $600\text{ cm}^{-1}$ , asociada al grupo funcional Ti-O [17], y  $655\text{ cm}^{-1}$

que se puede asignar al modo vibracional del Ti-AcacH, figura 2.15(a). En los espectros IR siguen presentes las bandas a 800 (grupo Ti-OH) y 880  $\text{cm}^{-1}$ , que se puede asociar a modos vibracionales del (C-O), y la banda ubicada a 950  $\text{cm}^{-1}$  asociada a modos vibracionales de los grupos  $\gamma(\text{C-O}) + \gamma(\text{C-C})$ , [16], figura 2.15(b).

Por otro lado siguen presentes, con valores estables de área integrada, las bandas que se asocian a modos vibracionales del grupo funcional Ti-O-C (1048, 1080 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ ), tal como lo indica lo figura 2.15(c).

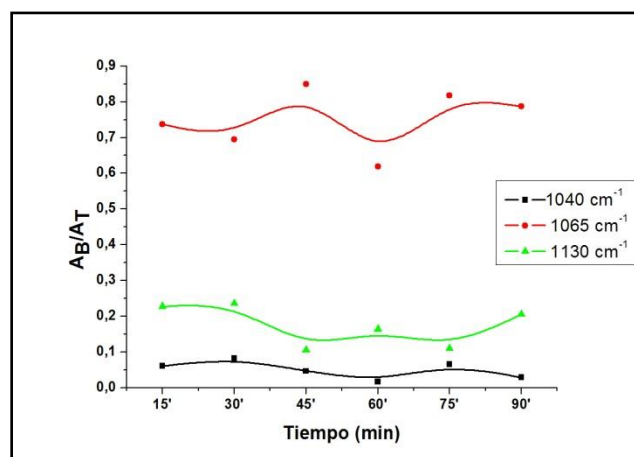
*b) Sistema Ti/AcacH = 3/1*

El comportamiento de este sistema en tiempos cortos, figura 2.16, se asemeja mucho a aquel que no contenía AcacH (figuras 2.11 y 2.13). En figura 2.17, se observa el área integrada de las bandas para tiempos largos de reacción para el sistema Ti/AcacH = 3/1. Ya no son evidentes las bandas a  $\sim 620$  y  $\sim 680$   $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a modos vibracionales del enlace Ti-AcacH, pero si lo son las bandas a 600  $\text{cm}^{-1}$  (grupo Ti-O) y  $\sim 500$  y 700  $\text{cm}^{-1}$ , estas últimas asociadas al grupo funcional Ti-O-Ti (figura 2.17(a)). Por otro lado, para esta suspensión, vuelve a ser evidente la presencia de la banda a 800  $\text{cm}^{-1}$  (grupo Ti-OH) que indica el desarrollo y avance de las reacciones de hidrólisis en el sistema. En la tabla 2.4 se hace un resumen de las bandas más importantes en los sistemas de Ti sintetizados por el método sol-gel.



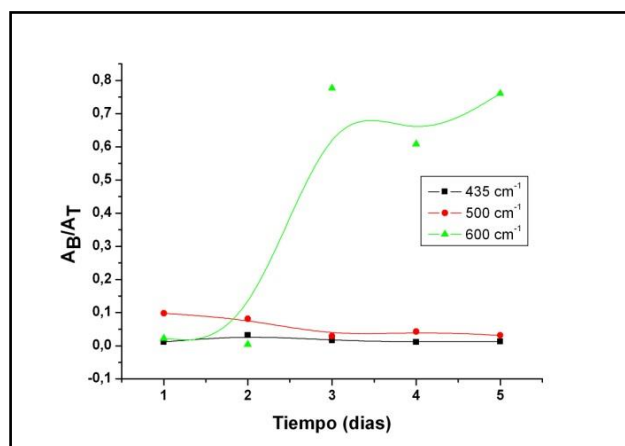
(a)

(b)

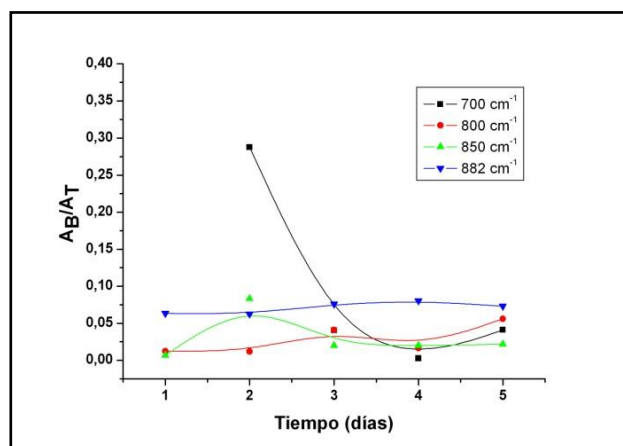


(c)

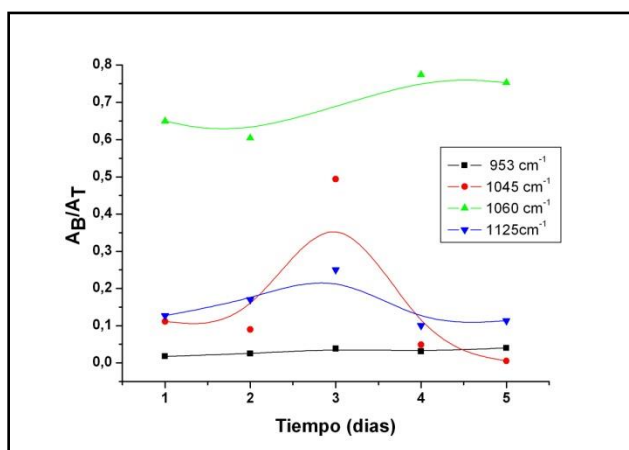
**Figura 2.16.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_B/A_T$  para tiempos cortos, de las bandas a: (a) 435, 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 660, 800, 890 y 930  $\text{cm}^{-1}$  y (c) 1040, 1065 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH (Ti/AcacH = 3/1).



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.17.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$  para tiempos largos, de las bandas: (a) 435, 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 700, 800, 850 y 882  $\text{cm}^{-1}$  y (c) 953, 1045, 1060 y 1125  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH ( $\text{Ti}/\text{AcacH} = 3/1$ ).

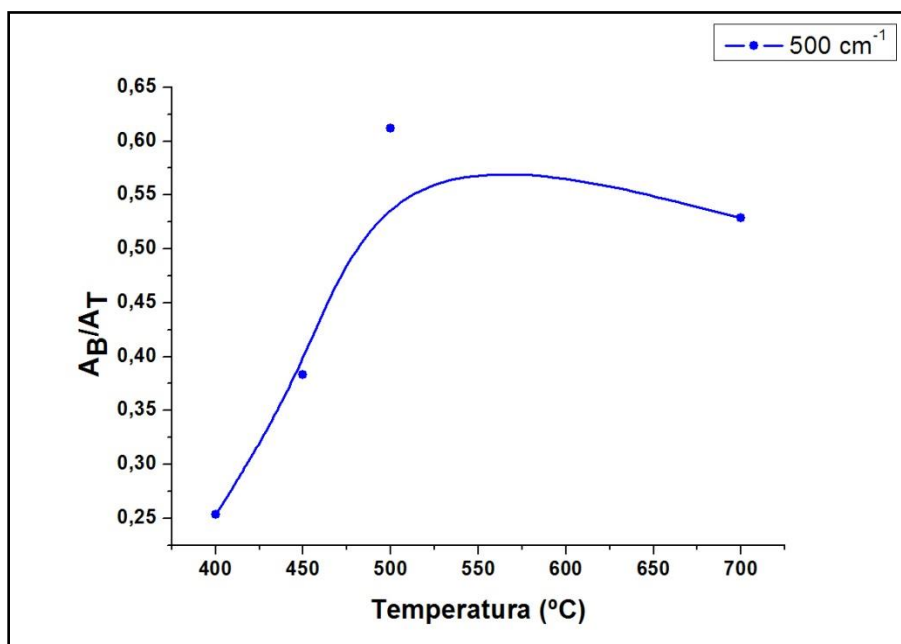


**Tabla 2.4.** Bandas de IR más importantes en los espectros correspondientes a los sistemas de Ti sintetizados por el método sol-gel.

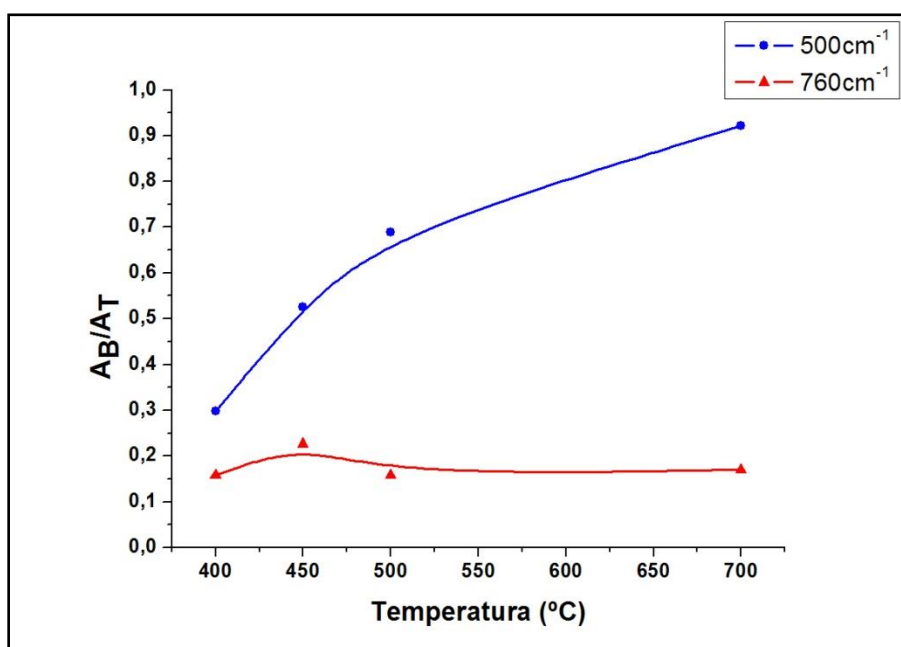
Sin AcacH		2/1		3/1		GRUPO FUNCIONAL
Tiempos cortos $\text{cm}^{-1}$	Tiempos Largos $\text{cm}^{-1}$	Tiempos cortos $\text{cm}^{-1}$	Tiempos Largos $\text{cm}^{-1}$	Tiempos cortos $\text{cm}^{-1}$	Tiempos Largos $\text{cm}^{-1}$	
435	435	435	435	435	435	Ti-C
500		500	500	480	495	Ti-O-Ti
	520			545		Ti-O-Ti
600	600	600	600	600	600	v Ti-O
		620				Ti-AcacH
			660	655		Ti-AcacH
		684				Ti-AcacH
	700				700	Ti-O-Ti
	800			800	800	Característica de TBT
840	850	845	850		845	v(C-O) en $864 \text{ cm}^{-1}$
885	880	885	880		880	v(C-O) en $864 \text{ cm}^{-1}$
				900		v(C-O) + v(C-C) ---- Ti-AcacH
		940	950	930		v(C-O) + v(C-C) ---- Ti-AcacH
955	950				955	v(C-O)
	1040		1040			$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1045	1047	1047	1047	1040	1047	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1075	1080	1080	1080	1075	1085	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1130	1120	1125	1120	1130	1125	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$ Información sobre la reacción de hidrólisis del TBT

### ***Evolución de los grupos funcionales con el tratamiento térmico***

Finalmente, en la figura 2.18, se muestra la variación del valor del área integrada de las bandas a  $500$  y  $760 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas al grupo funcional Ti-O-Ti, de los sólidos obtenidos de sistemas sin AcacH, figura 2.18(a), y con AcacH en una relación Ti/AcacH = 3/1, figura 2.18(b), al tratar térmicamente muestras sólidas obtenidas de estos sistemas. 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 incrementa al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Lo anterior indica cómo 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  $450^\circ\text{C}$ , reiterando así los resultados de DRX, que se indican a continuación.



(a)



(b)

**Figura 2.18.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$ , de las bandas a 500 y 760  $\text{cm}^{-1}$  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.

## Difracción de Rayos X (DRX)

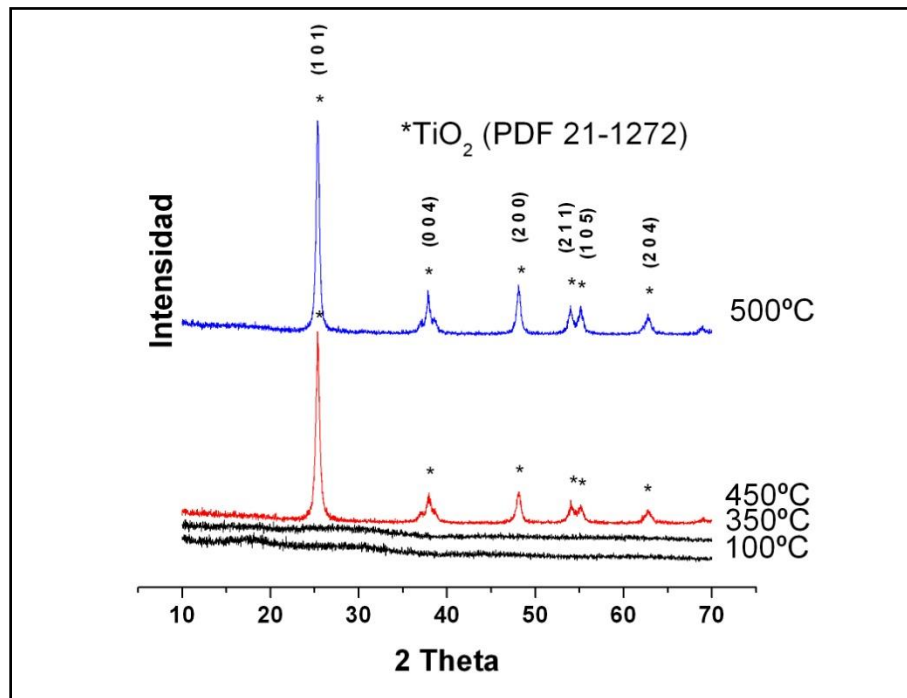
La difracción de rayos X es una técnica en la que un haz de rayos X pasa a través de una muestra de la sustancia sujeta a estudio. El haz se dispersa en varias direcciones determinadas por la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable. Sus mayores limitaciones se deben a la necesidad de trabajar con sistemas cristalinos, por lo que no es aplicable a disoluciones, a sistemas biológicos *in vivo*, a sistemas amorfos o a gases [19].

Con esta técnica se determinaron las fases cristalinas presentes en los polvos cerámicos obtenidos, tanto para muestras que no contenían AcachH como para aquellas que sí tenían este complejo. El equipo empleado fue el Philips PW1710 (figura 2.19) utilizando la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ , en el intervalo  $2\theta$  entre  $10^{\circ}$  y  $70^{\circ}$  a una velocidad de barrido de  $0.04^{\circ}\text{s}^{-1}$



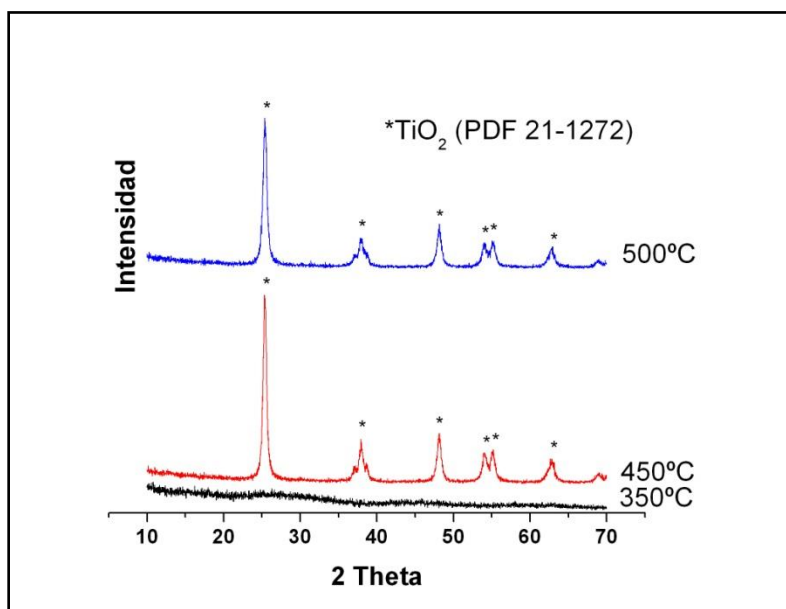
**Figura 2.19.** Difractómetro de rayos X (DRX), marca Philips PW1710, utilizado en este trabajo.

Los difractogramas de la figura 2.20, sin acomplexante, indican que las muestras son amorfas aún a 350°C pero que al tratarlas a 450°C cristalizan obteniéndose como fase cristalina principal la anatasa (PDF 21-1272); la muestra tratada a 500°C, durante 2 horas, sigue presentando el TiO<sub>2</sub> fase anatasa como principal fase cristalina.



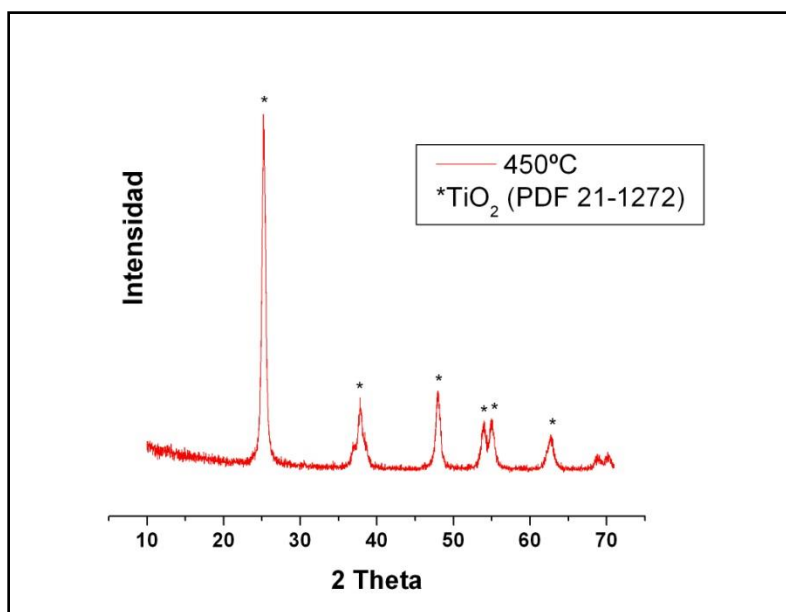
**Figura 2.20.** Difractogramas de DRX de muestras sólidas del sistema con titanio, sin acomplexante, secadas a 100°C, durante 2 días, y posteriormente tratadas a 350, 450 y 500°C por 2 horas.

Los difractogramas de la figura 2.21, corresponden a muestras que contienen acomplexante en una relación 2/1 e indican que al tratar el sólido a 350°C este es amorfo y que a 450°C el sólido cristaliza obteniéndose como principal fase la anatasa (TiO<sub>2</sub>). Igual que para el caso anterior, la muestra tratada a 500°C, durante 2 horas, se presenta como principal fase cristalina el TiO<sub>2</sub>-anatasa (PDF 21-1272).



**Figura 2.21.** 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 2.22 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 TiO<sub>2</sub>-anatasa (PDF 21-1272).



**Figura 2.22.** Difractograma de DRX del sistema de titanio, con acomplejante (relación 3/1), y que fue tratado a 450°C por 2 horas.

## **Microscopía Electrónica**

Se utilizó este tipo de microscopía para determinar el tamaño y la morfología de las partículas que conforman los polvos cerámicos sintetizados.

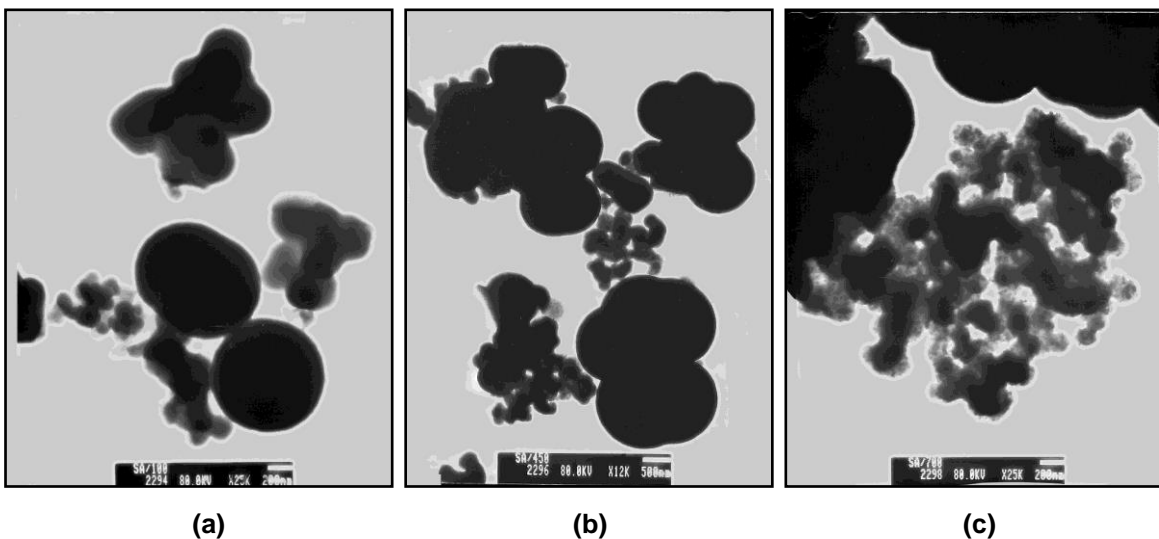
### ***Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

El equipo empleado para este ensayo fue el JEOL JEM-1200 para MET (figura 2.23). En esta microscopia se utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, con el fin de aumentar la potencia amplificadora del microscopio óptico limitado por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtiene utilizando los electrones que atraviesan la muestra [20].



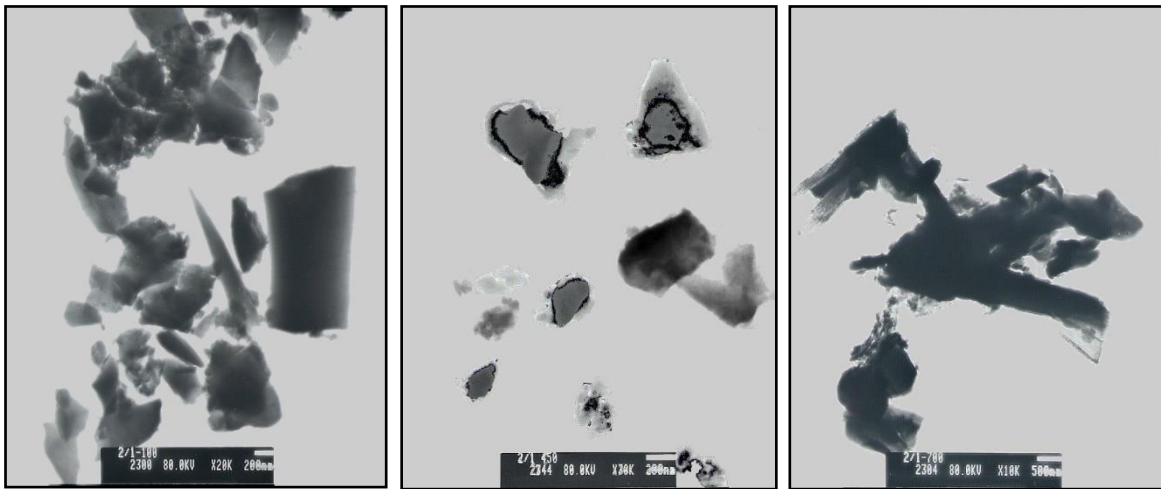
**Figura 2.23.** Microscopio electrónico de transmisión (MET), marca JEOL JEM-1200 (Unidad de Microscopía Electrónica – Unicauca), utilizado en este trabajo.

En la figura 2.24 se ilustran las fotografías obtenidas con MET de las muestras sintetizadas del sistema sin AcacH tratadas a 100°C, 450°C y 700°C por 2 horas. En ellas se observa la presencia de partículas esféricas, con un tamaño promedio de 100 nm y otras que superan los 500 nm. A medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico, la muestra presenta partículas de mayor tamaño, figura 2.24(a) y 2.24(b), lo que pone en evidencia el efecto de la temperatura sobre la microestructura del sólido y la posibilidad de que se favorezca la sinterabilidad de las partículas primarias. En la figura 2.24(c) aparecen partículas esferoidales, de alrededor de 100 nm.



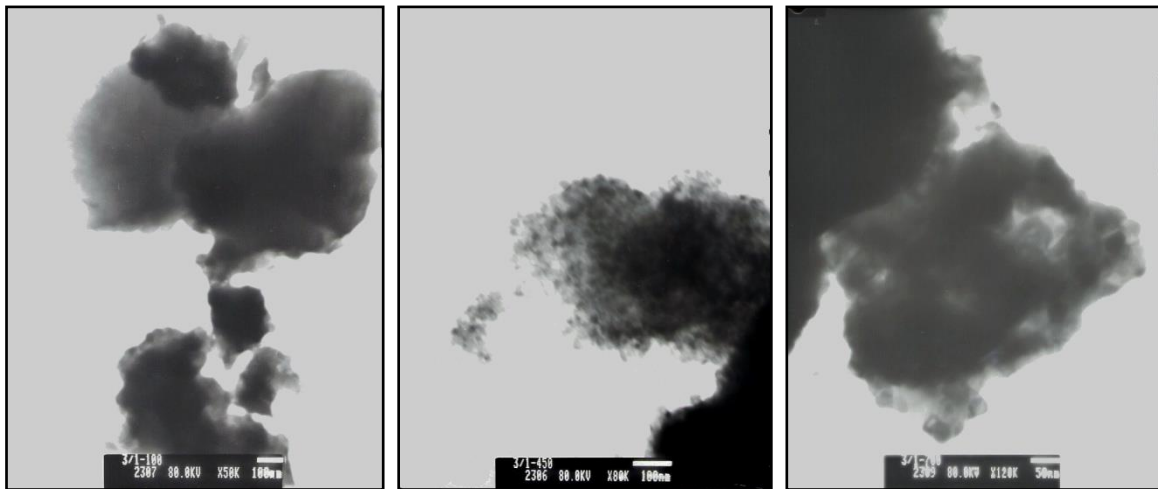
**Figura 2.24.** Fotografías obtenidas con MET de las muestras de TiO<sub>2</sub>, sistema sin AcacH, a: (a) 100°C, (b) 450°C y (c) 700°C.

En la figura 2.25 se observan las muestras sólidas del sistema Ti/AcacH= 2/1. En este caso las partículas son mayores a 200 nm y presentan formas irregulares con bordes agudos. Con el incremento de la temperatura se observa la formación de aglomerados de alrededor de 700 nm.



**(a)** **(b)** **(c)**  
**Figura 2.25.** Fotografías obtenidas con MET de las muestras de  $\text{TiO}_2$ , sistema 2/1, a: (a) 100°C, (b) 450°C y (c) 700°C.

Por otro lado, para el sistema 3/1 se observan partículas con formas irregulares y bordes suaves, con tamaños superiores a los 100 nm, figura 2.26; a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento se forman aglomerados que contienen partículas pequeñas de forma irregular con un tamaño aproximado de 10 nm (figuras 2.26(b) y 2.26(c)).

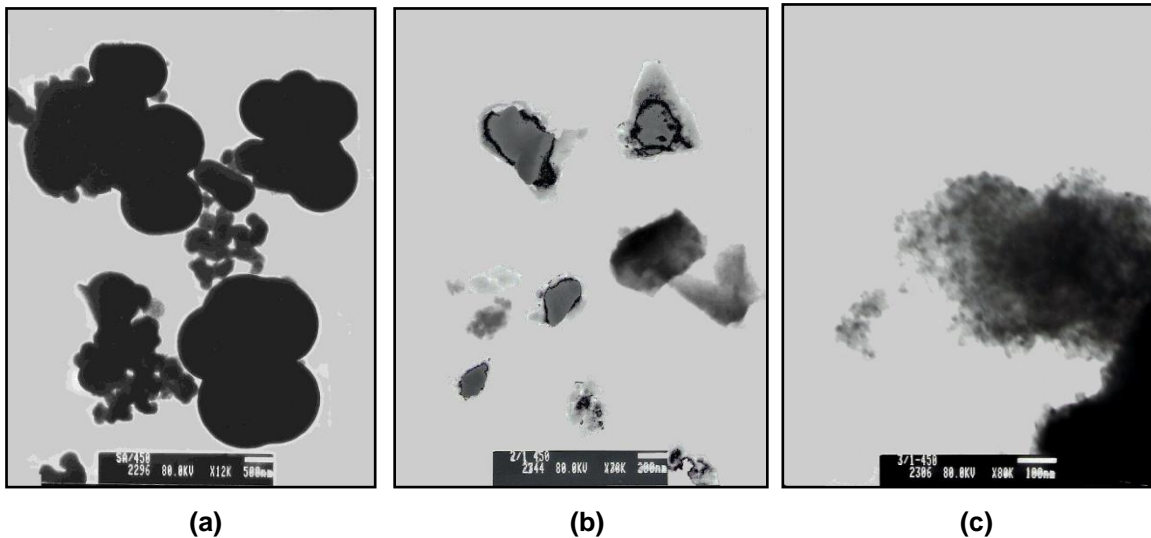


**(a)** **(b)** **(c)**  
**Figura 2.26.** Fotografías obtenidas con MET de las muestras de  $\text{TiO}_2$ , sistema 3/1, a: (a) 100°C, (b) 450°C y (c) 700°C.

Si se comparan las partículas obtenidas por los tres sistemas, figura 2.27, se puede observar que, en primer lugar, la presencia del acomplejante varía la forma de la partícula; en el sistema Sin Acach se obtienen partículas esféricas y con aglomerados de gran



tamaño mientras que en el sistema 2/1 y 3/1 se obtienen partículas con formas irregulares. Es importante destacar que en los tres casos se obtienen partículas con un tamaño de aproximadamente 100 nm, por lo que utilizando este método de síntesis se puede garantizar la obtención de partículas de tamaño nanométrico.



**Figura 2.27.** Fotografías obtenidas con MET de las muestras de  $\text{TiO}_2$  tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  para los sistemas: (a) sin Acach, (b) TBT/Acach = 2/1 y (c) TBT/Acach = 3/1.

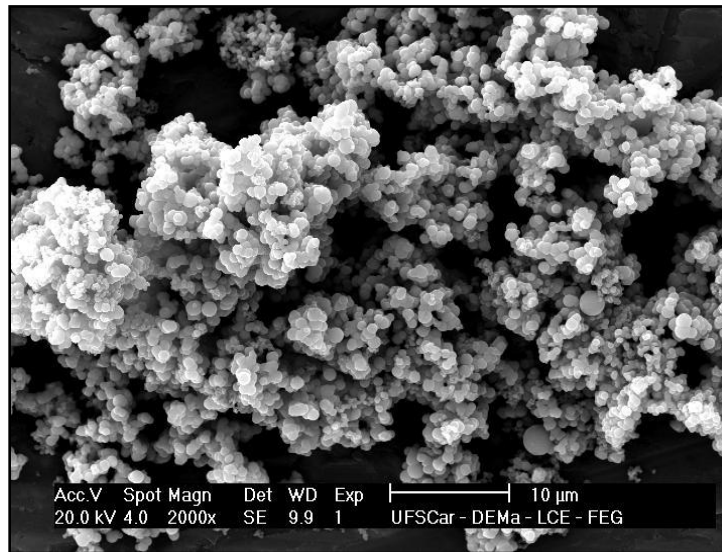
### ***Microscopía Electrónica de Barrido***

El equipo que se empleo para este estudio fue JEOL JMS-6430F (figura 2.28). La superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones (“back-scattered”) se recoge y se muestra con la misma velocidad en un tubo de rayos catódicos (una pantalla similar a la de televisión). La imagen que aparece en la pantalla puede fotografiarse, y muestra las características de la probeta. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que esté o no pulida y atacada. Son posibles aumentos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, micro-sonda EDS, se consigue el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas [21].

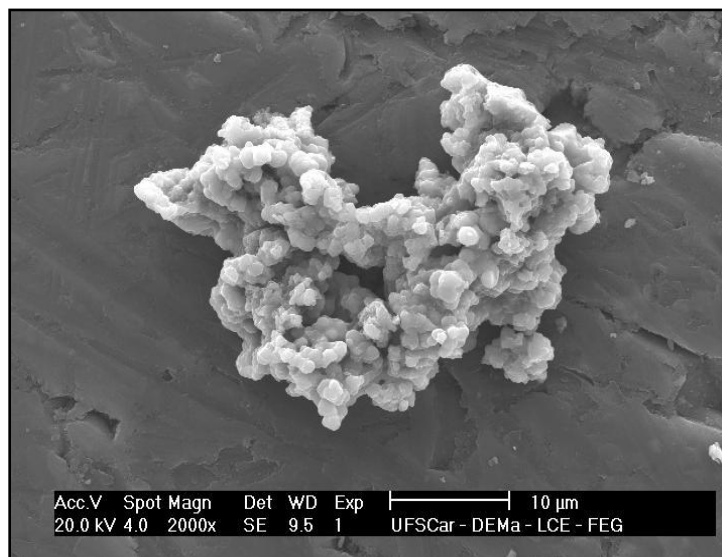


**Figura 2.28.** Microscopio electrónico de Barrido (MEB), marca JEOL JSM-6340F, utilizado en este trabajo.

En las figuras 2.29(a) y 2.29(b) se ilustran las fotografías obtenidas con MEB de muestras de los sistemas sin Acach y 2/1, tratadas a 450°C, cuya fase cristalina es la anatasa. En ellas se observa la presencia de aglomerados mayores a 10  $\mu\text{m}$ , compuesta de partículas menores a 1  $\mu\text{m}$ .



(a)



(b)

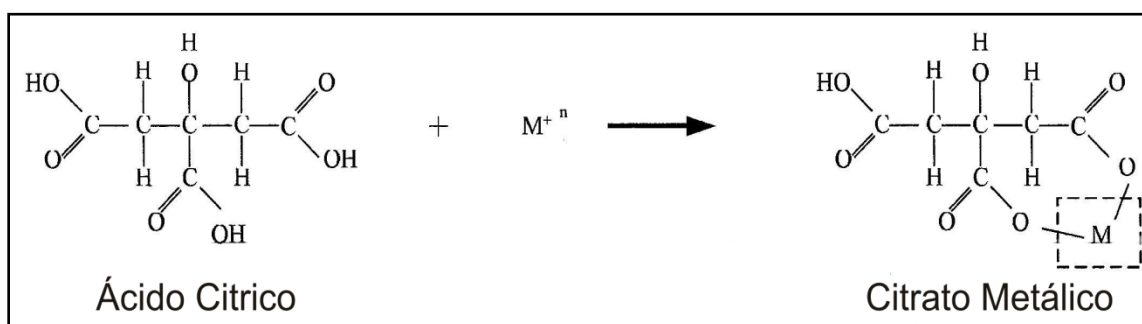
**Figura 2.29.** Fotografías obtenidas con MEB de muestras de  $\text{TiO}_2$ , tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ , que corresponden a los sistemas: (a) sin Acach y (b) TBT/Acach = 2/1.

### 2.3.2.2. Método de Precursor Polimérico (Pechini)

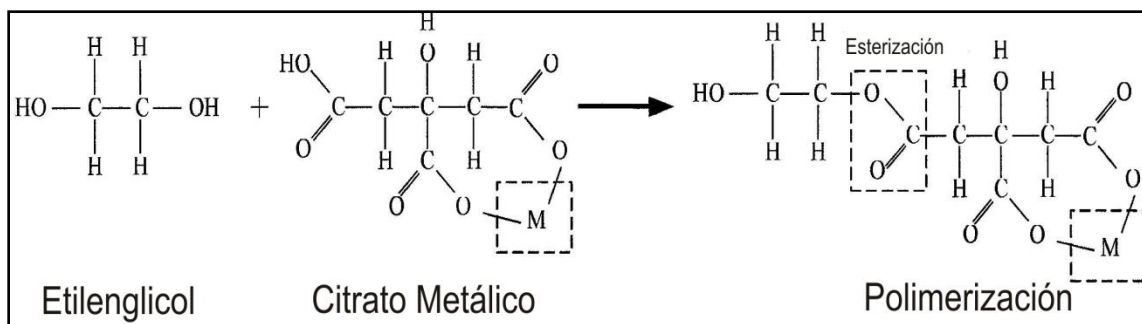
El método Pechini [22] se realiza en un medio líquido conformado por un polialcohol y un ácido carboxílico, principalmente ácido cítrico, solución en la que son solubles un amplio rango de sales metálicas [23]. La presencia simultánea de un polialcohol y un ácido carboxílico, facilita el proceso de poliesterificación. Esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos

orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes requeridos para la formación de óxidos mixtos [23].

El proceso consiste en adicionar las sales que contienen los cationes de interés, en el presente caso el titanio, a una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol, figura 2.30(a). Esta mezcla, en agitación continua, debe llevar a la conformación de una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos que posteriormente, por calentamiento, experimentarían polimerización, figura 2.30(b), dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 450°C hasta que toda el agua y el ácido acético se eliminen [24].



(a)

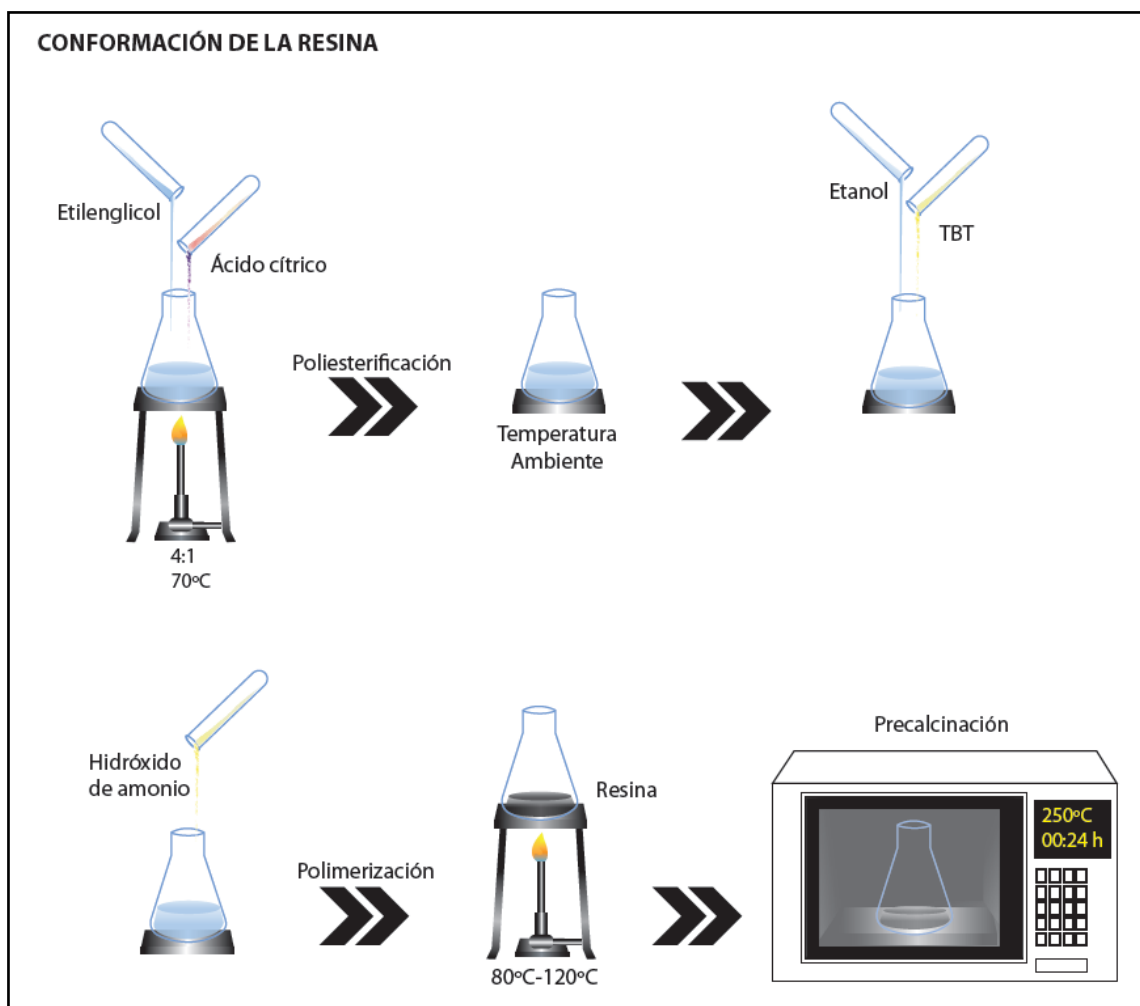


(b)

**Figura 2.30.** Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini: (a) esterificación y (b) poliesterificación [26].

Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener.

Es por esto que se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes con las siguientes características: alta pureza, homogeneidad a escala atómica y tamaño de partícula nanométrico. En la figura 2.31 se muestra el procedimiento general de este método de síntesis.



**Figura 2.31.** Procedimiento experimental general del método Pechini.

Si se consideran las ventajas de este método de síntesis, utilizando este proceso se superan los problemas de segregación o precipitación preferencial en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo por lo tanto tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Esto permite obtener películas delgadas, fibras y polvos con las siguientes características: alta pureza, homogeneidad a escala atómica y tamaño de partícula nanométrico [25].

La principal desventaja de este método de síntesis es la falta de información relacionada con las reacciones químicas involucradas durante la formación de complejos polimerizados, pero esto no ha impedido que el método se haya utilizado para la síntesis de diversos óxidos multicomponentes considerando diversas aplicaciones [25]. Otra desventaja es que si la reacción del ion metálico con el grupo ácido no ocurre de manera completa, o se toman concentraciones no adecuadas de los reactivos, se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema [26].

### 2.3.2.2.1. Procedimiento para obtener el TiO<sub>2</sub> utilizando el método Pechini

Otro método que se utilizó para obtener el polvo de TiO<sub>2</sub> fue el proceso Pechini. En este proceso se tuvieron en cuenta las siguientes variables: temperatura y tiempo de tratamiento térmico.

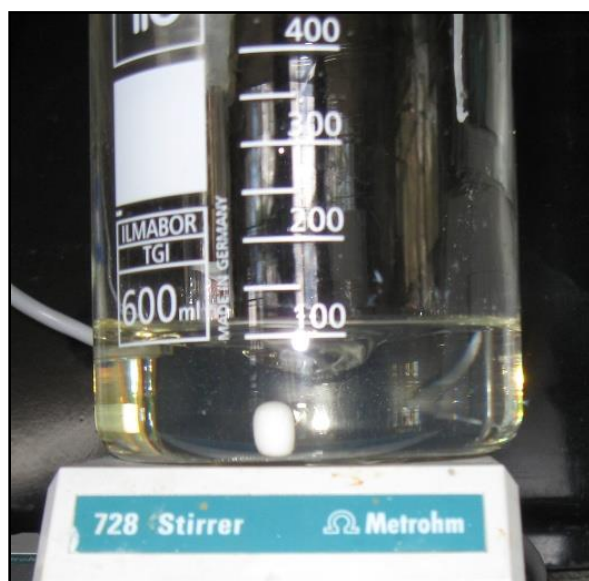
La tabla 2.5, indica la referencia de los reactivos que se utilizaron para la conformación de la resina con el fin de obtener los polvos de dióxido de titanio fase anatasa.

**Tabla 2.5.** Reactivos utilizados para la conformación de la resina en el sistema Ti.

Ítem	REACTIVOS
1	Tetrabutoxido de titanio (TBT - 99%. Across)
2	Alcohol etílico (Mallinckrodt)
3	Hidróxido de amonio (Merck)
4	Agua destilada
5	Ácido cítrico (Merck)
6	Etilenglicol (Mallinckrodt)

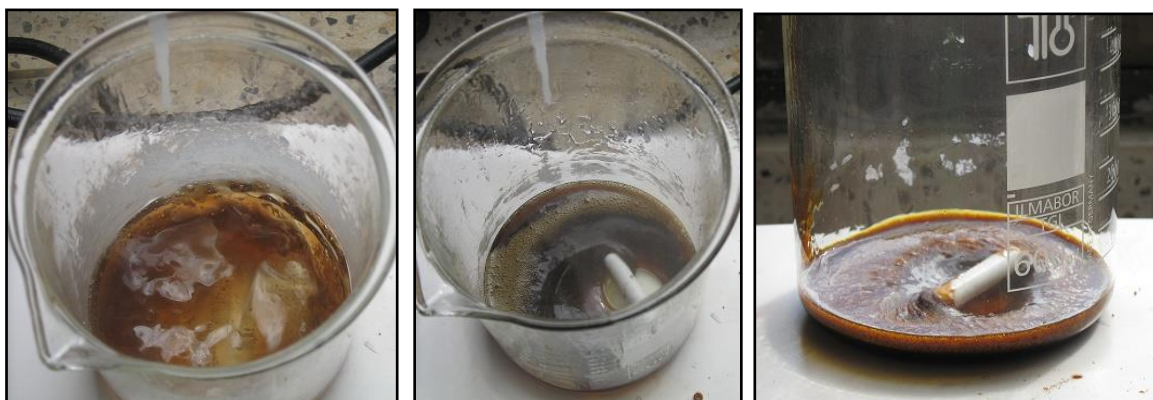
Inicialmente se mezclaron, a 70°C, etilenglicol y ácido cítrico en cantidades adecuadas con el fin de obtener una relación 4:1 respectivamente. Después de que se enfrió la mezcla, se adicionó el precursor de titanio (TBT), mezclado con el etanol, en cantidades determinadas por la concentración del sistema a estudiar, figura 2.32.





**Figura 2.32.** Recipiente que contiene el precursor de titanio (TBT) mezclado con el etanol.

Se garantizó que la solución obtenida del proceso anterior fuera siempre totalmente transparente, condición que indica una mezcla uniforme de los diferentes reactivos. La mezcla se sometió a la acción de un equipo de alta cizalla para eliminar la presencia de precipitados que se pudieran conformar durante el proceso. Posteriormente, a la mezcla obtenida se le adicionó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) a una baja velocidad, para incrementar el pH del sistema, garantizando que no se formaran precipitados. Después de la adición del hidróxido de amonio, el sistema se trató térmicamente a una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  para favorecer las reacciones de poliesterificación y por lo tanto la conformación de la resina, figura 2.33.



**Figura 2.33.** Etapas de formación de la resina en el proceso Pechini: (a) 1 hora de reacción, (b) 2 horas de reacción y (c) 3 horas de reacción.

Una vez obtenida la resina, se realizó el precalcinado de la misma tratándola a una temperatura de 300°C, durante veinticuatro horas (24) horas, obteniéndose un sólido negro muy fino con alto contenido de carbono. El tratamiento térmico final se realizó a temperaturas de 350, 450, 500, 600 y 700°C durante 3 horas.

### 2.3.2.2.2. Caracterización del TiO<sub>2</sub> sintetizado por el método de Pechini

Los sólidos obtenidos de los tratamientos térmicos realizados a diferentes temperaturas y durante tiempos diferentes, se caracterizaron utilizando espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

#### Espectroscopia Infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)

##### *Efecto de la temperatura de tratamiento térmico*

En la figura 2.34 se muestran los espectros IR de muestras tratadas a diferentes temperaturas.

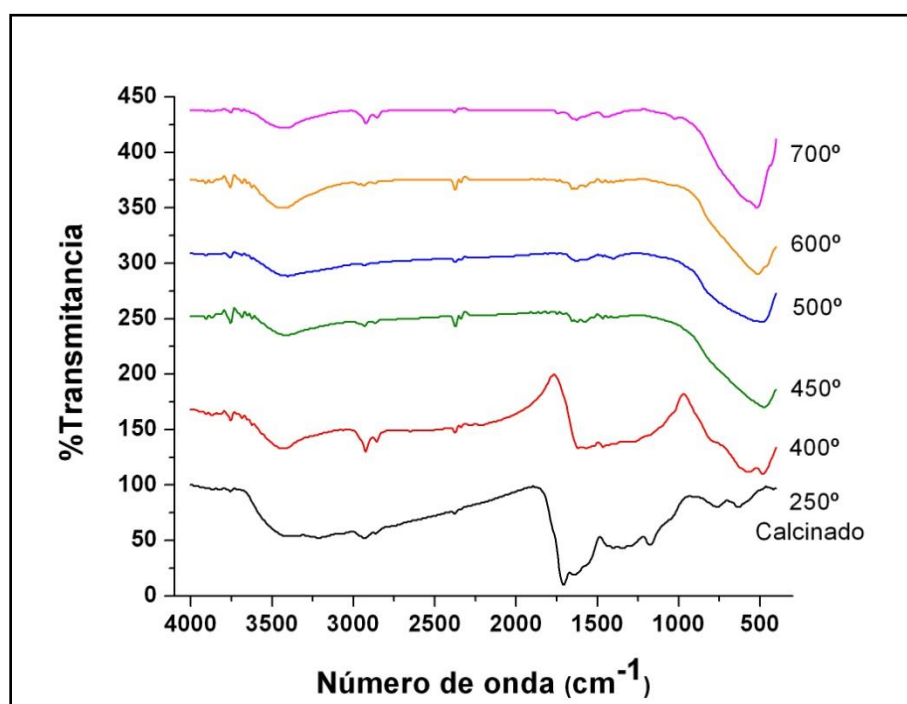
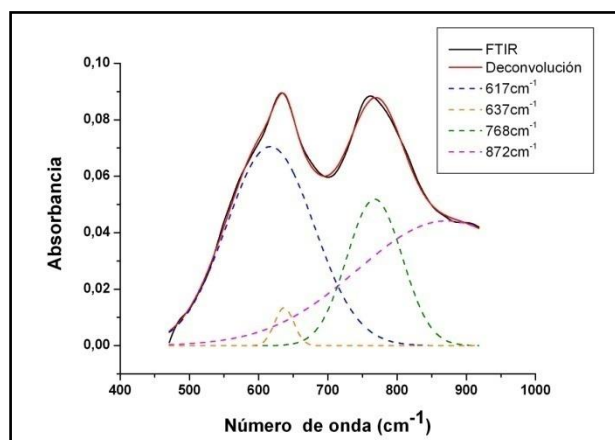


Figura 2.34. Espectros de IR obtenidos por el método Pechini y tratadas a diferentes temperaturas.

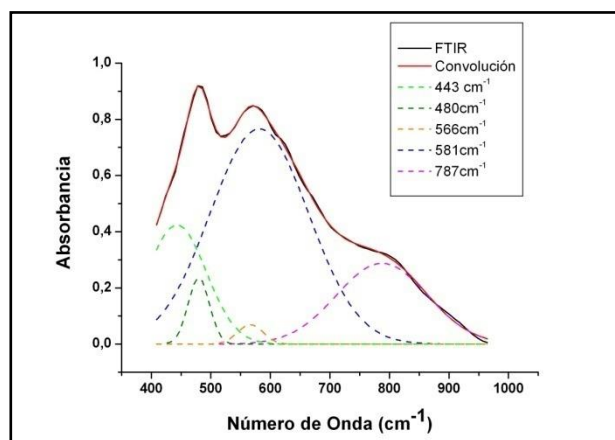


En la figura 2.35 se muestran porciones de los espectros de las muestras calcinadas a 250°C durante 24 horas, figura 2.34(a), a 400°C por 3 horas, figura 2.35(b), y 450°C por 3 horas, figura 2.35(c), correspondientes al intervalo entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  ya que es en esta región donde están las bandas de interés asociadas a los enlaces Ti-O, Ti-OH y Ti-C. La figura 2.35(a) se observa que en el espectro aparece un doblete en la región entre 600 y 900  $\text{cm}^{-1}$ ; y que están presentes las bandas a 617, 637, 768 y 872  $\text{cm}^{-1}$  que son características del ácido cítrico y etilenglicol [27]. En la figura 2.35(b) a la temperatura de 400°C, el doblete es menos intenso, lo que se puede deber a que se ha eliminado gran parte de la fase orgánica; las bandas a 443 y 480  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al enlace Ti-C y las ubicadas a 566 y 581  $\text{cm}^{-1}$  se pueden a los enlaces formados entre el oxígeno y el titanio, O-Ti-O [26]. Otra banda ubicada en 787  $\text{cm}^{-1}$  pertenece al enlace C-H, alcano en modo de balanceo [28]. En el espectro de IR de la muestra tratada a 450°C/3h, como resultado de deconvolución (figura 2.35(c)), son evidentes tres bandas a 467, 511 y 730  $\text{cm}^{-1}$  que son características de la fase inorgánica presente en la muestra, concretamente estarían relacionados con los enlaces Ti-O y Ti-OH [27], principalmente.

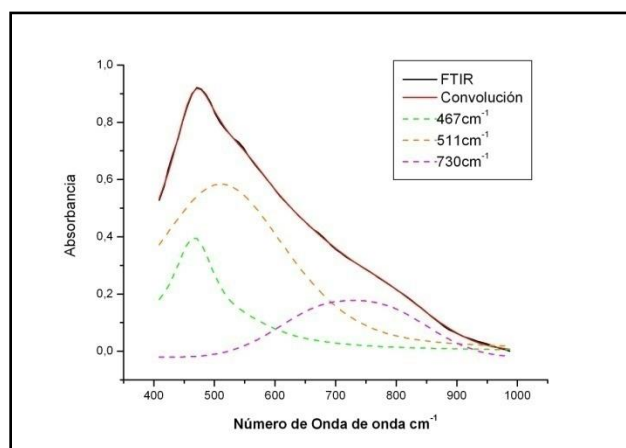
Los cuatro parámetros que se obtuvieron utilizando el software FITYK, para analizar los espectros de la figura 2.35, se indican en la tabla 2.6.



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.35.** Espectros IR correspondientes a los polvos cerámicos obtenidos por el método de Pechini, en la región entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , y que fueron sometidas a tratamientos térmicos: (a) 250°C/24 horas, (b) 400°C/ 3horas y (c) 450°C/3 horas.

**Tabla 2.6.** Valores de los parámetros más importantes al realizar la deconvolución de las bandas que componen el espectro de las muestras calcinadas a 250°C y de las tratadas térmicamente a 400 y 450°C, en la región entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Muestra	Centro ( $\text{cm}^{-1}$ )	Area (%)	Ancho Int. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Altura ( $\text{cm}^{-1}$ )
Calcinado a 250°C	616.894	43.0796	157.437	0.07068
	637.142	1.8154	33.3444	0.01406
	767.514	20.0978	99.5074	0.05217
400°C/3h	442.902	19.9549	124.379	0.42457
	479.791	4.0261	44.7989	0.23782
	566.313	1.4161	53.7611	0.06970
	581.498	60.1243	207.512	0.76674
450°C/3h	510.941	84.0270	334.787	0.58433
	729.597	10.1541	132.678	0.17767

Área Total (calcinado)= 25,83079; Área Total (400°C/3h)= 264,6336; Área Total (450°C/3h)= 232,07139.

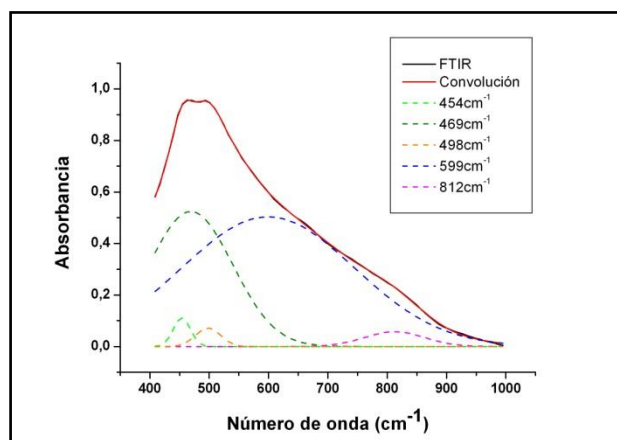
Observando los espectros de la figura 2.35, concretamente los correspondientes a las muestras calcinada a 250°C y la tratada a 400°C (figuras 2.35(a) y 2.35(b) respectivamente), aunque presentan diferencias su aspecto general es similar. En estas muestras existe fase orgánica y en la tratada a 400°C comienzan a ser importantes los enlaces del Ti con el O, OH y C. Como se mencionará más adelante, el material en ese rango de temperaturas es amorfo (estudio con DRX). Por otro lado, en el espectro IR de la muestra tratada a 450°C/3h, figura 2.35(c), son más evidentes las bandas a bajos números de onda indicando la prevalencia de los enlaces Ti-O. También se verá en el estudio realizado con DRX que a 450°C la fase predominante es la anatasa o sea que la muestra internamente presenta un ordenamiento de largo rango.

Los espectros que se muestran en la figura 2.36 corresponden a muestras tratadas a 500°C por 3 horas, figura 2.36(a), 600°C por 3 horas, figura 2.36(b), y 700 °C por 3 horas, figura 2.36(c). En la tabla 2.7 se indican los valores de los parámetros más importantes del proceso de deconvolución de la región del espectro entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura 2.36(a) se observa un aumento en el área de la banda ubicada entre 400 y 650  $\text{cm}^{-1}$

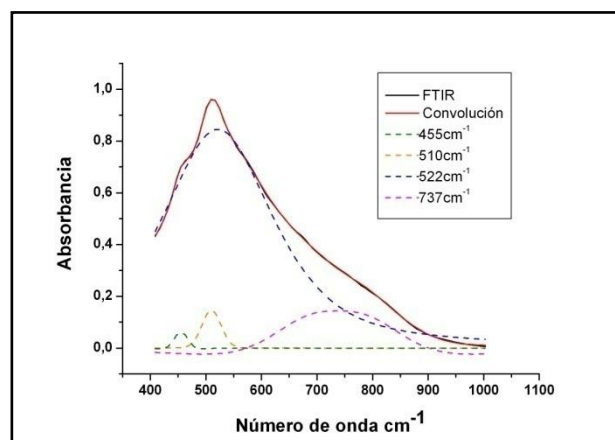
dando origen a dos bandas situadas a  $454\text{ cm}^{-1}$  y  $599\text{ cm}^{-1}$  que se asocian a modos vibracionales del Ti-O [27].

En el espectro de la figura 2.36(b) se observa un hombro a  $\sim 455\text{ cm}^{-1}$  y algunas de las bandas presentes en el espectro de la figura 2.36(a) presentan un corrimiento a números de onda más altos en el espectro de la muestra tratada a  $600^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ . Es necesario recordar que en este rango de temperaturas, entre  $500$  y  $600^{\circ}\text{C}$ , se presenta la transformación de fase anatasa-rutilo en el  $\text{TiO}_2$  [26].

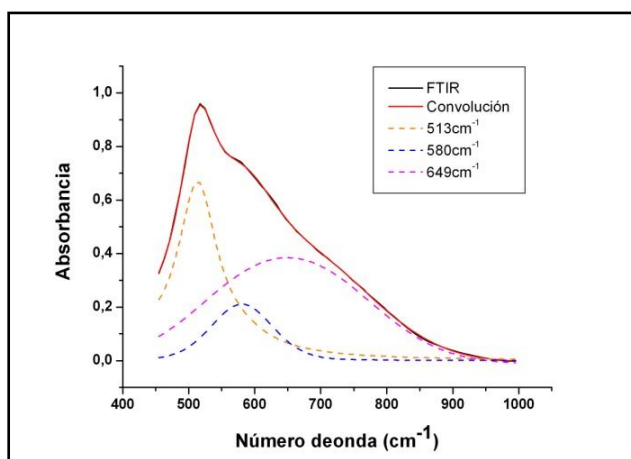
Al realizar el proceso de deconvolución del espectro de la muestra tratada a  $700^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ , figura 2.36(c), se obtienen tres bandas ubicadas a  $513$ ,  $580$  y  $649\text{ cm}^{-1}$  que están relacionadas con la formación de enlaces Ti-O-Ti [27]. Es de esperar que a esta temperatura,  $700^{\circ}\text{C}$ , sea la fase rutilo la que predomine; además, según la literatura, las bandas alrededor de  $560$  y  $674\text{ cm}^{-1}$  son características del rutilo [28]. En la tabla 2.8 se indican las bandas más importantes que aparecen en los espectros de las muestras sintetizadas por el método Pechini.



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.36.** Espectros IR de los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini, en la región entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a muestras tratadas térmicamente: (a) 500°C/3 horas, (b) 600°C/ 3 horas y (c) 700°C/3 horas.

**Tabla 2.7.** Valores de los parámetros más importantes del proceso de deconvolución de las bandas que componen el espectro de las muestras tratadas térmicamente a 500, 600 y 700 °C, durante 3 horas, en el rango entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Muestra	Centro ( $\text{cm}^{-1}$ )	Area (%)	Ancho Int. ( $\text{cm}^{-1}$ )	Altura ( $\text{cm}^{-1}$ )
500°C/3h	454.058	1.5805	36.035	0.111929
	498.343	1.4907	52.8968	0.071916
	599.208	72.9779	364.663	0.503714
	812.441	2.8667	127.42	0.057412
600°C/3h	455.322	1.46573	23.6823	0.061891
	510.192	6.41537	43.2535	0.14832
	737.098	10.2612	71.2909	0.143934
700°C/3h	580.432	26.9796	127.547	0.211527
	649.346	99.2512	257.868	0.384891

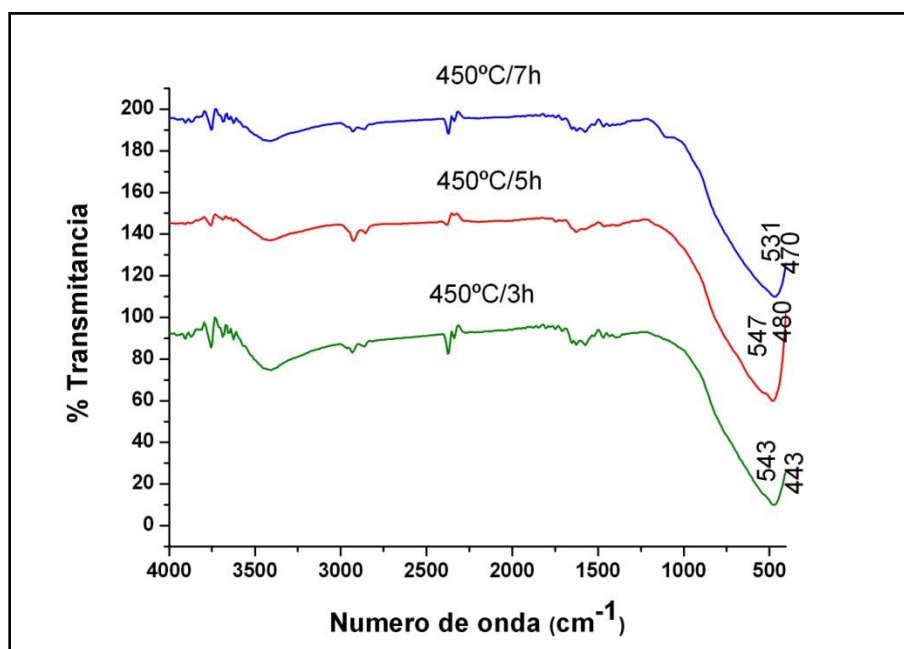
Área Total (500°C/3h)= 255,1976; Área Total (600°C/3h)= 234,30813; Área Total (750°C/3h)= 199,89531

**Tabla 2.8.** Bandas de IR más importantes que aparecen en los espectros de las muestras sintetizadas por el método de Pechini.

Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
872	C-H y C-C (Ácido cítrico y etilenglicol)
768	
637	
617	
787	
649	Ti-O-Ti
580	
513	
566	O-Ti-O
454	
443	Ti-C
480	
467	Ti-O y Ti-OH
511	
730	

### Efecto de la duración del tratamiento térmico

Con el fin de determinar el efecto de la duración del tratamiento térmico sobre las características fisicoquímicas de la muestra sintetizada por el método Pechini, esta se trató térmicamente a 450°C, durante diferentes tiempos, con el fin de determinar la evolución de las bandas. En la figura 2.37 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras tratadas a 450°C durante diferentes tiempos. Los espectros presentan una banda a 3440  $\text{cm}^{-1}$  que se puede asociar al modo vibracional de tensión del H-OH, mientras que la banda a 1630  $\text{cm}^{-1}$  correspondería al modo de flexión del agua. La banda a 1430  $\text{cm}^{-1}$  se podría asociar a la vibración de grupos orgánicos C-H residuales [13]. La región del espectro entre 1000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  es donde se encuentran los enlaces Ti-O característicos de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Se presenta una banda alrededor de 466  $\text{cm}^{-1}$  que se puede asignar a uno de los modos vibracionales del Ti-O y las bandas cercana a 515  $\text{cm}^{-1}$  y 715  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los enlaces Ti-O-Ti [27].



**Figura 2.37.** Espectros de Infrarrojo de los polvos cerámicos obtenidos por el método Pechini correspondientes a las muestras tratadas térmicamente a: (a) 450°C/3 horas, (b) 450°C/ 5 horas y (c) 450°C/7 horas.

En la tabla 2.9 se indican los valores de los parámetros más importantes del proceso de deconvolución de los espectros de la figura 2.37 en la región entre 400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

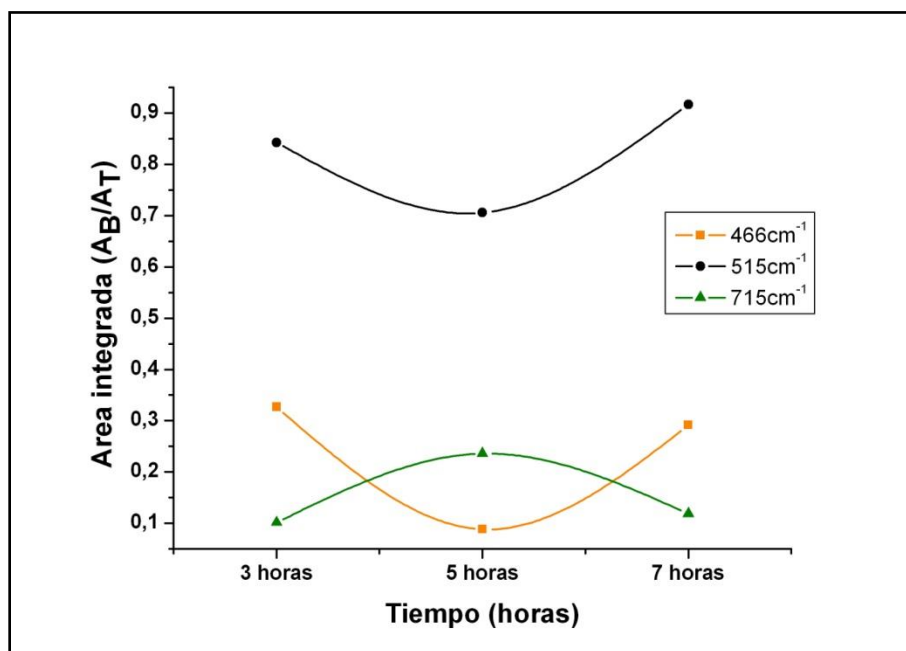
**Tabla 2.9.** Resultados del análisis de las bandas que componen el espectro de la muestras tratadas térmicamente a 450°C durante diferentes tiempos (figura 2.36).

Muestra	Centro (cm <sup>-1</sup> )	Area (%)	Ancho Int. (cm <sup>-1</sup> )	Altura (cm <sup>-1</sup> )
450°C/3h	510.936	86.0270	334.816	0.584331
	729.584	10.1541	132.638	0.177662
450°C/5h	434.244	0.7760	18.39	0.102746
	470.138	8.8598	59.9845	0.359662
	627.375	2.8458	140.92	0.0491743
	683.532	23.6194	208.751	0.275519
450°C/7h	514.175	91.7216	382.794	0.60629
	733.142	11.8848	154.372	0.194804

Área Total (450°C/3h)= 232,07139; Área Total (450°C/5h)= 243,50681; Área Total (450°C/7h)= 253,03083.

En la figura 2.38 se muestra la variación del área integrada,  $A_B/A_T$  siendo  $A_B$  el área de la banda correspondiente y  $A_T$  el área total de la banda experimental, de las bandas más importantes referenciadas en la tabla 2.9. La banda alrededor de 466 cm<sup>-1</sup> presenta un valor de área integrada relativamente bajo, esto indica poco aporte del modo vibracional Ti-OH al espectro. La banda a 515 cm<sup>-1</sup> (asociada a enlaces Ti – O – Ti), con un valor de área integrada alta, es el modo vibracional que más aporta al espectro IR. El modo asociado a la banda a 715 cm<sup>-1</sup>, área integrada baja, contribuye poco al espectro.

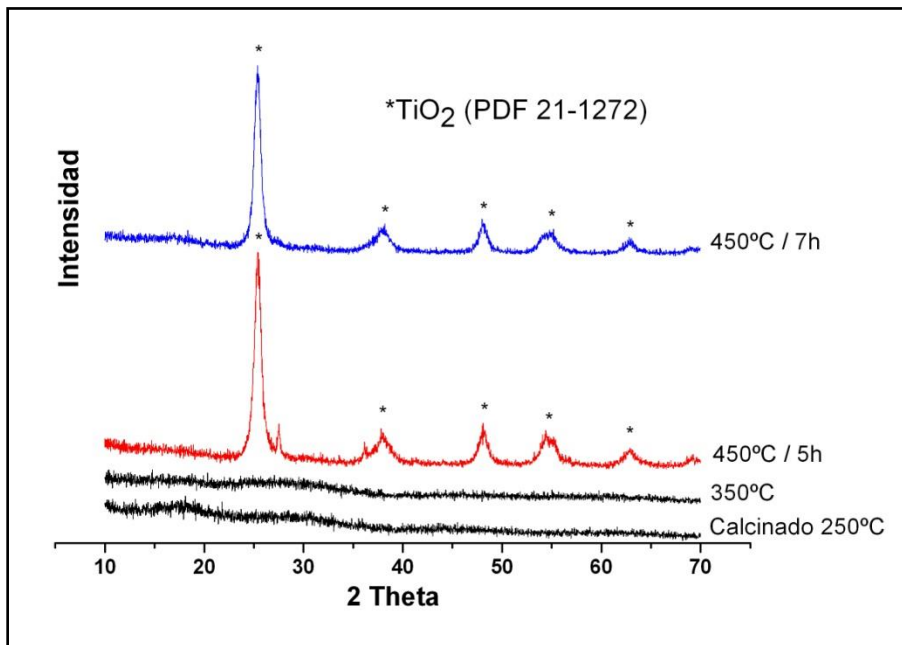




**Figura 2.38.** Evolución del área integrada,  $A_B/A_T$ , de los modos vibracionales correspondientes a las bandas 466, 515 y 715  $\text{cm}^{-1}$  de muestras tratadas térmicamente a 450°C durante diferentes tiempos.

### Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de la figura 2.39 indican que las muestras son aún amorfas a 350°C y que a 450°C se alcanza la cristalización del sólido obteniéndose la fase anatasa (PDF 21-1272). Al tratar la muestra a 450°C durante diferente tiempo, 5 y 7 horas, se observa que la anatasa se mantiene como principal fase cristalina del dióxido de titanio.



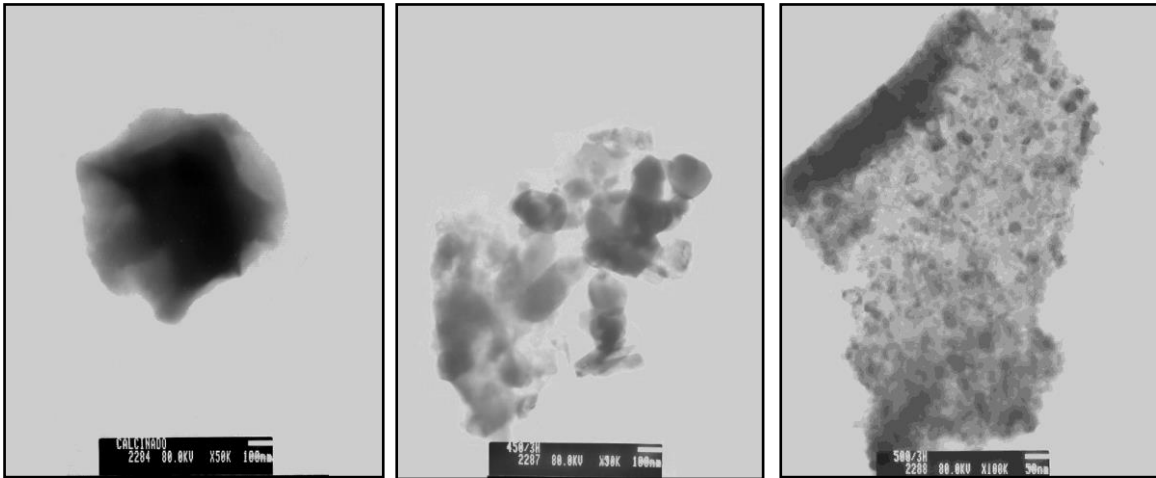
**Figura 2.39.** Difractogramas del sistema TiO<sub>2</sub>, calcinado y tratado térmicamente a diferentes temperaturas y durante distintos tiempos.

### Microscopía Electrónica

Se utilizó este tipo de microscopía para determinar el tamaño y la morfología de las partículas constituyentes de los polvos cerámicos sintetizados.

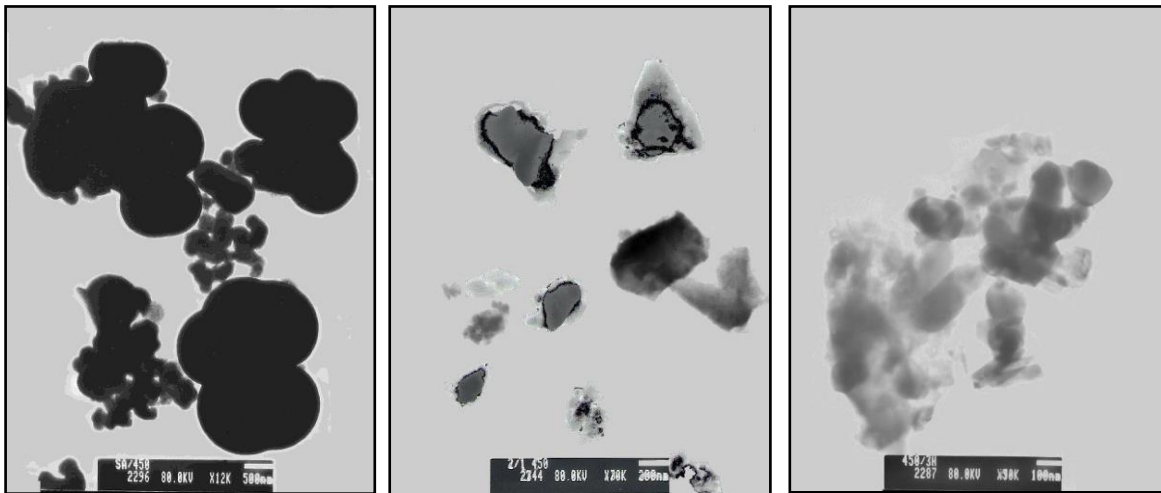
#### ***Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)***

En la figura 2.40 se ilustran las fotografías obtenidas con MET de las muestras sintetizadas a 250, 450 y 500°C. En las figuras 2.40(a) y 2.40(b) se observan partículas con formas irregulares y bordes suaves, de tamaños superiores a los 100 nm. Por otro lado, en la figura 2.40(c), a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, se forman aglomerados que contienen partículas pequeñas de forma irregular con un tamaño aproximado de 10 nm.



**(a)** **(b)** **(c)**  
**Figura 2.40.** Fotografías obtenidas con MET de muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método Pechini y tratadas térmicamente a: (a)  $250^\circ\text{C}$  calcinado, (b)  $450^\circ\text{C}/3\text{h}$  y (c)  $500^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

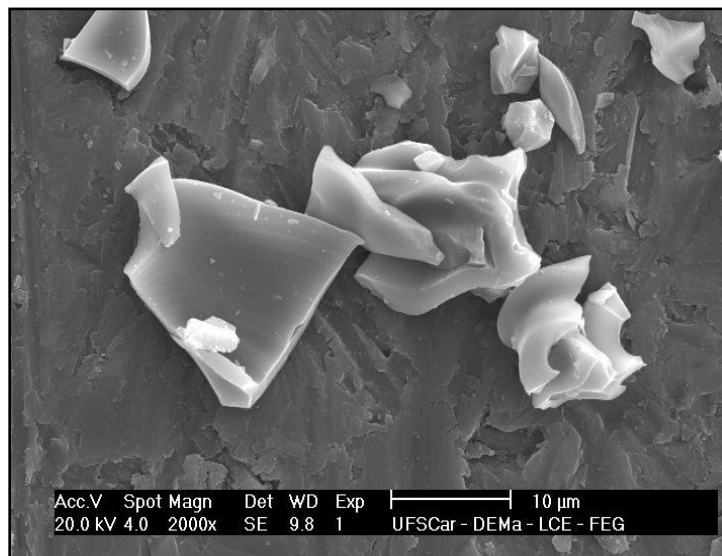
Si se comparan las partículas obtenidas por los dos métodos de síntesis utilizados en este trabajo, figura 2.41, se puede observar que, en primer lugar, la presencia del acomplejante (método de Sol Gel) varía la forma de la partícula; en el sistema Sin Acach se obtienen partículas esféricas, con aglomerados de gran tamaño, mientras que en el sistema 2/1 se obtienen partículas con formas irregulares. En cuanto al método de Pechini, se obtienen partículas con formas irregulares y bordes suaves. Es importante destacar que en los tres casos se obtienen partículas con un tamaño de aproximadamente 100 nm, por lo que utilizando estos dos métodos de síntesis se puede garantizar la obtención de partículas de tamaño nanométrico.



**Figura 2.41.** Fotografías obtenidas con MET de las muestras de  $\text{TiO}_2$  tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ : (a) sol-gel sistema (sin AcacH); (b) sol-gel sistema (2/1) y (c) Pechini.

### ***Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)***

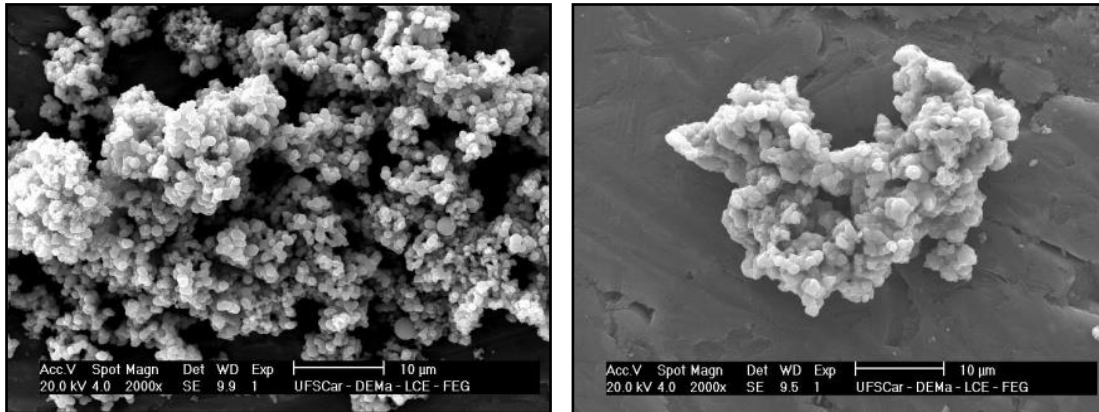
En la figura 2.42 se muestra una fotografía obtenida con MEB de sólidos tratados a  $450^\circ\text{C}$ . En ella se observa partículas entre 5 a  $15\ \mu\text{m}$ , con una textura superficial muy fina.



**Figura 2.42.** Fotografía obtenida con MEB de una muestra de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método Pechini y tratada térmicamente a  $450^\circ\text{C}$ .

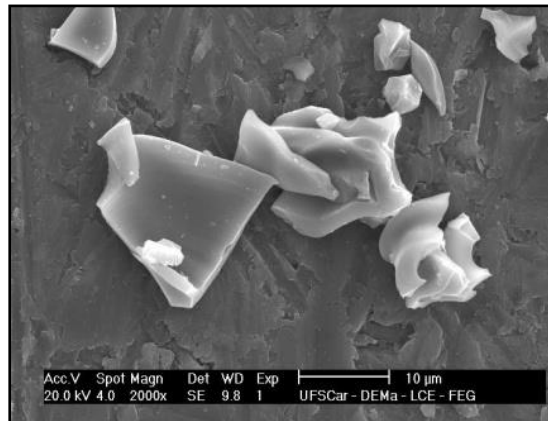
Comparando las partículas obtenidas por los dos métodos de síntesis utilizados en este trabajo, figura 2.43, se puede observar que la presencia del acomplexante, figura 2.43(b),

reduce un poco la formación de aglomerados; en el sistema Sin AcacH (figura 2.43) se obtienen aglomerados de gran tamaño. En cuanto al método de Pechini, este lleva a la obtención de agregados debido a la gran reactividad de las partículas primarias que permite un alto grado de sinterabilidad a estas bajas temperaturas.



(a)

(b)



(c)

**Figura 2.43.** Fotografías obtenidas con MEB de muestras de  $\text{TiO}_2$  tratadas térmicamente a  $450^\circ\text{C}$  y que fueron sintetizadas por: (a) Sol Gel (sin AcacH); (b) Sol Gel ( $\text{Ti}/\text{Acac} = 2/1$ ) y (c) Pechini.

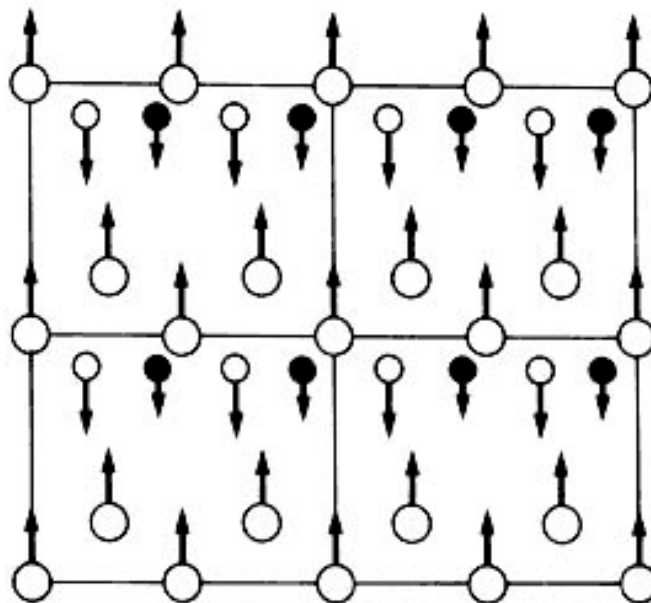
## 2.4. Óxido de Hierro como pigmento

En este trabajo se utilizará un mineral de óxido de hierro, figura 2.44, que se extrajo de una mina de oro en cercanías del municipio de Suarez – Cauca, como fuente del pigmento respectivo. En su estado natural este óxido es conocido como magnetita cuya fórmula es  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mineral de color negruzco. El mineral puro contiene un 72 % de hierro y presenta una estructura tipo espinela [29]. Debe su fuerte magnetismo a un fenómeno de

ferrimagnetismo: los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados, por interacciones antiferromagnéticas, pero de forma que en cada celda unidad resulta un momento magnético no compensado, figura 2.45. La adición de estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita sea un imán [30].



**Figura 2.44.** Roca con alto contenido de magnetita extraída de una mina de Suarez – Cauca.



**Figura 2.45.** Plano de cuatro celdas de magnetita.

El  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como pigmento es uno de los principales materiales utilizados para producir polvo negro. Hoy en día se utiliza en varias aplicaciones debido a su naturaleza magnética. Actualmente hay muchos reportes acerca de aplicaciones de este compuesto en diferentes ámbitos tales como absorción magnética de materiales [31], fluido magnético [32] y como catalizador [33]; la obtención de materiales nanométricos ha generado gran interés y se está estudiando ampliamente [34].

Los óxidos de hierro más conocidos son: la Hematita, la Magnetita, la Maghemita,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y Wüstita pero también los hidróxidos y los oxihidróxidos (Goetita, Lepidocrocita, Akaganeíta, Feroxihita,  $\delta\text{-FeOOH}$ ,  $\text{FeOOH}$  de alta presión, Ferrihidrita, Bernalita,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , green rusts). Algunos de los óxidos son utilizados en cerámica, particularmente en vidriados. Los óxidos de hierro, como los óxidos de algunos metales, generan el color que algunos vidrios presentan después de ser fundidos a altas temperaturas. Las propiedades fisicoquímicas generales del óxido de hierro se indican en la tabla 2.10 [1].

**Tabla 2.10.** Propiedades fisicoquímicas generales del óxido de hierro [2].

<b>General</b>	
Nombre	Óxido de hierro (Óxido ferroso ferrico)
Fórmula química	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Apariencia	Sólido negro
<b>Físicas</b>	
Peso molecular	159,7 uma
Punto de fusión	1838 K (1565°C)
Densidad	$5,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Estructura cristalina	Espinela
Solubilidad	Insoluble

Los óxidos de hierro naturales son pigmentos que han sido utilizados por el hombre desde que él comenzó sus andanzas en el planeta. Lo han usado, entre otras cosas, para pintar

sus cuerpos y para decorar cuevas y viviendas. Hoy en día es usado como pigmento en muy distintas aplicaciones industriales [2].

Tanto el óxido de hierro natural como el óxido de hierro sintético, se pueden utilizar en las siguientes industrias:

- Cemento: se usa para pigmentar cualquier tipo de cemento, mortero, lechada, pavimentos, terrazos, tejas, bloques, estucos, etc.
- Pinturas: impermeabilizantes, esmaltes, pintura de decoración, recubrimientos magnéticos, etc.
- Plásticos: masterbatch, PVC, etc.
- Papel: cartoncillo, boquilla para cigarrillos, etc.
- Vidrio, industria de la fundición, industria de la cerámica, abrasivos, Otras como comida para animales, cosmética, fertilización, pieles de caucho, asfalto, etc.

#### **2.4.1. Métodos de síntesis utilizados para obtener los polvos de $Fe_3O_4$**

Varios métodos para la preparación de polvos de  $Fe_3O_4$  han sido reportados en la literatura, a continuación se mencionan los más utilizados:

##### **Método de reacción en estado sólido**

El óxido de hierro sintético se obtiene de la reacción química que se produce al añadir determinados ácidos a la chatarra, la cual es sometida a la acción de la temperatura y la presión. Como consecuencia de este proceso se conforma una pasta que presenta una u otra tonalidad dependiendo del ácido y la temperatura empleada; esta pasta se seca y mortura, luego se envasa y se comercializa [34].



## **Método de Pechini**

Las ventajas de esta ruta sobre el proceso convencional de reacciones en estado sólido incluyen una mejor homogeneidad del material, mejor control de su composición y una temperatura de calcinación más baja. Entre las varias rutas químicas que existen, el método de Pechini ha recibido una considerable atención debido, principalmente, a que es un método de síntesis muy simple. En esta ruta se forman complejos en solución entre el ión metálico ( $\text{Fe}^{+3}$  para la magnetita) y el ácido cítrico, después se agrega etilenglicol a la solución para promover una reacción de polimerización, lo cual lleva a la formación de un gel altamente viscoso. Cuando este gel es calcinado se obtienen polvos muy finos con una sola fase [33].

### **2.4.2. Método utilizado en este trabajo para obtener los polvos de $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

La diferencia del óxido de hierro natural con el óxido de hierro sintético radica esencialmente en el proceso de fabricación. Después de recolectar la materia prima (gravas - arenas) [36, 37], se procedió a reducir el tamaño de la roca por medio de una “quebradora de quijada” para obtener una roca de menor diámetro que la original y más uniforme. El sólido, relativamente libre, fluyo fácilmente tal que en la arena residual (mica) se encontró óxido de hierro y otros residuos de tipo orgánico. Luego se procedió a la extracción de estos residuos utilizando tamices de diversos tamaños, repitiendo el proceso varias veces hasta limpiar adecuadamente las arenas.

Ya obtenidos los desechos, después del tamizado, se procedió a la separación magnética para obtener el óxido de hierro, el cual contenía una alta cantidad de magnetita; para la separación magnética se utilizó un magneto o imán.

### **2.4.3. Caracterización fisicoquímica de la materia prima**

El óxido de hierro obtenido se caracterizó utilizando fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

## **Fluorescencia de rayos X (FRX)**

La fluorescencia de rayos X es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva, relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y que presenta los resultados en tiempo real, permitiendo decidir la necesidad de muestreo adicional ante resultados analíticos no concluyentes. Esta técnica permite alcanzar unos límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm) [38].

La técnica FRX utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente, o primaria, expulsa electrones de las capas internas del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes tal que el exceso de energía resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, la llamada radiación X fluorescente o secundaria, radiación de fluorescencia que es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la diferencia de energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se determina midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de los electrones, es decir, el resultado de un análisis de FRX es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía [38].

Esta técnica se utilizó en este trabajo para determinar la composición porcentual del residuo del beneficiado de las gravas – arenas y concretamente del material seleccionado magnéticamente. El equipo empleado fue el Philips MagiX Pro de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá (figura 2.46).



**Figura 2.46.** Espectrómetro de fluorescencia de rayos X (FRX) marca Philips MagiX Pro (Universidad Nacional de Colombia), utilizado en este trabajo.

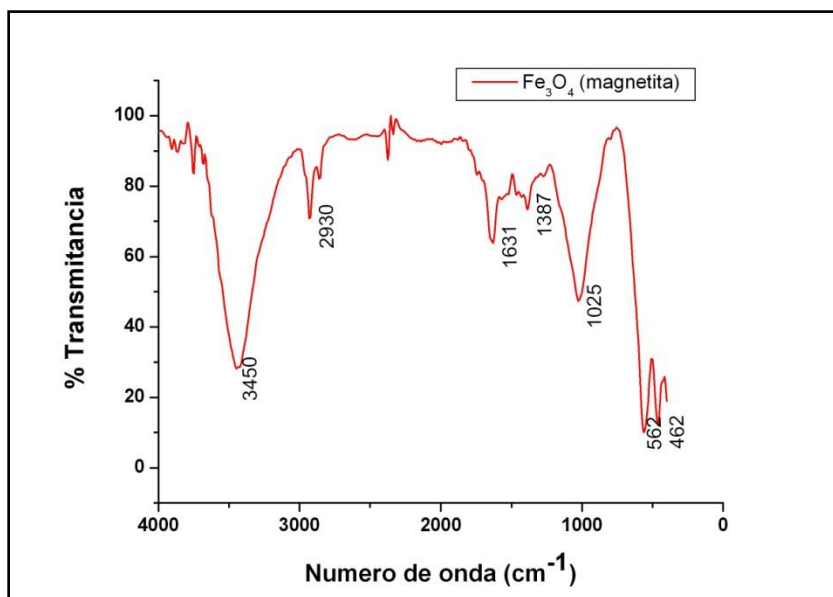
Los resultados obtenidos, en forma de compuestos y de elementos, se muestran en la tabla 2.11; el compuesto en mayor proporción fue el óxido de hierro, con un 92%, y un 8% de impurezas, principalmente Ti y Si.

**Tabla 2.11.** Composición porcentual obtenida con FRX, del mineral de hierro utilizado en este trabajo.

Compuesto y/o elemento	(%)
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>91,895</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>2,976</b>
SiO <sub>2</sub>	2,496
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,017
MgO	0,400
CaO	0,260
V	0,194
Na <sub>2</sub> O	0,186
ZR	0,138
MnO	0,117
Cl	0,111
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,087
S	0,063
K <sub>2</sub> O	0,047
Zn	0,013

## Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

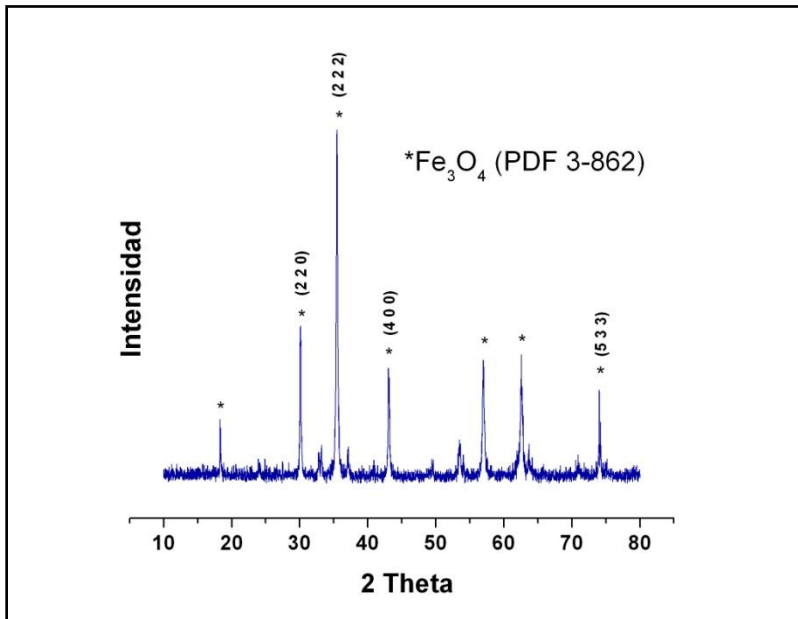
En el espectro IR de la muestra de óxido de hierro utilizada en este trabajo, figura 2.46, se observan dos bandas a  $\sim 562$  y  $\sim 462$   $\text{cm}^{-1}$  que estarían relacionadas con modos vibracionales del grupo funcional Fe-O y se ajusta bastante bien con la banda característica de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [39]; las bandas a  $\sim 562$  y  $\sim 462$   $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de  $\text{Fe}^{+2}\text{O}^{2-}$  y  $\text{Fe}^{+3}\text{O}^{2-}$ , respectivamente [40]. La banda a  $1025$   $\text{cm}^{-1}$  pueden corresponder a los modos vibracionales del C-O, respectivamente. La banda a  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  se puede asociar al modo vibracional -OH del agua presente en el KBr utilizado. La banda alrededor de  $1387$   $\text{cm}^{-1}$  se puede asociar a la vibración de C-H, y la ubicada a  $2930$   $\text{cm}^{-1}$  al enlace C-H.



**Figura 2.47.** Espectro de Infrarrojo correspondiente a la muestra de óxido de hierro empleado en este trabajo.

## Difracción de Rayos X (DRX)

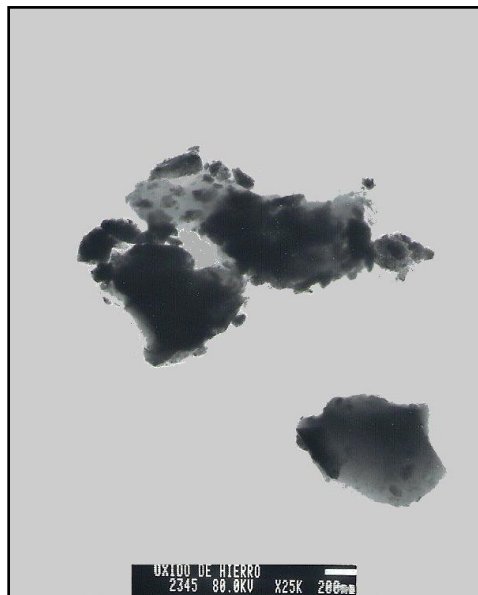
En la figura 2.48 se muestra el difractograma correspondiente al sólido, separado magnéticamente de los desechos extraídos de la mina Suarez - Cauca; la fase cristalina principal, según el difractograma, es el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -magnetita (PDF 3-862).



**Figura 2.48.** Difractograma correspondiente al óxido de hierro obtenido del mineral extraído de la mina de Suarez - Cauca.

**Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

En la figura 2.49 se ilustra la fotografía obtenida con MET de la muestra sólida de óxido de hierro obtenida del mineral extraído de la mina de Suarez - Cauca. Se observan partículas con formas irregulares y bordes suaves, con tamaños superiores a los 100 nm.



**Figura 2.49.** Fotografía obtenida con MET de la muestra de  $Fe_3O_4$  obtenida del mineral extraído de la mina de Suarez - Cauca.

## 2.5. Conclusiones

- Utilizando espectroscopia IR se pudo estudiar la evolución de los grupos funcionales presentes, en cada instante, en el sistema de interés, grupos que se formaron como resultado de reacciones químicas que ocurrieron en el seno de la suspensión coloidal. Se encontró que en el sistema de titanio sin acomplejante, estaban presentes los grupos Ti-O-Ti (bandas a 500 y  $\sim 700$   $\text{cm}^{-1}$ ), Ti-O ( $600$   $\text{cm}^{-1}$ ), Ti-OH ( $800$   $\text{cm}^{-1}$ ) y Ti-O-C (bandas a 1040, 1064 y  $1130$   $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que en el sistema con AcacH los más importantes fueron los grupos Ti-AcacH (banda a  $\sim 660$   $\text{cm}^{-1}$ ) y C-O ( $\sim 880$   $\text{cm}^{-1}$ ). La banda a  $800$   $\text{cm}^{-1}$ , que da información sobre el avance de las reacciones de hidrólisis en el sistema, ya que es muy evidente en el sistema sin AcacH mientras que en los espectros de las muestras obtenidas del sistema con AcacH no lo es, poniendo en evidencia que el acomplejante dificulta estas reacciones. Esta banda está presente en los espectros de las muestras sólidas del sistema 3/1, para tiempos largos de reacción, porque la cantidad de AcacH utilizada es baja y el comportamiento de este sistema fue parecido al que no contenía acomplejante.
- Independiente del método de síntesis, los espectros de infrarrojo presentan las bandas a 500 y  $\sim 700$   $\text{cm}^{-1}$  que corresponden al grupo funcional Ti-O-Ti y a  $600$   $\text{cm}^{-1}$  al enlace Ti-O. Para el caso concreto del método sol-gel, el acomplejante (AcacH) juega un papel importante en las reacciones lo que es indicado por la presencia en el espectro de bandas a 1040, 1075 y  $1130$   $\text{cm}^{-1}$  que se pueden asociar al grupo funcional Ti-O-C.
- Los resultados de espectroscopia IR, de las muestras tratadas térmicamente, indican que se tiene un mejor control del proceso de obtención del  $\text{TiO}_2$  si se utiliza AcacH en pequeña cantidad. En futuros trabajos se determinará el porcentaje óptimo que se debe utilizar, de acomplejante, para obtener  $\text{TiO}_2$ -anatasa con características predeterminadas en tamaño, distribución de tamaño y forma de las partículas.
- Los difractogramas de DRX, correspondientes a las muestras sintetizadas, indican que los sólidos obtenidos por los dos métodos, a temperaturas  $< 350^\circ\text{C}$ , son amorfos mientras que por encima de  $450^\circ\text{C}$  cristalizan y presentan como principal fase cristalina la anatasa.

- Las fotografías obtenidas con MET, de las muestras sintetizadas por el método sol-gel, indican que la presencia del acomplejante (AcacH) modificó la morfología de las partículas y disminuyó el tamaño de las mismas; sin acomplejante, las partículas presentaron una forma esferoidal y un tamaño < 500 nm mientras que con acomplejante las partículas tenían formas irregulares, con bordes agudos, y un tamaño < 200 nm. Por otro lado, utilizando el método Pechini se obtuvieron partículas más pequeñas, < 100 nm, con formas irregulares y bordes no muy agudos. Por otro lado, las fotografías obtenidas con MEB, mostraron que para las muestras sintetizadas por el método de sol-gel, la formación de grandes aglomerados fue > 10 µm, mientras que con el método Pechini se formaron partículas > 5 µm, con una textura más suave evidenciando un gran avance del proceso de sinterabilidad de las partículas primarias.
- Par el caso del mineral de hierro, los resultados de FRX indicaron que la materia prima extraída de la mina del municipio de Suarez - Cauca presentaba como principal compuesto el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, con un 92%, y un 8% de impurezas, principalmente de Ti y Si. Esta muestra presentó como principal fase cristalina la magnetita y un tamaño de partícula > 200 nm, con forma irregular.

## 2.6. Referencias

- [1] N. SERPONE. "*Solar Energy*", *Mater. Solar Cells*, Vol. 38, (1995), pp. 369-379.
- [2] W. CARR. "*Pigments Handbook*", Vol. 3, Jonh Wiley & Sons, (2002), pp. 369-404.
- [3] <http://es.wikipedia.org/wiki/Pigmento> (23 de Agosto de 2009).
- [4] <http://www.proyectacolor.cl/significados-del-color/los-nombres-cromaticos/> (19 de Junio de 2009).
- [5] U. MÜLLER. "*Inorganic Structural Chemistry*". Second edition, John Wiley & Sons, Ltd, England, (2007), pp. 57.

- [6] A. GORDON AND TRISTAN. "*SI Chemical Kenalf Data Book*", fourth edition, (2002), pp 120-130.
- [7] E. BEVILACQUA. "*Health and Safety Manager*", Huntsman European Environment, Tioxide Europe SAS, (2004), pp. 1-6.
- [8] R. PARRA, M. S. GÓES, M. S. CASTRO, E. LONGO, P. R. BUENO, J. A. VARELA "*Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid*". Chem. Mater. 20, (2008), pp. 143–150.
- [9] J. M. HERMANN. "*Solar Safe Water: Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea*". Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMR CNRS N°5634), Université Claude Bernard Lyon Francia. Chem. Mater. 10, (2005), pp 156.
- [10] E. P GOMEZ. "Propiedades y aplicaciones del  $TiO_2$ ". Revista THE TAMIZ, (2006), pp. 4-5.
- [11] J. RODRÍGUEZ, J. R. CANDAL, J. SOLÍS, W. ESTRADA, M. A. BLESA. "*Solar Safe Water: El Fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*". Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. España (2005).
- [12] A. FERNANDEZ, A. GUZMÁN. "*Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel*". Trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca, (2007), pp 22-26.
- [13] G. CAMARGO, H. M. GALINDO. "*Estudio de la obtención de sustratos cerámicos para membranas inorgánicos*". Ing. Investig. Vol. 25, No.2 Bogotá May/Aug. (2005).
- [14] S. GARATE, "*La técnica Sol-Gel*". Archivo de extensión\*.doc (2001).



- [15] K. NAKAMOTO. *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*. Ed. John Wiley & Sons, New York, (1997).
- [16] F. BABONNEAU, L. BOIS, J. LIVAGE, S. DIRE. *"Estructural investigation of sol-gel derived hybrid siloxane-oxide materials using silicon-<sup>29</sup> MAS-NMR spectroscopy"*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 286, (1993), pp 289-294.
- [17] L. TELLEZ. *"Seguimiento por espectroscopía infrarroja (FT-IR) de la copolimerización de TEOS (tetraetilortosilicato) y PDMS (polidimetilsiloxano) en presencia de TBT (tetrabutiltitanio)"*. Bol. Soc. Españ. Cerámica y Vidrio, Vol 43(5), (2004), pp. 883-890.
- [18] 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(121), (2007), pp. 529-536.
- [19] E. SANDS DONALD. *"Introducción a la cristalografía"*. Reverte, (1993), pp. 86-90.
- [20] P. CHARLES POOLE JR., FRANK J. OWENS. *Introducción a la nanotecnología*. Reverte, 2007, pp. 52-56.
- [21] W. D. CALLISTER. *"Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales"*. Reverte, vol. 1, (2002), pp 86-88.
- [22] PECHINI M.P., US Patent No. 3,330,697 (11 July 1967).
- [23] H. J. FECHT. *"Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications"*, Ed. by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, (1996), pp 89-110.
- [24] M.S. THOMPSON, G.H. WISEMAN. *"Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders"*. Ceram. Int. (1989); 15: 281-288.

- [25] S. M. MONTEMAYOR, L. A. GARCÍA-CERDA, J. R. TORRES-LUBIÁN. “*Uso de una resina polimérica en la formación de partículas magnéticas dentro de una matriz de sílice*”. Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vacío. Superficie y Vacío, (2004); 17(2): 21-24.
- [26] Y. M. FRANCO. “*Obtención y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante*”. Trabajo de grado programa Química, Universidad del Cauca, (2009), pp 47-52.
- [27] A. MOSQUERA, J. RODRÍGUEZ. “*Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO<sub>2</sub> utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina*”. Bol. Soc. Española Cerámica y Vidrio (aceptado para publicación), (2008).
- [28] R. SILVERSTEIN, G. BASSLER. “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”. Fourth Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1981).
- [29] H. M. JIAN, Y. GUIQIN, Y. LEMEI, W. XIUYU. “*Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*”. Dyes and Pigments, Vol. 66, (2005), pp. 109-113.
- [30] L. A. GARCÍA. “*Método de Sol-Gel para la síntesis de nanopartículas magnéticas*”. Información tecnológica, Vol. 14, (2003), pp. 119-124.
- [31] W. X. HUANG, J. Z. CHEN, J. MAO, M. J. TU. “*Study of electromagnetic wave absorbency of nanometer sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*”. J. Funct. Mater (1999); 30(1):6-105.
- [32] Y. Q. WEI, Q. Y. LAI, D. YU, X. Y. JI. “*Suspending percentage and stability analysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluid*”. Chin J. Inorg. Chem (2003); 19(4):4-411.
- [33] Z. CHANG, M. L. ZHANG. “*Preparation and characterization of ultrafine magnetic solid acid catalyst SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZrO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*”. Chin J. Catalysis (2003); 24(1):47-51.

- [34] Q. M. YU, H. M. CHEN, B. F. HU. "Review of recent advances and future prospects for nanotechnology". *Mater Rev* (2002); 16(8):5–7.
- [35] G. CHANDRASEKARAN, S. P. NIMY. "Magnetic study of  $Zn_xMg_{1-x}Fe_2O_4$  mixed ferrites". *Mater Lett* (1998); 37(1-2):17–20.
- [36] J. MAZO ZULUAGA, J. RESTREPO. "Estudio de la relajación y comportamiento crítico en películas delgadas de magnetita". Grupo de estado sólido y grupo de física y astrofísica computacional, instituto de física, universidad de Antioquia, Medellín-Colombia, (2006), pp. 1-4.
- [37] O. EMEL, T. SERVET, "Production of brown pigments for porcelain insulator applications". Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, Maslak, Istanbul, Turkey. Vol 26, (2006), (5):735-740.
- [38] W. GILBERT CASTELLAN. "Físicoquímica". Second edition, Pearson Educación, 2000, pp. 649-654.
- [39] R.Y. HONG, T.T. PAN, Y.P. HAN, H.Z. LI, J. DING, S.J. HAN, *Magn. Mater.* 310 (2007), pp. 37.
- [40] M. JIANHUA, Y. GUIQIN, Y. LEMEI, W. XIUYU. "Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment  $Fe_3O_4$ ". Tianjin University, Tianjin 300072, PR China. Received 29 April 2004.

### **3. Obtención de suspensiones estables de los pigmentos sintetizados**

### 3.1. Solventes utilizados como “vehículos”

El vehículo o aglutinante constituye la fase líquida de las pinturas y su función es la de unir los pigmentos para lograr una mezcla homogénea y asegurar la transferencia de los pigmentos del tintero al soporte. Cumple un papel fundamental en lo que respecta a la permanencia y secado, la luminosidad y la rapidez de trabajo [1]. Normalmente se utilizan dos tipos de solventes como vehículo: aquellos con base en aceites (vegetales o minerales) y otros con base en acrílicos [2]. Los aceites se han convertido en buenos solventes para tal fin, debido a su buena distribución, costo y fácil manejo. Por otro lado, los acrílicos son un plástico transparente con grandes propiedades adherentes y de rápido secado [1].

Es por esto que para el desarrollo del presente trabajo se decidió utilizar dos solventes; el aceite de linaza y una base acrílica brillante, ya que son los más empleados en la actualidad. En la tabla 3.1 y 3.2, se indican las principales características de los solventes utilizados como vehículos.

**Tabla 3.1.** Propiedades fisicoquímicas generales del Aceite de Linaza [3].

GENERAL	
Nombre	Aceite de Linaza
Color	Amarillo a marrón
Apariencia	Líquida
Olor	Característico
FÍSICAS	
Área de fusión	ca. - 20 m <sup>2</sup>
Punto de ebullición	Desconocida
Punto de inflamación	ca. 315 (Método Marccusson)
Densidad a 20°C	ca. 0.93 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad a 20°C	ca. 50 mPa.s
Solubilidad en agua	Insoluble

**Tabla 3.2.** Propiedades fisicoquímicas generales de la base acrílica [3].

GENERAL	
Nombre	Resina acrílica
Color	Amarillo crema
Apariencia	Líquida
Olor	Característico
FÍSICAS	
Residuo seco %	33.0 – 36.0
Densidad a 20°C	1.03 – 1.07 g/cm <sup>3</sup>
Viscosidad copa Ford No 4	12'' – 16''
Solubilidad en agua	Soluble

### 3.2. Conformación de las suspensiones

Para lograr una suspensión estable se tuvo en cuenta las propiedades físicas de los solventes y los pigmentos, lo que permitió obtener una pintura con excelentes propiedades reológicas. Para conocer las cantidades necesarias para conformar las suspensiones o pinturas se tuvo en cuenta la siguiente ecuación [4]:

$$\frac{1}{\delta_B} = \frac{C_1}{\delta_1} + \frac{C_2}{\delta_2} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde  $\delta_B$ = densidad de la suspensión

$C_1$ = concentración del solvente

$C_2$ = concentración del soluto (pigmento)

$\delta_1$ = densidad del solvente

$\delta_2$ = densidad del soluto (pigmento)

$$C_1 + C_2 = 1 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Se tomó el valor de  $\delta_B$  de acuerdo a la naturaleza del material utilizado, para nuestro caso los óxidos,  $\delta_B = 2 \text{ g/cm}^3$  [5]. Las densidades son constantes, cuyos valores dependen del tipo de solvente y soluto utilizado. La Ec. 3.1 permite determinar las concentraciones

teniendo en cuenta la Ec. 3.2; estas concentraciones son cantidades porcentuales. Con estos valores se predeterminó un volumen, el cual fue la cantidad final de suspensión obtenida, utilizando para ello la siguiente ecuación:

$$D = \delta_B = \frac{m}{V} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

De esta manera, conocidas la densidad ( $D = \delta_B$ ) y el volumen, obtuvimos la masa, haciendo una regla de tres, para cada concentración, hallamos la cantidad de pigmento y solvente requeridos en la pintura (ver anexo B).

### **3.2.1. Estudios reológicos de las suspensiones**

Normalmente para obtener suspensiones estables, se realizan estudios reológicos del sistema para determinar la cantidad de defloculante a adicionar y garantizar la estabilidad de la suspensión. En este trabajo no se realizó un estudio reológico de las suspensiones ya que la suspensión se conformó de una manera sencilla, mezclando simplemente las cantidades definidas de solvente y soluto, no hubo formación de grumos, durante ni después de la mezcla, ni sedimentación en los sistemas con aceite y base acrílica a tiempos cortos.

### **3.2.2. Dispersión del polvo cerámico en el solvente**

Para que el pigmento se dispersara adecuadamente en el solvente, se consideraron los siguientes aspectos:

- Mojado de toda la superficie del pigmento con el vehículo.
- Desagregación de los aglomerados hasta el tamaño de partícula especificado.
- Estabilización de las partículas con el solvente para evitar que se reagrupen y floculen.

### **3.3. Suspensiones del Sistema con TiO<sub>2</sub>**

#### **3.3.1. Pintura de aceite (TiO<sub>2</sub> + aceite de linaza + trementina)**

Se definieron las siguientes concentraciones utilizando la ecuación 3.1:

$C_1 = 32\%$  de aceite de linaza

$C_2 = 68\%$  de TiO<sub>2</sub>

Utilizando estos valores de concentración se preparó una pintura que ocupaba un volumen de 40 mL. Utilizando la ecuación 3.3, se obtuvieron los valores de 54.4 g de TiO<sub>2</sub> y 27.6 mL de aceite de linaza para conformar esta pintura. La mezcla de pigmento y aceite se realizó a una temperatura de 30°C para poder introducir todo el TiO<sub>2</sub> en el aceite; esta mezcla se dejó en agitación por 24 horas para asegurar la homogeneidad de la pintura. Luego se adicionó trementina, en un porcentaje del 70%, para reducir la viscosidad del sistema.

Para aplicar esta pintura a los sustratos, portaobjetos, se utilizó un pincel, ya que se logró con él una buena dispersión de la suspensión sobre el sustrato; el tiempo de secado de la pintura fue de aproximadamente 20 horas.

#### **3.3.2. Pintura acrílica (TiO<sub>2</sub> + base acrílica + varsol)**

La obtención de esta pintura se hizo de manera empírica definiendo previamente un 50% para cada concentración, esto debido a que la base acrílica utilizada como solvente era altamente densa, como una crema; fue necesario disolverla en varsol para hacer la mezcla solvente – soluto para obtener la pintura.

La aplicación de esta pintura sobre los sustratos también se hizo con pincel, y el secado de la misma duro aproximadamente 8 horas.



### **3.4. Suspensiones del sistema con $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

#### **3.4.1. Pintura de Aceite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ + aceite de linaza + trementina)**

Se determinaron las siguientes concentraciones utilizando la ecuación 3.1:

$C_1$ = 35% de aceite de linaza

$C_2$ = 65 % de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Utilizando estos valores de concentración se preparó una pintura que ocupó un volumen de 40 mL. Utilizando la ecuación 3.3, se determinaron los valores de 52 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y 30.11 mL de aceite de linaza para conformar la pintura. La mezcla pigmento y aceite se hizo a una temperatura de 30°C para garantizar la incorporación de todo el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en el aceite; esta mezcla se dejó en agitación por 24 horas para asegurar la homogeneidad de la pintura. Finalmente se le adicionó trementina, en un porcentaje del 70%, para reducir su viscosidad.

#### **3.4.2. Pintura acrílica ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ + base acrílica + varsol)**

La obtención de esta pintura se hizo de manera empírica, utilizando un 50% para cada concentración; también se disolvió la base acrílica en varsol para conformar la mezcla.

#### **3.4.3. Estudio de la sedimentación del sistema**

En la figura 3.1 se muestra el seguimiento que se le realizó a la pintura de aceite, sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , para determinar la estabilidad de la suspensión con el tiempo. Se encontró que después de un (1) día la suspensión presentó una separación de fases, donde el pigmento se sedimentó. Para estudiar este proceso se tomaron fotos de la suspensión cada 12 horas, figura 3.1.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 3.1.** Fotografías de la pintura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , tomadas cada 12 horas, para estudiar la sedimentación del pigmento en el sistema.

### 3.5. Conclusiones

- Se pudieron conformar suspensiones estables de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , en aceite de linaza y base acrílica que se pueden utilizar como pinturas.

- Debido a las características fisicoquímicas de los solventes empleados, aceite de linaza y base acrílica, no fue necesario utilizar ningún tipo de defloculante en la suspensión para garantizar la estabilidad de las suspensiones.
- La manejabilidad del aceite de linaza como solvente para conformar la suspensión, debido a su contextura líquida, fue más sencilla que la de base acrílica; esta última es muy viscosa y dificultaba la mezcla del pigmento.
- En la suspensión del sistema de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , tipo aceite, se presentó el fenómeno de sedimentación cuando se dejó reposar la suspensión.

### 3.6. Referencias

- [1] VICENTE A. B. *Tecnología de materiales*. Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2003, pp 536-544.
- [2] <http://www.tecnologiaslimpias.org>. ( 29 de Septiembre del 2009)
- [3] MAURO MATTEINI, ARCANGELO MOLES. *La química en la restauración Volumen 7 de Arte y restauración*. Editorial NEREA, 2001, pp 130-133.
- [4] C. J. AGUILAR PAZ. “*Caracterización y procesamiento de arcillas caolínticas del departamento del Cauca*”. Trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca, (2009), pp. 110-130.
- [5] MARCIO MORELLI. Universidad de Sao Pablo. Comunicación Privada (2009).

## **4. Conformación y caracterización de los recubrimientos**

#### **4.1. Aspectos generales de los recubrimientos**

Un recubrimiento se conforma a través de un proceso que consiste en la aplicación de un producto químico en estado líquido o una formulación compuesta solvente-soluto (barbotina o tinta) sobre un sustrato, de manera directa o por la transferencia a una o varias superficies, con el fin de obtener ciertas características en el material recubierto, el cual posee sus propiedades específicas y funcionales [1].

A la fecha se han desarrollado una gran diversidad de recubrimientos cuya formulación o composición obedece a la resolución de un problema específico. Es por esto que se puede hablar de recubrimientos anticorrosivos, cuya finalidad es proteger un sustrato de un medio corrosivo, o de pinturas arquitectónicas las cuales se utilizan esencialmente para fines decorativos. Mientras los primeros requieren, con fines de formulación, resinas y pigmentos altamente resistentes desde el punto de vista químico y mecánico que permitan una alta eficiencia de protección, en los segundos se utilizan materias primas de menor resistencia que permiten obtener una gran diversidad de colores, tonos y efectos especiales [2].

Comúnmente se busca mejorar con los recubrimientos características mecánicas, físicas, químicas y estéticas de la superficie del material, tales como:

- Reflectividad y Color
- Resistencia a la Corrosión
- Resistencia al Desgaste
- Barreras Térmicas
- Reacciones Catalíticas
- Biocompatibilidad

Los recubrimientos de acuerdo a su espesor, parámetro que esta determinado por el método de obtención, se pueden clasificar como:

- Capas Delgadas (Thin Solid Films): películas que presentan espesores menores a  $1\ \mu\text{m}$  y son depositadas por técnicas como PVD, CVD, Sol-gel, etc.

- Capas Gruesas: aquellas que poseen espesores mayores a los  $100\ \mu\text{m}$  y se aplican, principalmente, por termorrociado.

Este campo, que ha alcanzado su máximo grado de desarrollo con la formación de multicapas en microelectrónica, se ha ido extendiendo a otros campos como el de la optoelectrónica (superredes), el de la protección de metales (capas anticorrosivas), piezas mecánicas (recubrimientos duros o antidesgaste), y en la preparación de capas con propiedades magnéticas o superconductoras. Este desarrollo ha ido acompañado de un crecimiento paralelo de técnicas físicoquímicas de caracterización (espectroscopias de electrones, microscopía de efecto túnel, etc.), en el cual están trabajando numerosos laboratorios en todo el mundo [3].

Diversos procesos son empleados en la deposición de los recubrimientos, entre los cuales destacan: deposición física en fase vapor (PVD), deposición química en fase vapor (CVD), termorrociado (thermal spraying), y las técnicas químicas, vía humedad en las que se utilizan suspensiones tales como pinturas, ya sea por rociado o por sol-gel [3].

#### **4.2. Conformación de la película por el método de “Screen Printing”**

Este método fue de gran interés para la preparación de las películas, dado su bajo costo y porque permite recubrir grandes áreas. El método de “screen printing” consiste en depositar una pasta sobre un sustrato, pasta que se conforma utilizando, inicialmente, la mezcla de un sólido, por ejemplo un pigmento,  $\text{TiO}_2$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , y un solvente aceite o acrílico. En algunas ocasiones se requiere la adición de un disolvente (trementina o varsol), para mejorar la adherencia de la película.

En el presente trabajo se utilizó el método de “screen printing”, se comenzó con una limpieza previa al sustrato para luego depositar la pintura con el pincel (figura 4.1) sobre toda la superficie de este; posteriormente se aceleró el tiempo de secado con la ayuda de

un secador de cabello convencional, luego se prosiguió a aplicar la segunda capa de pintura que secó a temperatura ambiente.

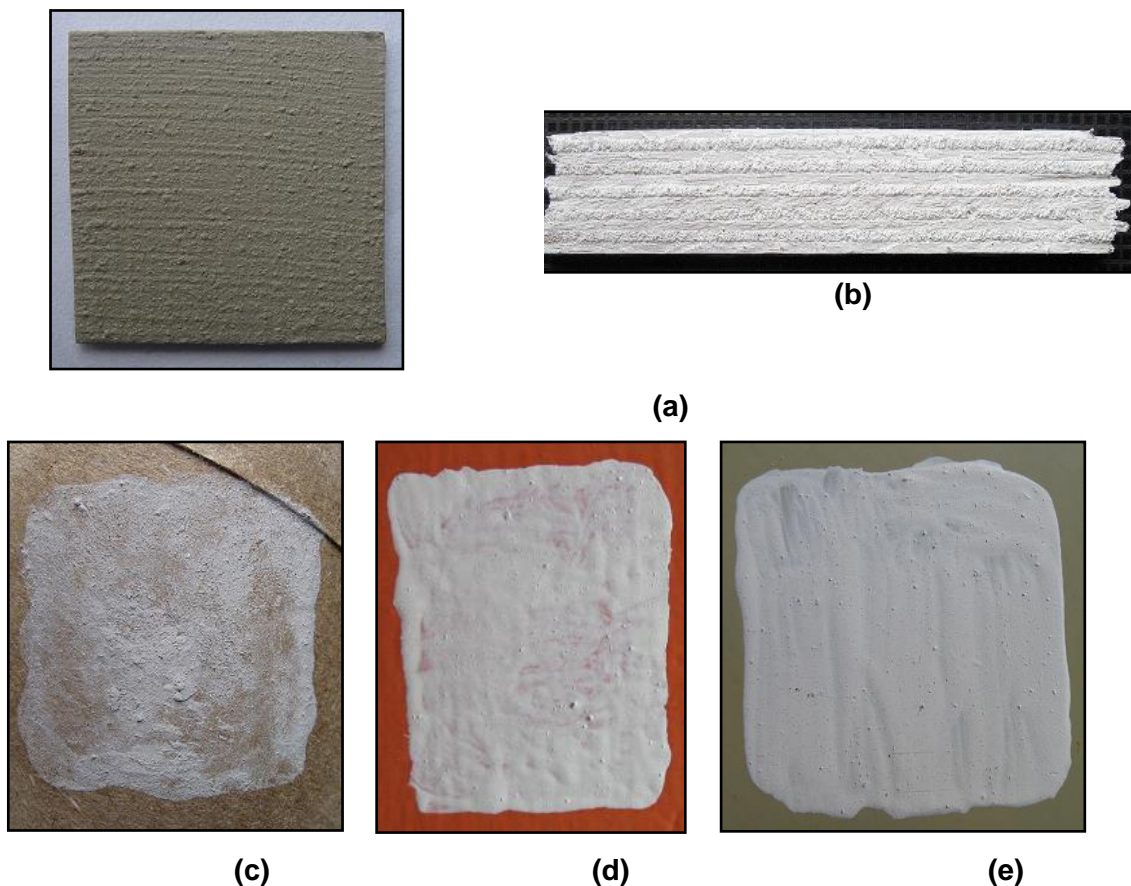


**Figura 4.1.** Pinceles empleados.

#### **4.2.1. Efecto del sustrato**

Se utilizaron diferentes sustratos (vidrio, madera, cartón, pared y metal), a los cuales se les aplicó varias capas de pintura empleando un pincel.

En la figura 4.2 se pueden observar los recubrimientos conformados utilizando la técnica de “Screen Printing”, empleando para ello diferentes sustratos. De acuerdo con el estudio realizado, sobre la deposición de la pintura en cada una de las superficies, se puede enunciar lo siguiente: dadas las características de la superficie del vidrio, poca fricción, fue difícil recubrirla (figura 4.2(a)); en la madera se presentó una buena adherencia, debido a su superficie áspera (figura 4.2(b)); por otro lado no presentó buena dispersión de la pintura en el cartón, además se humedeció (figura 4.2(c)); finalmente, la pared (figura 4.2(d)) y el metal (figura 4.2(e)) presentaron las mejores características en cuanto a dispersión, adherencia y secado de la película.



**Figura 4.2. Superficies pintadas o recubiertas: (a) vidrio, (b) madera, (c) cartón, (d) pared y (e) metal.**

#### **4.2.2. Secado**

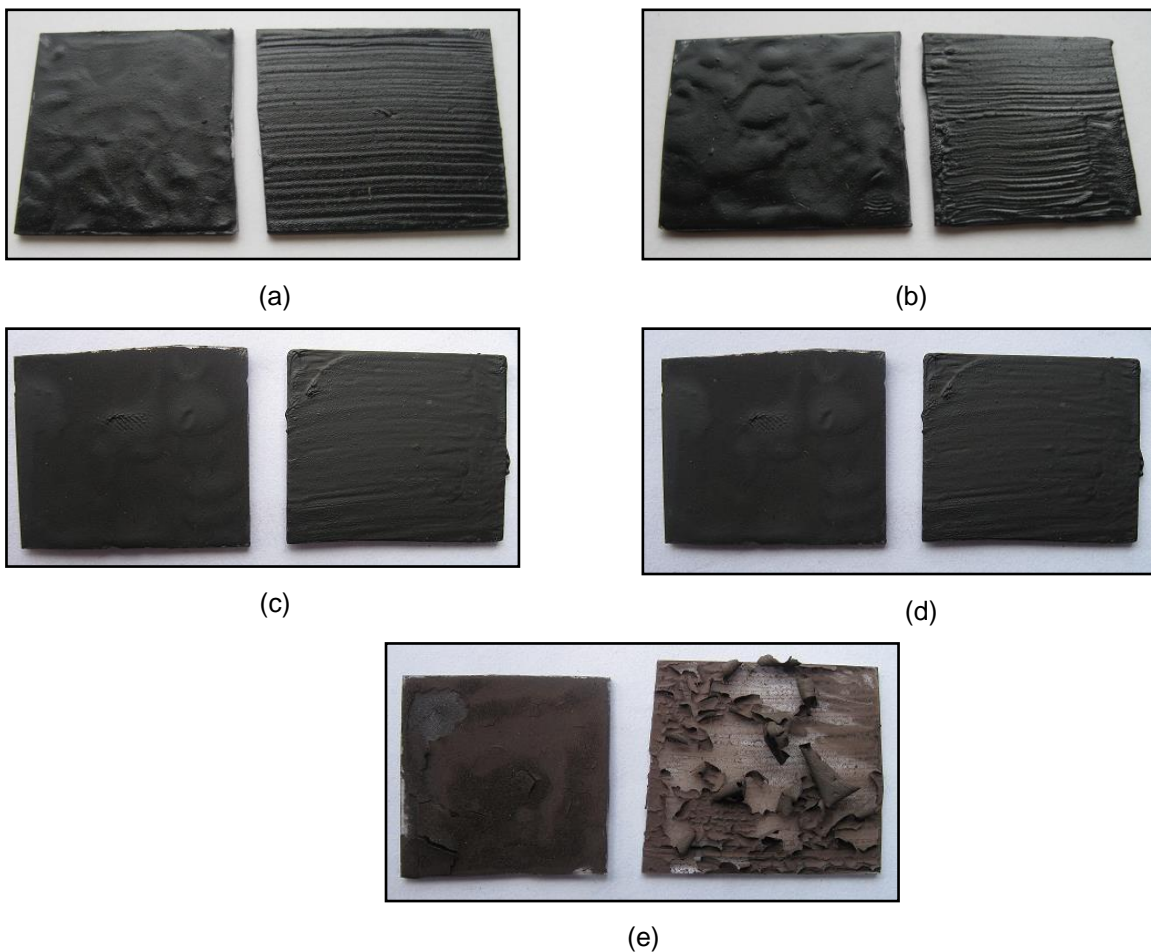
El proceso de secado es muy importante para obtener un recubrimiento que presente las propiedades y características deseadas según la funcionalidad que se le desee dar al mismo. Para los recubrimientos que se obtuvieron, por los procesos anteriormente mencionados, se realizó una etapa de secado a temperatura ambiente obteniéndose los siguientes resultados: las pinturas, donde el solvente utilizado fue aceite, su tiempo de secado fue de aproximadamente 24 horas, mientras que para las pinturas que contenían con solvente acrílico fue de 8 horas.

#### **4.2.3. Efecto de los tratamientos térmicos**

A las películas de óxido de hierro se les hizo un estudio del efecto de la temperatura sobre el color del recubrimiento, ya que el óxido de hierro a altas temperaturas se oxida, pasando de la estructura magnetita a la estructura hematita, cambio que se refleja en una



modificación de color y por lo tanto de sus propiedades magnéticas. Las películas se trataron a 100, 200, 300 y 400°C, para determinar los cambios que experimentan estos recubrimientos a cada una de estas temperaturas. En la figura 4.3 se muestran las películas, donde se puede observar que el aumento de la temperatura no ocasiona cambios bruscos en los recubrimientos, excepto una pérdida de brillo en cada uno de ellas. Pero, en la película tratada a 400°C, figura 54(e) se observó un cambio en el color pasando de negro a marrón, condición que evidencia la oxidación del hierro; además, el vehículo se evaporó, ocasionando el desprendimiento del recubrimiento.



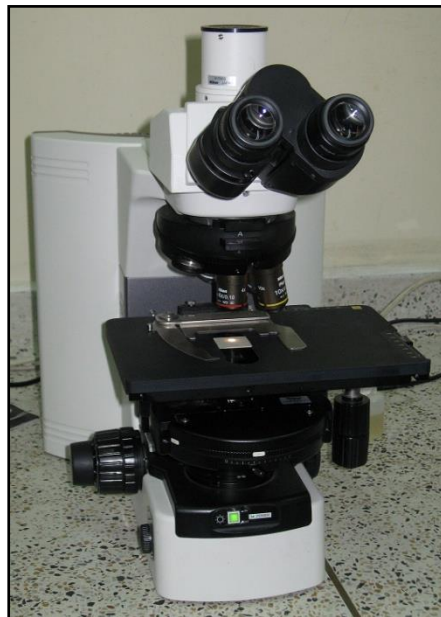
**Figura 4.3.** Películas de óxido de hierro sometidas a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas: (a) temperatura ambiente, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C y (e) 400°C.

### 4.3. Caracterización textural y microestructural de los recubrimientos

La caracterización microestructural del recubrimiento se realizó utilizando microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB), con el fin de observar la uniformidad de la película y conocer los defectos que pudieran presentar, y microscopía de fuerza atómica (MFA) para tener información sobre el tamaño de grano, porosidad y rugosidad de la superficie de la película. La adherencia de la película se determinó utilizando el ensayo tradicional, se colocó una cinta adhesiva sobre ésta y posteriormente se retiró.

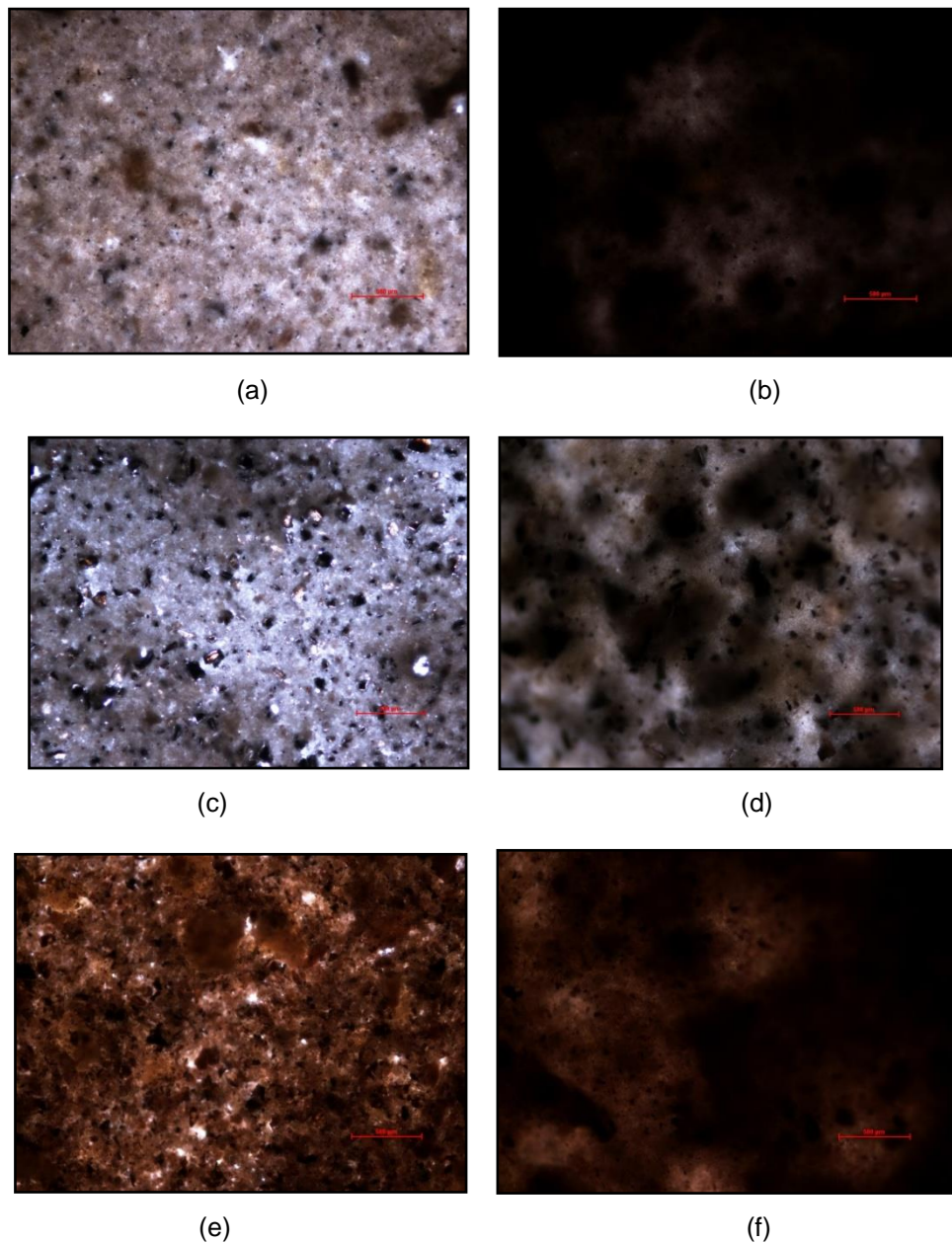
#### 4.3.1. Microscopía Óptica (MO)

En el microscopio óptico se utiliza la luz para observar la textura del recubrimiento; sistemas ópticos y de iluminación son los principales elementos del mismo. En aquellos materiales que son opacos a la luz visible (todos los metales, cerámicos y polímeros) solo la superficie es susceptible de ser observada y la luz del microscopio se debe usar en el modo de reflexión. Las distintas regiones de la superficie originan diferencias en la reflexión y estas producen contrastes en la imagen de los recubrimientos densificados permitiendo su caracterización microestructural, para determinar su uniformidad y homogeneidad, de la película así como la presencia de defectos extensos tipo fisuras [4].



**Figura 4.4.** Microscopio óptico (MO), marca Nikon Eclipse 80i, utilizado en este trabajo.

Considerando lo enunciado, se utilizó microscopía óptica para observar los recubrimientos obtenidos por los métodos sol-gel (sistema Sin Acach y 2/1) y Pechini, con el fin de determinar su homogeneidad y la presencia de defectos, tales como fisuras, que afecten su adherencia y por lo tanto la funcionalidad de la pintura. Para ello se empleó el microscopio óptico marca Nikon eclipse 80i (figura 4.4).



**Figura 4.5.** Fotografías obtenidas con MO de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por sol-gel (sistema sin acomplexante) utilizando como solvente aceite (a) y base acrílica (b); sintetizado por sol-gel (sistema 2/1) en aceite (c) y base acrílica (d) y sintetizado por Pechini en aceite (e) y base acrílica (f).

Los parámetros que se estudiaron, para determinar su efecto en la conformación de los recubrimientos utilizando polvos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por el método sol-gel, fueron: la naturaleza del solvente utilizado y la presencia del acomplejante (AcacH). En la figura 4.5 se observan las fotografías de los recubrimientos conformados en este trabajo. En la figura 4.5(c), película conformada con una suspensión de  $\text{TiO}_2$  (sistema 2/1) en aceite, se observan partículas y poros de gran tamaño, la homogeneidad y uniformidad del pigmento sobre la superficie no es la adecuada puesto que la luz pasa con más facilidad en ciertas zonas del recubrimiento que en otras. Estos defectos no son tan evidentes en el sistema que contiene el  $\text{TiO}_2$  Sin acacH, solvente aceite figura 4.5 (a), en estos recubrimientos se observa que los poros son pocos y de tamaño menor que los presentes en la figura 4.5(c), además la dispersión de la pintura es más uniforme.

De acuerdo al resultado anterior se podría concluir que la presencia del AcacH no favorecería la homogeneidad de la pintura y hace más evidente la presencia de defectos. En la figura 4.5(d), recubrimiento del sistema 2/1 en base acrílica, se observan aglomerados de gran tamaño en el recubrimiento; al cambiar el solvente de aceite figura 4.5(c) a base acrílica figura 4.5(d), la dispersión de la pintura en el recubrimiento mejora ligeramente. En la figura 4.5(b), película conformada con una suspensión de  $\text{TiO}_2$  (Sin AcacH) en base acrílica, el recubrimiento presenta una uniformidad adecuada sobre la mayor parte de su superficie.

En los recubrimientos conformados con polvos obtenidos por el método de Pechini, solvente aceite figura 4.5(e), se observan poros y aglomerados en ciertas zonas del recubrimiento, o sea que a la película le falta homogeneidad; al utilizar como solvente la base acrílica, figura 4.5(f), se evidencia una mejor homogeneidad de la película.



(a) (b)  
**Figura 4.6.** Fotografías obtenidas con MO de los recubrimientos conformados con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  utilizando como solvente: (a) aceite y (b) base acrílica.

En las fotografías de la figura 4.6, correspondiente a los recubrimientos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se observa que, para ambos solventes, es buena la dispersión del pigmento sobre el sustrato, ya que no se observa la presencia de poros ni aglomerados.

#### 4.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

El microscopio de fuerza atómica es un microscopio que da la información sobre la topografía o textura de la superficie del objeto de estudio. La imagen se obtiene a partir del registro de la deflexión de una punta metálica debido a la repulsión de la nube electrónica del átomo que se encuentra en la punta de la sonda y los átomos de la superficie. Debido a este efecto se puede generar una imagen de la topografía de los materiales no conductores y de componentes biológicos (células, tejidos, proteínas, etc.) brindando información sobre la topografía, elasticidad, fricción, adhesión, densidad de cargas, estructura y heterogeneidad química superficial [5].

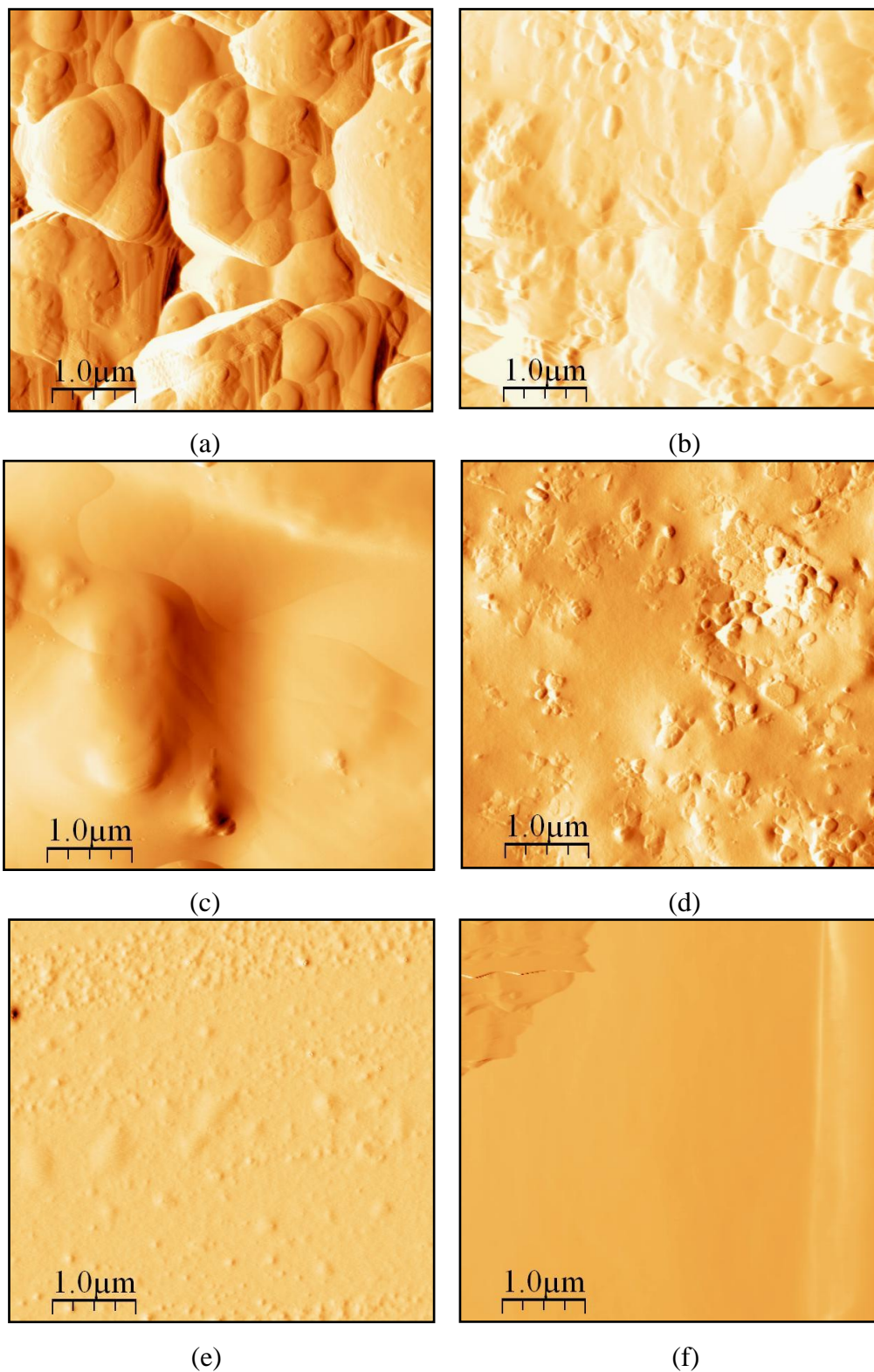
El MFA esta constituido de tres componentes esenciales: (1) un actuador piezoeléctrico para mover la muestra con relación a la sonda, manteniendo la fuerza constante, (2) un transductor de fuerza, brazo de palanca, con un sistema de medición de la magnitud de deflexión de la sonda, utilizando para ello un diodo láser; las dimensiones típicas del brazo son 100  $\mu\text{m}$  de longitud, 30  $\mu\text{m}$  de ancho y 3  $\mu\text{m}$  de espesor. (3) Una sonda o punta de prueba (0,5  $\mu\text{m}$ ), fabricada usualmente de silicio o nitruro de silicio y que se ubica al extremo del brazo. La composición, geometría, elasticidad y topografía de la punta influenciará la medida en cada modo operacional [5].



**Figura 4.7.** Microscopio de fuerza atómica (MFA), marca MFP-3D-3A, utilizado en este trabajo (Universidad del Valle).

Los resultados obtenidos con MFA, permitieron analizar diferentes características de la superficie de las películas conformadas en este trabajo. Para ello se utilizaron el microscopio marca MFP-3D-3A (figura 4.7) de la Universidad del Valle y los programas WSxM 4.0 SPMAGE09 y ANACE; con base en ellos se estudio el efecto del solvente utilizado en la conformación de la pintura. En la figura 4.8 se muestran los resultados obtenidos de este estudio.





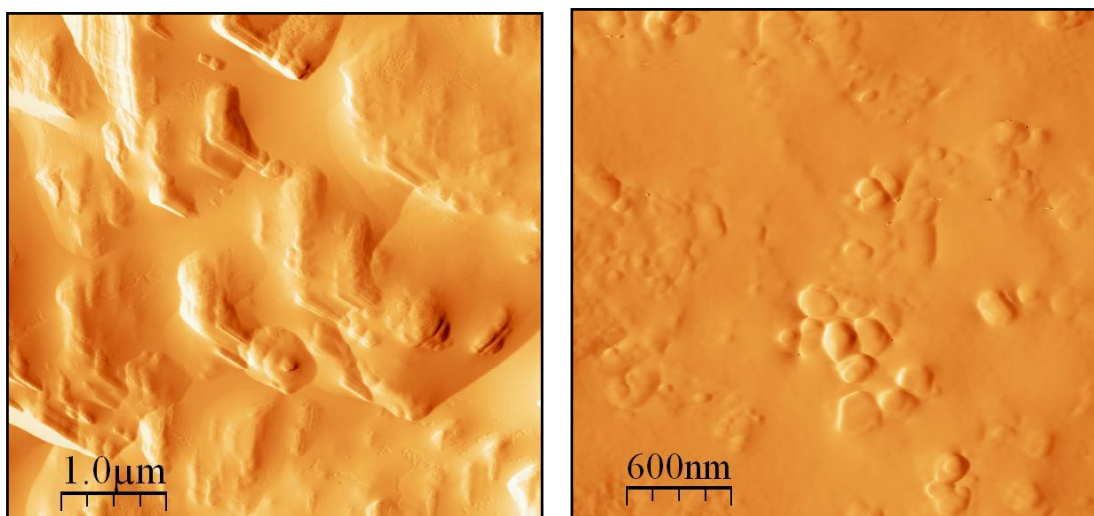
**Figura 4.8.** Micrografías obtenidas con AFM de los recubrimientos conformados con polvos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por sol-gel, sin acomplexante (Acach), con solvente aceite (a) y base acrílica (b); con acomplexante 2/1 (Ti /Acach), con solvente aceite (c) y base acrílica (d); sintetizados por Pechini, con solvente aceite (e) y base acrílica (f).

Los datos más importantes obtenidos de los recubrimientos estudiados en este trabajo, figura 4.8 y utilizando los programas computacionales adecuados, se indican en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Parámetros más importantes de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ , obtenidos con MFA.

Sistema	Tamaño de grano (nm)	Porosidad (nm)	Rugosidad (nm)
Sin Acach (aceite)	558	127	9.9
Sin Acach (acrílica)	214	-	7.039
2/1 (aceite)	-	-	7.922
2/1 (acrílica)	129	44	1.416
Pechini (aceite)	86	-	0.3912
Pechini (acrílica)	-	-	3.275

Para los recubrimientos conformados con los polvos de  $\text{TiO}_2$  sintetizados por Pechini, al utilizar como solvente aceite, la película presentó un tamaño de grano pequeño y rugosidad baja. El sistema 2/1, base acrílica, presentó porosidad y un tamaño de grano apreciable, parámetros que no se evidenciaron en el recubrimiento base aceite. En el sistema sin acomplejante las características del recubrimiento no son las mejores, presentando los valores más altos de tamaño de grano y rugosidad.



**Figura 4.9.** Micrografías obtenidas con AFM de los recubrimientos conformados con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  utilizando como solventes: (a) aceite y (b) base acrílica.



En la figura 4.9 se muestran las fotografías tomadas con MFA correspondientes a los recubrimientos conformados con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  natural y empleando solventes aceite y base acrílica. En la tabla 4.2 se indican los datos de tamaño de grano, porosidad y rugosidad de las películas.

**Tabla 4.2.** Parámetros más importantes de los recubrimientos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , obtenidos con MFA.

Sistema	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad (nm)
Oxido de hierro (aceite)	-	5.587
Oxido de hierro (acrílica)	214	1.067

De los datos de la tabla 4.2 se puede concluir que utilizando solvente acrílico, para el sistema con óxido de hierro, se mejoró notablemente las características del recubrimiento, tales como rugosidad y tamaño de grano, con relación a las películas de aceite.

#### 4.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la tabla 4.3, se muestran los resultados obtenidos del “mapping” de elementos realizado con la técnica MEB. Se eligieron estos sistemas, debido a que presentaron una buena característica microestructural realizada con AFM. Se aclara que los resultados de la siguiente tabla fueron elegidos por regiones de área del orden de las micras, por lo que se tomaron varias áreas y promediando sus valores.

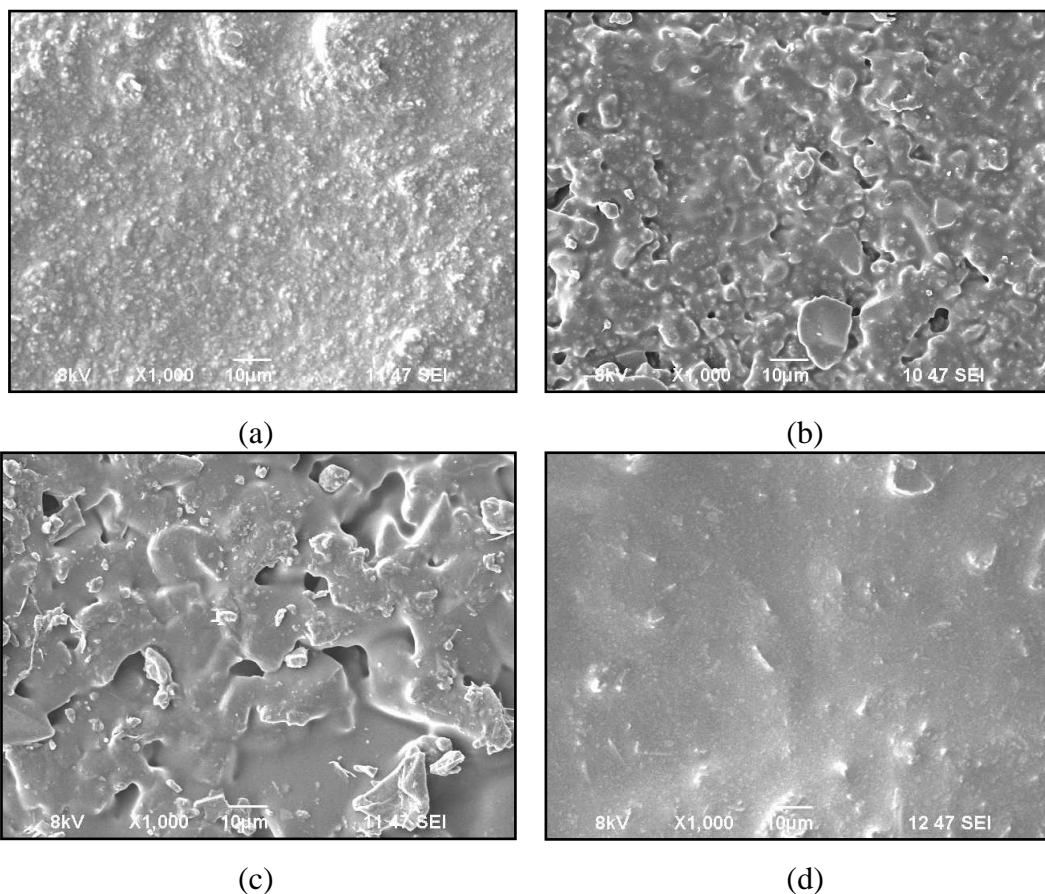
**Tabla 4.3.** Composición porcentual obtenida con MEB, de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$ .

Elemento	Sistema sin Acach acrílico (%)	Sistema 2/1 aceite (%)	Pechini aceite (%)	Pechini acrílico (%)
C	44.41	28.88	13.52	48.23
O	41.24	20.58	9.03	41.34
Ti	-	50.54	77.45	0.32
Al	6	-	-	4.91
Si	8.35	-	-	5.20

Podemos analizar que los recubrimientos hechos con pintura en base aceite, sistemas Pechini y 2/1, presentaron mayor porcentaje de Ti que de parte orgánica, mayor en el sistema Pechini, lo que puede favorecer mas en este sistema las aplicaciones que se

probaran en este trabajo. Caso contrario, para los recubrimientos en base acrílico, vemos la ausencia o muy poca presencia de Ti, incrementando la parte orgánica en la película, pero también se observa la aparición de dos elementos, que son característicos de la base acrílica. Los resultados de tipo cualitativo nos llevan a concluir que los recubrimientos en base aceite, pueden tener un mejor desempeño funcional, refiriéndonos al comportamiento fotocatalítico.

En la figura 4.10, vemos las regiones de los recubrimientos a los cuales se le realizó el “mapping”. Al utilizar como solvente aceite, se observa en las superficies de estas películas poros y aglomerados, figuras 4.10(b) y 4.10(c). Si se utiliza como solvente la base acrílica se observa una superficie ausente de poros, con una superficie muy rugosa para el sistema sin AcacH, figura 4.10(a), y más uniforme para el sistema Pechini, figura 4.10(d).



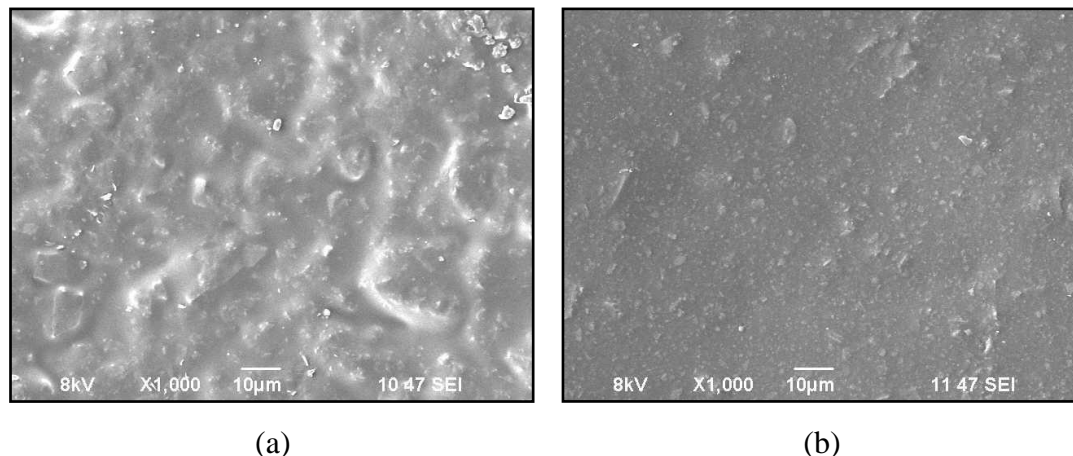
**Figura 4.10.** Micrografías obtenidas con MEB de los recubrimientos conformados con polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por sol-gel, sin acomplexante (sin AcacH), con solvente acrílico (a); con acomplexante (Ti /AcacH = 2/1), con solvente aceite (b); sintetizados por Pechini, con solvente aceite (c) y base acrílica (d).

En la tabla 4.4, se muestra la composición de elementos de los recubrimientos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , se confirma que la base acrílica está compuesta por los elementos Al y Si. Podemos concluir que la base acrílica genera una capa que recubre la superficie de la película solapando el Fe, como ocurrió en el sistema con  $\text{TiO}_2$  (tabla 4.3).

**Tabla 4.4.** Composición porcentual obtenida con MEB, de los recubrimientos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Elemento	Solvente aceite (%)	Solvente acrílico (%)
C	47.23	56.56
O	31.84	42.43
Fe	20.93	-
Al	-	4.14
Si	-	6.14

En la figura 4.11 se muestran las fotografías tomadas con MEB correspondientes a los recubrimientos conformados con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  natural y empleando solventes aceite y base acrílica.



**Figura 4.11.** Micrografías obtenidas con MEB de los recubrimientos conformados con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  utilizando como solventes: (a) aceite y (b) base acrílica.

#### 4.4. Conclusiones

- Las películas conformadas por “screen printing” de los óxidos de interés, sintetizados de diferentes formas y utilizando dos tipos de solventes, presentaron buena adherencia en los diferentes sustratos que se utilizaron; el tiempo de secado fue menor utilizando solvente acrílico.

- Al someter los recubrimientos de óxido de hierro a tratamientos térmicos a temperaturas menores a 300°C, la adherencia del pigmento no se vio afectada; para temperaturas mayores a 400°C se observó que el solvente se evaporó desprendiéndose el pigmento del sustrato y presentándose un cambio de color a marrón que evidencia la oxidación del hierro.
- La Microscopía Óptica (MO) muestra que los recubrimientos presentan defectos macroscópicos del orden de las micras. En los recubrimientos conformados con el TiO<sub>2</sub> sintetizados por Sol-gel, sin AcacH (acrílica), se observó una buena uniformidad y pocos defectos, siendo el recubrimiento obtenido con mejor textura. Para el sistema con óxido de hierro no se observan defectos apreciables y presentan una buena uniformidad.
- El estudio de AFM muestra que el solvente utilizado como vehículo afecta las características de la película, tales como rugosidad, porosidad y tamaño de grano. De acuerdo a estas características, los recubrimientos conformados con los polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por Sol-gel, sistema 2/1, y por Pechini en base aceite presentaron una buena homogeneidad y poca porosidad frente a las otras pinturas. Por lo tanto, las películas con mejores características de uniformidad y con pocos defectos microestructurales, fueron obtenidas con los polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por Sol-gel sistema 2/1, y por Pechini utilizando como solvente aceite. Por lo tanto dependiendo de la funcionalidad del recubrimiento, es necesario determinar los valores óptimos de los parámetros para el conformado de las películas con el fin de obtener la microestructura requerida (porosidad, tamaño de grano, rugosidad, etc).
- Los resultados obtenidos con MEB, para los recubrimientos en base aceite, muestran cualitativamente la presencia de Ti y Fe, como principales elementos, pensando fundamentalmente en la funcionalidad de las películas. De acuerdo al estudio hecho, el solvente acrílico está generando una capa que oculta los polvos cerámicos que están sobre la superficie del recubrimiento, lo cual causaría inconvenientes al demostrar la funcionalidad de estos.

#### 4.5. Referencias

- [1] J. CALVO CARBONELL. *“Pinturas y Recubrimientos: Introducción a su tecnología”*. Ediciones Díaz de Santos, (2009), pp. 3-27.
  
- [2] [http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/recub\\_que\\_son.php](http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/recub_que_son.php) (24 de noviembre de 2009).
  
- [3] V. AMIGÓ BORRÁS. *“Tecnología de materiales”*. Ed. Univ. Politéc. Valencia, (2003), pp. 500-550.
  
- [4] Y. M. FRANCO. *“Obtención y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (Pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante”*. Trabajo de grado programa Química, Universidad del Cauca, (2009), pp. 47-52.
  
- [5] G. A. ABRAHAM, T. R. CUADRADO. *“Métodos de Caracterización de Biomateriales”*. Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), (UNMdPCONICET), Mar del Plata – Argentina, (2004).

## **5. Estudio de la funcionalidad de los recubrimientos**

## 5.1. Fotocatálisis

Una vez obtenido el recubrimiento de dióxido de titanio, se determinaron sus propiedades fotocatalíticas.

### 5.1.1. Aspectos generales de la fotocatalisis

La fotocatalisis hace referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. Durante el proceso fotocatalítico, tal como se explicará más adelante, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocatalisis a la oxidación de compuestos orgánicos sino que también es posible la reducción de iones inorgánicos y a la reducción de otros compuestos orgánicos [1].

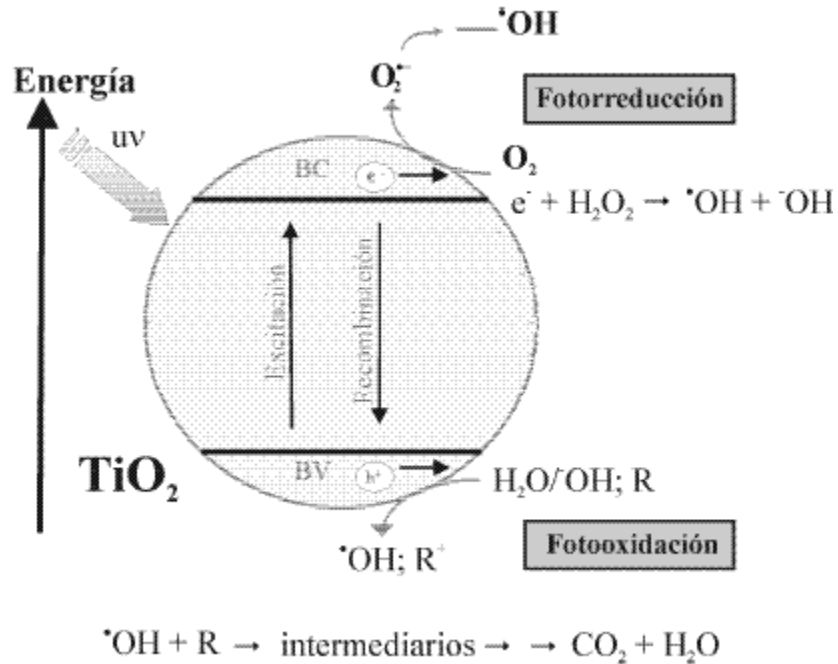
El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia (BV) completamente llena de electrones y una banda de conducción (BC) con estados energéticos que se encuentran vacíos. La diferencia de energía entre el borde superior de la BV y el inferior de la BC se denomina banda prohibida o “gap” de energía y para algunos compuestos, entre ellos el  $\text{TiO}_2$ , es la radiación ultravioleta contenida en el espectro solar puede suministrar la suficiente energía para excitarlos, es decir provocar en ellos la generación de pares electrón - hueco a través de la siguiente reacción [2]:



Los electrones que se ubican en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia (figura 5.1). Estas especies cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie, donde son atrapadas, promoviendo una enérgica reacción de oxidación-reducción (RedOx) de los contaminantes orgánicos presentes, degradándolos a  $\text{CO}_2$ , agua e iones inorgánicos [3].

El par hueco-electrón, activo, puede: (a) reaccionar con el agua formando radicales OH muy reactivos, sobre la superficie del semiconductor, que posteriormente pueden

reaccionar con los compuestos orgánicos presentes en el agua o (b) oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos.



**Figura 5.1.** Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductora de  $\text{TiO}_2$  [4].

Entre las aplicaciones más importantes de este proceso fotocatalítico, se pueden considerar las siguientes [1]:

- Su empleo para la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos y la reducción de compuestos inorgánicos, convirtiéndolo en una tecnología muy interesante para reducir la contaminación del aire o del agua.
- Uso de materiales autolimpiantes, basados en  $\text{TiO}_2$  y cemento, cerámica, asfalto, etc., para aplicaciones tanto en interior (paredes, equipos electrónicos, etc.) como en exterior (fachadas, invernaderos, colectores solares, etc.), así como en prendas de vestir. En el caso de materiales transparentes, como vidrio o plásticos, estos son importantes porque presentan la propiedad antiniebla (espejos, ventanas, automóviles, etc.).
- La obtención de materiales autodegradables, como composites de  $\text{TiO}_2$  y plásticos (PVC o polietileno), que se pueden degradar al ser irradiados con UV.



- En la desinfección si se considera la posibilidad de inactivar y matar fotocatalíticamente bacterias, virus, hongos y algas, tanto en aire como en agua.

### 5.1.2. Montaje del ensayo de fotodegradación

La tabla 5.1 indica la lista de los reactivos utilizados en el ensayo y en las figuras 5.2 y 5.3 se muestran los equipos que se utilizaron para la prueba.

**Tabla 5.1.** Reactivos utilizados para la prueba de fotodegradación.

Ítem	REACTIVOS
1	Agua mili Q
2	Ácido dicloroacético (ADCA)



**Figura 5.2.** Potenciómetro de ión cloruro, marca Inolab WTW series terminal 740, utilizado en este trabajo (Laboratorio de Microbiología sanitaria del departamento de Ingeniería Química - Universidad del Valle – Cali).



**Figura 5.3.** Reactor fotocatalítico, marca Original Hanau Suntest, utilizado en este trabajo (Laboratorio de Microbiología sanitaria del departamento de Ingeniería Química - Universidad del Valle – Cali).

La prueba se realizó en el laboratorio de Microbiología sanitaria del departamento de Ingeniería química, Universidad del Valle, adecuándose un espacio que cumplía con las siguientes condiciones:

- Poca iluminación en el espacio utilizado para tal fin, con el objetivo de impedir que la radiación solar afectara el sistema.
- Un sistema de control de agitación del sistema ya que este parámetro influye en los procesos difusionales así como también sobre la superficie que efectivamente estaría expuesta a la radiación.

La referencia de algunas de las condiciones para llevar a cabo el ensayo de fotodegradación, se obtuvieron de reportes de literatura, para la misma prueba, pero usando una suspensión de partículas de óxido de titanio (Degussa P25) [5].

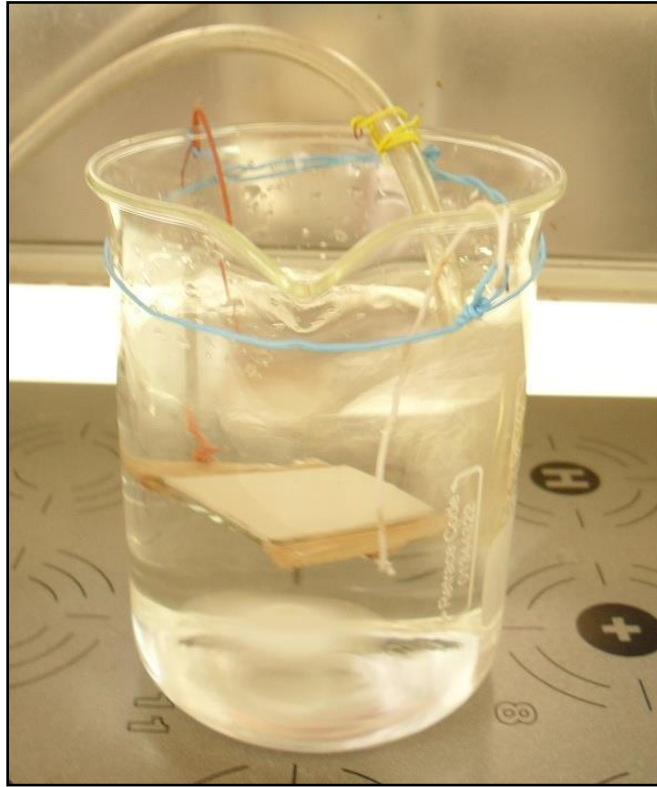
Para medir esta fotoactividad se activó el recubrimiento con luz ultravioleta y se siguió la degradación de un compuesto orgánico. La sustancia escogida fue el ácido dicloroacético (ADCA) dado que cumple con propiedades físicas y químicas que permiten considerarlo

como un actinómetro químico válido en reacciones de fotodegradación heterogénea, con partículas sólidas suspendidas [6].

Para el ensayo de fotocatalisis se utilizaron los recubrimientos del sistema dióxido de titanio conformados en este trabajo (capítulo 4), empleando para ello la fotodegradación de una solución de ácido dicloroacético (120 ppm). El ensayo consistió en suspender en un recipiente de vidrio, que contenía agua en agitación, un sustrato con su respectivo recubrimiento, figura 5.4; los experimentos se iniciaron con la puesta en marcha del sistema de burbujeo de oxígeno para garantizar turbulencia, mezclado perfecto y saturación de O<sub>2</sub>; se dejó el sistema por 10 minutos, momento y registraron los parámetros del proceso de fotodegradación (tabla 5.2). A continuación se adicionó el ADCA, dejándolo actuar por 10 minutos y se midieron las variables de proceso. Inmediatamente después, se encendieron las lámparas de radiación (simulador solar) y se irradió la muestra. El registro de variables en este instante correspondió al tiempo cero de fotodegradación. Después se registraron datos de estas mismas variables, considerando el cambio de concentración en la solución, durante 1 hora de iluminación.

**Tabla 5.2.** Condiciones utilizados para la prueba de fotodegradación.

Parámetros	Valores
pH	3.1
Temperatura (°C)	29
Agitación	450 rpm
Volumen de ADCA	200 mL
Altura ubicación del recubrimiento	22 cm
Tiempo de reacción	1 hora
Periodicidad de muestreo de cuantificación	2.5 minutos



**Figura 5.4.** Montaje experimental de la prueba de fotodegradación del ADCA.

### 5.1.3. Respuesta fotocatalítica de los recubrimientos de $\text{TiO}_2$

Las figuras 5.5 a 5.7 muestran el comportamiento de fotodegradación de la solución de ADCA por la presencia de los recubrimientos del  $\text{TiO}_2$ , irradiados por radiación UV, al variar la concentración no dimensional  $X$  del ADCA, en función del tiempo, determinadola utilizando la siguiente ecuación 5.2:

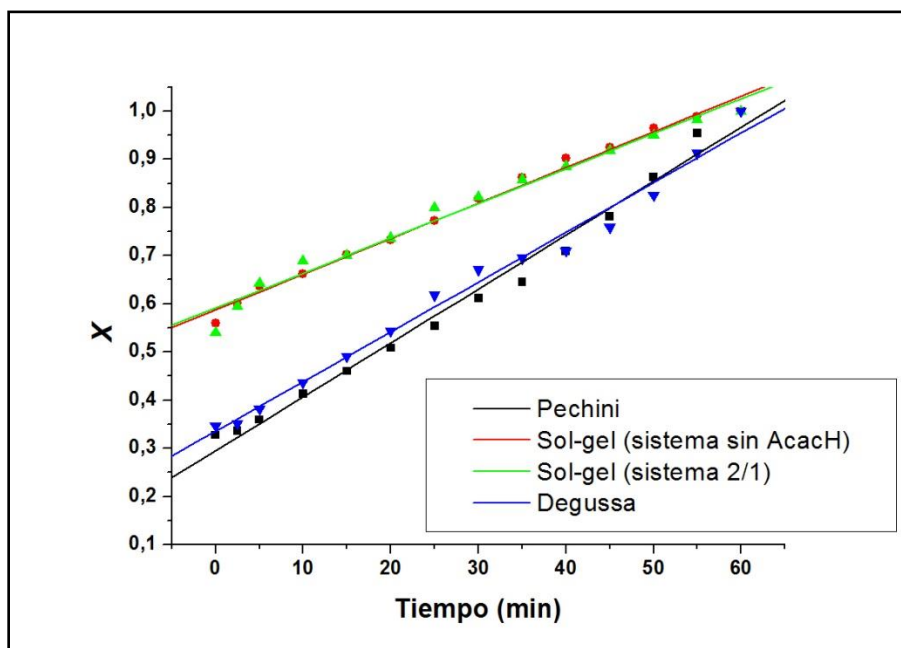
$$X = \frac{C_{ADCA}(t)}{C_{ADCA}(t_f)} \quad (\text{Ec. 5.2})$$

donde  $C_{ADCA}(t_f)$  y  $C_{ADCA}(t_0)$  corresponden a la concentración de ADCA al tiempo final y al tiempo cero de operación, respectivamente.

Con el fin de establecer una referencia para el estudio de fotodegradación, en la figura 5.5, se indica el comportamiento fotocatalítico de suspensiones de partículas de  $\text{TiO}_2$ , en todos los casos, sintetizados en este trabajo, así como del químico de referencia

Degussa. En todos los casos, para degradar el ADCA, se utilizó una concentración de 0.3 g/L de  $\text{TiO}_2$ , o sea 0.06g de  $\text{TiO}_2$  en 200 mL de agua.

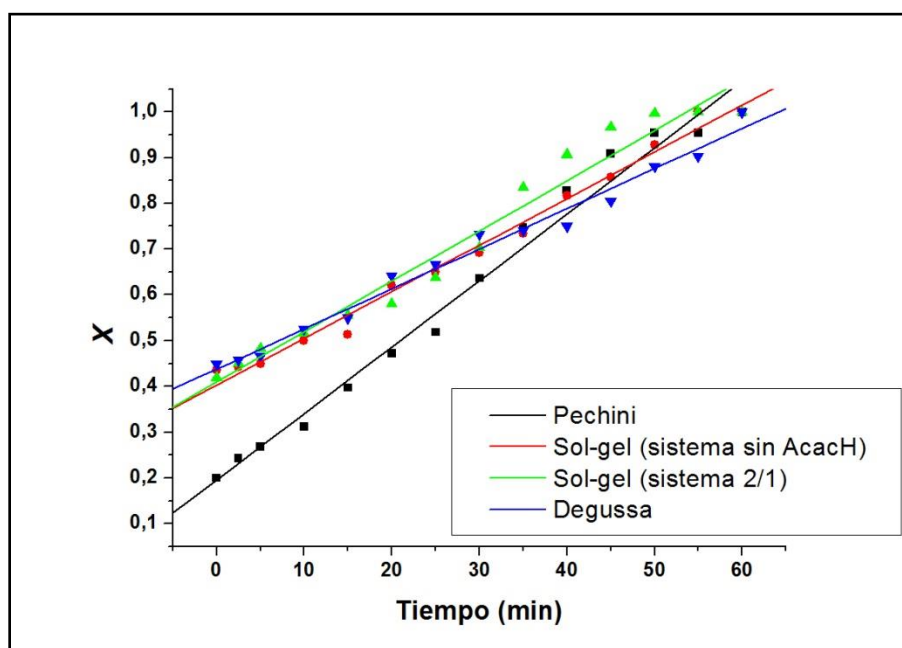
Al observar la figura 5.5 se puede concluir que el proceso de fotodegradación presenta un comportamiento similar para los cuatro sistemas evaluados. Para una misma concentración de ADCA, la fotodegradación del mismo al utilizar los polvos obtenidos por Pechini y el Degusa, y más baja (menor pendiente de la línea recta) para los obtenidos por sol-gel, con y sin acomplejante; en estos últimos, la fotocatalisis es lenta por lo que la concentración inicial de ADCA debe ser alta. Otro aspecto a considerar, con estas medidas, es que la incertidumbre en la medida del volumen es muy alta para tan pequeñas cantidades de ADCA.



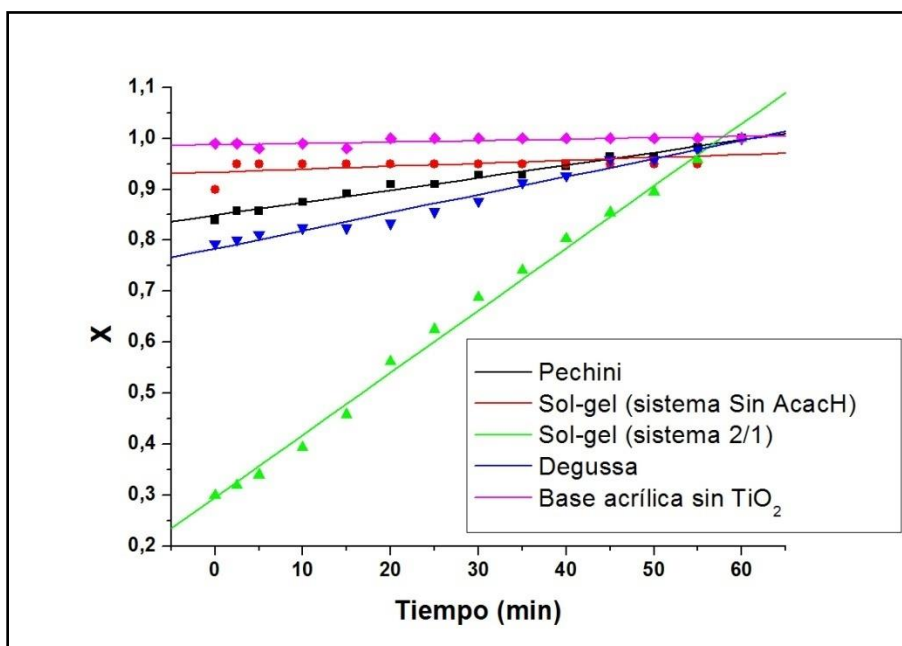
**Figura 5.5.** Curvas de fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) en una suspensión de partículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas de diferentes fuentes.

Las curvas de fotodegradación de los recubrimientos conformados con solvente aceite, figura 5.6, presentaron un comportamiento similar a las suspensiones de partículas de  $\text{TiO}_2$ , figura 5.5. Es evidente que la mayor degradación se presentó en el sistema Pechini, comportamiento que se puede atribuir a una mayor eficiencia del ataque de los huecos libres, ( $h^+$ ), fotogenerados, en la reducción de la materia orgánica presente en el sistema, en este caso específico del ADCA.

En la figura 5.7 se observa la respuesta de fotoactividad de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  conformados utilizando una base acrílica. Considerando los resultados de microscopía electrónica de barrido, numeral 4.3.3 en este tipo de recubrimiento el  $\text{TiO}_2$  estaría “solapado” por el solvente, ya que la base acrílica no es volátil, e inhibiría su actividad fotocatalítica. En el caso de la película que contiene  $\text{TiO}_2$  sintetizado por sol-gel, sistema 2/1, puede que esté presentando un ataque químico de su superficie por el ácido, deteriorando la capa del acrílico que cubre al  $\text{TiO}_2$  que expondría el  $\text{TiO}_2$  y permitiría la degradación del ADCA. Se observa que en los sistemas que contienen polvos sintetizados por Pechini y Sol-gel sin acomplejante, y el sistema referencia Degussa, el comportamiento de los datos experimentales es una recta casi horizontal (pendiente muy pequeña) evidenciando poca actividad fotocatalítica de los mismos. Por otro lado, es posible que ocurran reacciones de adsorción de moléculas en la superficie del semiconductor, lo que afectaría las propiedades catalíticas del sólido [7]. Un ensayo importante fue el de realizar un recubrimiento con solamente base acrílica para descartar algún favorecimiento en la degradación del sistema 2/1 (figura 5.7).



**Figura 5.6.** Curvas de fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) en presencia de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  conformados utilizando aceite como solvente. Se utilizó la Ec. 5.2 para obtener los datos.



**Figura 5.7.** Curvas de fotodegradación del ácido dicloroacético (ADCA) ocasionado por pinturas de TiO<sub>2</sub> utilizando como solvente base acrílica. Los datos se obtuvieron utilizando la Ec. 5.2.

Para tener más información sobre la actividad fotodegradante de los sistemas estudiados y poder diferenciar el desempeño de cada uno de ellos, considerando una misma concentración inicial de ADCA, se determinó el porcentaje de fotodegradación de ADCA ( $\%D_{ADCA}$ ), utilizando la ecuación 5.3 y los resultados se indican en la tabla 5.3.

$$\%D_{ADCA} = \frac{C_{ADCA}(t_0) - C_{ADCA}(t_f)}{C_{ADCA}(t_0)} \times 100 \quad (\text{Ec. 5.3})$$

**Tabla 5.3.** Porcentajes de degradación de los sistemas de TiO<sub>2</sub> obtenidos de diferentes fuentes y utilizando diferentes solventes para conformar los recubrimientos.

Sistema	Polvos	Pintura de Aceite	Pintura Acrílica
Pechini	63.7	80	16.1
Sol-gel (sin AcacH)	50.4	56.5	10
Sol-gel (Ti/AcacH=2/1)	47.9	58.1	70
Degussa	64	55	20.7

Observando los datos de la tabla 5.3, se encuentra un mejor desempeño fotodegradante en los recubrimientos que se conformaron utilizando aceite como solvente, y entre ellas el sistema con  $\text{TiO}_2$  sintetizado por Pechini presentó mayor la eficiencia fotocatalítica. También se presentaron porcentajes altos de degradación utilizando partículas de  $\text{TiO}_2$  en suspensión, especialmente para el sintetizado por Pechini y el Degussa.

Se puede mejorar la técnica de conformado de los recubrimientos, para el caso de la pintura de acrílica, utilizando una mayor proporción de disolvente, varsol, para que esta no recubra el  $\text{TiO}_2$ .

## **5.2. Propiedades magnéticas**

Para los recubrimientos conformados utilizando óxido de hierro, y diferentes solventes, se determinaron las propiedades magnéticas mediante ensayos cualitativos.

### **5.2.1. Aspectos generales de los recubrimientos magnéticos**

Todas las propiedades importantes de los materiales sólidos se agrupan en seis categorías: mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas. Para cada categoría existe un tipo característico de estímulo capaz de provocar respuestas diferentes; en el caso de las propiedades magnéticas se estudia la respuesta de un material a la acción de un campo magnético [7].

El hierro, algunos aceros y la magnetita son ejemplos bien conocidos de materiales que exhiben propiedades magnéticas. No tan familiar, sin embargo, es el hecho de que todas las sustancias sean influidas de una u otra forma por la presencia de un campo magnético [7]. Los materiales magnéticos cerámicos pueden dividirse en dos categorías, materiales magnéticos de baja conductividad y los materiales magnéticos superconductores. Los materiales magnéticos cerámicos tradicionales, de importancia comercial, son ferrimagnéticos y presentan la baja conductividad eléctrica característica de los cerámicos. Los principales ejemplos de este tipo de materiales son las ferritas, basadas en la estructura cristalina de la espinela inversa [8].



Los magnéticos superconductores más potentes pertenecen a una familia de óxidos cerámicos, tradicionalmente incluidos en la categoría de aislantes y que presentaban superconductividad con valores de temperatura crítica sensiblemente mayores a los que era posible conseguir con los mejores superconductores metálicos [8].

La magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , es un material formado por una mezcla de óxidos de Fe (II) y Fe (III) y una de sus principales características es el de ser un material magnético. Sin embargo, cuando su tamaño alcanza la escala nanométrica (nanopartículas), también presenta propiedades ópticas, mecánicas y químicas interesantes que a gran escala no posee. Estas nanopartículas tienen muchas aplicaciones en medicina ya que se pueden dirigir dentro del organismo, mediante un campo magnético externo, para transportar medicamentos o para detectar y tratar cáncer [9].

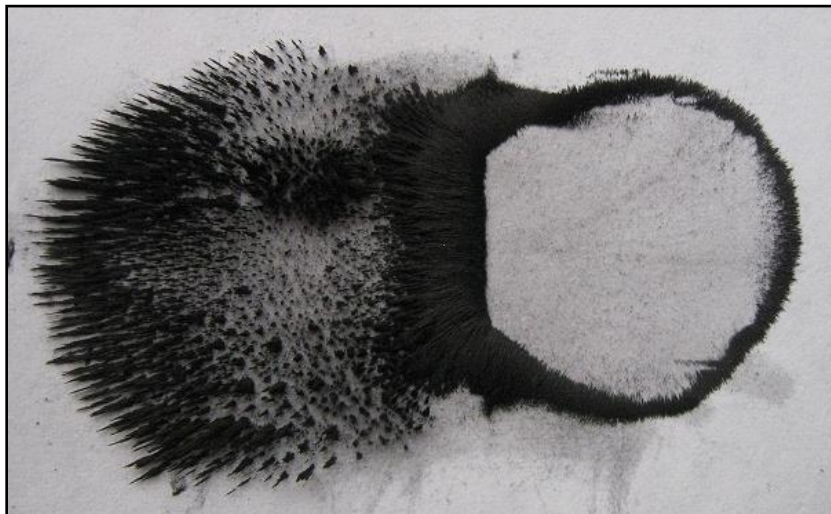
### **5.2.2. Ensayos para verificar las propiedades magnéticas del recubrimiento**

Los ensayos realizados tanto a la muestra en polvo del óxido de hierro extraído de una mina de Suarez-Cauca como al recubrimiento conformado con este óxido, permitieron verificar las propiedades magnéticas de los sistemas en los dos casos.

### 5.2.3. Resultados de los ensayos



(a)



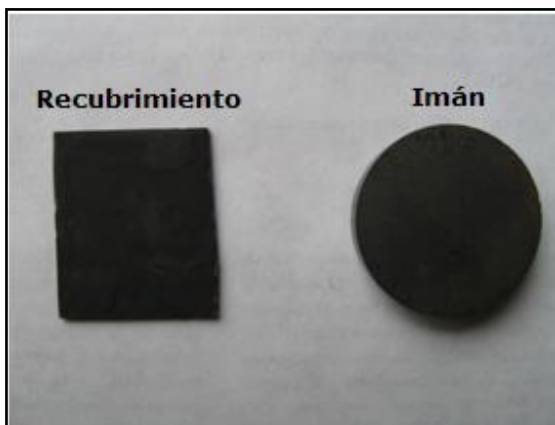
(b)

**Figura 5.8.** Polvos de óxido de hierro extraído de una mina de Suarez – Cauca sin acción del campo magnético (a) y bajo la acción del campo producido por un imán (b).

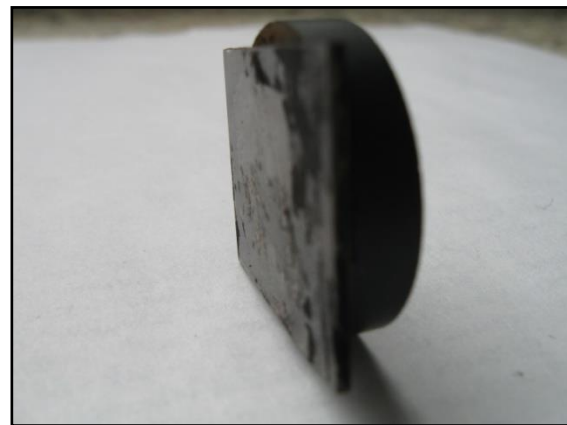
En la figura 5.8 (a) se observa una muestra del polvo de óxido de hierro en su estado original tal que al acercarle un imán, por debajo de la superficie que lo contiene, este responde inmediatamente, con una evidente alineación de sus partículas a lo largo de las

líneas de campo magnético producidas por el imán (figura 5.9); si el imán se mueve variando la dirección del campo, las partículas manifestaron su característica magnética re-orientándose. Al retirar el imán, las partículas regresaron a su estado original

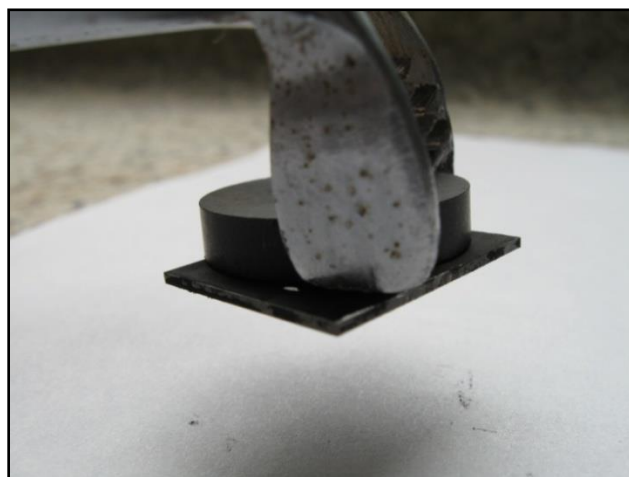
Para el caso de los recubrimientos conformados con óxido de hierro, se acercó el imán al sustrato (vidrio) recubierto con la pintura que contenía este compuesto y se observó como las fuerzas de atracción presentes lograron que el recubrimiento se uniera con el imán figura 5.9 (b) y luego se sujeto el imán con una pinza para verificar que el recubrimiento no se caiga.



(a)



(b)



(c)

**Figura 5.9.** Ensayo para evidenciar las propiedades magnéticas de la pintura conformada con el óxido de hierro de la mina de Suarez - Cauca.

### 5.3. Conclusiones

- Los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> conformados con los polvos sintetizados en este trabajo, utilizando diferentes vehículos (aceite y base acrílica), ocasionaron degradación del ADCA. Los recubrimientos conformados utilizando aceite presentaron un mejor efecto fotodegradante, siendo el sistema que contenía polvos de TiO<sub>2</sub> sintetizados por Pechini el que presentó más alta degradación, un 80%, superando el comportamiento del sistema de referencia (Degussa).
- Los recubrimientos conformados con base acrílica presentaron poca actividad fotodegradante, hecho que se debió a la composición del vehículo empleado, posiblemente debido a que ella no se volatiliza fácilmente y obstaculiza la acción del TiO<sub>2</sub>. Es importante estudiar otros vehículos que permitan mantener, y si fuera posible mejorar, la propiedad fotodegradante de las pinturas. Uno de los parámetros que se pueden mejorar es utilizar recubrimientos con un área más grande.
- Los ensayos realizados a los polvos y a los conformados de óxido de hierro evidenciaron las propiedades magnéticas de estos sistemas. El contar con este mineral natural favorecería la obtención de recubrimientos con propiedades magnéticas a un relativo bajo costo.

### 5.4. Referencias

[1] R. PORTELA RODRÍGUEZ. *“Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A”*. Univ. Santiago de Compostela, (2008), pp. 19-20.

[2] A. FERNANDEZ, A. GUZMÁN. *“Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel”*. Trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca, (2007), pp 11-12.

[3] Y. FRANCO. *“Obtención y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (Pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante”*. Trabajo de grado programa Química. Universidad del Cauca (2009).

- [4] V. M. SARRIA, S. PARRA, A. G. RINCÓN, C. PULGARÍN, R. A. TORRES. "Nuevos sistemas electroquímicos y fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales y de bebida", *Rev.Colomb.Quim.* Vol.34, No.2, pp. (2005).
- [5] C. S. ZALAZAR, R. L. ROMERO, C. A. MARTÍN, A. E. CASSANO *Photocatalytic intrinsic reaction kinetics I: Mineralization of dichloroacetic acid.* *Chemical Engineering Science* 60, 5240 – 5254, (2005).
- [6] M. A. MUESES, J. C. MÁRQUEZ, F. MACHUCA-MARTÍNEZ. "*Degradación fotocatalítica de ácido dicloroacético al aplicar un campo de radiación de baja energía*". *Ingeniería y desarrollo*, 24; 33-47, (2008).
- [7] W. D. CALLISTER. "*Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*", *Volumen 2.* Ed Reverte, (1996), pp. 3-4, 686,.
- [8] J. SHACKELFORD, A.QUEMES. "*Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*". IV Edición, Cap. 13, Prentice Hall, (1998), pp. 496- 520.
- [9] UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID. *Nota de prensa: Uso de la electricidad para obtener magnetita a nivel nanométrico.* 27 de mayo del 2008.

## **6. Trabajos Futuros**

El dióxido de titanio es un compuesto ampliamente usado en diferentes áreas, entre ellas el de la cerámica, por tanto es importante seguir investigando en procesos de síntesis y conformado de estos polvos cerámicos, preferencialmente nanométricos, con el fin de potencializar y optimizar el uso del dióxido de titanio de gran pureza y estequiometría, siendo una de estas opciones de uso como material fotodegradante de moléculas orgánicas.

Debido a que se obtuvo un mejor control del proceso de obtención de  $\text{TiO}_2$  utilizando  $\text{AcacH}$ , en pequeña cantidad, es necesario determinar cuál es el porcentaje óptimo, que se debe utilizar de este acomplexante, para obtener  $\text{TiO}_2$  fase anatasa con características predeterminadas, tanto en tamaño y distribución de tamaño como en forma de las partículas.

También es importante investigar otros solventes que se pueden utilizar como vehículo en la preparación de las pinturas que no solo mantengan sino que permitan mejorar las propiedades fotocatalíticas de los polvos de  $\text{TiO}_2$ .

Ya que se obtuvieron buenos resultados en los ensayos de propiedades magnéticas utilizando el óxido de hierro obtenido de una mina de Suarez-Cauca, sería importante estudiar su potencial uso en otros campos donde se requieran estas propiedades magnéticas. Así como este mineral, con propiedades especiales, pueden existir otros en el Departamento del Cauca por lo que sería muy importante estudiar estos minerales que se encuentran en minas del Cauca y determinar su potencial uso.

## ANEXO A

- **Método Sol-Gel**

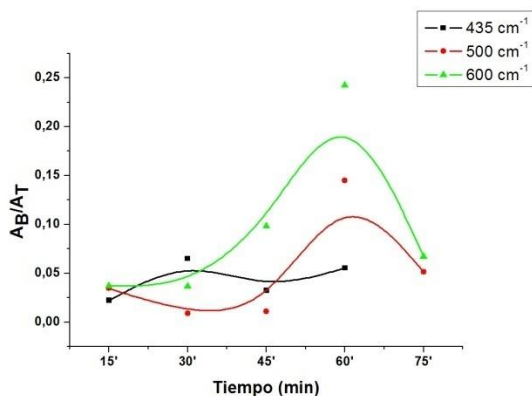
- **Estudio de la conformación del sol de titanio**

El análisis de las bandas presentes en los espectros de los sistemas sin acach, 2/1 y 3/1 realizados por el método de sol-gel también fue realizado utilizando el software ORIGIN (scientific graphing and analysis software) versión 7.

### Sistema sin Acach

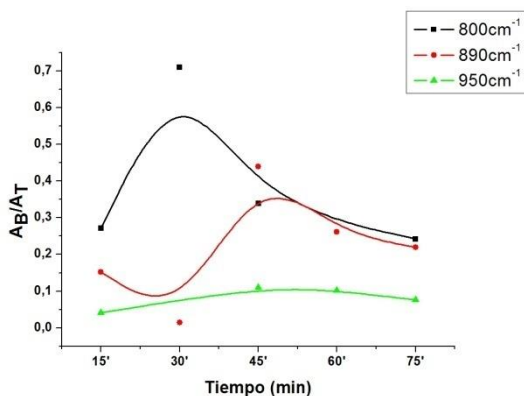
*Tiempos cortos*

*Región 400-700  $cm^{-1}$*



Bandas ( $cm^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
435	Ti-C
500	Ti-O-Ti
600	v Ti-O

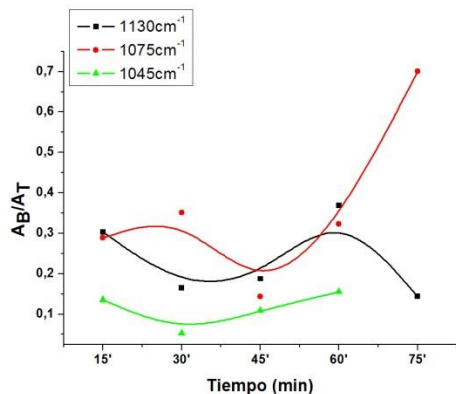
*Región 800-1000  $cm^{-1}$*



Bandas ( $cm^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
800	Característica de TBT
890	v(C-O) en 864 $cm^{-1}$
950	v(C-O)



Región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$

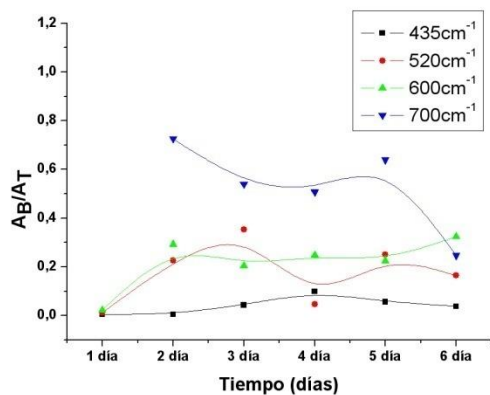


Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
1045	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1075	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1130	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$ Información de hidrólisis de la reacción de TBT

**Figura A.1.** Curvas que indican la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$  para tiempos cortos, de las bandas a: 435, 500, 600, 800, 890  $\text{cm}^{-1}$ , 950, 1045, 1075 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio.

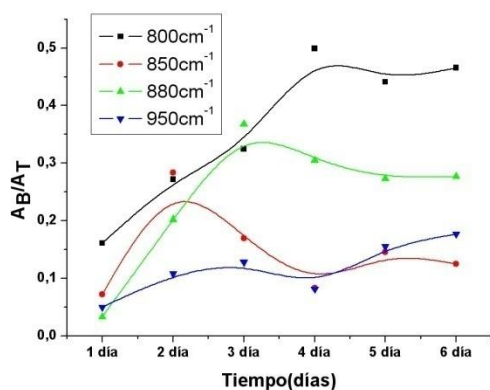
Tiempos Largos

Región 400-700  $\text{cm}^{-1}$



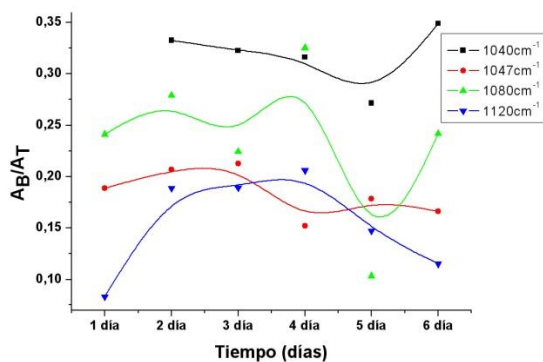
Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
435	Ti-C
520	Ti-O-Ti
600	$\nu$ Ti-O
700	Ti-O-Ti

Región 800-1000  $\text{cm}^{-1}$



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
800	Característica de TBT
850	$\nu(\text{C-O})$ en $864 \text{ cm}^{-1}$
880	$\nu(\text{C-O})$ en $864 \text{ cm}^{-1}$
950	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$ ---- Ti-Acach

Región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
1040	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$
1047	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$
1080	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$
1120	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$ Información sobre la reacción de hidrólisis del TBT

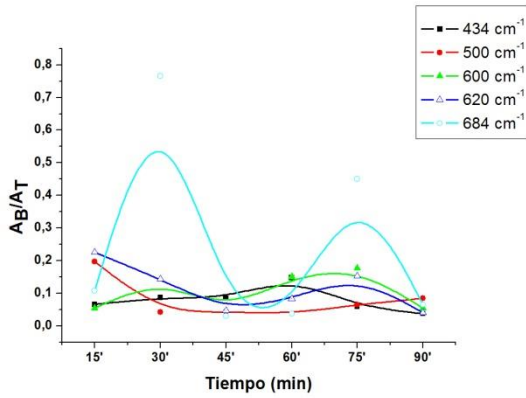
**Figura A.2.** Curvas que indican la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$ , para tiempos largos, de las bandas a: 435, 520, 600, 700  $\text{cm}^{-1}$ , 800, 850, 880  $\text{cm}^{-1}$ , 950, 1040, 1047, 1080 y 1120  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio.

Sistema con Acach

c) Sistema Ti/Acach = 2/1

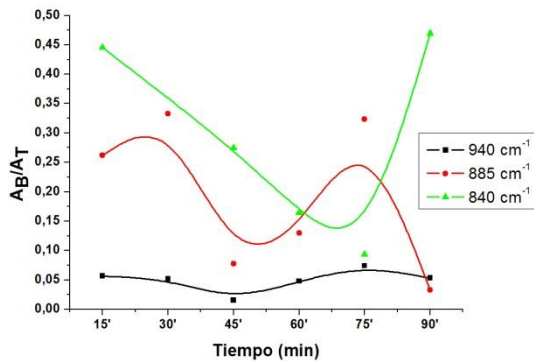
Tiempos cortos

Región 400-700  $\text{cm}^{-1}$



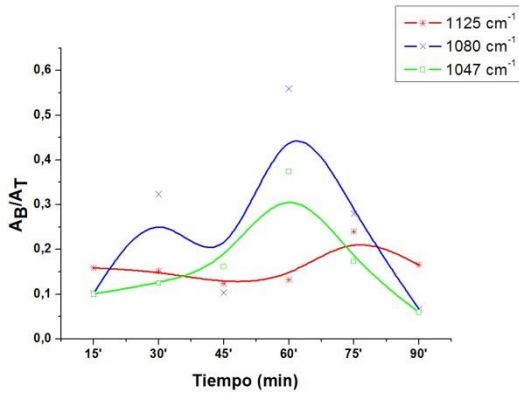
Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
435	Ti-C
500	Ti-O-Ti
600	v Ti-O
620	Ti-Acach
684	Ti-Acach

Región 800-1000  $\text{cm}^{-1}$



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
845	v(C-O) en 864 $\text{cm}^{-1}$
885	v(C-O) en 864 $\text{cm}^{-1}$
940	v(C-O) + v(C-C) ---- Ti-Acach

Región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$

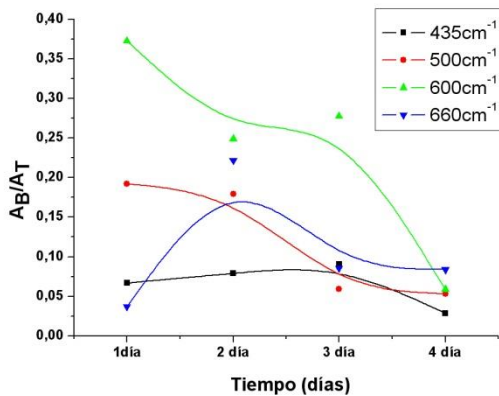


Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
1047	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1080	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1125	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$ Información sobre la reacción de hidrólisis del TBT

**Figura A.3.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$  para tiempos cortos, de las bandas a: 434, 500, 600, 640  $\text{cm}^{-1}$ , 800, 885, 940  $\text{cm}^{-1}$ , 1050, 1075 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH ( $\text{Ti}/\text{AcacH} = 2/1$ ).

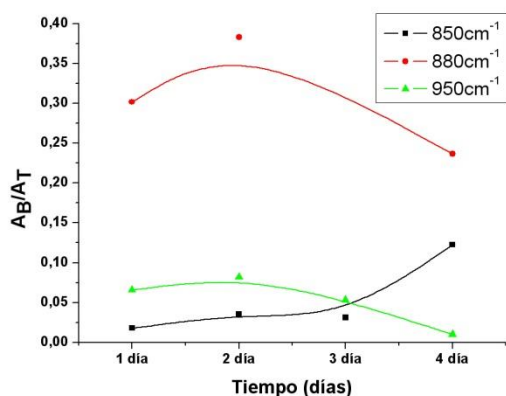
Tiempos Largos

Región 400-700  $\text{cm}^{-1}$



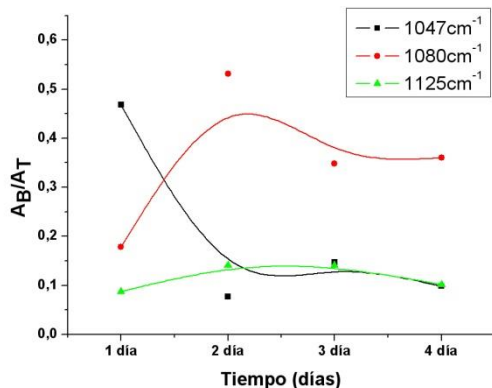
Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
435	Ti-C
500	Ti-O-Ti
600	$\nu$ Ti-O
660	Ti-AcacH

Región 800-1000  $\text{cm}^{-1}$



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
850	$\nu(\text{C-O})$ en $864 \text{ cm}^{-1}$
880	$\nu(\text{C-O})$ en $864 \text{ cm}^{-1}$
950	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$ ---- Ti-AcAcH

Región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$



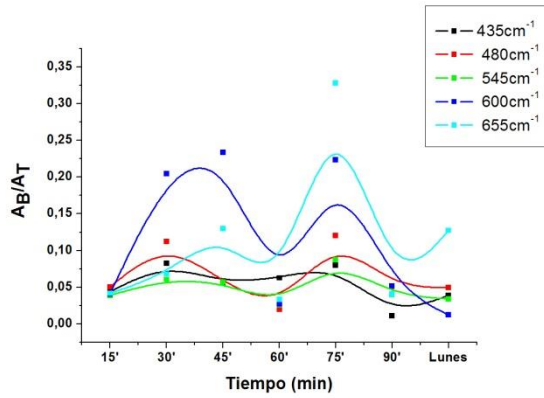
Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
1047	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$
1080	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$
1125	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{O}$ Información sobre la reacción de hidrólisis del TBT

**Figura A.4.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$  para tiempos largos, de las bandas a: 435, 500, 600, 655  $\text{cm}^{-1}$ , 700, 800, 880, 950  $\text{cm}^{-1}$ , 1048, 1080 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ , 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).

d) Sistema Ti/Acach = 3/1

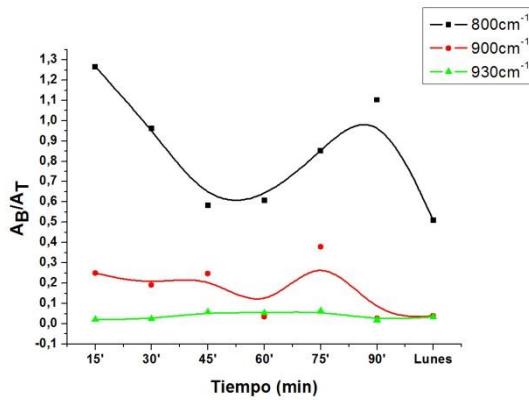
Tiempos Cortos

Región 400-700  $cm^{-1}$



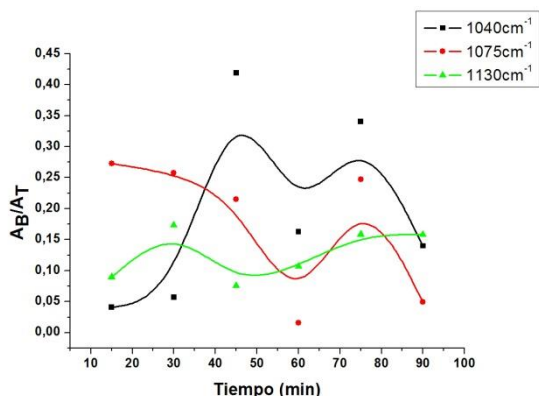
Bandas ( $cm^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
435	Ti-C
480	Ti-O-Ti
545	Ti-O-Ti
600	v Ti-O
655	Ti-Acach

Región 800-1000  $cm^{-1}$



Bandas ( $cm^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
800	Característica de TBT
900	v(C-O) + v(C-C) ---- Ti-Acach
930	v(C-O) + v(C-C) ---- Ti-Acach

Región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$

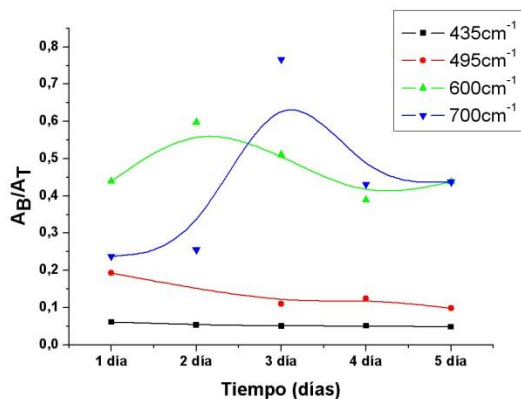


Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
1047	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1080	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1125	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$ Información sobre la reacción de hidrólisis del TBT

**Figura A.5.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$  para tiempos cortos, de las bandas a: 435, 500, 600  $\text{cm}^{-1}$ , 660, 800, 890, 930  $\text{cm}^{-1}$ , 1040, 1065 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de Acach ( $\text{Ti}/\text{Acach} = 3/1$ ).

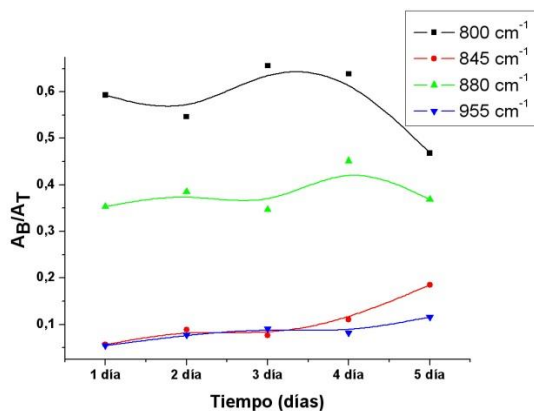
Tiempos Largos

Región 400-700  $\text{cm}^{-1}$



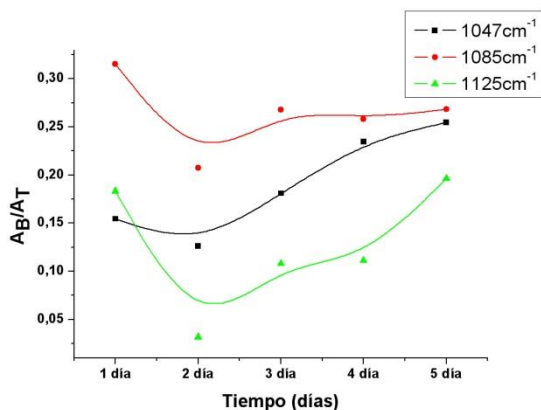
Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
435	Ti-C
495	Ti-O-Ti
600	$\nu$ Ti-O
700	Ti-O-Ti

Región 800-1000  $\text{cm}^{-1}$



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
800	Característica de TBT
845	$\nu(\text{C-O})$ en $864 \text{ cm}^{-1}$
880	$\nu(\text{C-O})$ en $864 \text{ cm}^{-1}$
955	$\nu(\text{C-O})$

Región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$



Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	GRUPO FUNCIONAL
1047	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1085	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$
1125	$\nu_{\text{Ti-O-C}}$ en $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-O}$ Información sobre la reacción de hidrólisis del TBT

**Figura A.6.** Curvas que muestran la evolución del área integrada,  $A_b/A_T$  para tiempos largos, de las bandas: 435, 500, 600  $\text{cm}^{-1}$ , 700, 800, 850, 880  $\text{cm}^{-1}$ , 953, 1045, 1060 y 1125  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a los espectros IR de muestras extraídas del sistema durante la conformación de los soles de titanio en presencia de AcacH ( $\text{Ti}/\text{AcacH} = 3/1$ ).



## ANEXO B

- **Conformación de las suspensiones**

A continuación se desarrollan los cálculos para el sistema  $\text{TiO}_2$ , utilizando como solvente aceite. Para el sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se hacen estos mismos cálculos.

$$\frac{1}{\delta_B} = \frac{C_1}{\delta_1} + \frac{C_2}{\delta_2} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

$$C_1 + C_2 = 1 \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde  $\delta_B = 2 \text{ gr/cm}^3$  (densidad de la suspensión)

$\delta_1 = 0.93 \text{ gr/cm}^3$  (densidad del solvente o aceite)

$\delta_2 = 4.2 \text{ gr/cm}^3$  (densidad del soluto o pigmento  $\text{TiO}_2$ )

$C_1 =$  concentración del solvente o aceite

$C_2 =$  concentración del soluto o pigmento  $\text{TiO}_2$

Reemplazando las densidades en la Ec. 3.1:

$$\frac{1}{2} = \frac{C_1}{0.93} + \frac{C_2}{4.2}$$

$$0.5 = 1.075C_1 + 0.238C_2$$

$$0.5 = 1.075(1 - C_2) + 0.238C_2$$

$$0.5 = 1.075 - 0.837C_2$$

$$0.837C_2 = 0.577$$

$$C_2 = 0.68$$

$$\% C_2 = 68$$

Reemplazo  $C_2$  en Ec. 3.2:

$$C_1 + 0.68 = 1$$

$$C_1 = 0.32$$

$$\% C_1 = 32$$

Cantidad final de suspensión a obtener,  $V = 40 \text{ mL}$ :

$$D = \delta_B = \frac{m}{V}$$

$$2 \text{ gr/cm}^3 = \frac{m}{40 \text{ mL}}$$

$m = 80 \text{ gr}$  de toda la suspensión

Haciendo una regla de tres, para cada concentración, hallamos la cantidad de pigmento y solvente requeridos en la pintura.

$80 \text{ gr}$   $\longrightarrow$   $100\%$  entonces  $X_{\text{pigmento}} = 54.4 \text{ gr de TiO}_2$

$X_{\text{pigmento}}$   $\longrightarrow$   $68\%$

$80 \text{ gr}$   $\longrightarrow$   $100\%$  entonces  $Y_{\text{aceite}} = 25.6 \text{ gr de aceite}$

$Y_{\text{aceite}}$   $\longrightarrow$   $32\%$

$$V_{\text{aceite}} = m/D_{\text{aceite}} = Y_{\text{aceite}} / D_{\text{aceite}} = 25.6 \text{ gr} / 0.93 \text{ gr/cm}^3 = 27.5 \text{ cm}^3 \text{ de aceite}$$