

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

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

YEIMI MILENA FRANCO PACHÓN

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACION
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2009**

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

**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**

YEIMI MILENA FRANCO PACHÓN

**Trabajo de Grado presentado como requisito
parcial para optar al título de Química**

DIRECTOR: Ph.D. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PAEZ

ASESOR: Ph D. NORA ELENA VALDERRUTEN POSSO

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACION
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2009**

TABLA DE CONTENIDO

		Pág.
	RESUMEN	
1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1	JUSTIFICACIÓN	2
1.2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	4
1.3.	OBJETIVOS	6
1.3.1	OBJETIVO GENERAL	6
1.3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
2	CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL TiO₂ Y SUS USOS	9
2.1.	CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL TiO₂ Y SUS USOS	9
2.1.1	LA QUÍMICA DEL TiO₂	9
2.1.2	PROPIEDADES FÍSICAS DEL TiO₂	10
2.2	SÍNTESIS DEL TiO₂	12
2.2.1	MÉTODOS INDUSTRIALES	13
2.2.2	MÉTODOS A NIVEL DE LABORATORIO	15
2.3	USOS DEL TiO₂	16
2.3.1	FOTOCATÁLISIS	16..
3	CONFORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiO₂	26
3.1	INTRODUCCIÓN	26
3.2	Métodos físicos de obtención de recubrimientos	26
3.2.1	Método de Inmersión-Extracción (Dip-Coating)	26

3.2.2	Centrifugado (<i>Spin-coating</i>)	28
3.2.3	Bombardeo iónico (<i>sputtering</i>)	30
3.3	Métodos químicos de obtención de recubrimientos	31
3.3.1	<i>Depósitos por reacción química desde vapor (CVD)</i>	31
3.4	Obtención de la suspensión viscosa para conformar la película	32
3.4.1	Método Sol-Gel	32
3.4.2.	El proceso Pechini	33
3.4.3	Principales reacciones durante el proceso Pechini	36
3.4.3.1	Reacción de esterificación	36
3.4.4	Conformación de la resina	37
3.4.4.1	Metodología	38
3.4.5	Caracterización de la Resina	39
3.4.5.1	Espectroscopia FTIR	39
3.4.5.2	Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹H)	47
3.4.5.3	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³C)	50
3.4.5	OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO₂	53
3.4.5.1	Tratamiento del Sustrato	53
3.4.5.2	Caracterización de los recubrimientos	55
3.5	CONCLUSIONES	63
4.1	TÉCNICAS CONVENCIONALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS	68

4.1.1	Difracción de rayos x (DRX)	68
4.1.2	MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	69
4.1.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	70
4.2.	TECNICAS ESPECIALES PARA LA CARACTERIZACION MICROESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS	71
4.2.1	Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos X	71
4.2.2	Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	72
4.3	FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LOS RECUBRIMIENTOS	72
4.4	Uniformidad y homogeneidad de las películas	77
4.5	ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS CON MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB).	79
4.6	CONCLUSIONES	83
5.1	ACCIÓN FOTODEGRADANTE DE EL OXIDO DE TITANIO.	85
5.2	TiO ₂ COMO FOTOCATALIZADOR	86
5.3	USO DE LOS RECUBRIMIENTOS EN PROCESOS DE DEGRADACIÓN	88
5.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	90
5.4.1	Montaje Experimental	90
5.4.1.1	Condiciones del seguimiento por espectroscopia ultravioleta-visible	92
5.4.2	Resultados prueba de la degradación de NM	98
5.5	CONCLUSIONES	103
6.0	FUTUROS TRABAJOS	

LISTA DE ECUACIONES.

	Pág.
ECUACION 3.1 Método Dip-Coating.....	27
ECUACION 3.2 Método Dip-Coating.....	28

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 2.1. Fases Cristalinas activas en fotocatalisis.....	12
FIGURA 2.2. Representación esquemática de la formación del par.electrón/hueco en una partícula de dióxido de titanio.....	18
FIGURA 2.3. Representación esquemática del estado fundamental y de los estados excitados de una molécula.....	19
FIGURA 2.4. Representación esquemática del estado fundamental singlete (S_0) y los estados excitados singlete (S_1) o triplete (T_1).....	21
FIGURA 2.5. Esquema del estado fundamental triplete del oxígeno (3O_2) y de su estado excitado singlete (1O_2).....	23
FIGURA 2.6. Esquema que permite describir la formación de oxígeno singlete 1O_2	24
FIGURA 3.1. Etapas del proceso Dip-Coating.....	27
FIGURA 3.2. Etapas del proceso Spin-Coating.....	29
FIGURA 3.3. Esquema del proceso de Sputtering.....	30
FIGURA 3.4. Montaje para el proceso CVD.....	32
FIGURA.3.5 (a y b). Modelo de reacción propuesto Método Pechini.....	34

FIGURA 3.6. Mecanismo de una esterificación de Fischer.....	36
FIGURA 3.7. Espectros de IR para Etilenglicol, Ac. Cítrico y TBT.....	41
FIGURA 3.8. Espectro IR mezcla Etilenglicol, ácido cítrico relación 4:1.....	43
FIGURA 3.9. Espectro IR seguimiento de la resina de TiO ₂ a pH 9.5.....	44
FIGURA 3.10. Espectro IR seguimiento de la resina de TiO ₂ a pH 7.0.....	44
FIGURA 3.11. Espectro IR seguimiento de la resina de TiO ₂ a pH 3.0.....	45
FIGURA 3.12. Espectro IR seguimiento de la resina de TiO ₂ a pH 3.0 (a.) Temperatura a 110°C y (b.) Temperatura a 80°C.....	46
FIGURA 3.13 .Espectros de RMN H ¹ de la resina sometida a calentamiento a 80°C durante: (a) 60 min y (b) 120 min.....	49
FIGURA 3.14 .Espectro de RMN ¹³ C correspondiente a diferentes tiempos.....	50
FIGURA 3.15. Esquema General de las reacciones (a) Formación del Ester. (b) Incorporación del TBT.....	52
FIGURA 3.16. Fotografías tomadas con microscopía óptica que indican las características de los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH 9.5 y tratadas térmicamente a 500 y 450 °C.....	55
FIGURA 3.17. Fotografías tomadas con microscopía óptica a los recubrimientos resina que tenía un pH 7.0 y tratadas térmicamente a 500°C.....	57

Figura 3.18. Fotografías tomadas con microscopía óptica a los recubrimientos resina que tenía un pH de 3.0 y tratadas térmicamente a 500°C.....**59**

Figura 3.19. Evolución de la viscosidad de la resina obtenida a pH3.0, T de poliesterificación 80°C La medida se tomo con la resina enfriada a 30 °C.....**61**

FIGURA 4.1. Fases cristalinas del Oxido de Titanio.....**69**

FIGURA 4.2. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C con una viscosidad de 332 cPs **(a)** Monocapa y **(b)** Bicapa de TiO₂ recubrimientos tratados a 500 °C.....**73**

FIGURA 4.3. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C con viscosidad de 520 cPs **(a)** Monocapa y **(b)** Bicapa de TiO₂ recubrimientos tratados a 500 °C.....**74**

FIGURA 4.4. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C, Monocapa, con viscosidades en cPs **(a)** 332 y **(b)** 520 de TiO₂ recubrimientos tratados a 500 °C.....**75**

FIGURA 4.5. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C, Bicapa, con viscosidades en cPs **(a)** 332 y **(b)** 520 de TiO₂ recubrimientos tratados a 500 °C.....**76**

FIGURA 4.6. Fotografías tomadas con microscopía óptica 100X a los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH de 3.0, **(a)** monocapa, **(b)** Bicapa viscosidad 520 cPs y tratadas térmicamente a 500°C.....77

FIGURA 4.7. Fotografías tomadas con microscopía óptica 400X a los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH de 3.0, **(a)** monocapa, **(b)** Bicapa, viscosidad 520 cPs y tratadas térmicamente a 500°C.....79

FIGURA.4.8. Viscosidad 332 cPs, Tratadas=500°C **(a)** Monocapa **(b)** Bicapa.....80

FIGURA .4.8. Viscosidad 520 cPs, Tratadas=500°C **(c)** Monocapa **(d)** Bicapa....80

FIGURA.4.9. Viscosidad 332 cPs, Tratadas=500°C **(a)** Bicapa, **(b)** Monocapa.... 81

FIGURA 4.10. Análisis de EDS correspondientes a recubrimiento pH 3.0 bicapa obtenidos de una resina poliesterificada a 80°C con una viscosidad de 520 cPs, temperatura de tratamiento 500°C.....82

FIGURA 5.1. Viraje de Color con la variación del pH para el naranja de metilo...89

FIGURA 5.2. Estructura Naranja de metilo.....89

FIGURA 5.3. Montaje experimental de la prueba de fotodegradación de Naranja de Metilo.....91

FIGURA 5.4. Curva de calibración de la prueba de fotodegradación de Naranja de Metilo.....94

FIGURA 5.5. Curvas de Calibración espectroscopia UV-Vis para Naranja de Metilo 460 nm.....	95
FIGURA 5.6. Seguimiento de Monocapas de TiO ₂ tratadas a 500 °C, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.....	98
FIGURA 5.7. Seguimiento de Monocapas de TiO ₂ tratadas a 500 °C, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.....	99
FIGURA 5.8. Comparativo monocapas-bicapas de TiO ₂ tratadas a 500 °C, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis 460 nm.....	100
FIGURA 5.9. Seguimiento de Monocapas de TiO ₂ tratadas a 500 °C, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.....	101
FIGURA 5.10. Seguimiento de Bicapas de TiO ₂ tratadas a 500 °C, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.....	102

LISTA DE TABLAS.	Pag.
TABLA 2.1. Propiedades Física del TiO ₂	12
TABLA 3.1. Reactivos utilizados para la conformación de la resina	37
TABLA 3.2. Equipos y materiales utilizados para la conformación de la resina y el recubrimiento de TiO ₂	38
TABLA 3.3 Velocidades del ascensor.	62
TABLA 5.1. Las Tecnologías avanzadas de oxidación	85
TABLA 5.2. Reactivos utilizados para la conformación de la resina	90
TABLA 5.3. Equipos y materiales utilizados para la Prueba de fotodegradación	90
TABLA 5.4. Condiciones utilizados para la Prueba de fotodegradación	92
TABLA 5.5. Barrido entre 450 – 520 nm por espectroscopia UV-Vis para una solución de 30 ppm de Naranja de Metilo	94
TABLA 5.6. Curvas de Calibración para Naranja de Metilo 460 nm.	95
TABLA 5.7. Modelo de Regresión curva de Calibración N°1 NM.	96
TABLA 5.8. Modelo de Regresión curva de Calibración N°2 NM.	96
TABLA 5.9. Modelo de Regresión curva de Calibración N°3 NM.	96
TABLA 5.10. Modelo de Regresión para las tres curvas de Calibración de NM	97
TABLA 5.11. Modelo ANOVA para curvas de Calibración de NM.	97
TABLA 5.12. Porcentajes de Degradación de los recubrimientos de TiO ₂ .	103

INFORMACIÓN GENERAL DEL PROYECTO

TÍTULO DE LA PROPUESTA: 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.

TESISTA: Yeimi Milena Franco Pachón.

GRUPO DE INVESTIGACIÓN: Cytemac, Departamento de Física, Universidad del Cauca.

LUGAR DE INVESTIGACIÓN: Laboratorio de Cytemac, Universidad del Cauca.

DURACIÓN DEL PROYECTO: 8 meses.

TIPO DE INVESTIGACIÓN: Investigación aplicada.

ENTE FINANCIADOR: COLCIENCIAS BAJO EL PROYECTO RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS E HÍBRIDOS FUNCIONALES CON RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y CON PROPIEDADES ÓPTICAS ID 1702 Código Colciencias 1109-06-17621

PRESUPUESTO O COSTO DEL PROYECTO (en miles de pesos): 23461

DESCRIPTORES: Óxido de Titanio, Método de precursor polimérico (Pechini), recubrimientos dip-coating.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. JUSTIFICACIÓN

Actualmente, los recubrimientos funcionales son tema de una amplia investigación en el mundo debido a que se han desarrollado múltiples aplicaciones destacándose entre ellas, las de microelectrónica (superredes), protección de superficies metálicas (recubrimientos anticorrosivos) favorecimiento funcionalidades magnéticas y/o eléctricas, otras propiedades de estas películas favorecen distintas aplicaciones; por ejemplo, sus propiedades ópticas de reflexión, absorción o transmisión de ondas electromagnéticas, especialmente en el espectro visible, propician aplicaciones ópticas específicas.

La investigación en el tema de los recubrimientos funcionales abarca tanto la ciencia básica como la aplicación tecnológica buscando nuevas características microestructurales y por lo tanto la optimización y/o nuevas propiedades de las mismas; se busca con la investigación en este campo entender de manera más precisa las relaciones existentes entre la estructura de la película y sus propiedades. Tal que los procesos de conformación, para la obtención de recubrimientos de interés, deben ser optimizados.

El interés de este trabajo de grado fue el de conformar recubrimientos de dióxido de titanio, en condiciones apropiadas, para obtener películas uniformes, con una fase cristalina estable principalmente anatasa. El óxido de titanio (TiO_2) fase anatasa es uno de los semiconductores que puede degradar contaminantes

mediante procesos de oxidación, así como al depositar el TiO_2 sobre acero, se mejora la resistencia de la pieza a la corrosión.

No solo se determinaron las condiciones óptimas para depositar el recubrimiento sino que, además, se puso gran interés para determinar que ocurría durante el conformado de la resina ya que es una etapa del método Pechini poco documentada y no es fácil ubicar información sobre la estructura de la resina ni de las reacciones que ocurren durante la conformación de la misma.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Los recubrimientos funcionales presentan propiedades físicas que permiten una gran variedad de aplicaciones industriales. Estos recubrimientos son usados actualmente por sus propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, anticorrosivas y/o tribológicas, concretamente las películas de dióxido de titanio (TiO_2) presentan un efecto de fotodegradación ampliamente utilizado para la purificación del agua, acción que contribuye a la conservación y protección del medio ambiente.

Considerando lo anterior y con el deseo de aportar al conocimiento de la química del proceso de síntesis de la titania por el método de precursor polimérico, así como a la conformación de recubrimientos funcionales y su potencialidad como agente oxidante de sustancias orgánicas, se plantearon las siguientes preguntas para resolver con el desarrollo del presente trabajo: ¿Qué precursor químico, en qué concentración y cuáles eran las condiciones más adecuadas para fabricar películas de TiO_2 ?, ¿Cuáles eran las variables más importantes que se debieron controlar, para garantizar la obtención de recubrimientos adecuados?, ¿Qué resultados destacados se obtenían utilizando las diferentes técnicas de caracterización propuestas para analizar el recubrimiento obtenido?. Además, se puso especial interés en analizar los fenómenos físico-químicos que ocurrían durante la conformación de la resina, en el desarrollo del método de precursor polimérico (Pechini) que fue el que se utilizó para conformar los recubrimientos de interés.

Finalmente se determinó la capacidad fotodegradante de las películas obtenidas y se analizó la relación estructura-propiedades.

1.3. OBJETIVOS.

1.3.1. OBJETIVO GENERAL.

Determinar las condiciones más adecuadas para obtener recubrimientos cerámicos de TiO_2 utilizando la técnica de precursor polimérico (Pechini) y realizar estudios preliminares considerando su aplicación como sistema foto-degradante.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

1. Optimizar los parámetros involucrados en el método Pechini para obtener recubrimientos uniformes y homogéneos con baja porosidad.
2. Determinar la influencia que tienen sobre el proceso de fabricación de las películas parámetros como la viscosidad y las temperaturas para el tratamiento de las mismas.
3. Realizar el estudio espectroscópico de la resina que se conformo durante una etapa del proceso.
4. Caracterizar microestructuralmente los recubrimientos de TiO_2 conformadas por el método Pechini. Así, microscopia óptica (MO) para determinar homogeneidad, Microscopia electrónica de barrido (MEB) para determinar porosidad y fisuras y difracción de rayos X (DRX) para determinar fase cristalina, si existe.

5. Realizar pruebas preliminares de fotodegradación utilizando soluciones acuosas de concentraciones conocidas de naranja de metilo, para implementar una metodología sencilla que permita vislumbrar si hay actividad degradante.

CAPITULO 2

2.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL TiO_2 Y SUS USOS.

2.1.1. La química del $\text{TiO}_2 \alpha$

El óxido de titanio pertenece a los compuestos de titanio elemento que pertenece a su vez a la triada Ti-Zr-Hf, con electrones d^2s^2 , el titanio muestran estados +2,+3,+4 tendencia general de los metales de transición. Es el décimo elemento más abundante de la corteza terrestre. Después del hierro es el más abundante de los metales de transición. Sus menas más importantes son el rutilo TiO_2 y la ilmenita FeTiO_3 . El interés en este elemento crece progresivamente, ello es debido a su gran resistencia mecánica su ligereza (su baja densidad) su elevada resistencia a la corrosión y su alto punto de fusión. Tiene aplicaciones muy importantes en cohetes espaciales, reactores y aviones en los que su elevado punto de fusión le sitúa en una posición muy ventajosa frente al aluminio (**ALLYN AND BACON, 1990**).

Pero sin duda el compuesto más importante de Ti (IV) es el dióxido de titanio que tuvo su aparición en 1918, en la naturaleza se encuentra formando parte del mineral rutilo. Químicamente es un óxido ácido que reacciona con hidróxidos metálicos fundidos para dar titanatos tales como el Na_2TiO_3 . (**ALLYN AND BACON, 1990**). Es un óxido con propiedades para procesos de oxidación ya que genera fenómenos de recombinación electrónica. El óxido está unido mediante enlaces covalentes coordinados; es difícil de preparar en estado puro debido a

que reacciona fácilmente a temperaturas elevadas con carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, por lo que la obtención de óxido de titanio se realiza mediante extracción de la mina

El dióxido de titanio es el pigmento blanco por excelencia, no presenta riesgos de manipulación ya que es totalmente biocompatible. Actualmente se están realizando estudios para su uso como agente contra el cáncer (**BLAKE D, CHING P 1999**).

2.1.2.1. Propiedades físicas del TiO_2

Este óxido alotrópico se encuentra en forma natural en tres formas de fase cristalina: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. Además de estas fases se han sintetizado otras al someter el óxido a presiones elevadas entre las que se encuentran la columbita ($\text{TiO}_2\text{-II}$), de estructura tipo $\alpha\text{-PbO}_2$, sintetizada a presiones de 4-10 GPa ; la baddeleyita, de estructura tipo ZrO_2 , que se obtiene bajo compresiones superiores a los 20 GPa y muy recientemente, se ha obtenido una nueva fase de estructura cúbica denominada cotunnita y que es el óxido de mayor dureza hasta ahora conocido al comprimir el óxido de titanio a presiones superiores a 60 GPa. El estudio de las fases anatasa y rutilo es el que ha merecido más atención en la bibliografía debido a su uso como pigmentos, soportes de catalizadores y como

Fotocatalizadores para la eliminación de la contaminación ambiental debido a su fuerte absorción en la región ultravioleta **(DIÁNEZ M.J., CRIADO J. M. 2007)**.

Cabe mencionar que este óxido sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV, dependiendo de la estructura cristalina que presente, rutilo o anatasa respectivamente. Por ese motivo, el TiO_2 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 anatasa, la cual es utilizada habitualmente para aplicaciones de descontaminación ambiental **(HERRMANN J.M. 2005)**.

Es importante tener en cuenta que la fase rutilo es usada en fotocátalisis, especialmente para degradar sustancias incoloras, el uso de una fase cristalina u otra dependerá directamente de la sustancia a degradar ya que aunque las dos son activas lo son para procesos específicos. En la Fig. 2.1 se presenta la gráfica de las dos fases cristalinas usadas en fotocátalisis: rutilo y anatasa.

Tabla 2.1 Propiedades Físicas del TiO₂

Propiedad	Valor
Peso molecular	79,9 uma
Punto de fusión	~2103 K (1830 °C)
Punto de ebullición	~2773 K (2500 °C)
Densidad	4,2 × 10 ³ kg/m ³

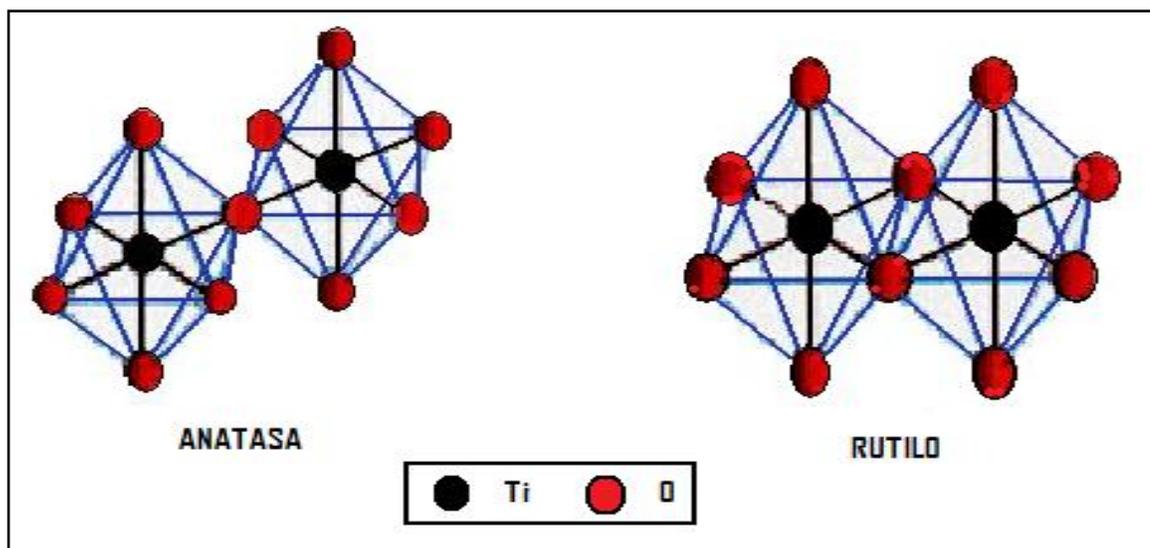


Figura 2.1. Fases Cristalinas que presenta el dióxido de titanio.

2.2. Síntesis del TiO₂

Dada la importancia científica y tecnológica del dióxido de titanio TiO₂, es importante discutir brevemente algunos de los métodos más comunes utilizados para la preparación del TiO₂ en polvo. Las materias primas que frecuentemente se utilizan para la producción de TiO₂ son: la ilmenita, el rutilo, el rutilo sintético,

leucoxeno y anatasa natural **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**. La ilmenita posee entre un 43-61 % de TiO_2 y un 34 - 49% de óxido de hierro y se encuentra en depósitos naturales primarios sitios en Noruega, Rusia, Finlandia, Canadá y EE.UU, también se encuentran arenas, de fácil procesamiento, en Sudáfrica, Australia, India, Brasil, Malasia y Egipto **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**.

El rutilo se extrae de ciertas arenas de río que poseen entre 90 y 98 % de rutilo, junto con Fe, Zr, V, Cr, Al, Si y Mg siendo el principal productor Australia. El rutilo sintético se obtiene de la ilmenita, extrayendo el hierro y conservando la forma de la partícula. Este tipo de partícula es especialmente adecuado para los procesos de cloración en lecho fluidizado. En Brasil se han encontrado los depósitos más ricos del mundo de anatasa natural, con un contenido de TiO_2 de un 30 a un 40%. Este mineral constituye una importante fuente potencial de materia prima para la obtención de TiO_2 por el método de cloración **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**.

2.2.1 Métodos a nivel industrial.

Se han implementado industrialmente dos métodos para la 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 **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**.

El 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. Sin embargo, recientemente, se han utilizado otros minerales con mayores concentraciones de TiO_2 . 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 del TiO_2 a sulfato de titanilo, soluble en agua, usando una cantidad mínima de ácido. Luego de precipitar el $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 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 una adecuada calcinación adquieren la fase cristalina requerida **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**.

El método con cloro, también conocido como oxidación en llama, es el más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de TiO_2 . En este caso 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, en una fuente fluidizada, con cloro a aproximadamente 900°C con el fin de obtener TiCl_4 . Posteriormente se enfría el sistema para retirar algunas impurezas. El resto del vapor es condensado, a través de una destilación fraccionada, para producir TiCl_4 puro. Mucho del éxito de este método está en las características de este

intermediario, 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 en una llama oxigenada de TiCl_4 favoreciéndose la siguiente reacción:



Los productos formados por oxidación en llama son generalmente fases meta-estables que para el caso del TiO_2 , este presenta como fase mayoritaria la anatasa **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**.

2.2.2 Métodos a nivel de laboratorio

Estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales con características bien definidas a partir de soluciones acuosas o alcohólicas que contienen precursores de TiO_2 . Los precursores que usualmente se utilizan son el tetracloruro, o alcóxidos, de titanio. Mediante la hidrólisis controlada del precursor, o empleando una relación $[\text{precursor}] / [\text{H}_2\text{O}]$ elevada, se obtienen soles de TiO_2 con distintas características. Para una relación $[\text{precursor}] / [\text{H}_2\text{O}]$ baja o controlada suelen obtenerse soles poliméricos en los cuales el TiO_2 aparece con estructuras de baja dimensionalidad (por ejemplo fibras). En el caso en que la concentración sea alta se obtienen soles particulados que, dependiendo del pH de la solución, resultan cristalinos o amorfos **(RODRÍGUEZ J, CANDAL J, R, 2005)**. El pH del medio es un parámetro muy importante que determina las velocidades de las reacciones de hidrólisis y condensación en el seno del sistema. El pH

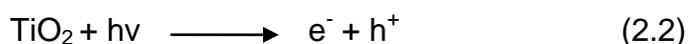
también influye sobre el tipo de estructura cristalina que presenta el TiO_2 sintetizado; por lo general, trabajando en un medio muy ácido se favorece la formación de partículas con presencia de la fase rutilo, mientras que en medios básicos es la fase anatasa la más importante.

2.3. Usos del TiO_2 .

Son múltiples los usos industriales del TiO_2 destacándose su empleo como pigmento esto porque se considera una de las sustancias más blancas que existe, este uso se aprovecha para la formación de cerámicos dentales, donde se aprovecha como pigmento y material cerámico (**FONOLLOSA J, M, FONOLLOSA, A, 2004**), por el alto índice de reflexión del óxido de titanio, se formula en protectores solares en el área de cosmetología (**MARTINI C, CHIVOT M, 1997**) etc. Para este trabajo el uso que más interesa del óxido de titanio es como agente fotocatalítico, (**MARÍN J, M, MONTOYA M, 2007**) en procesos de oxidación; esta propiedad se emplea para descontaminar sistemas acuosos y el aire; una prueba preliminar que se le realiza al TiO_2 , basados en este uso es la fotodegradación de naranja de metilo (**CORNU C, 2007**).

2.3.1. Fotocatálisis. El TiO_2 es un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia (BV) completamente llena de electrones y una banda de conducción (BC) que contiene 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. Para algunos compuestos entre ellos el TiO_2 es la radiación ultravioleta contenida en el espectro solar la que posee la suficiente energía para excitar el catalizador, o sea provocar la generación de pares electrón - hueco a través de la reacción **(GUZMÁN A,M; FERNÁNDEZ A,M, 2007):**



Electrones que se ubicaran en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia (figura 2.2). Estas especies cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie, donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de oxidación-reducción (redox) con los contaminantes orgánicos, degradándolos a CO_2 , agua e iones inorgánicos **(CORNU C, 2007)**.

El par hueco-electrón, activo, puede: (a) reaccionar con el agua formando radicales OH muy reactivos, sobre la superficie del semiconductor, que posteriormente reaccionarían con los compuestos orgánicos presentes en el agua o (b) oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos.

La fotosensibilización y el sensibilizador. El fenómeno de fotosensibilización, es utilizado en fotoquímica para la generación de moléculas en estado excitado o activado, es decir con exceso de energía, y que las hace mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización para producir oxígeno singlete (estado excitado del oxígeno molecular o $^1\text{O}_2$) utilizando energía solar, ha permitido el desarrollo de

nuevas tecnologías fotoquímicas limpias basadas en energías renovables y aplicables, por ejemplo, a la desinfección de aguas.

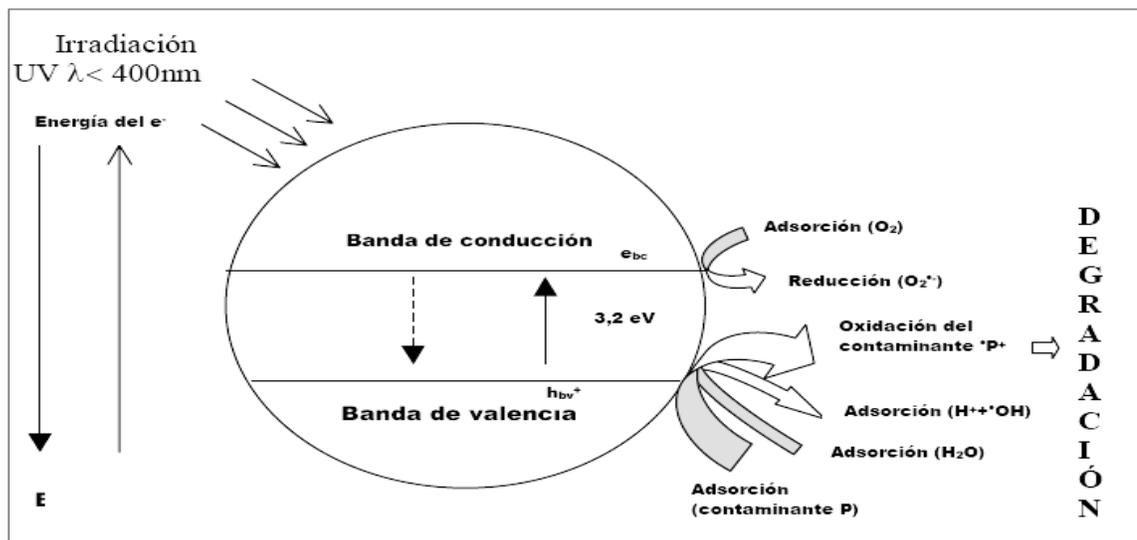


Figura 2.2. Representación esquemática de la formación del par electrón-hueco en una partícula de dióxido de titanio (Herrmann J.M. 2005).

El proceso de fotosensibilización requiere de la utilización de colorantes, denominados sensibilizadores o fotosensibilizadores, entre los que se destacan el rosa de bengala, el azul de metileno y el naranja de metilo (GARCÍA FRESNADILLO D. 2005).

Estados excitados y fotosensibilización. El estado energético fundamental de cualquier molécula corresponde a su configuración o distribución electrónica de menor energía. Los estados electrónicamente excitados de las moléculas se forman cuando éstas absorben energía, normalmente en forma de luz (figura 2.3).

En ellos, las moléculas tienen configuraciones electrónicas diferentes y más energéticas que la del estado fundamental. **(GARCÍA FRESNADILLO D. 2005).**

Los estados excitados o activados, a diferencia del estado fundamental, presentan configuraciones electrónicas que tienen una duración limitada por lo que tienden a regresar a la configuración de mínima energía, estado fundamental, pasado un corto lapso de tiempo (proceso de relajación). Este periodo, que puede tener una duración comprendida entre los picosegundos (10⁻¹² s) y los milisegundos (10⁻³ s), está caracterizado por el tiempo de vida media (τ o simplemente tiempos de vida), tiempo requerido para que el número de moléculas excitadas disminuya a una fracción (1/e) de su valor original. El tiempo de vida media es característico de cada estado excitado y del medio que circunda a las moléculas. **(GARCÍA FRESNADILLO D. 2005).**

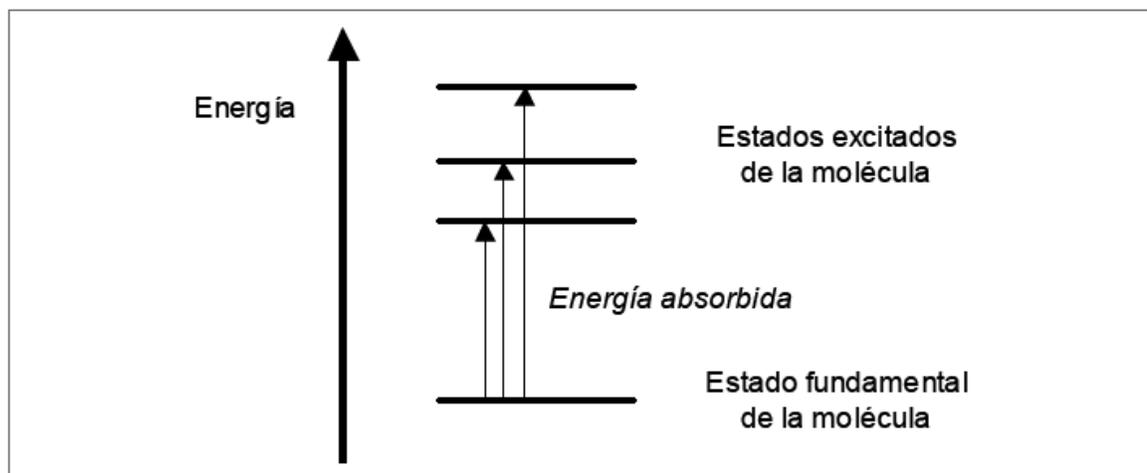


Figura 2.3. Representación esquemática del estado fundamental y de los estados excitados de una molécula **(García Fresnadillo D. 2005).**

Una molécula presenta un estado energético de carácter **singlete (S₀)** cuando sus dos electrones más externos se encuentran apareados, es decir, cuando tienen números cuánticos de espín opuestos o antiparalelos (**GARCÍA FRESNADILLO D. 2005**). Por otro lado, una molécula presenta un estado energético de carácter **triplete** cuando sus dos electrones más externos se encuentran desapareados o paralelos, esto es, cuando tienen números cuánticos de espín iguales. Típicamente, el estado fundamental de la mayoría de las moléculas suele tener carácter singlete (**S₀**), mientras que los estados excitados de cualquier molécula pueden tener carácter singlete (**S₁**) o triplete (**T₁**), tal como muestra la Fig. 2.4 Un estado excitado singlete es de mayor energía que su correspondiente estado excitado triplete debido a la energía de apareamiento electrónico necesaria para que los dos electrones más externos tengan espines antiparalelos (**GARCÍA FRESNADILLO D. 2005**).

Normalmente, toda molécula que absorba un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, las reglas de la mecánica cuántica establecen que, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula.

En estos casos, para poblar el estado excitado, es necesario acudir al proceso de fotosensibilización en el cual se transfiere la energía de excitación electrónica de una molécula a otra. La fotosensibilización supone la generación, mediante

absorción de luz, de un estado excitado en el colorante, fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de

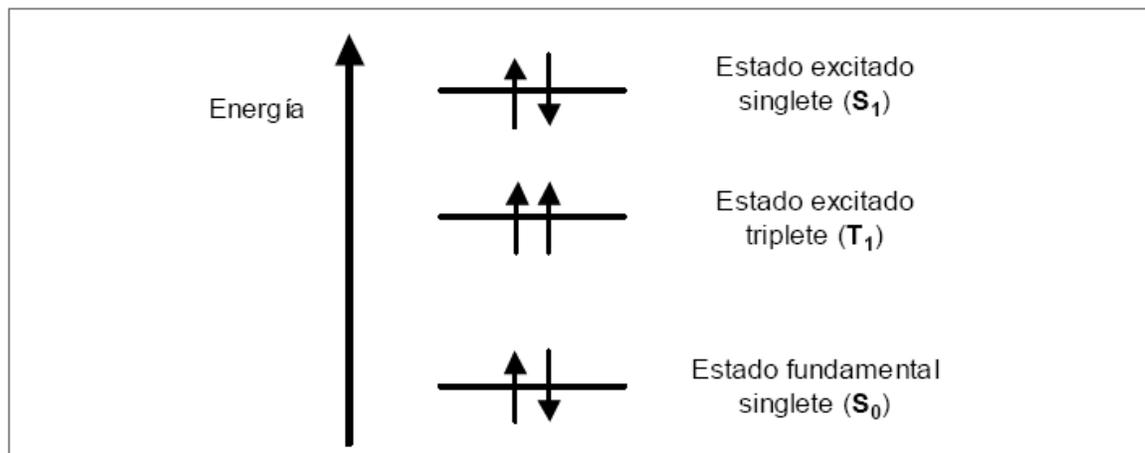
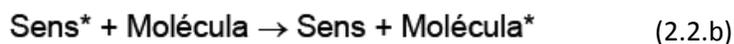


Figura 2.4. Representación esquemática del estado fundamental singlete (S_0) y los estados excitados singlete (S_1) o triplete (T_1).

ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, favoreciendo un estado excitado de la misma Fig. 2.4. La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas (Q) existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía (ΔE) al medio circundante (**GARCÍA FRESNADILLO D. 2005**). Un esquema de lo mencionado se puede resumir de la siguiente manera:



Fotogeneración de oxígeno singlete. El oxígeno singlete es el estado excitado de menor energía que puede presentar un oxígeno molecular o dióxígeno, O_2 , y es una especie química ubicua. El oxígeno en estado fundamental, es decir, con su configuración electrónica de mínima energía, tiene dos electrones desapareados o de espines paralelos la regla de Hund según, por lo que se trata de un estado de multiplicidad triplete Fig. 2.3. Por otro lado, su estado excitado de menor energía, el oxígeno singlete (1O_2), posee dos electrones apareados o de espines contrarios y un exceso de energía de $94,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ respecto al estado fundamental, tal como se muestra en la Fig. 2.5.

El oxígeno singlete no se puede generar mediante absorción directa de luz por la molécula de oxígeno, por lo que la fotosensibilización se constituye en un método adecuado elección para la obtención del oxígeno singlete. Este método es aplicable tanto a pequeña como a gran escala, puesto que no hace uso de reactivos “sofisticados”, sino que se requieren colorantes comerciales, o de fácil preparación, así como de la luz visible y no son necesarios montajes experimentales de especial complejidad.

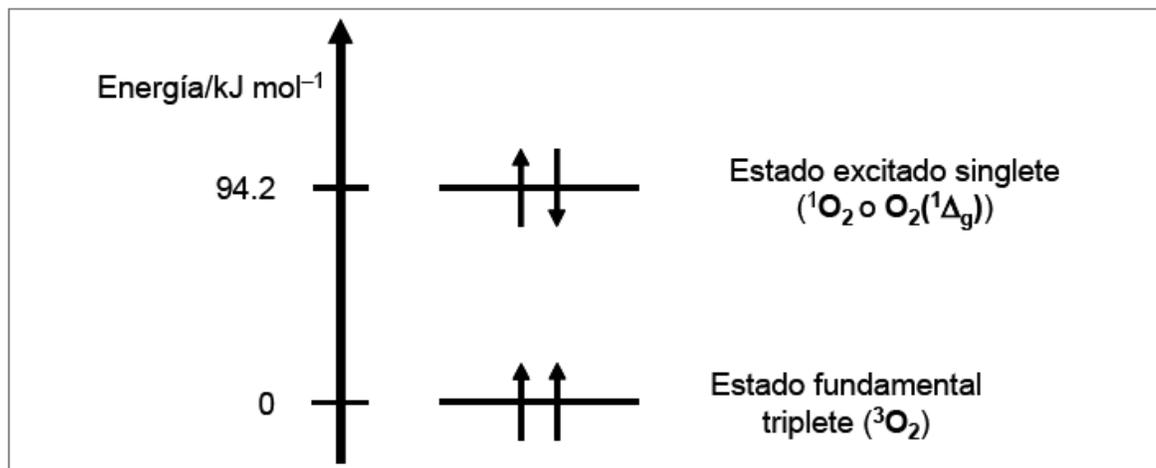


Figura 2.5. Esquema del estado fundamental triplete del oxígeno ($^3\text{O}_2$) y de su estado excitado singlete ($^1\text{O}_2$) (**García Fresnadillo D. 2005**).

El proceso de fotosensibilización, mediante el cual tiene lugar la fotogeneración de oxígeno singlete, se describe a continuación Fig. 2.6. Una molécula de fotosensibilizador absorbe un fotón de luz ultravioleta o visible, generándose inmediatamente su estado excitado singlete. Dicho estado evoluciona rápidamente hasta un estado excitado triplete más estable y de tiempo de vida más largo, el cual puede colisionar con una molécula de oxígeno en estado fundamental. En dicha colisión, mediante un proceso de transferencia de energía por intercambio electrónico, el fotosensibilizador alcanza de nuevo el estado fundamental y adicionalmente se conforma el oxígeno singlete. En el proceso global, el exceso de energía de excitación de la molécula del colorante fotosensibilizador se

transfiere al oxígeno presente en el medio mediante una colisión que ocurre durante el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador, dando como resultado la formación de oxígeno singlete (**GARCÍA FRESNADILLO D. 2005**).

El oxígeno singlete tiene una duración del orden de minutos en fase gaseosa o entre 4 μ s a 60 ms en fase líquida dependiendo del disolvente. Su exceso de energía, respecto al estado fundamental, hace que esta especie excitada presente una importante reactividad química como **agente oxidante** durante su tiempo de

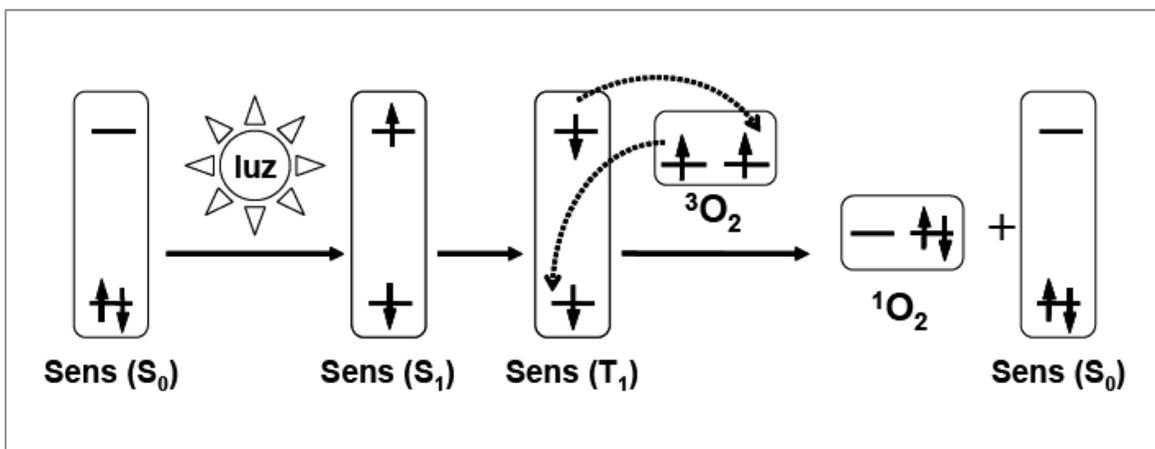


Figura 2.6. Esquema que permite describir la formación de oxígeno singlete 1O_2 . (**García Fresnadillo D. 2005**).

vida; es por esto que es posible el desarrollo de aplicaciones como la desinfección, utilizando esta especie química.

Todo el proceso tiene lugar en una millonésima de segundo, aproximadamente, por lo que es extremadamente rápido y puede ocurrir tanto en medios líquidos

como en medios gaseosos, siempre que exista un fotosensibilizador, luz y oxígeno presentes en el medio. Además, el proceso es fotocatalítico pues únicamente se consumen luz y oxígeno ya que el fotosensibilizador se recupera, sin modificación, alguna al final del proceso. (**GARCÍA FRESNADILLO D. 2005**).

CAPITULO 3.

3. CONFORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiO₂.

3.1. Introducción

Una forma adecuada de presentación de los materiales es como película gruesa o delgada. Este tipo de conformado favorece la funcionalidad del material en ciertas direcciones propiciando, además, el incremento de las características superficiales del material y fortaleciendo los procesos fisicoquímicos que ocurren sobre la superficie. Dentro de los métodos más comúnmente utilizados para la obtención de películas o recubrimientos, tanto a nivel de laboratorio como en la industria, se consideran los siguientes, diferenciación entre métodos físicos y químicos:

3.2. Métodos físicos de obtención de recubrimientos

3.2.1 Método de Inmersión-Extracción (Dip-Coating). Una de las técnicas más utilizadas para la conformación de recubrimientos es el de inmersión-extracción Dip-Coating, el cual consiste en la inmersión de un sustrato en un sol, estable, manteniéndolo inmerso durante un tiempo y luego extrayéndolo a velocidad controlada (**Garate S, 2001**). La figura 3.1 muestra los principales procesos que ocurren durante la inmersión y extracción de un sustrato no poroso en una suspensión estable. Inicialmente se adhiere una capa de líquido a la superficie del sustrato; cuando emerge de la superficie del baño se separa en dos porciones: una que sigue al sustrato y otra que vuelve al baño. El espesor de la película que se adhiere al sustrato depende de la altura a la cual se dividen las dos corrientes,

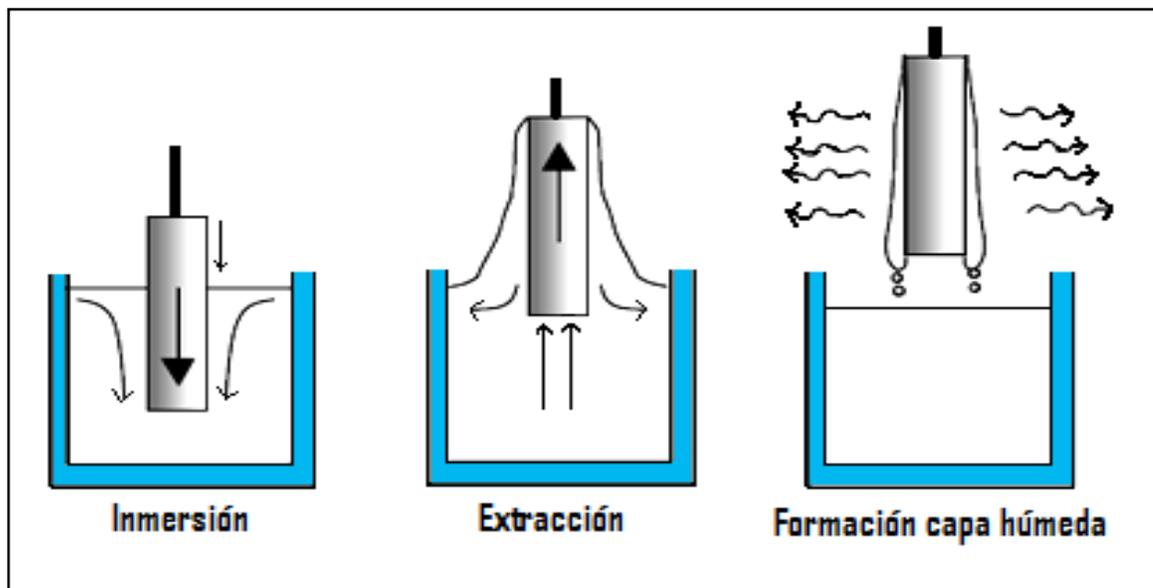


Figura 3.1. Etapas del proceso de “Dip-Coating” (Garate S, 2001).

altura que depende a su vez del balance de por lo menos tres fuerzas: la viscosa de arrastre, la de gravedad y la debida a la tensión superficial. Cuando la velocidad con la que se retira el sustrato U y la viscosidad del líquido ζ tienen valores que permiten despreciar el efecto de la tensión superficial, el espesor h dependerá de la fuerza “viscosa” de arrastre del líquido, de la densidad, \tilde{n} del drenaje producido por la fuerza de gravedad g , tal como se indica en la siguiente ecuación, (Garate S, 2001).

$$h = c (\zeta U / \tilde{n} g)^{1/2} \quad (3.1)$$

Donde $c = 0,8$ para líquidos newtonianos.

En el proceso sol-gel ζ y U no son, en general, lo suficientemente grandes y debe

considerarse el efecto de la tensión superficial que adelgaza la película ya que se incorpora una componente vertical de la tensión superficial, $\tilde{\alpha}$, paralela a la gravedad: **(Garate S, 2001)**.

$$h = 0,94(\zeta U/\tilde{\alpha})^{1/6}(\zeta U/\tilde{n} g)^{1/2} = 0,94(\zeta U)^{2/3} / \tilde{\alpha}^{1/6}(\tilde{n} g)^{1/2} \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 es útil para analizar la influencia de los distintos parámetros del proceso sobre el espesor de la película, aunque sus condiciones de validez son muy restrictivas. Un resultado importante es el que indica que entre mayor sea la velocidad de extracción U , mayor será el espesor de la película h . Estas películas no tienen un espesor uniforme siendo el mismo mayor en aquella región que es extraída al final de la suspensión. La incorporación de agentes tenso activos surfactantes adecuados, a la suspensión permite evitar esta falta de homogeneidad **(Garate S, 2001)**.

3.2.2. Centrifugado (Spin-coating). El proceso consiste en colocar una pequeña porción (gotas) de la suspensión viscosa a depositar sobre un sustrato que se encuentra en reposo adherido a una plataforma giratoria; posteriormente se aplica una velocidad angular al sustrato y la suspensión fluye radialmente hacia fuera por efecto de la fuerza centrífuga. Luego, la suspensión que llega al borde del sustrato se elimina en forma de gotas. A medida que el film se adelgaza, la velocidad de eliminación del exceso de suspensión disminuye porque cuanto más delgada es la película mayor es su resistencia a fluir y aumenta, por lo tanto la

concentración de partículas no volátiles, aumentando la viscosidad del sistema. Finalmente se completa el proceso de evaporación del solvente favoreciendo más la formación de la película (figura 3.2). En los procesos de *dip-coating* y *spin-coating* es necesario un tratamiento térmico para evaporar el solvente que aún contiene el recubrimiento y para favorecer su densificación.

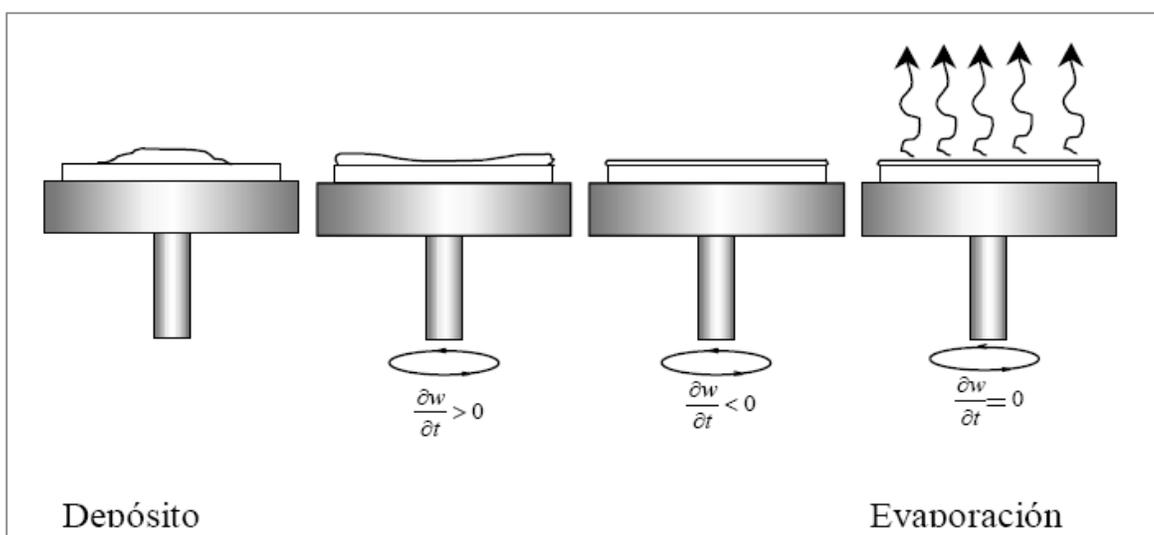


Figura 3.2. Etapas del proceso Spin-Coating (Garate S, 2001).

3.2.3. Bombardeo iónico (*sputtering*). Para la deposición de recubrimientos por *sputtering* (figura 3.3) se tiene una cámara, con dos electrodos, sometida a presiones menores a 10.5 Torr. En el blanco se encuentra el material a depositar, mantenido a un potencial negativo de algunos kV, mientras que de cara a él se encuentra el sustrato que puede ser conectado eléctricamente a tierra o a un potencial determinado y que es calentado o enfriado según sea el caso. En estas condiciones, se introduce un gas noble en la cámara, usualmente argón a unos cuantos mTorr de presión. Por efectos del alto potencial aplicado, átomos o

porciones del blanco, extraídos por las colisiones de los átomos de argón al llegar al sustrato formarán la película, mientras que los electrones ionizarán el argón hasta el punto que se obtenga una descarga plasmática autosostenida (Garate S, 2001).

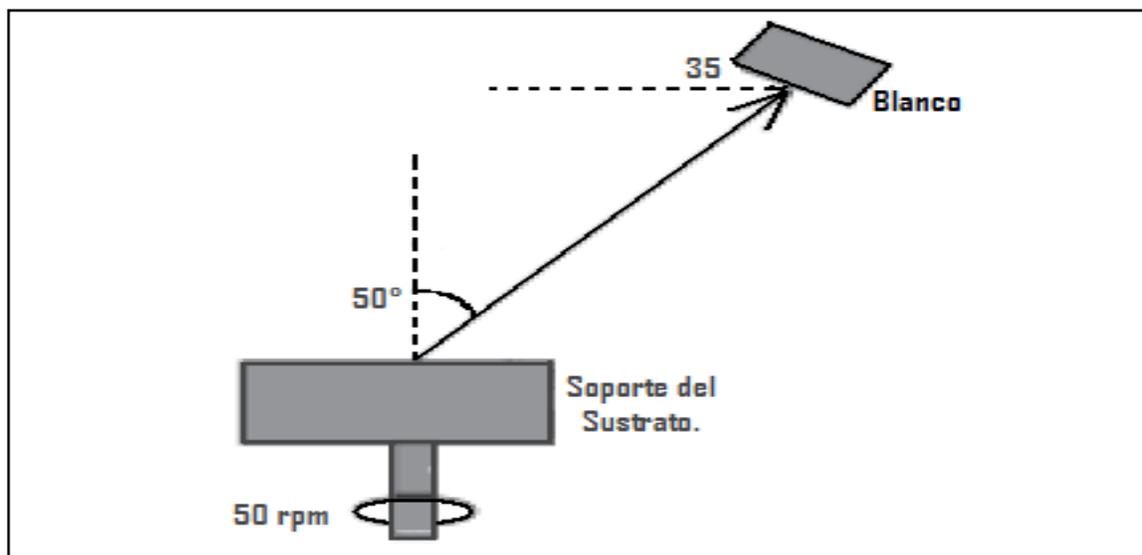


Figura 3.3. Esquema del proceso de Sputtering (Garate S, 2001).

3.3. Métodos químicos de obtención de recubrimientos

3.3.1. Depósitos por reacción química en fase vapor (CVD). En los procesos CVD, los reactivos en fase gaseosa o vapor reaccionan para formar sobre la superficie del sustrato, la cual se encuentra a una temperatura elevada, una película sólida. El proceso de formación de la película ocurre por la difusión, adsorción y reacción química de los reactantes en la superficie, seguidos por desorción y difusión de los productos de la superficie; esta técnica puede llevarse

a cabo a presión atmosférica o en vacío (**Garate S, 2001**). El depósito de recubrimientos por rociado pirolítico, una variante del CVD, se realiza a presión atmosférica. En este caso el pulverizador pirolítico, mostrado en la figura 3.4, recibe por un ramal una presión de aire de 30 lb/pulg² y por el otro una solución coloidal del semiconductor o del precursor a depositar. La interacción del flujo de gas con la solución daría lugar, por efecto Venturi, a que se forme una nube la cual ascendería y llegaría al sustrato, el cual se encuentra a una temperatura elevada, para favorecer la evaporación del solvente, formándose así la película. Con el objetivo de asegurar la homogeneidad de la película, la tobera por donde sale la nube de gas se mueve paralelamente al sustrato (**Garate S, 2001**).

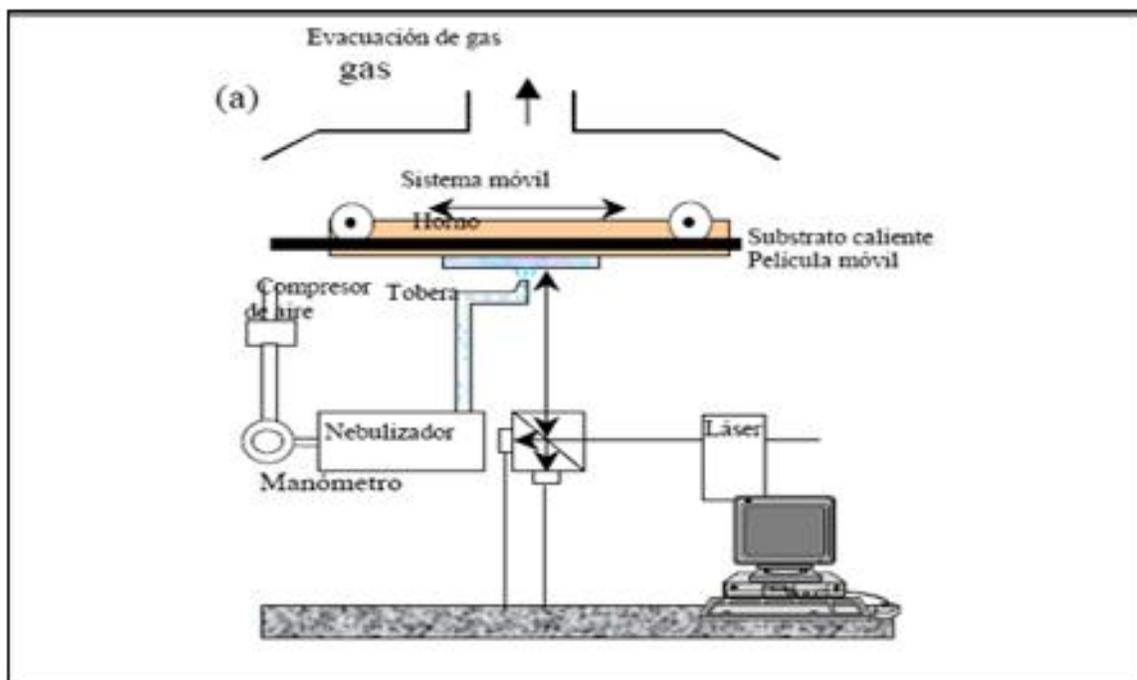


Figura 3.4. Montaje para el proceso CVD (**Garate S, 2001**).

3.4 OBTENCIÓN DE LA SUSPENSIÓN VISCOSA PARA CONFORMAR LA PELÍCULA.

Tanto en el método de “dip-coating” como en el método “spin-coating” se requiere una suspensión viscosa que contenga el catión cuyo óxido se desea obtener. Esta suspensión se puede conformar, por los métodos sol-gel o Pechini, principalmente.

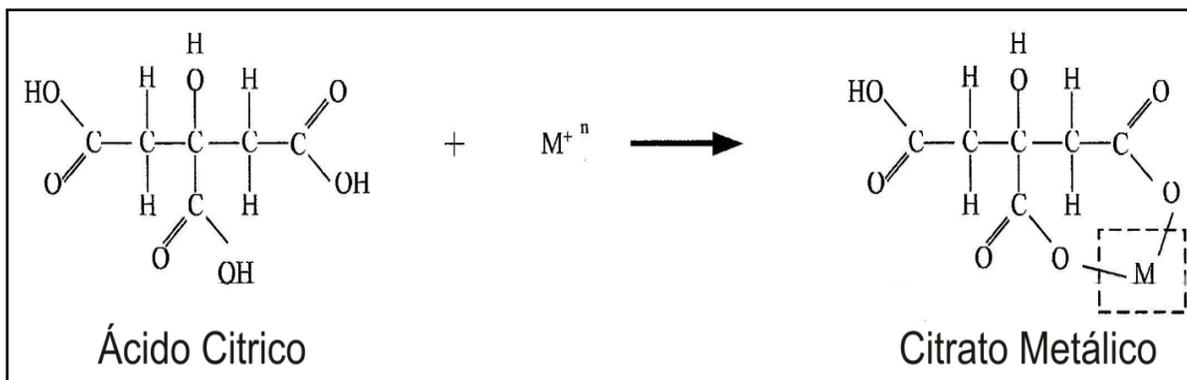
3.4.1. Método Sol-Gel. En el procesamiento sol-gel ocurren principalmente reacciones de hidrólisis y condensación en sistemas acuosos de metal-orgánicos diluidos. Inicialmente se forman pequeñas partículas coloidales, en el interior de la solución, debido a la hidrólisis de compuestos orgánicos o sales inorgánicas de metales. Si la concentración es adecuada, las pequeñas partículas se enlazan entre sí formando cadenas, y estas a su vez se unen para conformar redes tridimensionales que pueden llenar la fase líquida conformando un gel. **(HERNANDEZ, M., GONZALEZ M, 2002).**

3.4.2. El proceso Pechini. También denominado mezcla de líquidos, resina intermedia o complejo polimerizable, es un método que permite, de manera general, obtener un polímero homogéneo organo-metálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal del polímero. El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido piroxicarboxílicos α) para formar quelatos ácidos polibásicos con cationes de los elementos Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc. Los quelatos que se

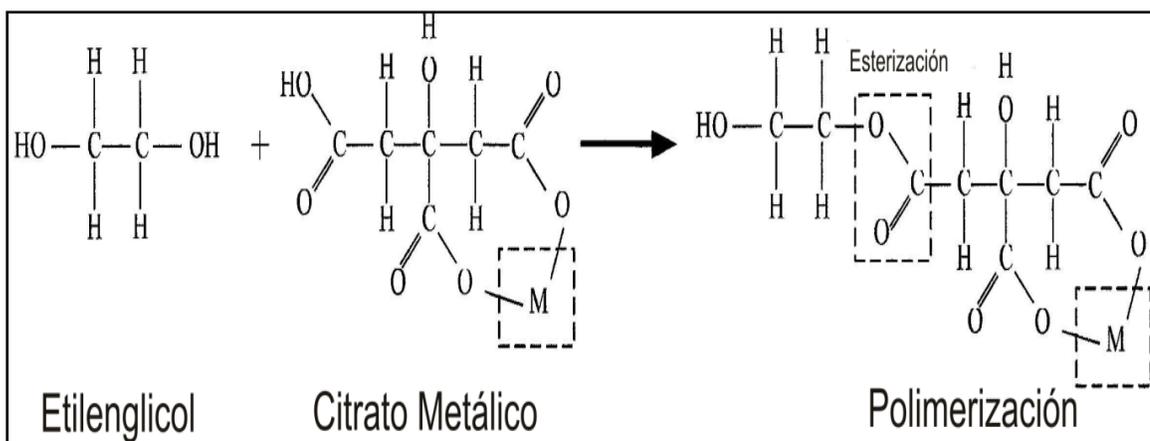
forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico generando un polímero transparente, resina, en la que los cationes estarían distribuidos uniformemente. La resina retiene la homogeneidad, a escala atómica, de los iones del sistema debido a su alta viscosidad y al calcinarla a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650°C, se obtienen óxidos con partículas finas y una composición química que es controlada de manera precisa durante el proceso **(A. Mosquera, J.E. RodríguezPáez 2008)**.

Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una solución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del metal, que ocurre también por la acción de la temperatura, se puede esquematizar como se indica en la figura 3.5 (a) y 3.5 (b):

Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico con el etilenglicol, que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar como se indica en la figura 3.5 (b). En la práctica no se ha determinado si las reacciones 3.5 (a) y 3.5 (b) ocurren simultáneamente o en secuencia. El calentamiento de la solución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido acético se destilen dando como resultado un polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido α , del ácido carboxílico en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa.



(a)



(b)

Figura.3.5 Modelos propuestos para describir la quelación del metal (a) y/o poliesterificación (b).

Si esta reacción no ocurre de manera completa se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema.

En el trabajo de **(Fang y Tsay 2001)** se hace evidente que la esterificación tiene una gran influencia sobre la reacción entre el ion del metal, M^{+n} , y el ácido cítrico.

Por otro lado, se conoce que la esterificación del ácido cítrico y el etilenglicol, y la

formación del citrato metálico, depende del valor del pH al que los procesos fisicoquímicos ocurren en la solución precursora. Específicamente, para la obtención de BaTiO_3 por el método Pechini, **(Kumar y Messing 1992)** consideraron que la formación de este compuesto no se veía afectada significativamente por el pH. Por otro lado, **(Fang y Tsay 1999)** encontraron que el valor del pH afectaba tanto la formación del citrato metálico como de la resina.

Para el caso concreto de obtener películas, **(Rodríguez y Olivi 2003)** conformaron recubrimientos de óxido de estaño dopadas con antimonio para incrementar la concentración de vacancias de oxígeno y por lo tanto la conductividad de las mismas. Las películas de SnO_2 , se obtuvieron utilizando el método Pechini y se encontró que las condiciones de preparación afectaban su cristalinidad, la morfología de los granos y funcionalidad; las películas que obtuvieron estos investigadores presentaron una muy buena estequiometría

3.4.3 Principales reacciones durante el proceso Pechini

3.4.3.1. Reacción de Esterificación. Los ésteres son derivados de los ácidos carboxílicos en los cuales el grupo alcoxi (-OR) sustituye al grupo hidroxilo (-OH). Un éster es el producto de la reacción que ocurre entre el ácido carboxílico y un alcohol con la pérdida de una molécula de agua. Los ésteres se pueden formar por la esterificación de Fischer: reacción de un ácido con un alcohol bajo catálisis ácida **(WADE L. G, 1993)**.

Esterificación de Fischer. El mecanismo de esterificación de Fischer es una sustitución nucleofílica de acilo, catalizada por ácido, donde el grupo carbonilo de un ácido carboxílico (en contraste con un cloruro de ácido) no es lo suficientemente electrofílico para ser atacado por un alcohol; el catalizador ácido protona al grupo carbonilo y activa hacia el ataque nucleofílico.

La pérdida de un protón permite la formación del hidrato de un éster, (figura 3.6 intermediario tetraédrico). La pérdida de agua del hidrato del éster se lleva a cabo mediante el mismo mecanismo de pérdida de agua del hidrato de una cetona.

(WADE L. G 1993).

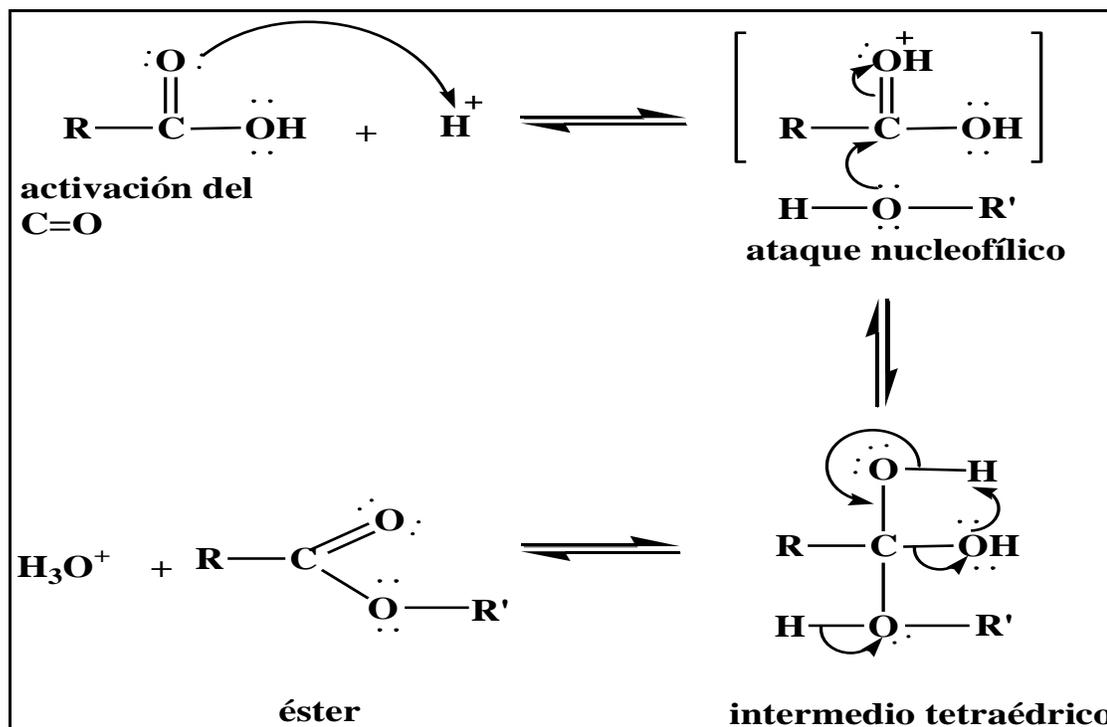


Figura 3.6. Mecanismo esterificación de Fischer

La protonación de los grupos hidroxilo permite que se elimine como agua, formando un catión estabilizado por resonancia. La pérdida de un protón del segundo grupo hidroxilo forma el éster.

3.4.4. Conformación de la resina. Previo a iniciar la descripción de la metodología utilizada para la obtención de la resina, se indicará la lista de reactivos y equipos que se utilizaron para la conformación de la resina y para la obtención de los recubrimientos.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados para la conformación de la resina

N°	REACTIVO
1	Etilenglicol (Mallinckrodt)
2	Acido Cítrico (Merck)
3	Tetrabutóxido de Titanio (TBT) (Merck)
4	Hidróxido de Amonio (Mallinckrodt)
5	Acido Clorhídrico (Mallinckrodt)
6	Metanol (Merck)

Tabla 3.2. Equipos y materiales utilizados para la conformación de la resina y el recubrimiento de TiO₂

EQUIPOS	MATERIAL
Ultrasonido	Beaker de 50mL
Plancha de calentamiento Digital	Portaobjetos 1 mm
pH-metro	Espátula
Dosificador de(Hidróxido de Amonio)	Papel contac.
Molino de Alta Cizalla (Ultraturrax IKA I50)	Papel óptico
Reómetro	Atomizador

3.4.4.1. Metodología. La parte inicial del trabajo estuvo dirigida a determinar las condiciones óptimas para obtener una resina estable que permitiera la obtención de recubrimientos cerámicos homogéneos: Para ello se utilizó el método denominado precursor polimérico o Pechini descrito anteriormente. Las cantidades, en gramos, que se indican a continuación son los resultados del cálculo que considera que solo óxido de titanio en polvo se obtiene al tratar térmicamente la resina; estas cantidades permitirían obtener 5 g de óxido de titanio, sólido en polvo como producto final del proceso

Para conformar la resina se realizó el siguiente procedimiento. Se midió una cantidad adecuada de etilenglicol (Mallinckrodt), 42 g, la cual se llevo a 60 °C, temperatura a la cual se adicionó el ácido cítrico (Merck) 35g, cantidad que

permitió una relación 4:1 entre estos dos compuestos en la mezcla; a los 60 °C se garantizó la disolución completa del ácido cítrico. Posteriormente, la mezcla totalmente homogénea se llevó a temperatura ambiente y cuando esta se encontró en esta condición se adicionó el Tetra-butóxido de Titanio (TBT Merck), 43 g. Luego se procedió a medir el valor de pH del sistema, el cual fue muy ácido pH=0.65. Para aumentar el pH de la solución, se adicionó hidróxido de amonio (NH₄OH Mallinckrodt) hasta llevar el sistema a pH 3.0.

3.4.5. Caracterización de la Resina.

En esta parte del trabajo se utilizaron técnicas espectroscópicas como: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear, tanto protónica (H¹) como de carbono (¹³C).

3.4.5.1. Espectroscopia FTIR. El término espectroscopia infrarroja se refiere a la descomposición óptica, en sus diferentes longitudes de onda de la radiación infrarroja. Es una técnica muy utilizada para estudiar los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en una muestra. Esta técnica utiliza luz infrarroja, longitud de onda entre 0.78 y 300 μm, para irradiar la muestra y su interacción. Pone en evidencia los modos vibracionales relacionados con las deformaciones angulares, los estiramientos de los enlaces y sus rotaciones, las parejas de grupos o átomos que son excitados con la absorción de la radiación a una frecuencia apropiada. La frecuencia de la radiación incidente varía con el fin de obtener un espectro. Este

espectro, por lo tanto es el resultado de las transiciones entre dos niveles de energía vibracional lo que proporciona información sobre la estructura del compuesto; se obtiene un gráfico de la intensidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra en función del número de onda de la radiación incidente

(SKOOG, D. and LEARY J. 2005)

Para este trabajo, los espectros se obtuvieron utilizando un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier Termo Electronic modelo IR200. Las muestras a analizar se conformaron utilizando el método de pastilla de KBr. Para conocer como se conformo químicamente la resina, que posteriormente se utilizó para obtener los recubrimientos cerámicos, se registraron los espectros infrarrojos de muestras tomadas en distintos instantes del proceso. Inicialmente, se tomaron los espectros a los reactivos de partida a condiciones del laboratorio, que se usaron para conformar la resina: etilenglicol, ácido cítrico y TBT, para contar con patrones de comparación.

Con base en los espectros obtenidos y los datos de la literatura, se procedió a realizar la asignación de bandas considerando los posibles grupos funcionales presentes y el modo vibracional específico. En el espectro del etilenglicol, figura 3.7, se observa un hombro suave en 879 cm^{-1} que se puede asignar, a un enlace (C-C) para un alcano modo de tensión. Otras bandas a 1050 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} (O-H) se pueden asociar a un alcohol secundario en modo de torsión o deformación. La banda 2940 cm^{-1} que se presenta como un hombro suave, se puede asignar a

un grupo (C-H) para un carbono terciario de un alcano en modo de tensión. Otra banda ancha importante se encuentra a 3450 cm^{-1} y corresponde a un grupo hidroxilo (O-H) en modo de tensión. El espectro IR del ácido cítrico, figura 3.7 presenta bandas 602 y 795 cm^{-1} que se pueden asignar a un alcano (C-H) en modo de balanceo. La banda a 1230 cm^{-1} se puede asociar a un grupo hidroxilo (O-H) en modo de torsión, y la ubicada a 1410 cm^{-1} a un alcano (C-H) en modo de torsión. Al grupo carbonilo (C=O), en modo de tensión se puede asignar la banda ubicada a 1740 cm^{-1} . Otras bandas presentes en el espectro IR del ácido cítrico son la de 3000 cm^{-1} , que se puede asociar a un alcano (C-H) en modo de tensión y 3470 cm^{-1} a un grupo hidroxilo (O-H) en modo de tensión.

El tetrabutoxido de titanio (TBT). Es un precursor metalo-orgánico que tiene una tendencia a hidrolizarse fácilmente por lo que se debe tener un control de humedad del sitio donde se va a trabajar. El espectro correspondiente al TBT presentó las siguientes bandas: a 586 y 810 cm^{-1} correspondientes a grupos alcanos (C-H) en modo de balanceo. Otra banda en 1040 cm^{-1} que se puede asociar a un alcohol secundario (O-H) en modo de torsión o deformación, 1100 cm^{-1} a un alcano (C-C) modo de tensión, 1380 cm^{-1} a un metilo ($\text{CH}_3\text{-C}$) en modo de torsión, 1470 cm^{-1} para un alcano ($-\text{CH}_2-$) en modo de tensión, 1640 cm^{-1} grupo carbonilo (C=O) en modo de tensión, 2375 cm^{-1} a un alcano monosustituido (C-H) en modo de tensión.

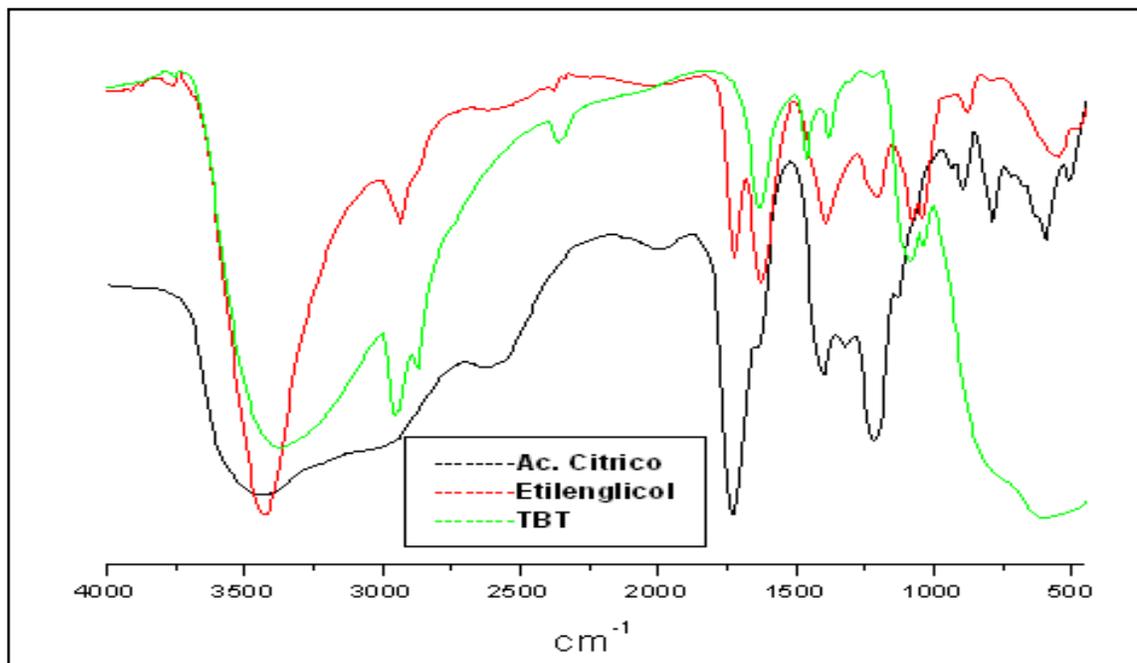


Figura 3.7. Espectros de IR para Etilenglicol, Ac. Cítrico y TBT

La banda a 2888 cm^{-1} que se puede asociar a un alcano (C-H) en modo de tensión, 2960 cm^{-1} a un alcano (C-H) en modo de tensión y al final del espectro una banda a 3400 cm^{-1} correspondiente al grupo hidroxilo (O-H) en modo de tensión.

Los espectros anteriormente analizados se utilizaron como “patrones” para posteriores estudios. Un aspecto relevante a considerar durante el proceso es la determinación de la relación estequiométrica adecuada de etilenglicol : ácido cítrico en el sistema. Se inicio el proceso realizando un estudio previo para establecer si existían diferencias (físicas o químicas) al considerar diferentes

relaciones molares (1:1, 1:2, 1:3 y 1:4) y centrando la atención en esta última porque es la que habitualmente se utiliza.

Desde el punto de vista físico la diferencia entre las relaciones es que, relaciones como 1:1 y 1:2 no favorecen una disolución completa y permanece ácido cítrico sin disolver por lo que se descartan estas relaciones, se escogió la relación 1:4 ya que presenta la mejor dispersión y disolución, dando como resultado una solución incolora y sin precipitados ni floculaciones. Se presenta el espectro IR correspondiente a la mezcla etilenglicol-ácido cítrico en relación molar 4:1.

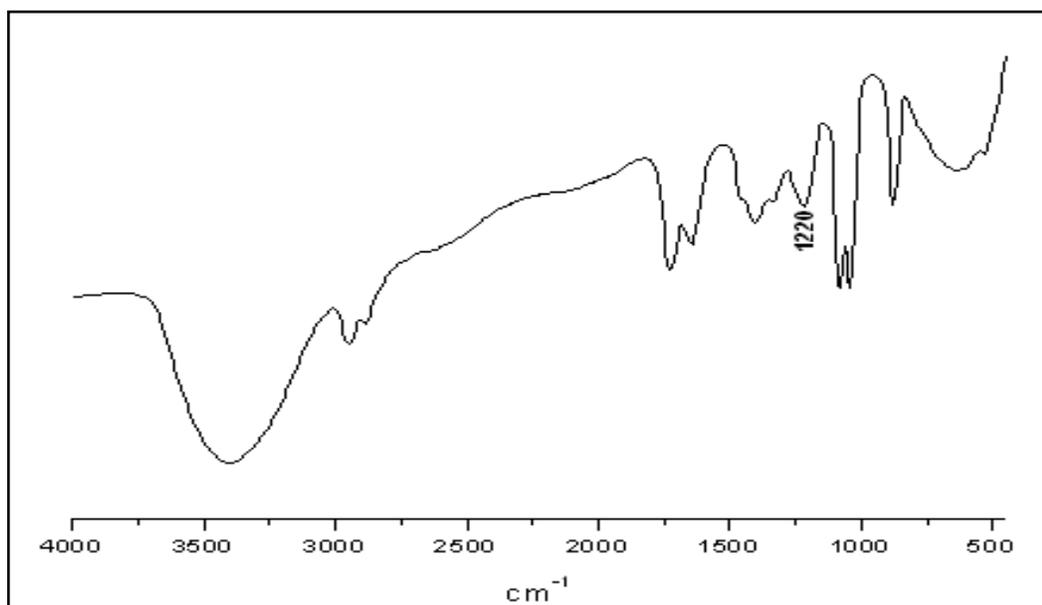


Figura 3.8. Espectro IR correspondiente a la mezcla Etilenglicol-ácido cítrico en una relación 4:1.

De este espectro se puede destacar el hecho de que no se observan grupos ácidos carboxílicos provenientes del ácido cítrico libres, lo que indica que estos

grupos han reaccionado formando grupos éster, los cuales estarían asociados con la banda ubicada a 1220 cm^{-1} . Este resultado, sin presencia de ácido cítrico libre, certifica que la relación 4:1 es adecuada para utilizar en el proceso.

Se realizó un estudio a tres condiciones de pH: 3.0, 7.0 y 9.5 con el fin de determinar el efecto del pH del sistema sobre el desarrollo del proceso estableciéndose tres posibilidades químicamente diferentes en el sistema, una condición ácida fuerte, una condición de neutralidad y una básica.

Este análisis permitió establecer, posteriormente, las condiciones de pH para conformar los recubrimientos. El estudio se realizó con muestras obtenidas en diferentes momentos de la etapa de calentamiento de la resina; para las tres condiciones de pH, (figuras 3.9 a 3.11) el tiempo para analizar el sistema estuvo definido por el cambio de viscosidad de la resina, ya que en un instante del calentamiento esta incrementa abruptamente su viscosidad cambiando de estado del estado líquido-viscoso al sólido.

Estas resinas se sometieron a una temperatura de poliesterificación (calentamiento de la resina) correspondientes a 80°C , esto para generar un incremento de viscosidad más lento. De los sistemas estudiados el obtenido a pH 3.0 presentó mejores propiedades de dispersión y homogeneidad durante la conformación de la resina. Para todos los espectros obtenidos, figuras 3.9 a 3.11 se mantuvieron las bandas que se encuentran alrededor de 500 cm^{-1} estas bandas

aportan información sobre las especies de titanio que se van formando en el sistema como producto de la reacción del TBT incorporado al ester formado por entre el etilenglicol y el ácido cítrico.

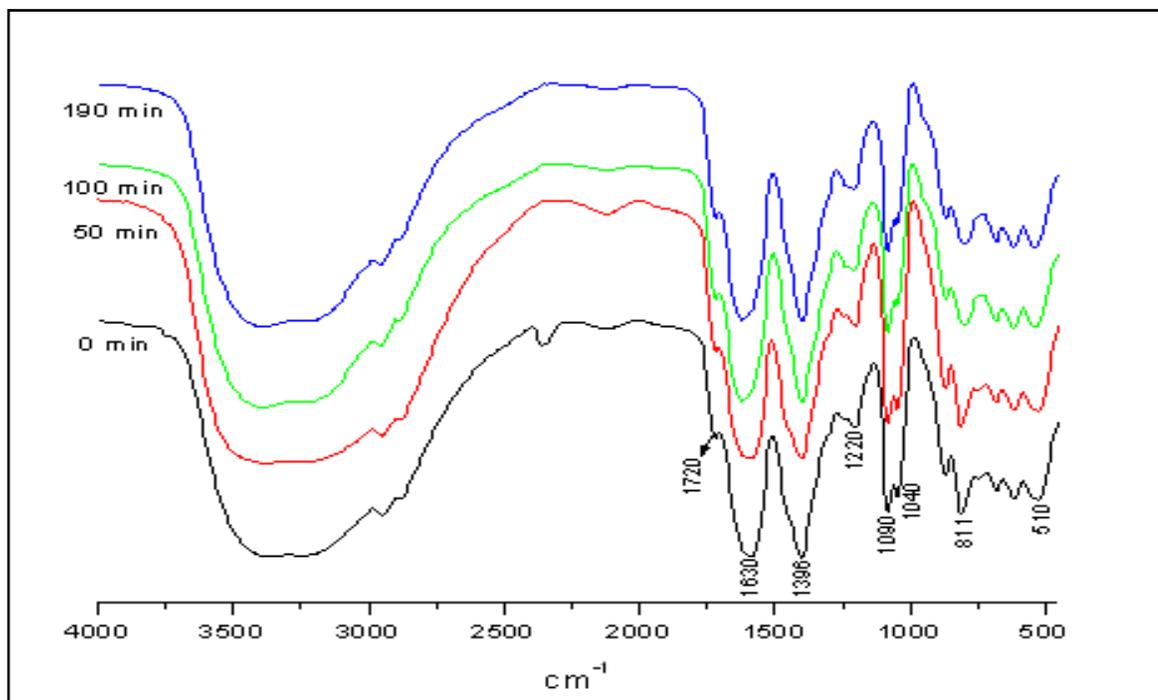


Figura 3.9. Espectros IR correspondientes a la resina del sistema de Ti a pH 9.5, en diferentes instantes de la etapa de calentamiento, temperatura de poliesterificación (80°C).

Por otro lado se mantiene la banda a 1220 cm⁻¹ asociada al grupo ester, aunque esta resina es una mezcla compleja, se mantiene presente en el sistema desde la mezcla inicial hasta el final del proceso; esta condición ayudaría a definir la forma cómo reacciona el precursor de titanio con el ester formado inicialmente.

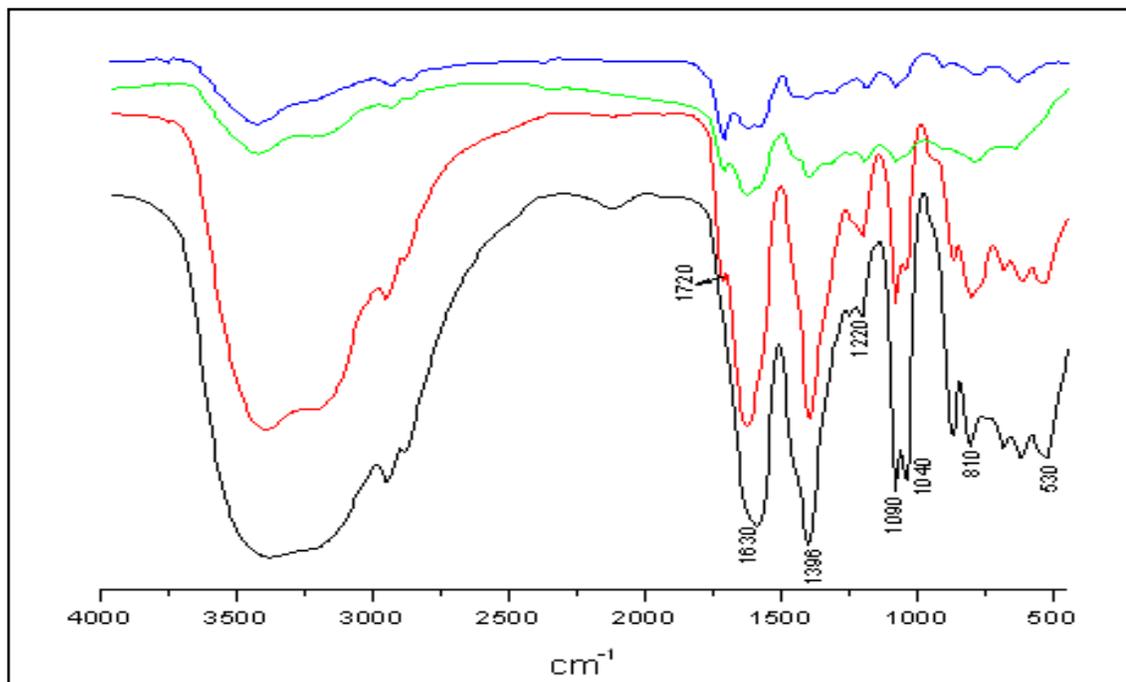


Figura 3.10. Espectros IR correspondientes a la resina del sistema de Ti a pH 7.0, en diferentes instantes de la etapa de calentamiento, temperatura de poliesterificación (80°C).

La banda a 3500 cm⁻¹ está presente en todos los espectros aunque con el aumento de la viscosidad, resultado del calentamiento al que se somete a la resina, esta banda decrece en intensidad con respecto a la mezcla inicial. Para los espectros correspondientes a los sistemas pH 9.5 y 7.0, figuras 3.9 y 3.10, se debe resaltar la banda alrededor de 1400 cm⁻¹ correspondiente al NH₄⁺ proveniente del hidróxido de amonio adicionado para modificar el pH del sistema, por lo que la banda es más notoria para la condición básica.

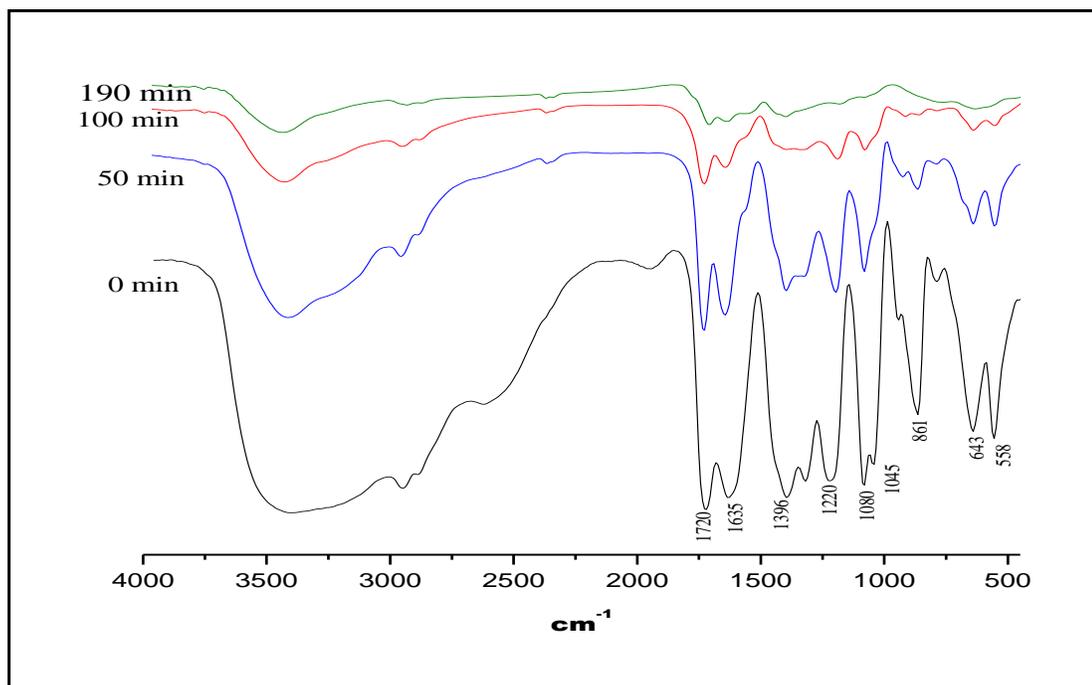


Figura 3.11. Espectros IR correspondientes a la resina del sistema de Ti a pH 3.0, en diferentes instantes de la etapa de calentamiento, temperatura de poliesterificación (80°C).

Otro parámetro importante para la conformación de la resina y por lo tanto para la obtención de los recubrimientos, es el cambio de la viscosidad. Para este estudio se modificó la temperatura de calentamiento de la resina: 80°C y 110 °C. En la figura 3.12 se observan los espectros IR de la resina para diferentes temperaturas de calentamiento. Observando los espectros de la figura 3.12 realmente no se observan grandes cambios en las bandas, lo único a destacar es que la resina que se conformó a 80 °C varió más lentamente su viscosidad lo que permite un control más eficiente del sistema pensando en la obtención de los recubrimientos.

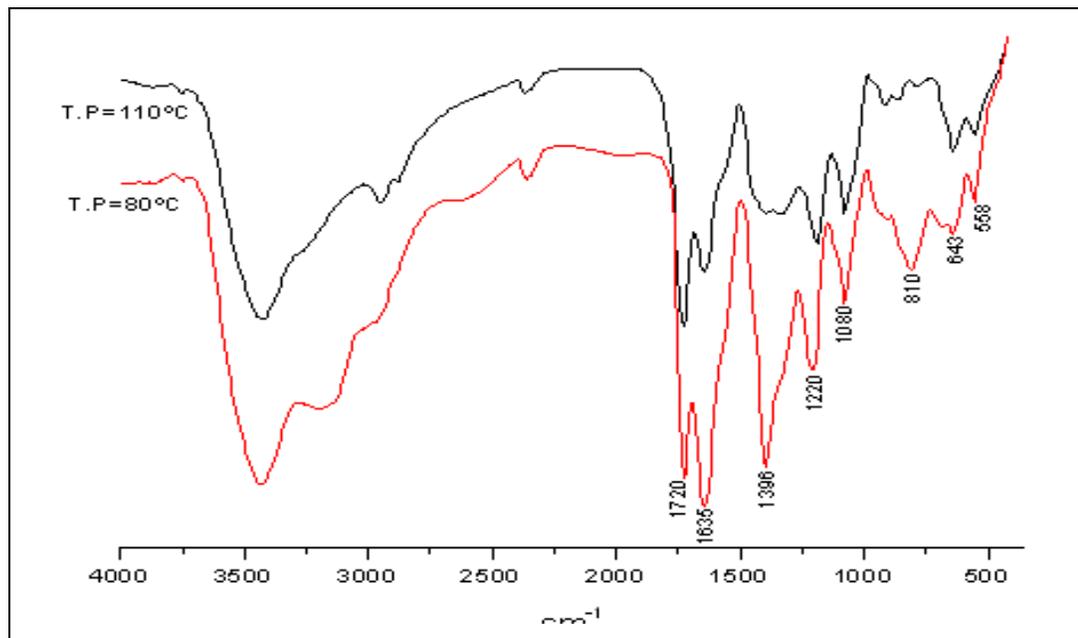


Figura 3.12. Espectros IR correspondientes a la resina del sistema de titanio a pH 3.0, para diferentes temperaturas de calentamiento: (a.) 80°C y (b.). 110°C

3.4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹H). Ciertos átomos, al igual que los electrones, tienen núcleos con espín. El giro de estas “partículas cargadas” (circulación de carga) genera un momento magnético a lo largo del eje de espín, de modo que estos núcleos actúan como minúsculos imanes.

Uno de estos núcleos, el que más interesa es el del hidrógeno ordinario (**SKOOG, D. and LEARY J 2005**):. Si se coloca un protón en un campo magnético externo su momento, de acuerdo con la mecánica cuántica, puede alinearse de dos formas: a favor o en contra del campo aplicado. La alineación con el campo es la más estable, debiendo absorberse energía para invertir el minúsculo imán protónico y

así colocarlo alineado con el campo, que es la situación menos estable del sistema es cuando se encuentra en sentido contrario al campo (**SKOOG, D. and LEARY J 2005**). La energía necesaria para invertir el protón está directamente relacionada con la intensidad del campo externo: cuanto más intenso es aquél, mayor será la tendencia a permanecer alineado con él y más elevada es la frecuencia de la radiación necesaria para conseguir la inversión (**SKOOG, D. and LEARY J 2005**).

$$\nu = \gamma H_0 / 2\pi$$

γ = una constante nuclear.

ν = frecuencia de la radiación.

H_0 = intensidad del campo magnético.

Para cierto valor de la intensidad del campo, si la energía necesaria para invertir el protón, coincide con la de la radiación, se produce la absorción y se obtiene una señal (**SKOOG, D. and LEARY J 2005**).

En el presente estudio se utilizaron las especies ^1H y de C^{13} presentes en la resina para determinar la estructura de la misma. Para ello se utilizó un espectrómetro Bruker Analytik GmbH -400 y como solvente, para todas las muestras, se usó agua deuterada; como señal patrón se utilizó la del tetrametilsilano TMS.

Los espectros de RMN se tomaron con la resina sin purificar, tal como se empleó para realizar los recubrimientos, la cual contenía todos los probables subproductos de la reacción. Esto porque el objetivo central de este estudio era conocer el ambiente químico de la resina sin ningún tratamiento adicional, o sea tal como se utilizó para la obtención final del recubrimiento.

En la figura 3.13 se presentan los espectros RMN ^1H de la muestra del sistema a pH 3.0, calentada a 80°C , cuando se presenta un cambio de viscosidad considerable, en el presente caso a los 60 y 120 min.

Los espectros obtenidos en otros instantes se muestran en el anexo N°2. Y no se observan cambios apreciables con relación al espectro de la figura 3.13. Todos los espectros de RMN corresponden a muestras que se tomaron a tiempos y viscosidades similares. Los espectros figura 3.13 presentan una señal a 0.8 ppm, que corresponde a un grupo metilo, dos multipletes a 1,2 y 1,4 ppm que corresponden al (CH_2); estas señales están ligeramente desplazadas a campo bajo y la señal a 1,2 ppm puede corresponder a un (CH_2) vecino a un metilo. La señal a 1,4 corresponde al (CH_2) vecino inmediato a otro grupo (CH_2). Las señales a 3,5 ppm se asigna a un ($\text{CH}_2 \alpha\text{-O}$) y a un (CH_2) vecino a un grupo hidroxilo. Por último, en el espectro se encuentra una señal a 4,7 ppm la cual corresponde al grupo metileno en la especie ($-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}_2$) (**Silverstein 1981**).

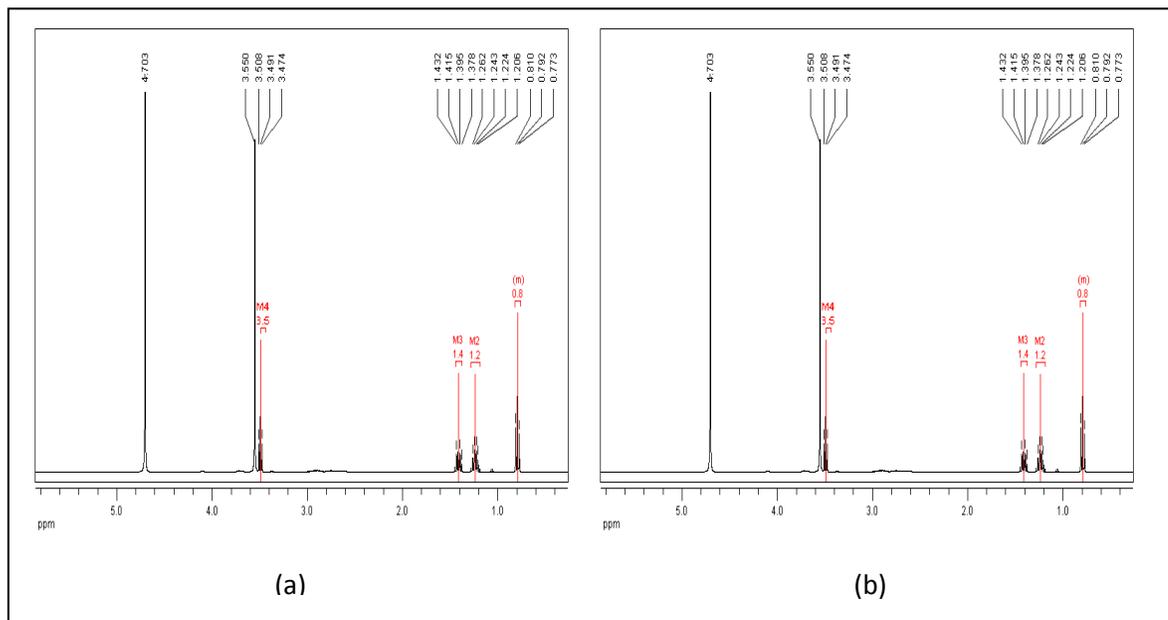


Figura 3.13 .Espectros de RMN H¹ de la resina de titanio pH 3.0 sometida a calentamiento a 80°C durante: (a) 60 min y (b) 120 min.

Al no tener señales en el espectro alrededor de 10 ppm permite descartar la presencia de grupos ácido carboxílicos, del ácido cítrico, lo que indica que la esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol es completa sobre los tres grupos ácidos que posee el ácido. La formación del éster estaría catalizada por el medio ácido existente, pH 3.0, al cual se realizó el trabajo.

3.4.5.3. Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN ¹³C). La muestra utilizada para el estudio de RMN ¹³C. Se trató de manera similar que para el caso anterior. La señal a ~13 ppm corresponde al grupo metilo y la ubicada a ~18 ppm corresponde al (-CH₂-), vecino a un grupo metilo figura 3.14; la señal a ~33.0 ppm corresponde al (-CH₂-). Al (C α-OH) le corresponden dos señales: una a ~61 ppm

y otra a ~62 ppm. Por último, el espectro (figura 3.14) presenta dos señales a ~174 y 178 que corresponden, respectivamente, al C de un ester ubicado en el ácido terminal y al C de un ester ubicado en un ácido intermedio. Otro aspecto de la reacción, que se confirma con este estudio, es que la relación molar utilizada 4:1, entre el ácido cítrico y el etilenglicol, es la más adecuada ya que en los espectros no se encuentra evidencia de grupos ácidos protonados, lo que indica que la esterificación está ocurriendo en los tres COOH del ácido cítrico: dos grupos terminales y un grupo intermedio (**Silverstein 1981**).

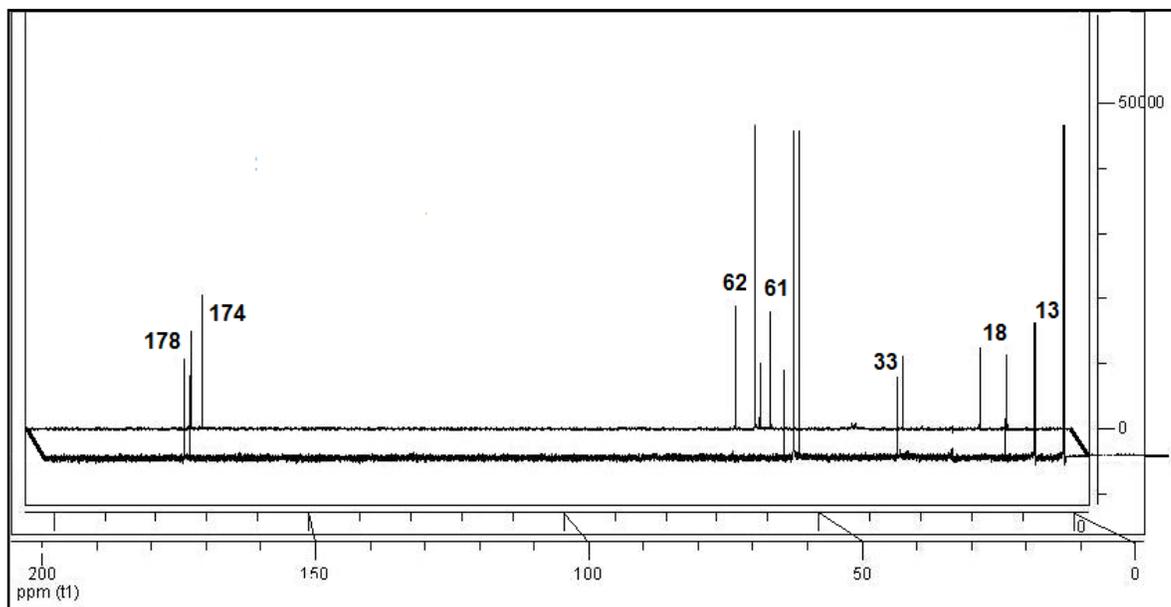


Figura 3.14 .Espectros de RMN ^{13}C correspondientes a la resina de titanio pH 3.0 sometida a calentamiento a 80°C durante: (a) 60 min y (b) 120 min.

Con base en los resultados obtenidos de las espectroscopías FTIR y RMN se proponen como posibles reacciones las que se indican en la figura 3.15, tanto para

la formación del ester como para la incorporación del TBT a este compuesto. Este último esquema (figura 3.15) ilustra la posible estructura que se conformaría en el interior de la solución. La formación del ester estaría catalizada por la naturaleza ácida del sistema al cual se realizó el trabajo pH 3.0.

Otro aspecto que permite justificar estas reacciones es la confirmación, con este estudio, que la reacción molar utilizada, 4:1, entre el ácido cítrico y el etilenglicol, es la más adecuada ya que los espectros no presentan evidencias de grupos ácidos protonados, ni libres ni terminales ni intermedio, indicando que la esterificación involucró a los tres COOH del ácido cítrico: dos grupos terminales y un grupo intermedio. En los espectros IR figura 3.11 tampoco se encuentran señales que se pueda asociar a grupos ácidos (COO^-). Al no tener un producto purificado se presentan todas las señales tanto las del 1-butanol, al que le corresponde en el RMN ^1H el multiplete a 0.8 ppm asociado a un grupo metilo, así como, posiblemente, las señales a 1,2 ppm; butanol le correspondería la señal a 61 o 62 ppm en RMN ^{13}C (**Silverstein 1981**). El ester formado presenta señales 174 y 178 ppm en el espectro de RMN ^{13}C que corresponden a señales de los grupos ésteres (**Fang T,T, Tsay J,D, 2001**), así como la banda a 1220 cm^{-1} en el espectro (figura 3.11) IR. Por otro lado, el espectro de RMN ^1H se presentan señales a 3,5 y 4,7 ppm tal que la señal a 3,5 ppm que se puede asociar al metileno alfa al oxígeno y la señal a 4,7 ppm correspondería a la señal de hidrógenos metílicos unidos a un carbono del ester.

Tabla 3.3. Resumen, resultados de estudio espectroscópico FTIR, RMN ¹H y RMN ¹³C.

TECNICA	BANDA/SEÑAL	ASIGNACIÓN
FTIR	~550 cm ⁻¹	Ti-O
	~640 cm ⁻¹	Ti-OH
	~1040 cm ⁻¹	(O-H) Alcohol Secundario
	~1080 cm ⁻¹	(O-H) Alcohol Secundario
	~1220 cm ⁻¹	(C-O) Grupo Ester
	~1396 cm ⁻¹	(CH ₃ -C) Grupo Metilo
	~1410 cm ⁻¹	NH ₄ * Grupo amonio
	~1635 cm ⁻¹	(-COO-) Grupo Ester
	~1720 cm ⁻¹	(C=O) Grupos Ácidos Carboxílicos
	~3250 cm ⁻¹	(O-H) Grupo Hidroxilo
RMN H	0.8 ppm	CH ₃ Hidrógenos grupo metilo
	1.2 ppm	(CH ₃ -CH ₂) Hidrógenos grupo metileno
	1.4 ppm	(-CH ₂ -) Hidrógenos de metileno Intermedio
	3.5 ppm	(CH ₂ α-O) Hidrógenos de metileno α a oxígeno
	4.7 ppm	(-OC(=O)-CH ₂) Hidrógenos de grupo metileno vecino a un ester
RMN C	~13 ppm	(CH ₃ -) Carbono de metilo
	~18 ppm	(CH ₃ -CH ₂) Carbono de metileno vecino a un metilo
	~33 ppm	(-CH ₂ -) Carbono de metileno intermedio
	~61 ppm	(C-α-OH) Carbono α a un hidroxilo
	~62 ppm	(C-B-OH) Carbono B a un hidroxilo
	~174 ppm	(C) Ester Proveniente de un grupo ácido terminal
	~178 ppm	(C) Ester Proveniente de un grupo ácido intermedio

(a)

(b)

Figura 3.15. Esquema General de las posibles reacciones que se proponen ocurren en el sistema etilenglicol-ácido cítrico/TBT, durante la formación de la resina a 80°C en el proceso Pechini para obtención de TiO₂. (a) Formación del Ester. (b) Incorporación del TBT.

3.4.5. OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE TiO₂

Establecida la naturaleza química de la resina, se modificaron condiciones del proceso de obtención de la resina con el fin de favorecer ciertas características de la misma que favorecieran la obtención de recubrimientos homogéneos. Se tomaron como parámetros a adecuar el pH de la resina, ya que la patente del método habla de un pH básico para la síntesis del material en polvo pero no como una condición adecuada para la obtención de recubrimientos, la temperatura de calentamiento, para la conformación de la resina, velocidad de desplazamiento del sustrato en el proceso Dip-coating, temperatura de tratamiento térmico y velocidad de tratamiento térmico; de los recubrimientos. El modo de evaluar los recubrimientos, para determinar las mejores condiciones para su obtención, considero el uso de la microscopía óptica de 100 X, acoplado a filtros de colores para, por contraste, verificar la adherencia del recubrimiento al sustrato y si era así verificar la homogeneidad del mismo; además se determinó la presencia de poros, fisuras y otros posibles defectos en la película.

3.4.5.1 Tratamiento del Sustrato: Para garantizar una buena adherencia del recubrimiento al sustrato y evitar incrustaciones de partículas ajenas al sistema, se realizó una adecuada limpieza a los sustratos de vidrio de 1mm y 3mm, utilizados en este trabajo. Para ello se realizó, inicialmente un ataque con una mezcla de ácidos (agua regia) para evitar las impurezas provenientes de la celulosa en la que venían empacados los portaobjetos de vidrio. Luego se sometieron a un

tratamiento en un baño de ultrasonido con agua destilada en el que se colocaron los sustratos por espacio de 1 hora. Después se secaron sobre una superficie limpia, empleando papel óptico y acetona para completar así su limpieza.

Para usar solo una cara del recubrimiento se adhirió papel “contact” a la contracara dejando adicionalmente 1cm de contact, en un extremo, para allí fijar un pequeño aro el cual se usa para sujetar el sustrato al ascensor.

Cada sustrato se sumerge en la resina a una velocidad constante que se controla mecánicamente por un ascensor; inmerso el sustrato en la resina permanece allí por espacio de 30 seg con el fin de garantizar el contacto completo del sustrato con la resina, buscando mejorar la adherencia de la película al sustrato. Luego se realiza la extracción con igual velocidad a la utilizada para el proceso de inmersión.

Una vez conformado el recubrimiento sobre el sustrato, se retiró el papel contac, adherido a la contracara del sustrato y se sometió el sustrato, ya recubierto, a un secado a 80°C por 30 min; este proceso se repitió tantas veces como fue necesario para adicionar una nueva capa. Cuando se finalizó el proceso de conformación del recubrimiento, se dejaron secar las películas, por espacio de 24 horas, manteniendo la temperatura del horno en 80°C. Vale anotar que la posición en la que se colocó el recubrimiento, durante el secado, fue horizontal para evitar

procesos de escurrimiento, efecto producido por la gravedad y que tiene un mayor efecto si este se dispusiera verticalmente.

3.4.5.2. Caracterización de los recubrimientos

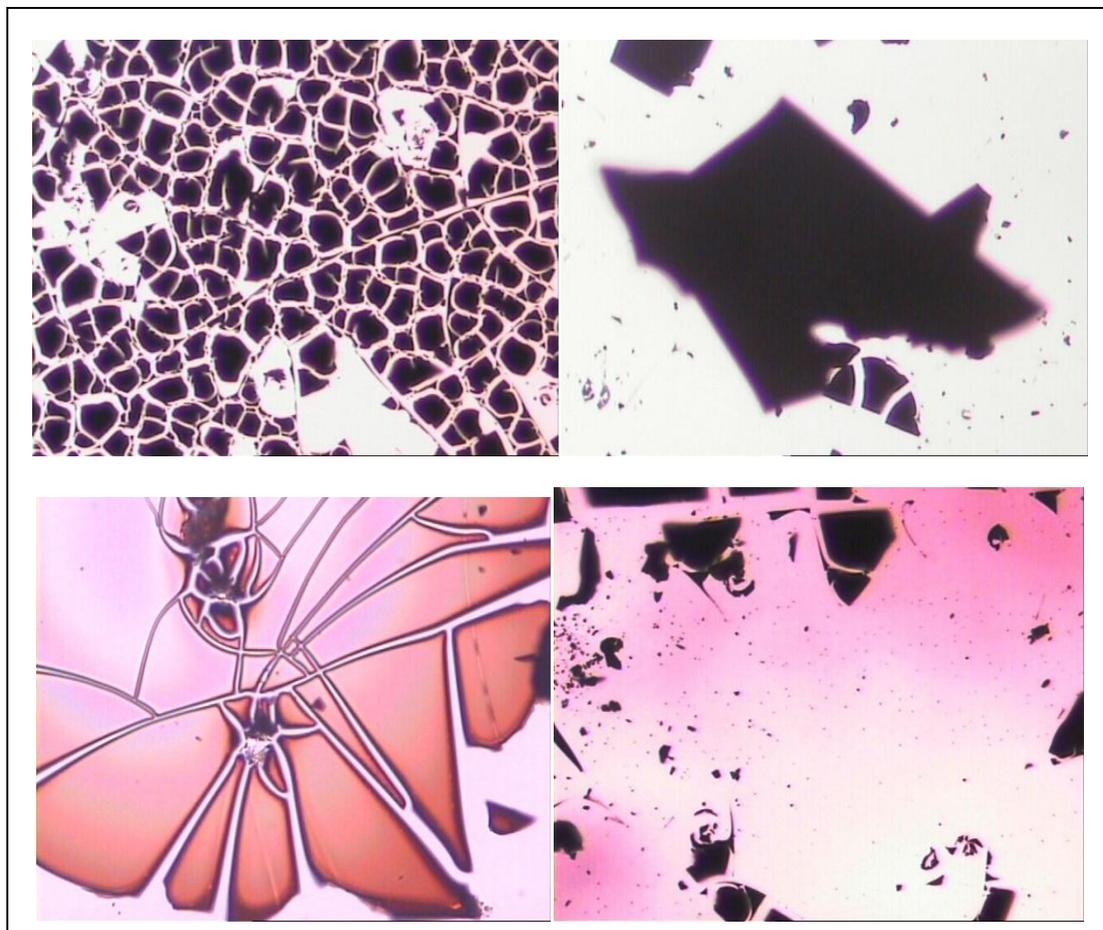


Figura 3.16. Fotografías tomadas con microscopía óptica que indican las características de los recubrimientos conformados de la resina, a un pH 9.5, temperatura de poliesterificación 80 °C y tratadas térmicamente entre 450 y 500°C durante 1 Hora.

Temperatura de poliesterificación: La patente del método Pechini (**Pechini M, P, 1967**) menciona una temperatura a la cual se deben calentar la resina para que

ocurran las reacciones de poliesterificación, la cual se ha denominado temperatura de poliesterificación, término que se usará en adelante. El valor de esta temperatura define el tiempo que permanece la resina en su fase “líquida-viscosa” ya que el calentamiento produce un aumento gradual de la viscosidad hasta que pasado un tiempo la resina cambia de estado físico, pasando a ser un sólido oscuro. Para determinar el efecto de la temperatura de poliesterificación sobre las propiedades de los recubrimientos, se realizaron recubrimientos usando dos resinas: una a una temperatura de poliesterificación de 80 °C y otra a 110 °C; la decisión final se tomó evaluando las películas utilizando microscopias ópticas que se obtuvieron utilizando las dos temperaturas. Los otros parámetros se mantuvieron constantes: pH 3.0, la velocidad de inmersión-extracción del sustrato y la temperatura de tratamiento térmico a que se somete la película. La temperatura de poliesterificación de 80 °C se seleccionó con base en las microscopias obtenidas.

En la figura 3.16 se muestran las imágenes tomadas con microscopia óptica, en una magnificación X 100, a recubrimientos conformados de una resina a pH 9.5. Se observa claramente que no hay ninguna homogeneidad en las películas y que una gran parte del recubrimiento no se adhirió al sustrato. Por lo cual se descartó la condición básica; para la conformación de la resina, con el fin de obtener los recubrimientos.

En la figura 3.17 se muestran las imágenes tomadas con microscopía óptica, magnificación X 100, de las películas obtenidas de una resina a pH 7.0. Se observa una mejora en la adherencia y la homogeneidad del recubrimiento aunque se presentan fisuras.

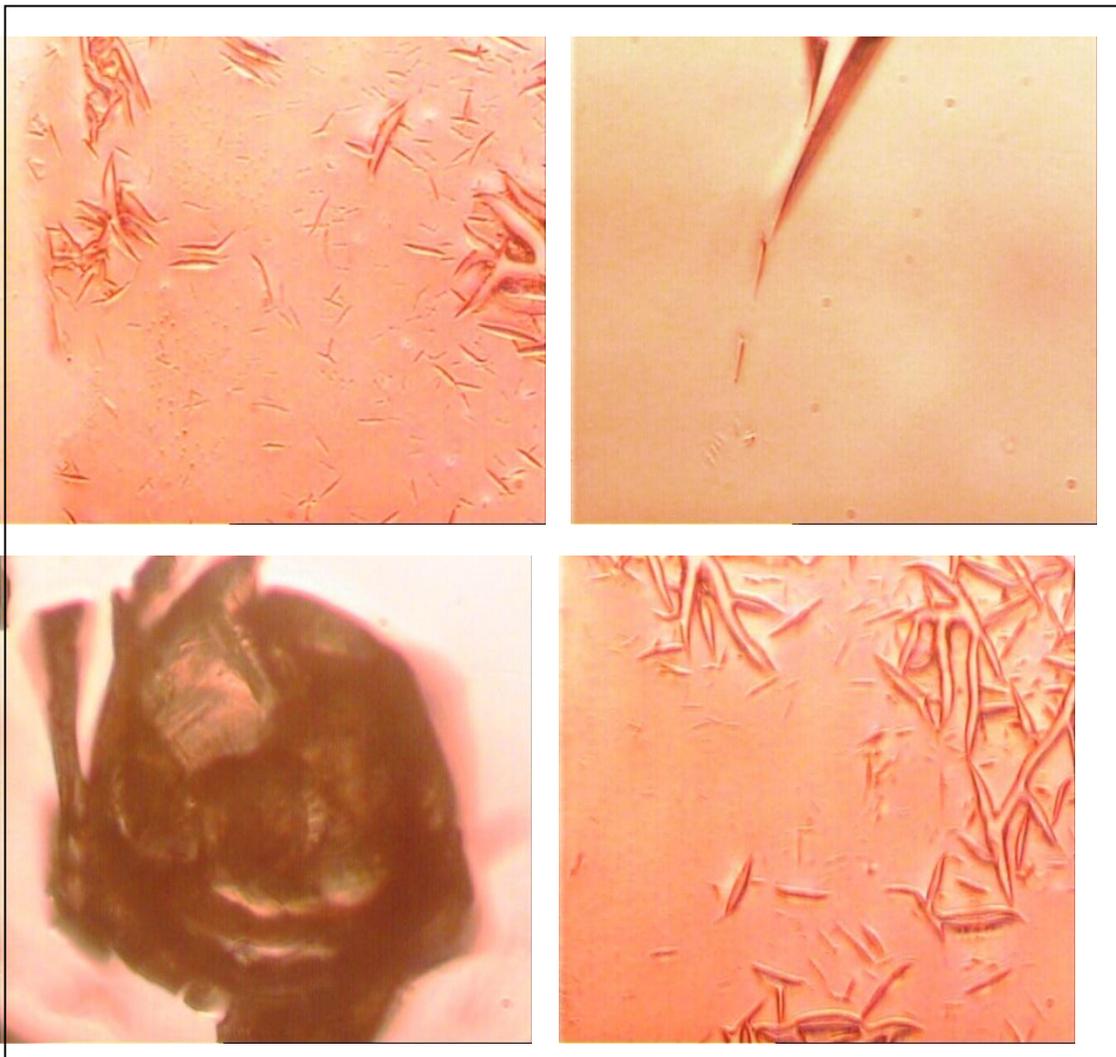


Figura 3.17. Fotografías tomadas con microscopía óptica a los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH 7.0, temperatura de poliesterificación 80 °C y tratadas térmicamente entre 450°C y 500°C, durante 1 Hora.

Se descarta la obtención de recubrimientos a esta condición de pH, porque los recubrimientos que se obtiene son “blancos” y no los “transparentes” que son los que se requieren para ciertas aplicaciones tecnológicas que hacen uso de las propiedades ópticas de las mismas. Por lo indicado se decidió trabajar con sistemas a pH ácido y se realizó un barrido de pH desde 0.65, que es el valor del pH inicial de la resina sin adición de hidróxido de amonio, hasta pH 5 tomando como valores intermedios 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0. Se obtuvieron las 6 resinas, correspondientes a los pH mencionados y se conformaron los recubrimientos respectivos, utilizando las mismas condiciones de conformación de los anteriores recubrimientos. Inicialmente sin tratamiento térmico, se eligió una condición ácida para el sistema (pH 3.0) y después de depositar la película sobre el sustrato, utilizando el método de dip-coating, se sometieron a tratamientos térmicos para finalmente ser observados con microscopio óptico. En la figura 3.18 se muestran imágenes tomadas con microscopía óptica, magnificación X 100, a recubrimientos conformados de la resina a pH 3.0.

Se observa una mejor adherencia y homogeneidad del recubrimiento, con formación de pequeños cristallitos sobre su superficie. Además se observa porosidad y algunas pequeñas partículas “carbonadas”. Con base en los anteriores resultados se decidió conformar los recubrimientos de una resina a pH 3.0; adicionalmente, las películas son transparentes.

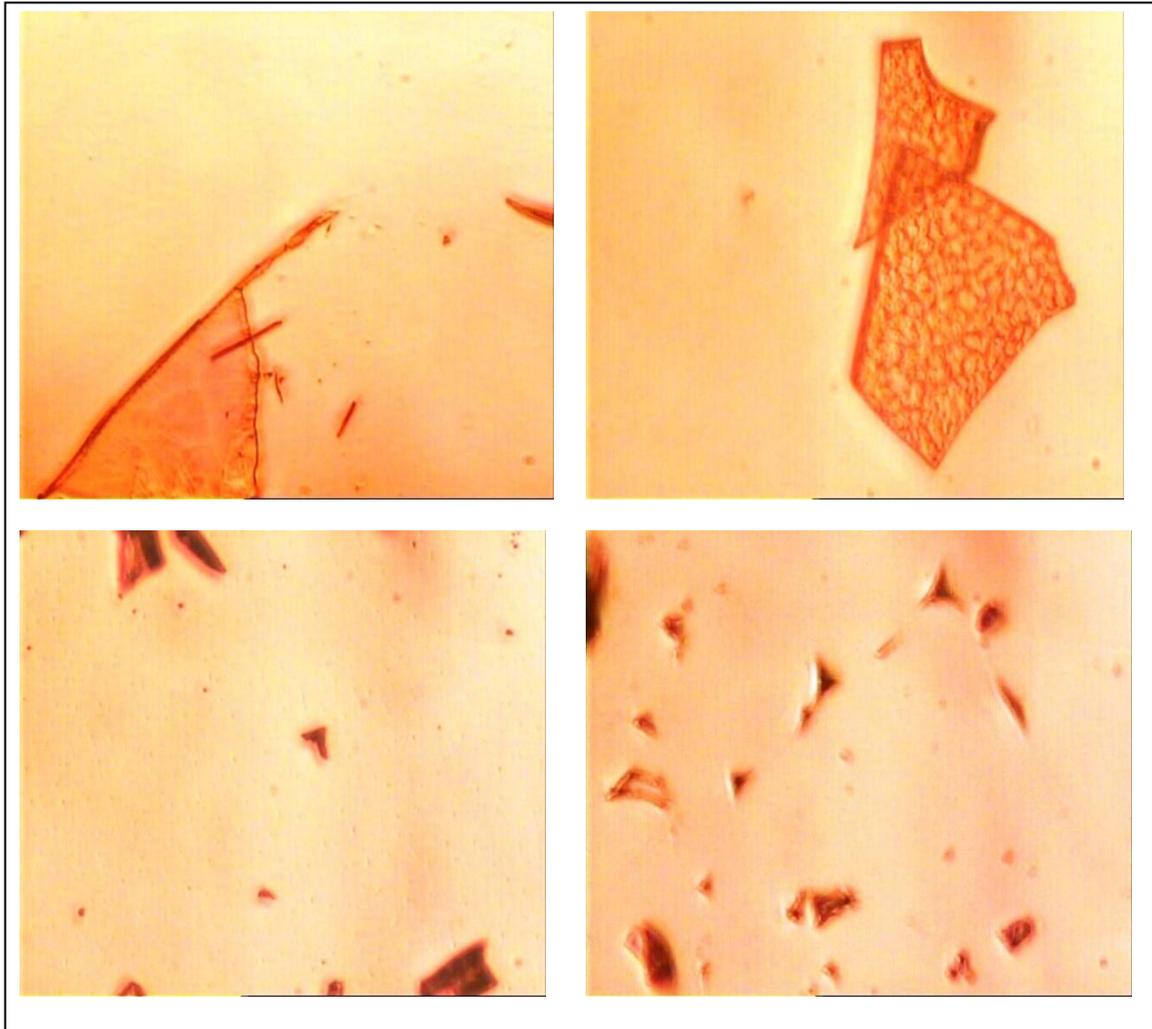


Figura 3.18. Fotografías tomadas con microscopía óptica a los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH de 3.0 temperatura de poliesterificación 80 °C y tratadas térmicamente entre 450°C y 500°C, durante 1 Hora.

Establecido el valor de pH más adecuado para la resina, con miras a la obtención de los recubrimientos, se continuó con el estudio de la determinación de la viscosidad más adecuada para conformar los recubrimientos.

Viscosidad: Después de conformar varias resinas, se observó que hay un mayor tiempo de manejo de la resina, en términos de variación de viscosidad, cuando esta se calienta a 80°C. Esta condición brinda una gran ventaja ya que el proceso de recubrir los sustratos no contaría de un tiempo muy limitado, unos pocos minutos, lo que dificulta la posibilidad de obtener bicapas; después de depositar la primera capa se seca el recubrimiento durante un tiempo definido y luego se adicionó la segunda capa. En la figura 3.19 se muestra curva de viscosidad obtenida para una resina a pH 3.0, utilizando una temperatura de poliesterificación de 80°C.

Sometida la resina a esta temperatura, 80°C, se fueron registrando los valores de viscosidad de la misma tomando periódicamente muestras que se dejaron enfriar para poderlas manipular. Las medidas de viscosidad se realizaron cuando el sistema, en un cierto instante y con un valor dado de viscosidad, alcanzó una temperatura de 30 °C al dejarlo enfriar, los resultados presentados en la grafica 3.19 son el producto del promedio del triplicado de las medidas. Para la determinación del valor de viscosidad se utilizó el Reómetro tipo (Brookfiel DV-111.A) mecánico. Se utilizó un reómetro ya que se determinaron altas viscosidades, mayores a 100 cPs, por lo que un viscosímetro manual tipo Oswald no era apropiado.

En la figura 3.19 se indica la curva de viscosidad obtenida para la resina conformada a pH3.0 y a una temperatura de poliesterificación de 80 °C. En esta

gráfica se ve claramente que la resina presenta un aumento de viscosidad después de la primera hora de poliesterificación a 80 °C. Experimentalmente y con base en los resultados de adherencia y uniformidad de los recubrimientos, se estableció que el rango de viscosidad adecuado para conformar los recubrimientos está entre 240 y 517 cPs.

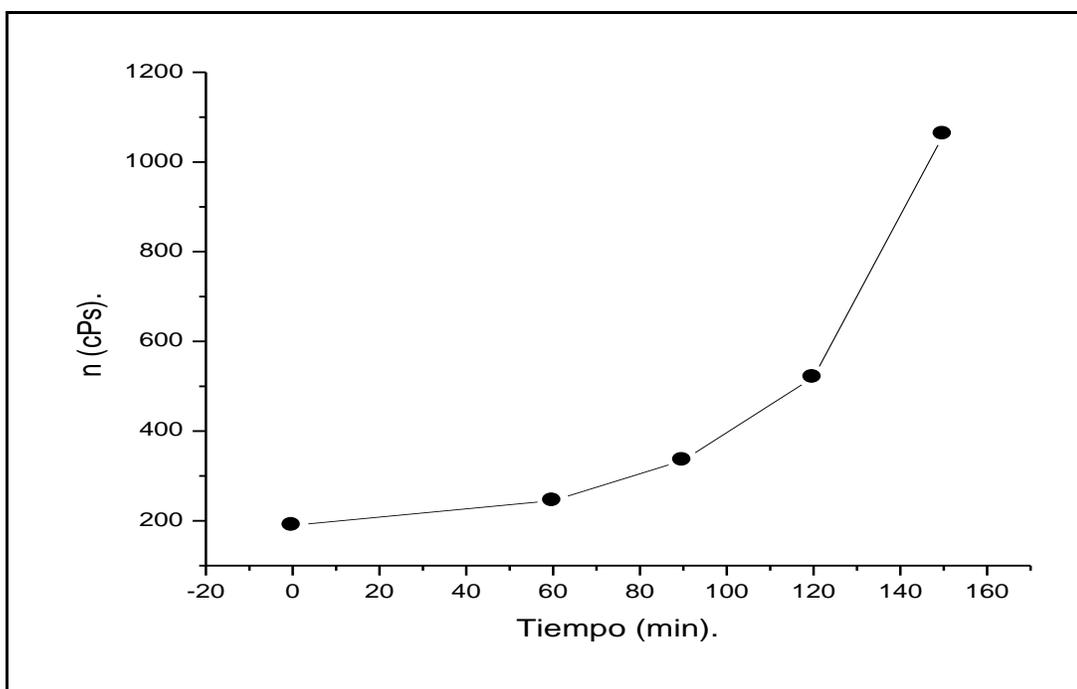


Figura 3.19. Evolución de la viscosidad de la resina obtenida a pH 3.0, Temperatura de poliesterificación 80°C La medida se tomo con la resina llevada a 30 °C

Velocidad de inmersión - extracción: Para evaluar la velocidad del ascensor para realizar la inmersión- extracción de los sustratos, se estudiaron tres velocidades las cuales se presentan en la tabla 3.3.

Tabla. 3.3 Velocidades del ascensor.

Velocidades del Ascensor para Dip-Coating.	Velocidad (mm/seg)
Vo	0.454
V1	0.649
V2	2.28

La resina conformada utilizando los parámetros establecidos anteriormente, pH 3.0 y temperatura de poliesterificación 80°C, se utilizó para obtener los recubrimientos, empleándose cada una de las velocidades del ascensor, indicadas en la tabla 3.3, del trabajo realizado en el laboratorio se determinó que la velocidad V1=0.649 mm/seg era la más adecuada. La Vo presentaba una entrada y salida muy lenta en la resina por lo que se observaron una especie de “escalones” en la película, especialmente cuando la viscosidad de la resina se incrementaba. Para la velocidad V2 la entrada y salida del sustrato era muy rápida por lo que no se lograba una buena adherencia del recubrimiento al sustrato; la velocidad V1 permitió obtener mejores características de adherencia y homogeneidad del recubrimiento.

Temperatura de Tratamiento Térmico: Inicialmente se trataron los recubrimientos a 400°C pero surgió el inconveniente de que, a esta temperatura, no eran removidos todos los compuestos carbonosos y el recubrimiento

presentaba un tono oscuro. Por lo tanto se incremento en 50°C la temperatura de tratamiento, a 450°C, y al final el recubrimiento no evidencio presencia de carbón por lo que fue una de las temperaturas de tratamiento térmico seleccionadas; posteriormente se incremento a 500°C la temperatura de tratamiento térmico, previa determinación del efecto de esta temperatura sobre el sustrato o sea plastificación o deformación del mismo. A esta temperatura el recubrimiento presentó buena homogeneidad y a diferencia del obtenido a 450°C este presentó una deposición de cristales en su superficie.

Número de Capas: Se obtuvieron monocapas y bicapas con buenas propiedades y características. Al intentar la deposición de una tercera capa se observo, con el tratamiento térmico, el desprendimiento total del recubrimiento.

3.5. CONCLUSIONES.

El método Pechini es una técnica no convencional en la obtención de recubrimientos, este trabajo permitió establecer una metodología clara y precisa identificando los parámetros determinantes, como: viscosidad, control de la temperatura de calentamiento a la cual se da la reacción de poliesterificación y pH.

El pH es un parámetro que afecta fuertemente las características finales del recubrimiento, siendo este un parámetro que define la ruta general de reacciones

del sistema y la manera en que se da la unión entre monómeros para formar la cadena polimérica de esteres.

Después de constituir una resina estable y con parámetros fisicoquímicos definidos, se realiza la caracterización usando técnicas espectroscópicas; estas nos entregaron valiosa información como un indicativo claro de la constitución de la resina formada por el triéster-TBT, el butanol y el agua los dos últimos como subproductos de reacción.

Establecidos los parámetros dentro de la resina para su estabilidad fisicoquímica en función de la obtención de los recubrimientos se caracterizaron los primeros recubrimientos con los que se definen parámetros como los intervalos de viscosidad en los que es posible recubrir, la velocidad de inmersión-extracción del sustrato entre otros.

Esta parte del trabajo fue la conformación de la potencialidad que posee el método Pechini como método para la obtención de recubrimientos y deja abierta la puerta a futuros trabajos en este campo, además de ser ventajosa frente a otras técnicas más tradicionales de obtención de recubrimientos por el bajo costo comparado con otros métodos.

CAPITULO 4

4.1 TÉCNICAS CONVENCIONALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS.

Conformadas las películas de TiO_2 utilizando la resina que se obtiene por el método de precursor polimérico (Pechini), y sumergiendo el sustrato de vidrio en la misma, se procedió a caracterizarla microestructuralmente utilizando las técnicas que se mencionan a continuación.

4.1.1. Difracción de rayos x (DRX). Los rayos X corresponden a la radiación electromagnética con longitud de onda de aproximadamente de 1 amstrong, va desde 10 nm hasta; 0.0001 nm, encontrándose entre los rayos gama y los rayos ultravioleta; cuanto menor sea su longitud de onda mayor será su energía y poder de penetración. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción que ocasiona la desviación de los rayos dando origen a imágenes regulares. Los registros fotográficos de esta difracción suministran una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal.

La difracción tiene como base la interferencia óptica que ocurre cuando una radiación monocromática atraviesa una rejilla de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. En 1923 Bragg observó que las radiaciones, para que ocurra una interferencia constructiva de los rayos, se pueden deducir considerando lo que sucede cuando un plano simple refleja los rayos X; cada

plano está rotulado con una tripleta de números llamados índices de Miller. Para que haya una interferencia constructiva es necesario que las ondas que interfieran tengan la misma frecuencia y estén en fase, lo que lleva a la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espaciamiento de los planos, θ el ángulo de incidencia de la radiación y n el orden de difracción donde normalmente $n=1$. La difracción de rayos X ha sido un instrumento muy útil para entender la estructura de los sólidos. La red de átomos de un cristal funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan los rayos X que lo atraviesan, los rayos difractados forman un diagrama de interferencia, difractograma que se puede utilizar para determinar la diferencia entre los planos cristalinos (SKOOG, D. and LEARY J, 2005).

Fases Cristalinas del óxido de Titanio: Este óxido alotrópico se encuentra en forma natural en tres formas de fase cristalina: brookita (romboédrica), anatasa y rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable.

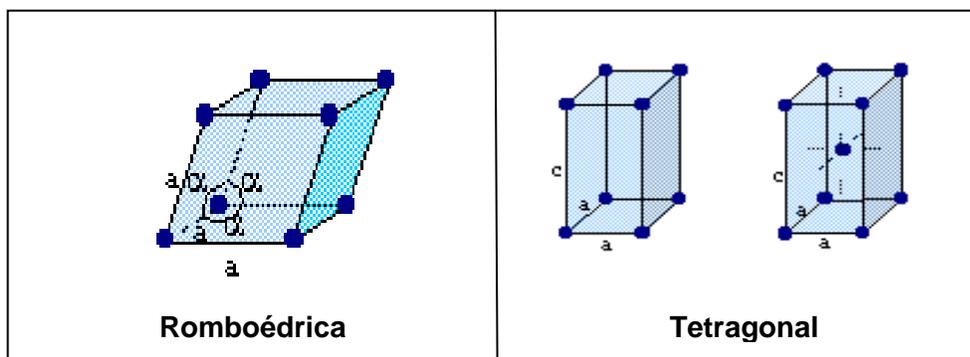


Figura 4.1. Fases cristalinas del Oxido de Titanio.

4.1.2. MICROSCOPIA ÓPTICA (MO). Con el microscopio óptico se utiliza la luz para estudiar la microestructura; sistemas ópticos y de iluminación son los principales elementos. 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 debe ser usada en reflexión. Las distintas regiones de la microestructura originan diferencias en la reflexión y estas producen contrastes en la imagen los recubrimientos densificados serán caracterizados microestructuralmente, para determinar la uniformidad y homogeneidad de la película así como la presencia de defectos extensos tipo fisuras.

4.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La microscopía electrónica permite estudiar la microestructura de láminas o partículas pequeñas, dando además una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra. Para ello se utilizan microscopios que

disponen de un cañón que emite electrones que chocan contra la muestra, dando lugar a una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticos para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte importante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire.

En un microscopio electrónico se barre, mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías.

Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios

Los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones **(SKOOG, D. and LEARY J. 2005)**. Se utilizará para determinar porosidades y defectos que no permite ver la resolución del microscopio óptico.

4.2. FASES CRISTALINAS PRESENTES EN LOS RECUBRIMIENTOS.

Conformados los recubrimientos se realiza la determinación de la fase cristalina. Para este fin, se hace uso de la difracción de rayos X en modo haz rasante, con condiciones específicas para la toma de la muestra. En un primer análisis, para los

recubrimientos, el resultado mostró óxido de titanio amorfo, por lo se realizó un nuevo estudio, modificando condiciones del equipo de difracción de rayos X; buscando definir si efectivamente se tenía una fase cristalina. Modificando las condiciones, se encontró que el óxido de titanio en el recubrimiento presenta cristalinidad; el extenso de las condiciones determinadas y su justificación se presenta en el anexo 3. En la figura 4.2 se presentan los difractogramas de los recubrimientos obtenidos con la resina a pH 3.0 y una viscosidad de 332 cPs respectivamente estos

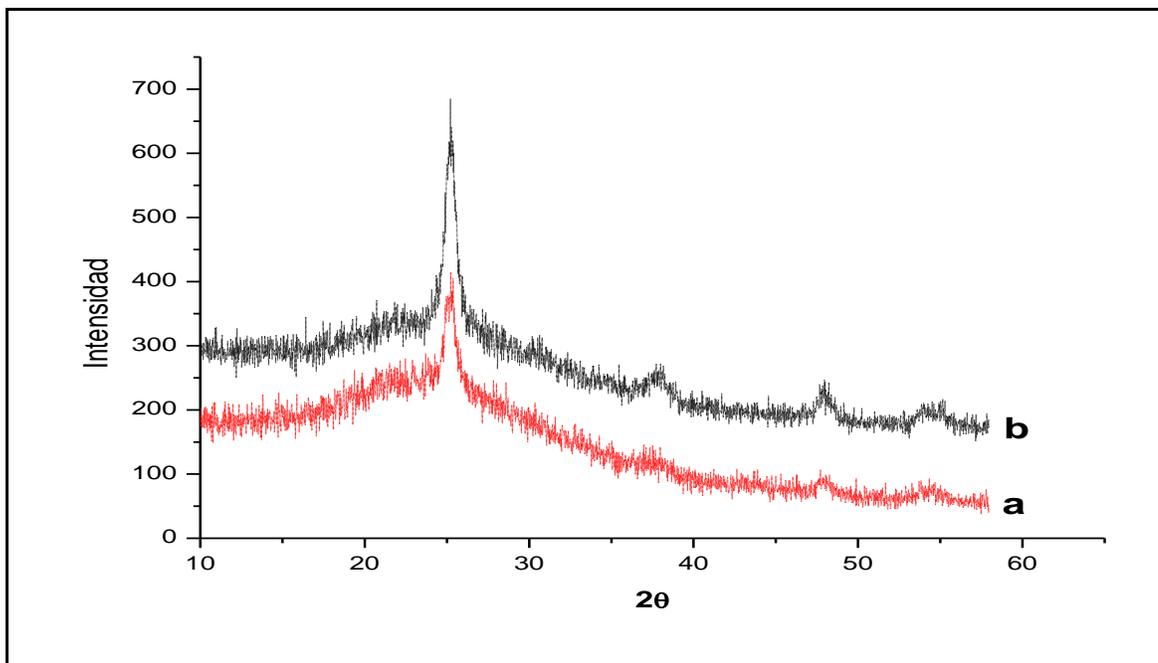


Figura 4.2. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C con una viscosidad de 332 cPs .(a) Monocapa y (b) Bicapa de TiO₂ recubrimientos tratados a 500 °C

indican, que el óxido de titanio depositado en el recubrimiento es cristalino. Los difractogramas presentan picos a 21.5° que corresponden al pico mayoritario de la anatasa 100%, esto determinado mediante comparación con el patrón **pdf. 86-1156**, lo que indica un crecimiento epitaxial para el plano (1 0 1). Otros picos de difracción presentes a 37° , 48.1° y 55.3° correspondiente a los planos (0 0 4), (2 0 0) y (2 2 1) respectivamente. Se debe anotar la variación de la intensidad la cual es mayor para la bicapa por lo que hay mayor cantidad de cristales lo que se espera al recubrir doblemente el sustrato.

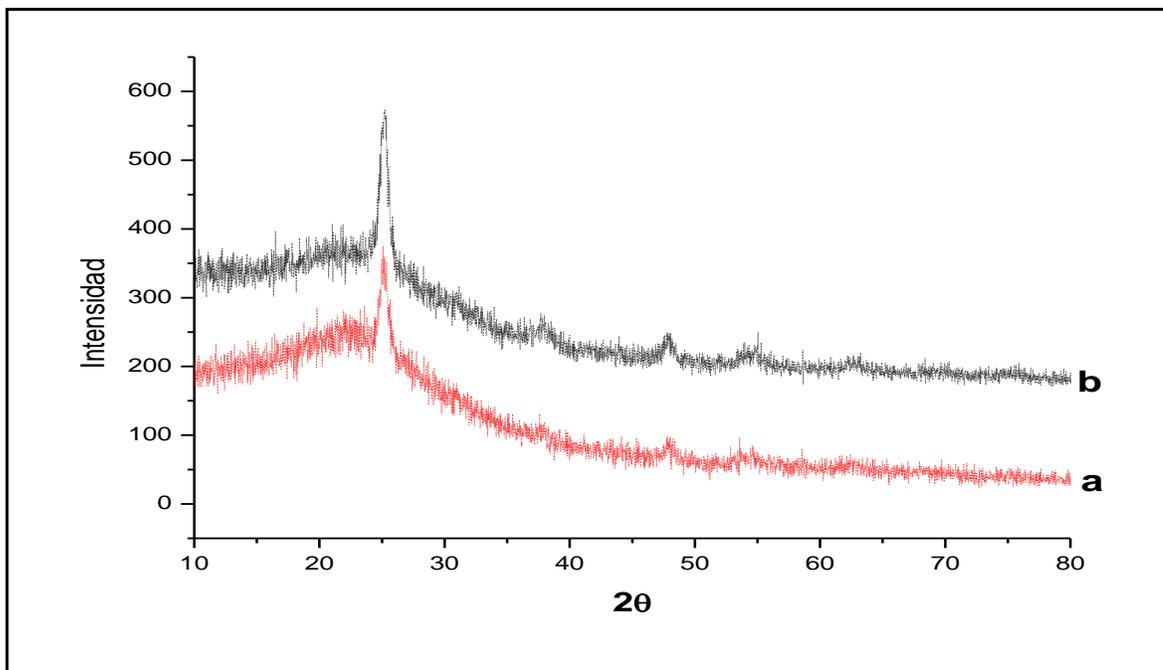


Figura 4.3. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C con viscosidad de 520 cPs .(a) Monocapa y (b) Bicapa de TiO_2 recubrimientos tratados a 500°C

Las mismas señales de difracción para el recubrimiento obtenido a 520 cPs, permiten considerarlo como el mejor sistema, por sus propiedades microestructurales generales.

La figura 4.3 presenta los difractogramas correspondientes a los recubrimientos obtenidos a 520 cPs, se presentan como en el caso de los recubrimientos obtenidos a 332 cPs como fase presente la fase anatasa, con los siguientes picos. Los difractogramas presentan picos a 21.5° que corresponden al pico mayoritario de la anatasa 100% esto determinado mediante comparación con el patrón **pdf 86-1156**, lo que indica un crecimiento epitaxial para el plano (1 01).

Otros picos de difracción presentes a 37° , 48.1° y 55.3° correspondiente a los planos (0 0 4), (2 0 0) y (2 2 1) respectivamente. Se debe anotar la variación de la intensidad la cual es mayor para la bicapa por lo que hay mayor cantidad de fase cristalina lo que se espera al recubrir doblemente el sustrato. La figura 4.3 relaciona los difractogramas obtenidos para los recubrimientos en dos condiciones diferentes de viscosidad.

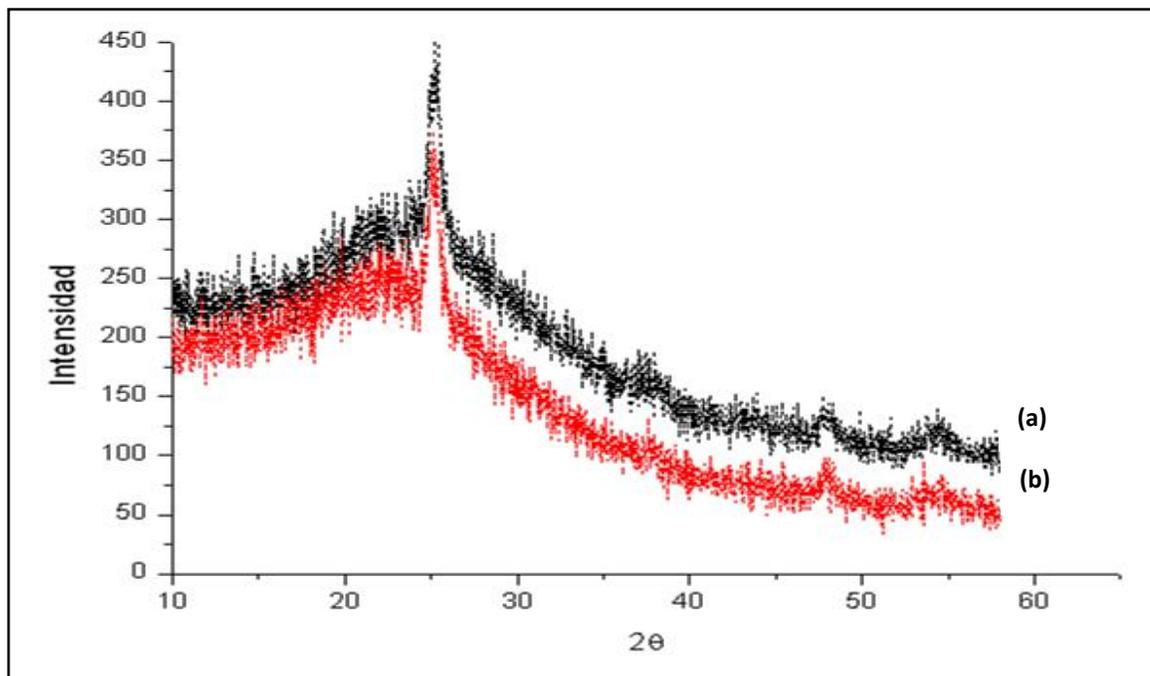


Figura 4.4. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C , Monocapa, con viscosidades en cPs .(a) 332 y (b) 520 de TiO_2 recubrimientos tratados a 500°C

Para el caso de la monocapa, no se presentan cambios significantes en el pico de difracción mayoritario de $21,5^\circ$ pero si se observa un aumento en los picos de difracción minoritarios, esto puede deberse a que el recubrimiento se conformó en una condición de viscosidad más alta este aumento en la intensidad es indicativo que la capa depositada es más gruesa efecto esto de la viscosidad. La figura 4.5 relaciona los difractogramas obtenidos para los recubrimientos en dos condiciones diferentes de viscosidad para el caso de la bicapa.

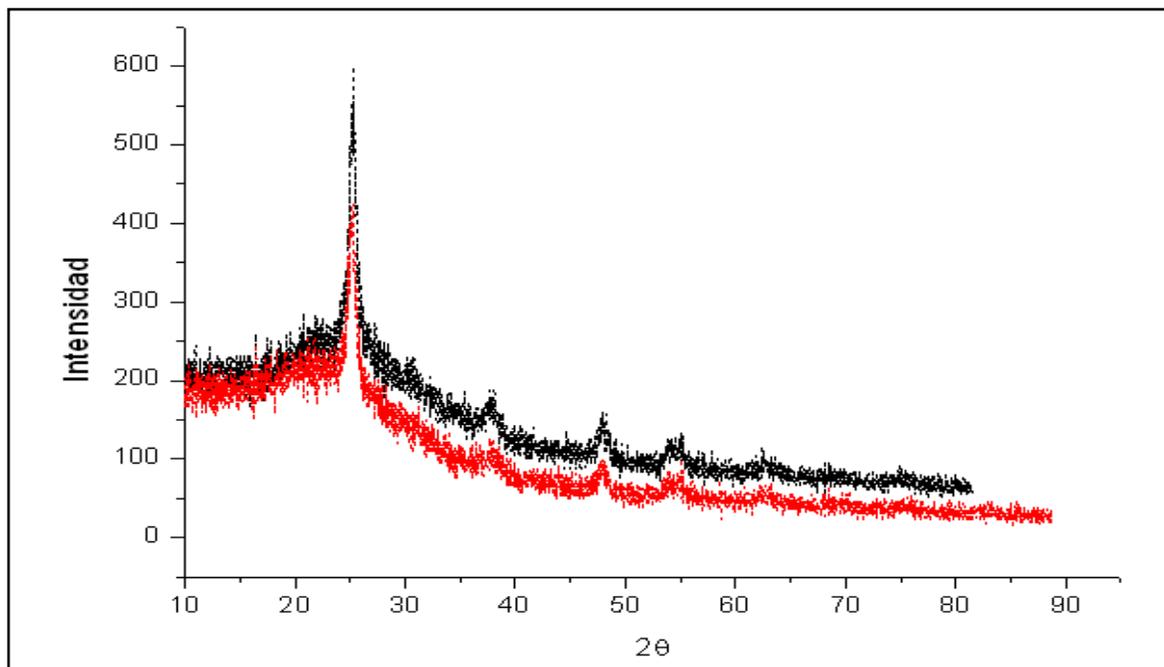


Figura 4.5. DRX Recubrimientos correspondientes a la resina sometida a un pH 3.0 y con un tratamiento a 80°C, Bicapa, con viscosidades en cPs .(a) 332 y (b) 520 de TiO₂ recubrimientos tratados a 500 °C

No se presentan cambios significantes en el pico a 21,5 ° de difracción mayoritario ni se observa un aumento en los picos de difracción minoritarios, esto puede deberse a que al ser bicapas su grosor es mayor y el fenómeno que era más evidente para las monocapas aquí deja de serlo por el aumento de partículas que difractan, lo que es un positivo indicio de que efectivamente las capas se han adherido.

4.4. Uniformidad y homogeneidad de las películas. Para determinar las características estructurales de los recubrimientos en cuanto a su homogeneidad y adherencia se hizo uso de microscopia óptica y microscopía electrónica de

barrido. La microscopía óptica permitió determinar las primeras características microestructurales. La figura 4.6 presenta las micrografías correspondientes a los sistemas los recubrimientos mono y bicapa correspondientes a 520 cPs.

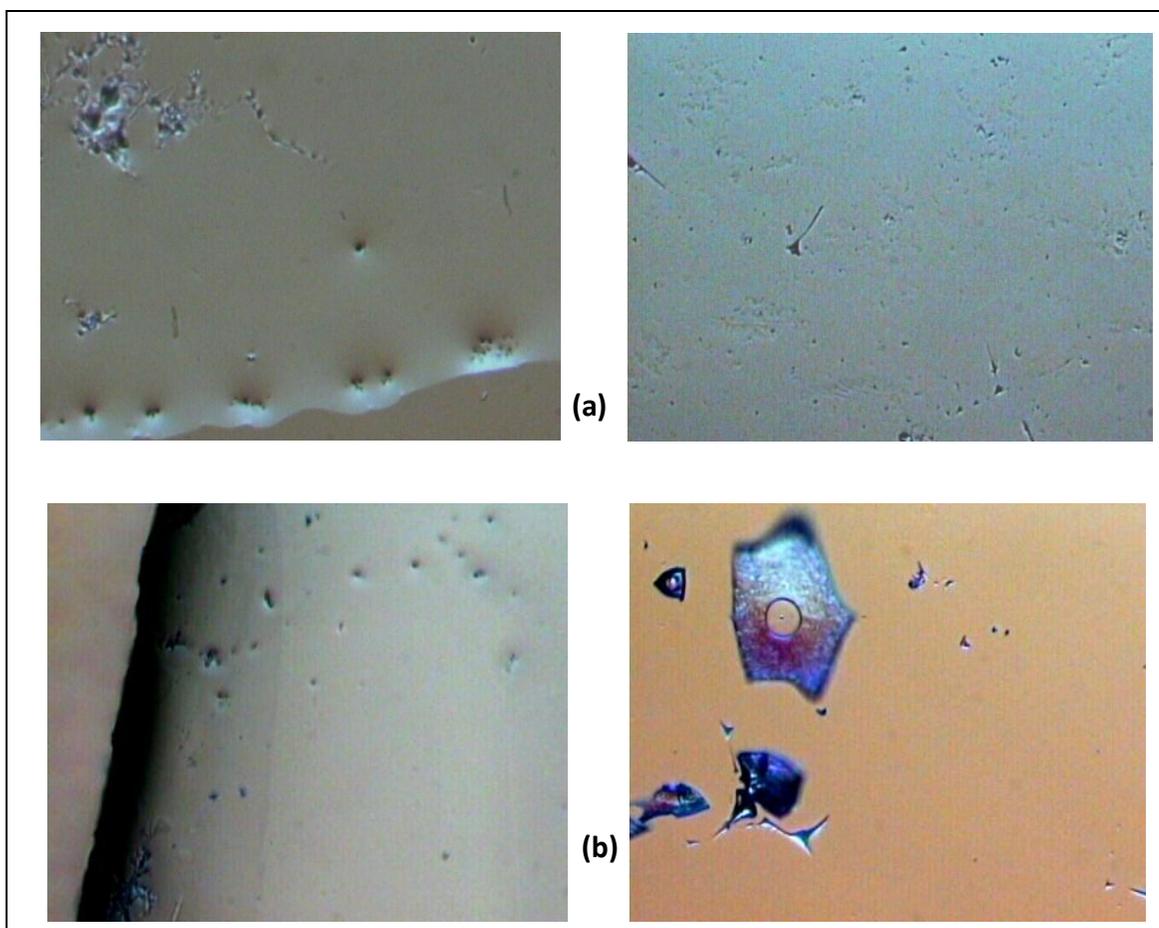


Figura 4.6. Fotografías tomadas con microscopía óptica 100X a los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH de 3.0, (a) monocapa, (b) Bicapa viscosidad 520 cPs y tratadas térmicamente a 500°C

En general los recubrimientos exhiben buenas propiedades ya que el recubrimientos cubre la totalidad del sustrato, la cantidad de fisuras o grietas es mínima, no presentan efectos de borde, y la cantidad de poros es intermedia lo

que no afecta la integridad del recubrimiento; se observan de igual manera en las bicapas de los recubrimientos en general la presencia de cristales.

Aunque en las micrografías a 100 X se observan algunos detalles por la magnificación no es posible saber si son fisuras o partes de carbono que quedan como residuo del tratamiento térmico. Para tratar de aclarar estos detalles se hace uso de una magnificación, mayor 400 X para ganar resolución. En la figura 4.7 se observan detalles aun más interesantes como marcas al interior del recubrimiento, esto debido al efecto de drenaje que sufre la película, que se hace más evidente para el caso de las bicapas. Se descartan fisuras o poros por lo que con esta última micrografía se puede afirmar que se tienen recubrimientos homogéneos y con buenas propiedades estructurales.

Las micrografías a 400X dejan claro que si se presenta la formación de cristales en la superficie del recubrimiento. Para definir la composición química, el tamaño que presentan estas formaciones, como tratar de establecer detalles a fondo en los recubrimientos, se hizo uso de la microscopía electrónica de barrido y de la microsonda (EDS).

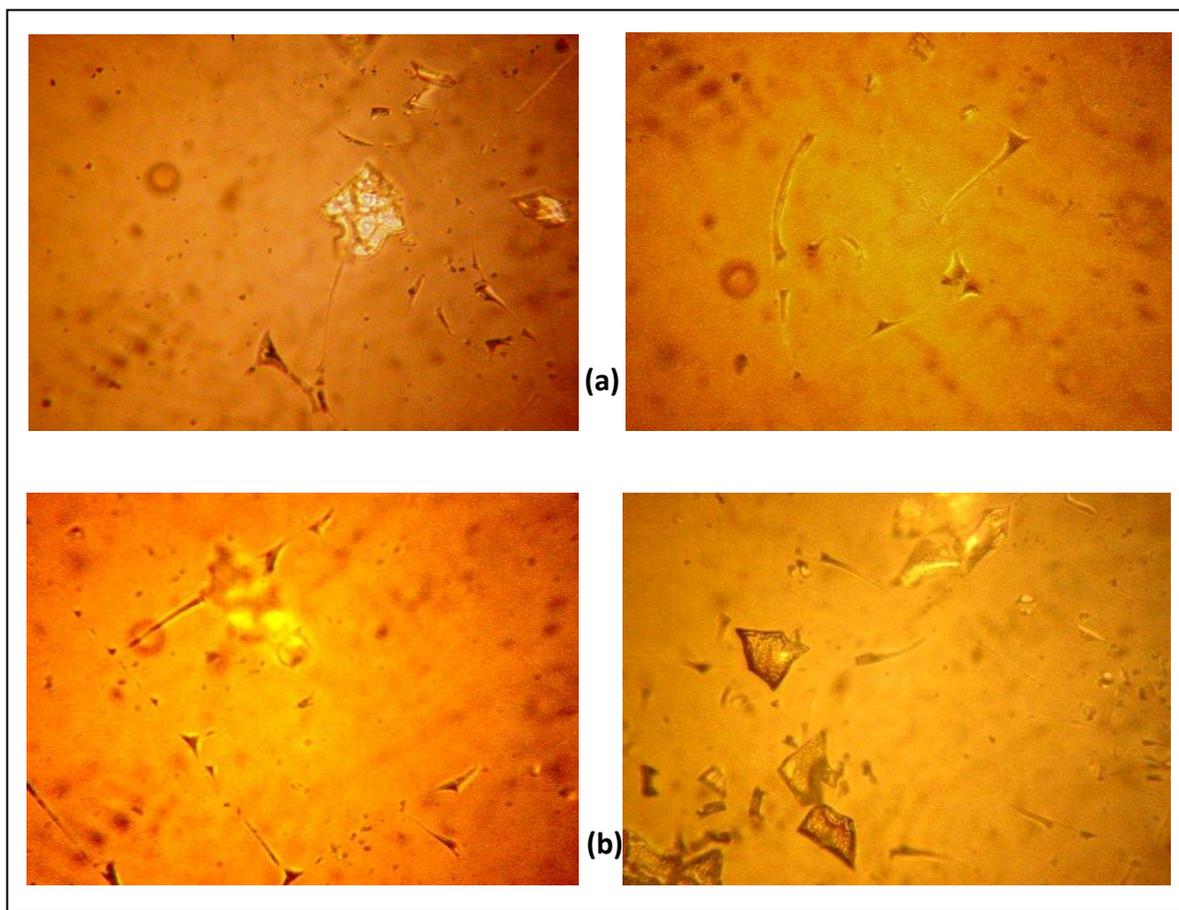


Figura 4.7. Fotografías tomadas con microscopía óptica 400X a los recubrimientos conformados de la resina que tenía un pH de 3.0, (a) monocapa, (b) Bicapa, viscosidad 520 cPs y tratadas térmicamente a 500°C

4.5 ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS CON MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB).

Para analizar la superficie de los recubrimientos obtenidos utilizando la resina, que se conforma durante el proceso Pechini, se utilizó MEB considerando los recubrimientos obtenidos variando todos los parámetros, se tomaron como

variables. La temperatura de poliesterificación y la de tratamiento térmico a que se sometieron las películas

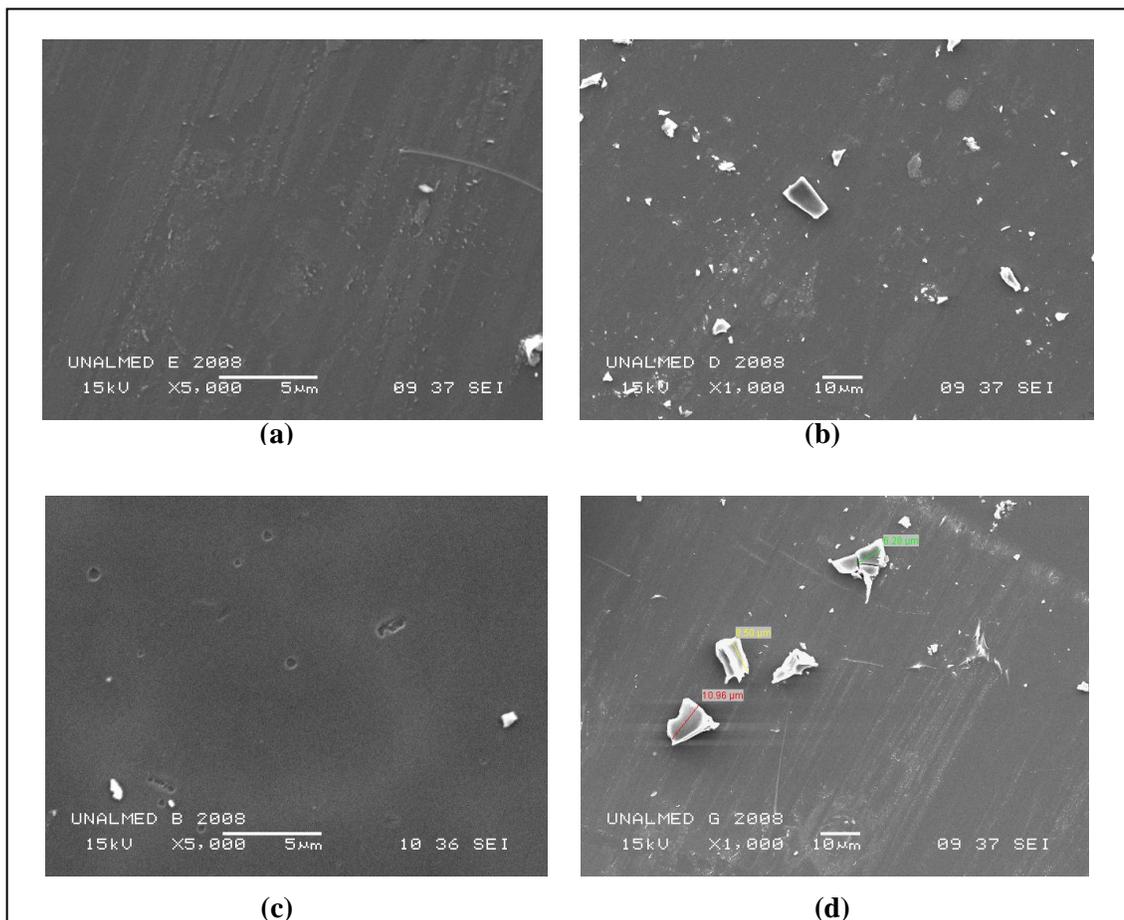


Figura.4.8. Viscosidad 332 cPs, Tratadas=500°C **(a)** Monocapa **(b)** Bicapa.
Viscosidad 520 cPs, Tratadas=500°C **(c)** Monocapa **(d)** Bicapa.

Los recubrimientos monocapa, obtenidos de la resina sometida a una temperatura de poliesterificación de 80°C, presentan una buena uniformidad; se observan marcas por efecto del drenaje de la película y cristales de tamaño 8-11 µm. Los

recubrimientos en general no presentaron buena uniformidad, en algunos de ellos se observaron burbujas de aire entre el recubrimiento y el sustrato y una cantidad apreciable de cristalitas de tamaño considerable, la parte inicial del recubrimiento presenta mucha irregularidad y una adherencia variable. El resultado de este estudio nos indica que efectivamente se ha depositado un recubrimiento sobre el sustrato de vidrio, y que este exhibe muy buenas condiciones de adherencia tanto en la monocapa como en la bicapa.

En las monocapas y bicapas obtenidas de la resina a 80°C, se observa mayor uniformidad en las películas y presencia de cristales, más evidente para las monocapas. Las bicapas presentan pequeños poros y el mismo fenómeno de estelas o “marcas” ocasionados por el drenaje de la película; el tamaño de los cristales no excede el de las 10. μm .

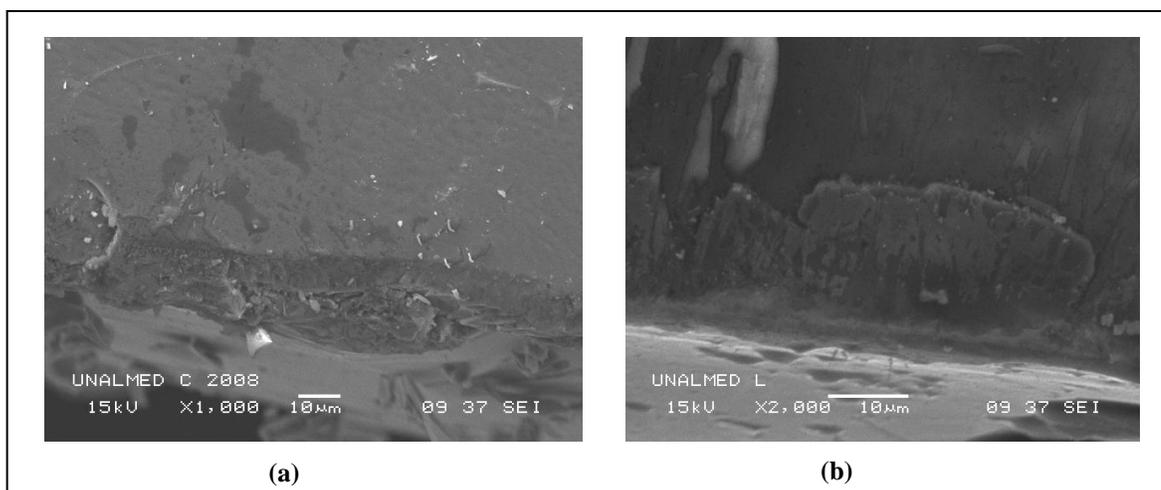


Figura.4.9. Viscosidad 332 cPs, Tratadas=500°C (a) Bicapa (b) Monocapa

La figura 4.9 muestra los bordes del recubrimiento tanto para la monocapa como para la bicapa, en las monocapas y bicapas obtenidas de la resina a 80°C es mayor la uniformidad en las bicapas que en las monocapas; en las bicapas es evidente la unión de las dos capas como se aprecia en la figura (a). Siguiendo con el análisis de MEB se hizo uso de la microsonda para determinar la naturaleza del recubrimiento; los resultados se indican en la figura 4.10. En ellos se pone en evidencia la presencia de titanio en el recubrimiento. La cantidad de enlaces Ti-O que indica el análisis no es significativa, una de las posibles causas de este resultado estaría asociado a que el recubrimiento presenta un espesor de unos cuantos micrómetros.

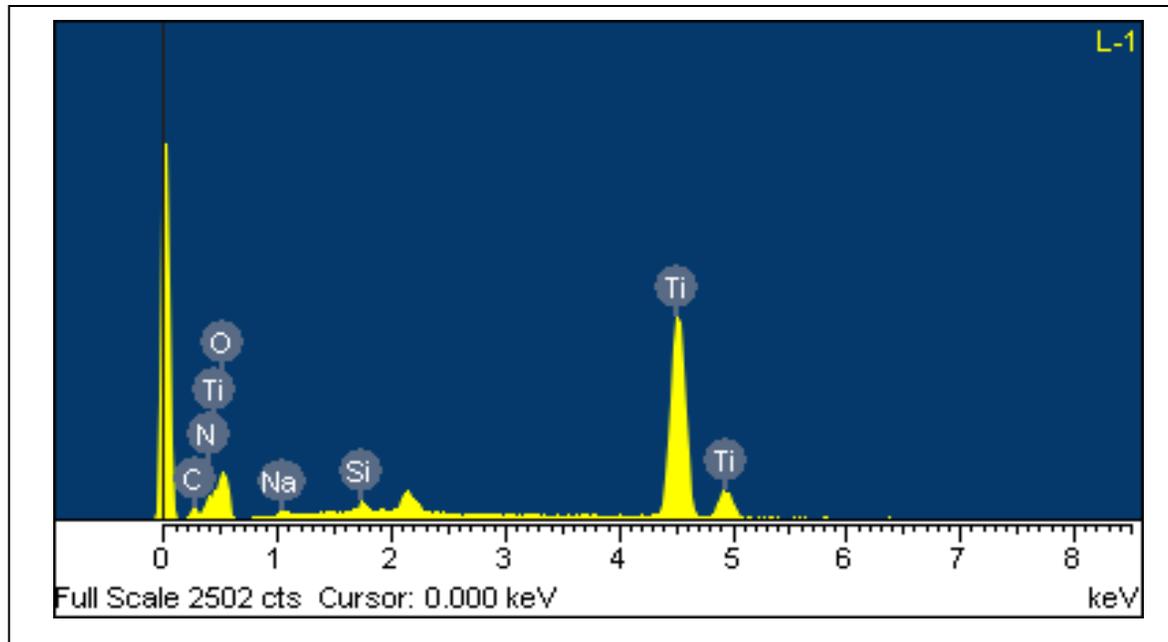


Figura 4.10. Análisis de EDS correspondientes a recubrimiento pH 3.0 bicapa obtenidos de una resina poliesterificada a 80°C con una viscosidad de 520 cPs, temperatura de tratamiento 500°C.

De este estudio por EDS se encuentran otros elementos en la composición general como son silicio y sodio; estos proceden del sustrato (vidrio). Por otro lado, se confirma que el recubrimiento efectivamente es mayoritariamente titanio.

4.6. CONCLUSIONES.

Como conclusión de la caracterización de los recubrimientos, lo primero por concluir es que las condiciones de tratamiento térmico son propicias para generar una fase cristalina como la anatasa y para resaltar que aunque se este depositando el recubrimiento sobre un sustrato amorfo como el vidrio este recubrimiento de poco espesor cristaliza en una sola fase y en un ordenamiento espacial específico. Por valorar quedará, si esta disposición tan específica (1 0 1) favorece alguna propiedad del recubrimiento.

Los recubrimientos presentan buena adherencia, tanto en la monocapa con una interacción apropiada entre el sustrato y la capa depositada como entre la primera capa depositada y la segunda para el caso de las bicapas. La viscosidad es un factor determinante para la adherencia ya que si se superan los 600 cPs la capa depositada se quema desprendiéndose del sustrato.

La homogeneidad no es constante para todos los recubrimientos, sobretodo por los efectos del drenaje de la película. Podría favorecerse la homogeneidad disminuyendo el tiempo o el ángulo de drenaje.

La composición del recubrimiento, que aporta el análisis por EDS, confirma los resultados de la fase anatasa observados por difracción de rayos X.

CAPITULO 5

5.1. ACCIÓN FOTODEGRADANTE DE EL ÓXIDO DE TITANIO.

En esta parte del trabajo y después de tener sintetizados y caracterizados los recubrimientos, se buscaba saber si estos presentaban fotoactividad, o sea si el óxido de titanio depositado en los recubrimientos sufría activación por acción de la luz ultravioleta.

Para medir esta fotoactividad se realizó el ensayo de activar el recubrimiento con luz ultravioleta siguiendo la degradación de una sustancia orgánica. La sustancia escogida fue el naranja de metilo (NM), colorante que tiene aplicaciones como indicador ácido – base, colorante textil entre otras. Esta reacción está comprendida dentro de las técnicas avanzadas de oxidación.

TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN. El uso de la luz y el óxido de titanio está dentro de las denominadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs). La fotodegradación permite limpiar del agua y la atmósfera metales o materiales orgánicos, al romper sus moléculas mediante luz y óxido de titanio. La tabla 8.1 da un listado de las TAOs, clasificadas en procesos *no fotoquímicos* y *procesos fotoquímicos*. **(J. M. Herrmann 2005).**

La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala. Los métodos pueden usarse solos o combinados entre ellos o con métodos convencionales,

Tabla 5.1. Tecnologías avanzadas de oxidación

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis directa
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV) UV peróxido de hidrógeno UV/ O_3
Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	
Oxidación electroquímica	
Tratamiento con haces de electrones	
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea
Oxidación en agua sub-/y supercrítica	Radiólisis γ

pudiendo ser aplicados también a contaminantes de aire y suelos. Permiten incluso la desinfección por inactivación de bacterias y virus. Las TAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze y col, quienes definieron los TAOs como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo ($\bullet OH$). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Algunas TAOs, como la fotocatalisis heterogénea,

la radiólisis y otras tecnologías avanzadas, recurren, además, a reductores químicos que permiten realizar transformaciones en contaminantes tóxicos poco susceptibles a la oxidación, como iones metálicos o compuestos halogenados (J. M. Herrman 2005).

5.2. TiO₂ COMO FOTOCATALIZADOR.

El dióxido de titanio (TiO₂) es un compuesto no tóxico, relativamente abundante y ampliamente estudiado que presenta el fenómeno de fotodegradación, efecto relacionado con la capacidad autolimpiante del sistema. El fenómeno fotoquímico básico es la absorción de la radiación por las partículas del fotocatalizador. El dióxido de titanio es muy selectivo en su espectro de absorción pues prácticamente no absorbe en el visible y sí en el ultravioleta, en zonas próximas del espectro solar que poseen un contenido energético más elevado. Este óxido se puede modelar como un semiconductor de transición indirecta con una banda de valencia (BV) completamente llena de electrones y una banda de conducción (BC) con niveles energéticos que se encuentran vacíos. El salto energético entre ambas bandas está relacionado con la radiación ultravioleta ya que del espectro solar es la que posee la suficiente energía como para excitar el catalizador, provocando la generación de pares electrón/hueco (TiO₂ + hv → e⁻ + h⁺): electrones que se ubican en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. Estas especies cargadas eléctricamente migran rápidamente a la

superficie donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de oxidoreducción (redox) con los contaminantes orgánicos degradándolos a CO₂, agua e iones inorgánicos.

El par hueco/electrón activo puede: **(a)** reaccionar con el agua formando sobre la superficie del conductor radicales OH, muy reactivos, que posteriormente reaccionarían con los compuestos orgánicos presentes en el agua y **(b)** oxidar directamente los compuestos orgánicos degradándolos. Por otro lado el fenómeno de fotosensibilización es utilizado en fotoquímica para generar moléculas en estado excitado o activado, es decir con exceso de energía, lo que hace que estas sean mucho más reactivas. El uso de la fotosensibilización para producir oxígeno singlete (estado excitado del oxígeno molecular o ¹O₂), mediante energía solar, permitiría el desarrollo de nuevas tecnologías fotoquímicas denominadas “limpias”, basadas en energías renovables aplicables a la desinfección de aguas.

5.3. USO DE LOS RECUBRIMIENTOS EN PROCESOS DE DEGRADACIÓN.

Los fotocatalizadores en polvo suspendidos en el medio a descontaminar sufren procesos de agregación que pueden afectar negativamente la eficiencia, por la disminución del área superficial disponible definida por el tamaño de las partículas. Su uso requiere además la necesaria incorporación de una etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación de aguas. Una alternativa al fotocatalizador suspendido es usarlo en forma de depósitos de película delgada sobre un substrato fijo.

Sin embargo, surgen problemas adicionales como por ejemplo la reducción del área superficial expuesta a la solución en comparación con las suspensiones. Por otro lado, problemas de adherencia y de envenenamiento del fotocatalizador son también comunes. Adicionalmente, se debe realizar una adecuada selección del sustrato para que su interacción con el fotocatalizador sea, sino benéfica, por lo menos inocua. En este caso se utiliza como sustratos vidrio, recubierto con SnO₂, metales, cerámicos, plásticos, etc. Se ha informado que durante el tratamiento térmico del proceso de depósito, algunos iones del sustrato migran hacia el fotocatalizador como es el caso del Na⁺ en sustratos de vidrio **(J Rodríguez, R, J. Candal 2005)**.

La molécula seleccionada para realizar la prueba de degradación fue naranja de metilo, colorante azoderivado, con cambio de color de rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4 (Fig. 5.1). Esta sustancia actúa como indicador, ácido fuerte- base débil en valoraciones analíticas. Se observan los cambios de color naranja del indicador, por absorción de luz visible. Su molécula contiene un sistema ampliado de electrones deslocalizado llamado **cromófono**.

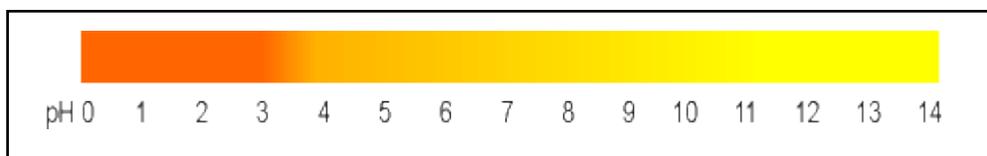


Figura 5.1. Viraje de Color con la variación del pH para el naranja de metilo.

Las diferencias en materia de energía entre los niveles de energía cuantizados electrónicos corresponden a la energía de los fotones de la luz visible. Los electrones son promovidos cuando estos fotones son absorbidos, cuando la molécula se protona en solución ácida, las diferencias en materia de energía entre los niveles electrónicos cambia ligeramente de la forma. Esto resulta en la absorción de las diferentes frecuencias de luz visible así un cambio en el color del indicador. Naranja de metilo en solución ácida absorbe la luz azul-verde, lo que hace que su solución aparezca de color rojo. En solución alcalina absorbe el azul-verde y la luz roja que aparece de color amarillo. Al ser esta solución coloreada absorbe la energía de la luz en el rango del visible.

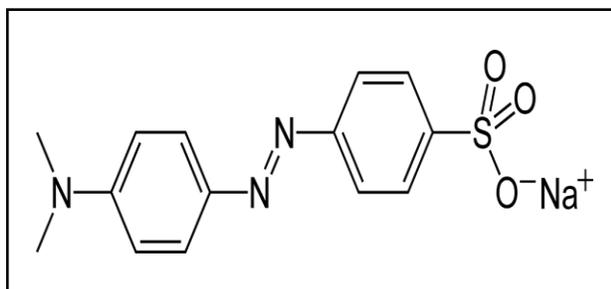


Figura 5.2. Estructura Naranja de metilo.

5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Para determinar la funcionalidad del recubrimiento se realizó una fotodegradación de naranja de metilo por lo que se siguió el siguiente procedimiento.

5.4.1. Montaje Experimental. Previa a iniciar con la descripción de la metodología utilizada se indicará la lista de reactivos y equipos necesarios para la prueba.

Tabla 5.2. Reactivos utilizados para la conformación de la resina

N°	REACTIVO
1	Agua Desionizada
2	Naranja de Metilo (en polvo)
3	Acido Clorhídrico al 10%

Tabla 5.3. Equipos y materiales utilizados para la Prueba de fotodegradación

EQUIPOS	MATERIAL
Lámpara de UV	Vaso de 250 mL con baño termostático
Plancha de calentamiento Digital	Pinzas Para Bureta
pH-metro	Soporte Universal
Agitador Magnético	Mangueras

La prueba se realizó en el laboratorio de análisis industrial del departamento de química se adecuó un espacio, al igual que el sistema de reacción (figura 5.3) ya que no se contaba con un reactor fotocatalítico, que cumplió con las siguientes condiciones:

- Poca iluminación y con posibilidad de oscurecer para garantizar que la luz llegará de una manera más directa al sistema.

- Seguimiento de pH en todo momento ya que es una de las variables que están constantes.
- Control de agitación del sistema, ya que este parámetro influirá en los procesos difusionales como también en la superficie que efectivamente estará expuesta a la radiación.
- Mantener el sistema en refrigeración, ya que la solución puede experimentar calentamiento por su exposición a la radiación de la lámpara y dicha energía térmica podría desencadenar en el sistema la degradación del colorante, efecto que enmascararía el efecto fotodegradante del recubrimiento de TiO_2 que es el que realmente interesa.
- El montaje debía permitir de igual manera que la lámpara estuviera fija, para mantener constante la altura desde la cual se irradia el sistema.

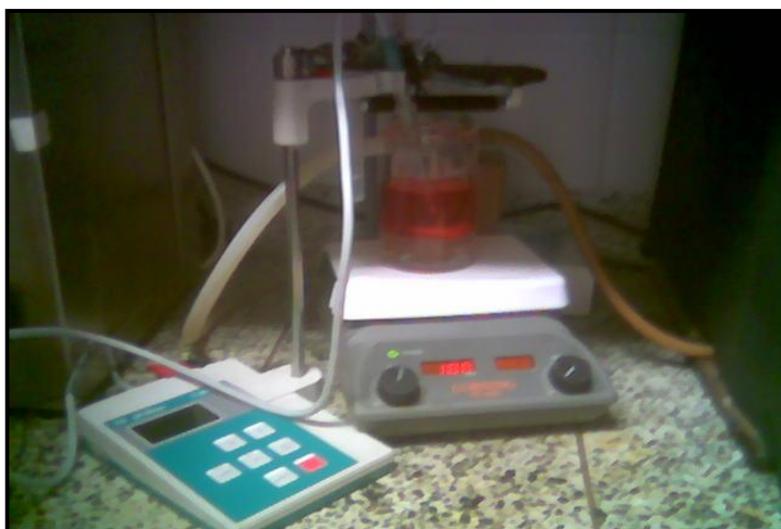


Figura 5.3. Montaje experimental de la prueba de fotodegradación de Naranja de Metilo.

5.4.1.1. Condiciones del seguimiento por espectroscopia ultravioleta-visible.

Se determinó la manera en la que se iba a llevar a cabo la reacción (Tabla 5.4), se determinó la técnica espectroscópica con la cual se registró la variación de la concentración, resultado de la degradación de la molécula por efecto del recubrimiento. La referencia de algunas de las condiciones para el ensayo de fotodegradación, se obtuvieron de reportes de literatura para la misma prueba, pero usando una suspensión de partículas de óxido de titanio (Degusa P25) (Cornu C.J.G, 2002).

Tabla 5.4. Condiciones utilizados para la Prueba de fotodegradación

PARÁMETROS	VALORES
pH	3.0
Temperatura (°C)	20 °C
Agitación (rpm)	100 rpm
Altura Lámpara UV (cm)	10 cm
Volumen de NM (mL)	100 mL
Altura ubicación del recubrimiento (cm)	3 cm del borde superior
Tiempo de Reacción (min)	60 min
Periodicidad de muestreo cuantificación (min)	Cada 10 min

Inicialmente se preparó una solución de NM de 90 ppm realizando con esta un barrido en el espectrofotómetro UV-Vis que posee un rango de absorbancias entre

3.0 a -0,1, de este barrido se obtuvo un máximo de absorbancia a 515 nm con una intensidad de absorbancia de 2,584.

El resultado fue una curva que presenta linealidad para concentraciones desde 5 ppm hasta 90 ppm, por lo que se selecciona la longitud de onda de 515 nm para la cuantificación de los productos de la degradación del NM; al iniciar con el seguimiento de la reacción de degradación de NM fotocatalizada por los recubrimientos de Oxido de Titanio.

Se observó que la intensidad en absorbancia en 515 nm, aumentaba después de 10 min de iniciado el proceso; lo que indicaba que los productos de degradación también absorbían a 515 nm, situación que no era favorable para el estudio, porque lo que se quería era conocer la evolución del NM y no de los productos de la fotodegradación.

Esto llevó a realizar un barrido desde la longitud de onda de 450 nm hasta la de 520 nm (Tabla 5.5) y se determinaron absorbancias secundarias que podrían dar información del proceso de fotodegradación del NM por parte de los recubrimientos de TiO_2 . De igual manera se realizaron curvas de calibración para determinar otra longitud de onda que realmente permitiera cuantificar el proceso de fotodegradación, tal que al variar de manera apreciable las concentraciones de NM se obtuviera una relación lineal de la absorbancia al λ elegido en función de la concentración.

Estos barridos permitieron seleccionar una nueva longitud de onda (460 nm), que mantuvo la linealidad desde 0.5 ppm hasta 35 ppm (Tabla 5,6 y Fig. 5.5). Con el λ de 460 nm, como referencia, se realizó un nuevo ensayo de fotodegradación.

Este ensayo mostró que pasados 30 min se presentaba una disminución en la absorbancia a 460 nm y que se podría asociar con la disminución de la concentración de las moléculas de NM. De esta manera, se determinó una longitud de onda 460 nm, donde absorbía el NM y no los productos de la fotodegradación. Tomando este resultado se decidió realizar nuevamente las curvas de calibración, considerando que el rango de linealidad en la curva absorbancia-concentración se encuentra entre 5 y 30 ppm; además se tomaron puntos superiores e inferiores al anterior rango tal que la linealidad de la curva se mantuvo. La curva de calibración (Fig. 5.5) se construyó utilizando las siguientes concentraciones: 2.5, 5.0, 7.0, 10, 15,20, 25 y 30 ppm (Fig. 5.4). La curva se realizó por triplicado y la medición en el espectrofotómetro se realizó el mismo día a 460 nm.

Tabla 5.5. Resultados del barrido entre 450 – 520 nm, utilizando espectroscopia UV-Vis para una solución de 30 ppm de N M.

Longitud de onda	Absorbancia
450 nm	2,725
455 nm	2,769
460 nm	2,847
465 nm	2,822
470 nm	2,799
475 nm	2,717
480 nm	2,627
485 nm	2,484
490 nm	2,320
495 nm	2,119
500 nm	1,888
505 nm	1,615
510 nm	1,383
515 nm	1,173
520 nm	0,924



Figura 5.4. Soluciones de Naranja de Metilo a diferentes concentraciones.

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

Obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 5.6. Curvas de Calibración para Naranja de Metilo 460 nm.

[Naranja de Metilo]	Curva N°1 Absorbancia	Curva N°2 Absorbancia	Curva N°3 Absorbancia
2,5 ppm	0,631	0,633	0,631
5 ppm	0,814	0,82	0,814
7 ppm	0,944	0,966	0,944
10 ppm	1,171	1,109	1,171
15 ppm	1,599	1,437	1,599
20 ppm	1,956	1,772	1,956
25 ppm	2,39	2,09	2,39
30 ppm	2,814	2,45	2,814

Teniendo en cuenta que las tres curvas son precisas se realizan pruebas estadísticas para determinar si las curvas son significativamente iguales y permiten cuantificar la prueba de degradación.

Para realizar estas pruebas se hizo uso del paquete estadístico SPSS, con los siguientes resultados. Resultados del análisis SPSS para cada curva.

Tabla 5.7. Modelo de Regresión curva de Calibración N°1 NM.

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	1,000(a)	,999	,999	,327086

a Variables predictoras: (Constante), ABSORBAN

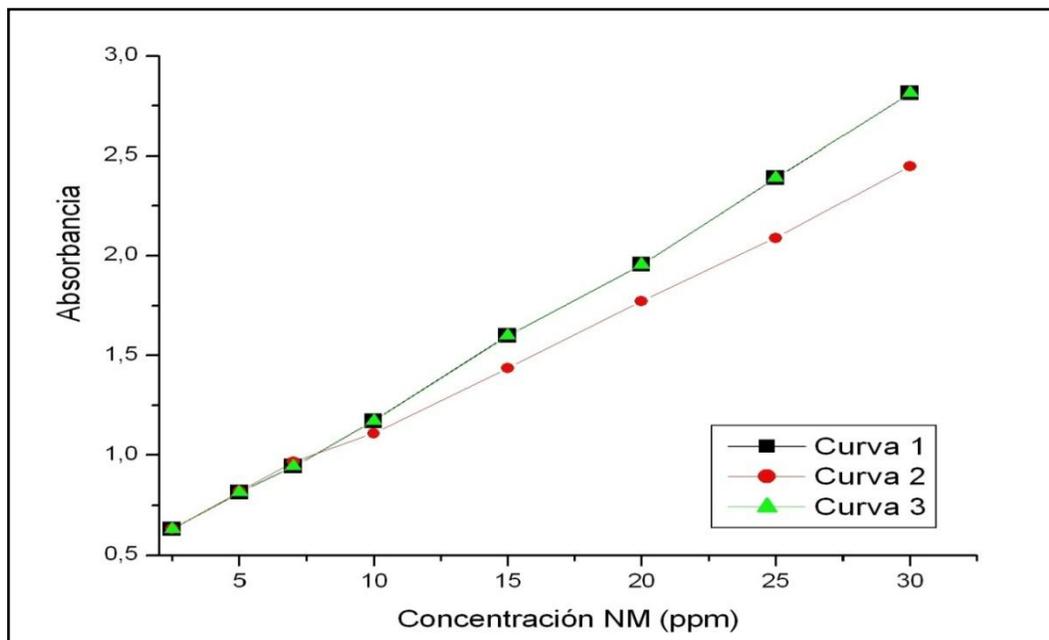


Figura 5.5. Curvas de Calibración espectroscopia UV-Vis para N M 460 nm.

Tabla 5.8. Modelo de Regresión curva de Calibración N°2 NM.

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	1,000(a)	,999	,999	,327893

a Variables predictoras: (Constante), ABSORBAN

Tabla 5.9. Modelo de Regresión curva de Calibración N°3 NM.

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	1,000(a)	,999	,999	,327086

De acuerdo con los resultados de la prueba de regresión lineal para cada curva, se obtiene un coeficiente de linealidad muy cercano a uno, lo que indica, que fueron realizadas de manera precisa y sin errores experimentales significativos entre cada concentración de la curva.

Por lo que teniendo, un indicativo de que las tres curvas son precisas, se realizaron análisis con el paquete estadístico SPSS tomando las tres curvas simultáneamente con los siguientes resultados.

Tabla 5.10. Modelo de Regresión para las tres curvas de Calibración de NM.

Modelo	R	R cuadrado	R cuadrado corregida	Error típ. de la estimación
1	1,000(a)	,999	,999	,281316

a Variables predictoras: (Constante), ABSN, ABSORBAN

Tabla 5.11. Modelo ANOVA para curvas de Calibración de NM.

Modelo		Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
1	Regresión	690,827	1	690,827	6457,233	,000(a)
	Residual	,642	6	,107		
	Total	691,469	7			

a Variables predictoras: (Constante), VAR00002

b Variable dependiente: VAR00001

De estas pruebas se puede concluir que las curvas permiten realizar una cuantificación ya que en el modelo de regresión lineal el coeficiente de correlación entre las curvas es muy cercano a uno. La prueba ANOVA muestra un valor para la hipótesis nula mucho mayor que cero lo que indica que efectivamente las tres curvas son significativamente iguales y se permite realizar una cuantificación

usando la ecuación de cualquiera de las curvas y que las concentraciones que se obtengan tomando como parámetro de calibración estas curvas son precisos y reflejan la concentración real del sistema cuantificado, en este caso registró fielmente la variación de la concentración del NM por efecto de la degradación que le ocasionó el recubrimiento de óxido de titanio.

5.4.2. Resultados prueba de la degradación de NM.

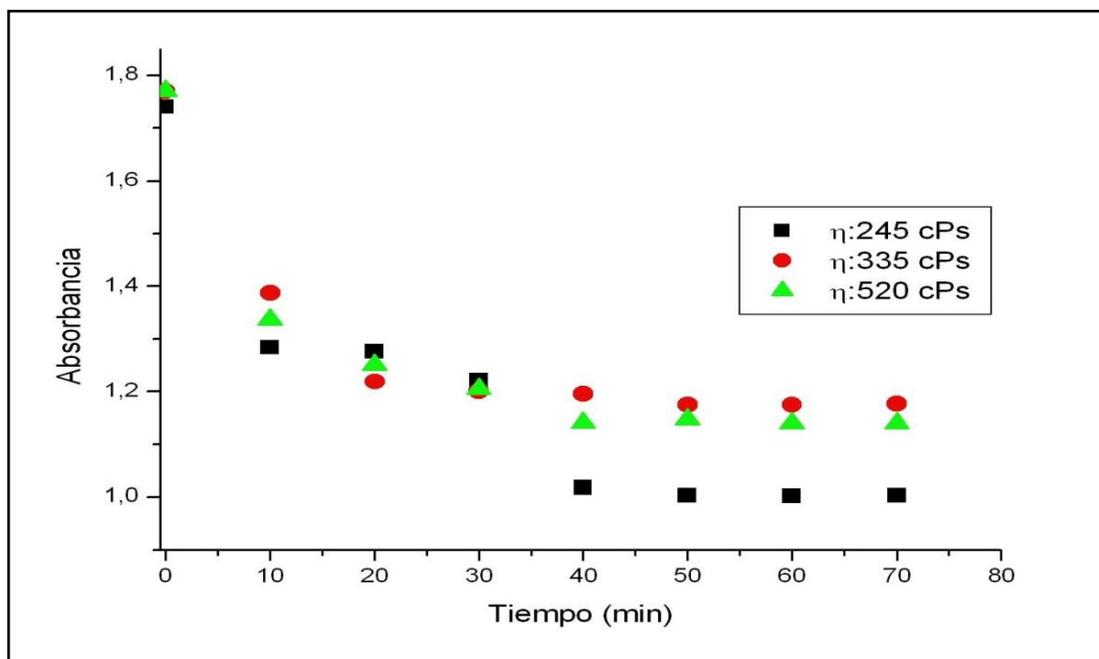


Figura 5.6. Seguimiento de Monocapas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para degradación de N M por espectroscopia UV-Vis460 nm.

El comportamiento general es de disminución de la intensidad de absorbancia, esto está relacionado directamente con la cantidad de analito (NM), lo que indica

que la degradación es efectiva, pasando de una absorbancia inicial de 1.75 antes de iniciar la fotodegradación a una de ~ 1.0 . De esta gráfica de seguimiento puede verse claramente que la mayor variación en la intensidad de absorbancia la exhibe la monocapa de menor viscosidad aunque su comportamiento no sigue la tendencia a los 20 min. Se nota a este mismo tiempo, un incremento en la intensidad con respecto al dato anterior, esto puede corresponder a un fenómeno de dispersión de datos, que con la metodología utilizada no es posible determinar, ya que por condiciones de laboratorio las pruebas de degradación se realizaron una sola vez.

Por lo anterior, se pueden considerar la monocapa de 245 y 520 cPs como los sistemas que favorecen en mayor grado la degradación del NM y los que presentan un comportamiento más homogéneo siguiendo la tendencia de disminución.

Para el seguimiento realizado a las bicapas, la disminución en la intensidad de absorbancia es considerable pasando de 1,75 antes de iniciar la degradación a ~ 0.7 este resultado es coherente ya que las bicapas al estar recubiertas dos veces tiene una mayor cantidad de óxido de titanio depositado sobre el sustrato y eso se está reflejando en una mayor variación para las tres condiciones de viscosidad.

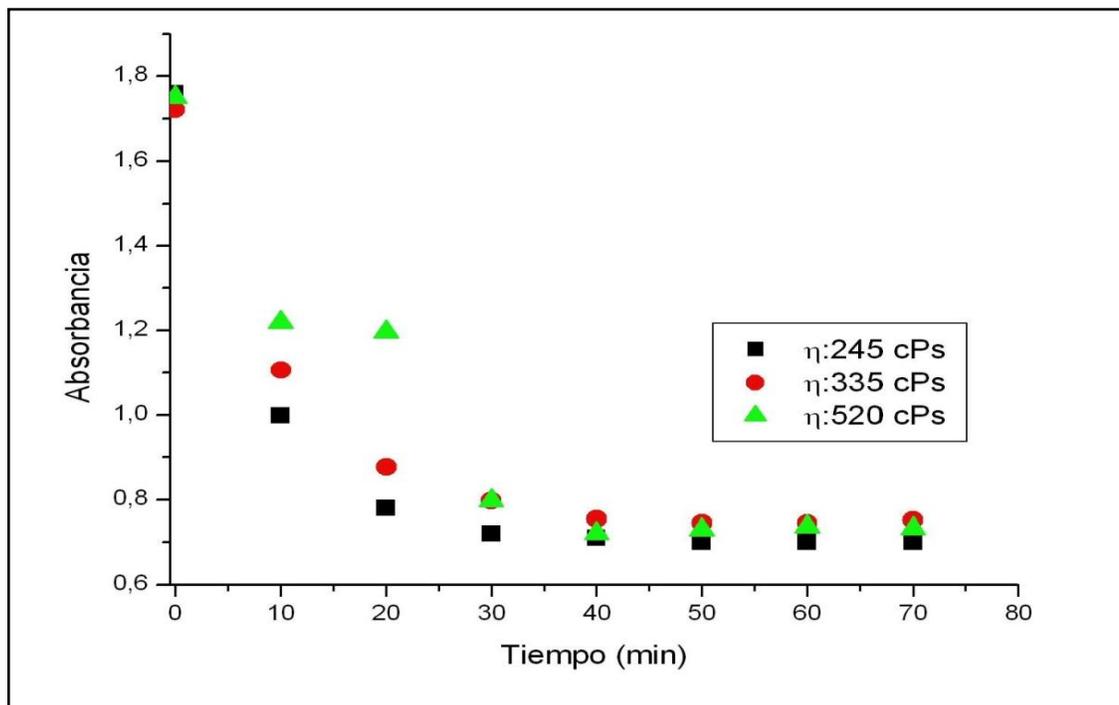


Figura 5.7. Seguimiento de Bicapas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.

Para este seguimiento se presentó un comportamiento ligeramente diferente a la tendencia, de igual forma puede deberse a dispersión de datos por la condiciones de la prueba; realizando futuras pruebas por triplicado de la degradación. Este comportamiento podría ser descartado o aclarado.

Al realizar la comparación directa entre las monocapas y las bicapas (Fig. 5.8) para los tres valores de viscosidad, es claro que la mayor eficiencia para la reacción de degradación se presenta en las bicapas, esto por la mayor cantidad de recubrimiento que influye en el proceso de activación del óxido de titanio por la

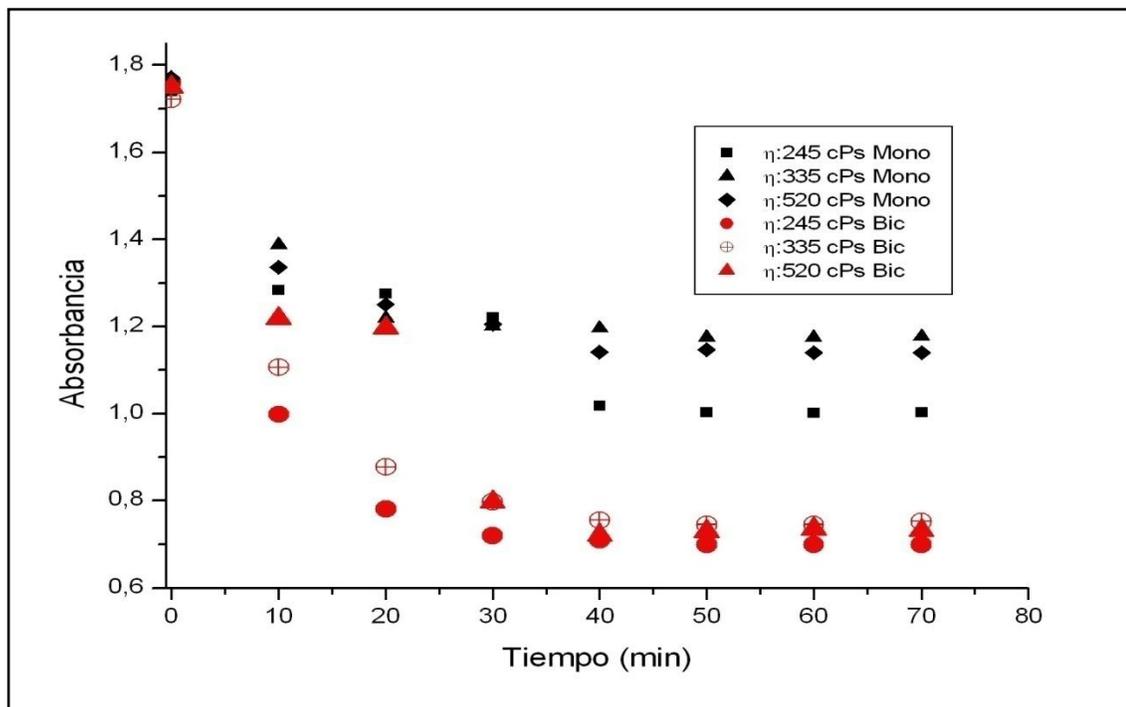


Figura 5.8. Comparativo monocapas-bicapas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis 460 nm.

luz ultravioleta, ya que la recombinación de pares electrón-hueco se da en mayor proporción entre más óxido este depositado en el sustrato; esto repercutió en una mayor producción de radicales hidroxilo responsables de la reducción de materia orgánica, en este caso específico, de la degradación de la naranja de metilo.

De igual manera es claro, que los recubrimientos de óxido de titanio, monocapas o bicapas presentan la propiedad de fotoactividad, comprobado por la variación de concentraciones de la especie inicial naranja de metilo. Todos los recubrimientos presentan una tendencia clara de degradación que es mucho más evidente en los primeros 40 minutos; pasado este tiempo se observa una estabilización de la

lectura de absorbancia, esto puede deberse a múltiples factores propios de sistemas fotocatalítico como pueden ser: desactivación de la superficie activa por la fijación de algún producto, el cual presentando afinidad con el sitio activo en el recubrimiento, bloquea la entrada de moléculas de naranja de metilo; efecto pantalla entre las moléculas de NM por el cual disminuya la cantidad de fotones que activan el recubrimiento, entre otros.

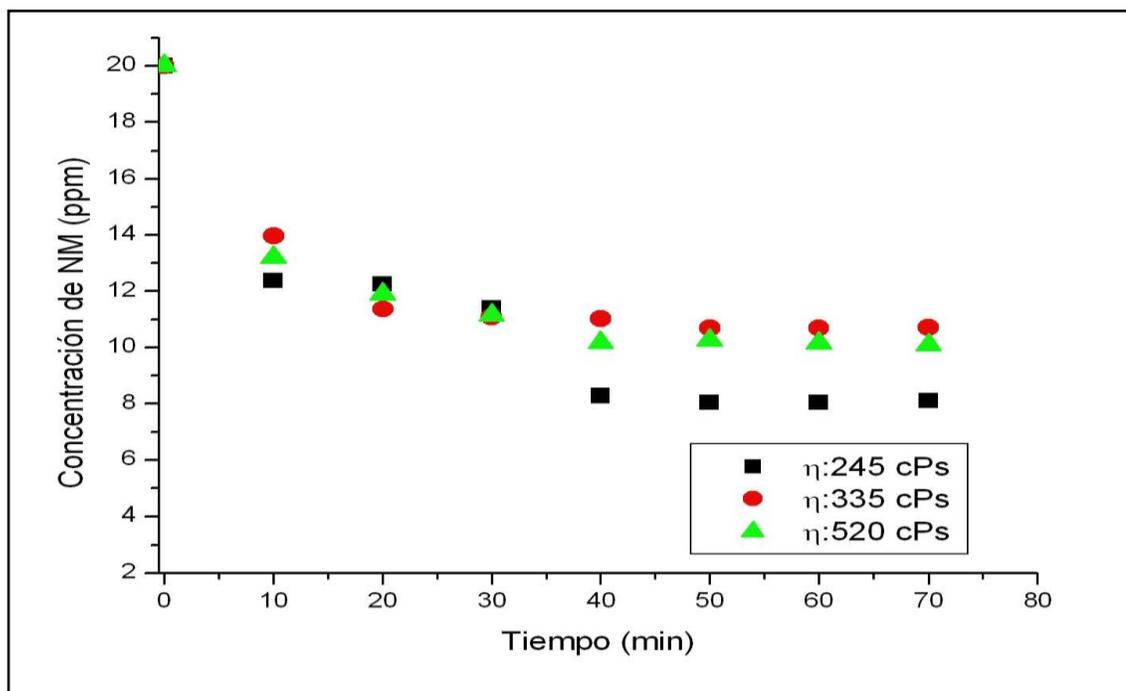


Figura 5.9. Seguimiento de Monocapas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.

La figura 5.9 presenta la variación de concentración de naranja de metilo a medida que transcurre la reacción de degradación. Para el caso de las monocapas, la tendencia hacia la disminución de concentración de la especie a degradar es

evidente y el sistema que corresponde a 245 cPs presenta una degradación más alta que los otros dos sistemas.

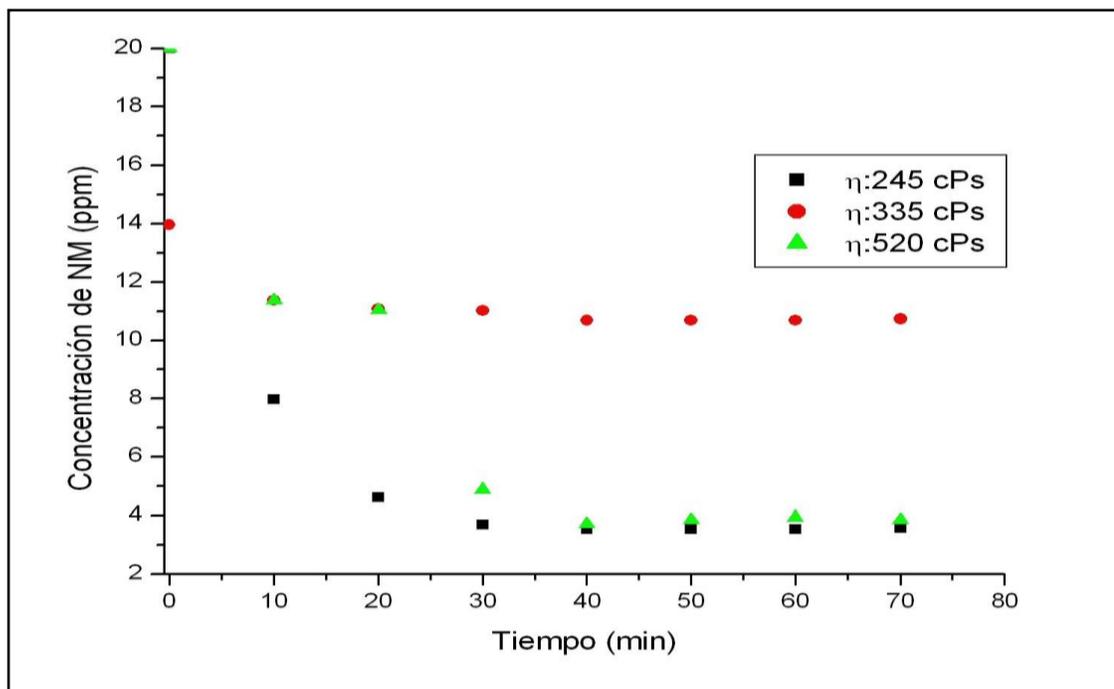


Figura 5.10. Seguimiento de Bicapas de TiO_2 tratadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, para degradación de Naranja de Metilo espectroscopia UV-Vis460 nm.

Para el caso de las bicapas la tendencia es clara hacia la degradación del naranja de metilo. Cabe resaltar, que a partir de los resultados obtenidos, el sistema de 335 cPs exhibe una menor capacidad de degradar la sustancia, a pesar de que su caracterización morfológica mostró buenas características de adherencia. Sería pertinente realizar de nuevo el estudio por duplicado o triplicados de las pruebas para asegurar este comportamiento del sistema.

Tabla 5.12. Porcentajes de Degradación de los recubrimientos de TiO₂.

Sistema	% Degradación
Monocapa 245 cPs	60 %
Monocapa 335 cPs	45 %
Monocapa 520 cPs	45 %
Bicapa 245 cPs	75 %
Bicapa 335cPs	75 %
Bicapa 520 cPs	45 %

La tabla 5.12 presenta los porcentajes de degradación de los diferentes sistemas. Se presentan porcentajes altos de degradación a pesar de que no se contaba con un reactor fotocatalítico óptimo, donde se mejore la interacción de la radiación proveniente de la fuente UV con la solución y el recubrimiento.

5.5. CONCLUSIONES.

Las condiciones de la prueba de degradación fueron favorables considerando los resultados obtenidos. Uno de los parámetros que se pueden mejorar es cambiar la lámpara UV de modo que este en contacto directamente con el sistema de reacción.

Otro aspecto importante del procedimiento es obtener la curva de calibración que relacione la absorción con la concentración de la molécula orgánica utilizada para el estudio. Esta curva es importante para realizar un adecuado seguimiento de la degradación de la molécula orgánica. Es siempre importante realizar un barrido del analito, tanto en el visible como en el ultravioleta, para identificar lambdas secundarias que podrían permitir, eventualmente, obtener una mejor curva de calibración al evitar el aporte de los productos de reacción a la respuesta, ya que el lambda primario puede contener información de la absorción de estos.

Las bicapas presentan los mejores resultados de degradación, considerando el valor de viscosidad es el 245 cPs, que a pesar de no ser el de mejores condiciones morfológicas, exhibió los porcentajes de degradación más altos tanto en la monocapa como en la bicapa. El siguiente sistema con porcentaje de degradación a tener en cuenta es el de 520 cPs que es un sistema de buenas condiciones morfológicas.

De los parámetros fijos de la prueba de degradación uno de los más importantes es el pH, ya que el naranja de metilo es un indicador ácido base y si esta condición no está controlada el lambda de absorción del indicador cambia al cambiar el color y se hace imposible el seguimiento en el lambda seleccionado.

CAPITULO 6.

A lo largo de todo el proceso de investigación del presente trabajo, han surgido diferentes cuestionamientos con miras a futuras líneas de investigación como:

- Estudio de la resina con espectroscopia raman para determinar sobretodos y enlaces que se presentan por debajo de 500 cm^{-1} correspondientes a los enlaces del metal.
- Estudio de la conformación de recubrimientos Pechini mediante otros métodos por ejemplo el método Spin-Coating.
- Estandarizar la metodología para la degradación de naranja de metilo.
- Realizar la identificación y cuantificación de los productos de la degradación de naranja de metilo.

ANEXO N° 1

Espectros RMN ^1H en todos los tiempos del análisis.

Espectros de RMN ^{13}C para los diferentes momentos de evolución de la resina.

CONDICIONES DE LA RESINA.

COMPOSICIÓN: (Etilenglicol + Acido Cítrico+ TBT+ Hidróxido de amonio)

pH: 3.0

Temperatura de poliesterificación: 80 °C.

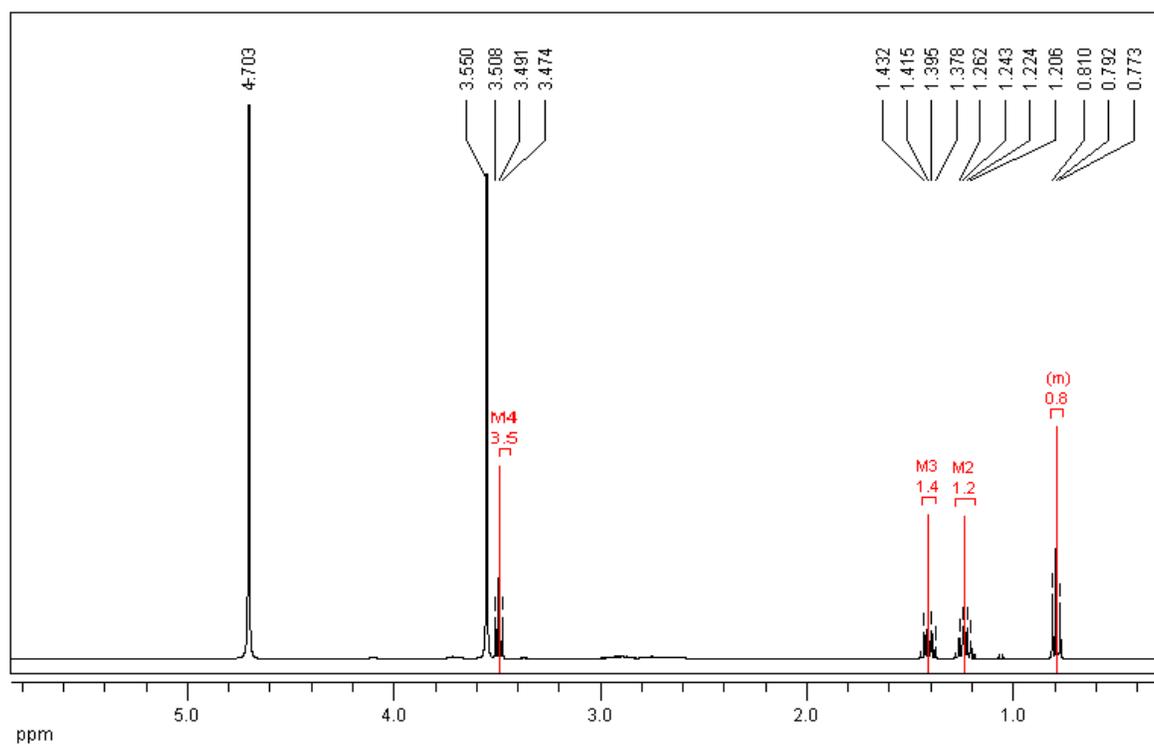


Figura 1. Espectro RMN ^1H t= 0 min de calentamiento.

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

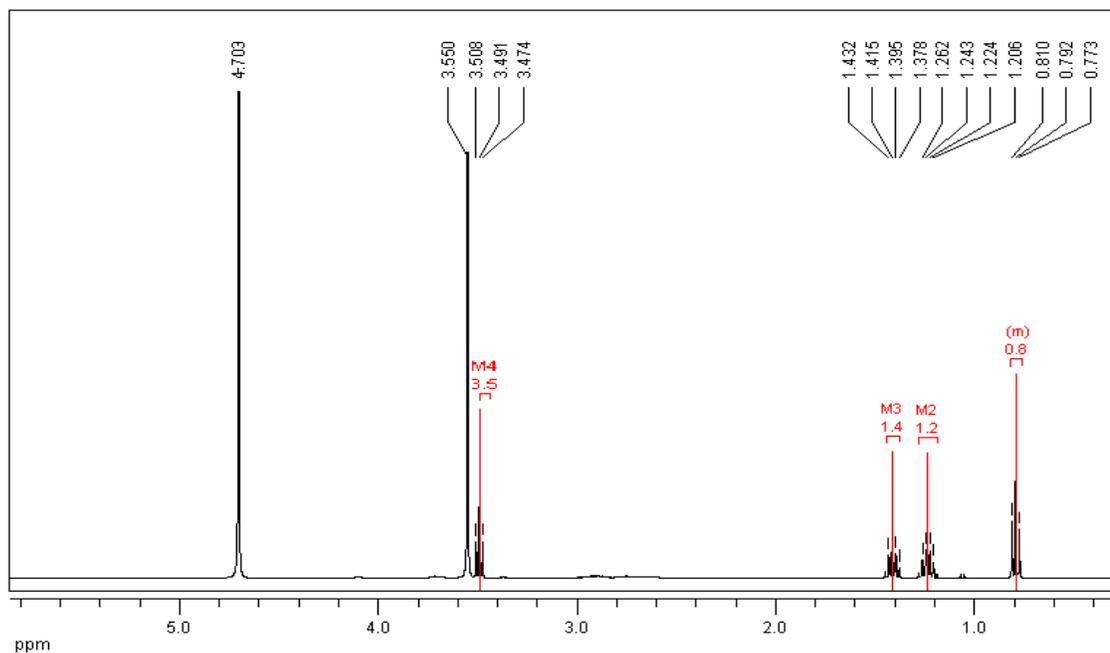


Figura 2. Espectro RMN ^1H t= 30 min de calentamiento.

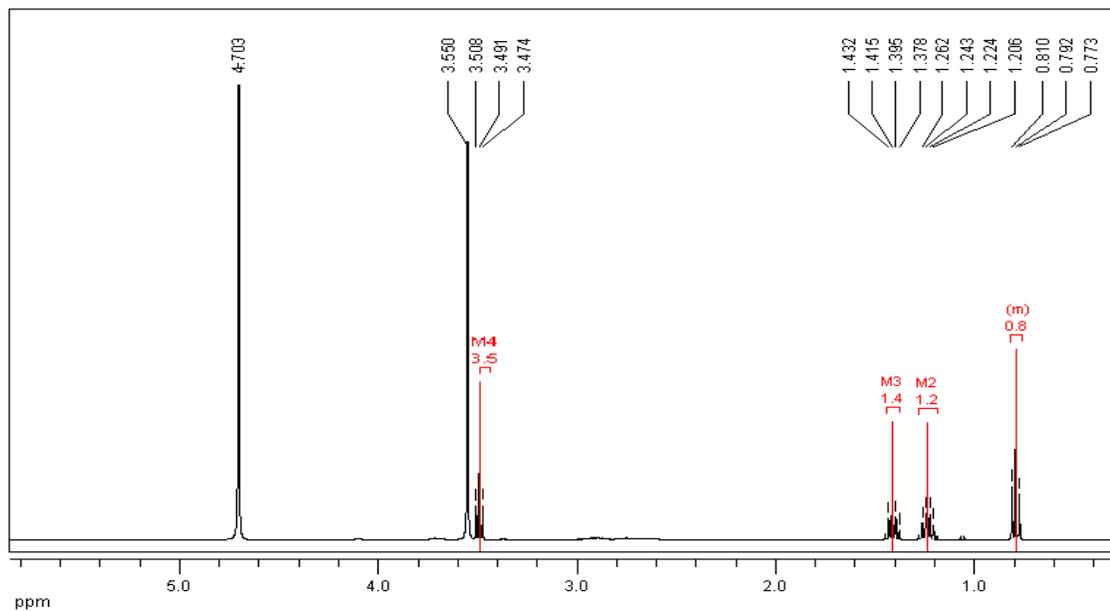


Figura 3. Espectro RMN ^1H t= 60 min de calentamiento.

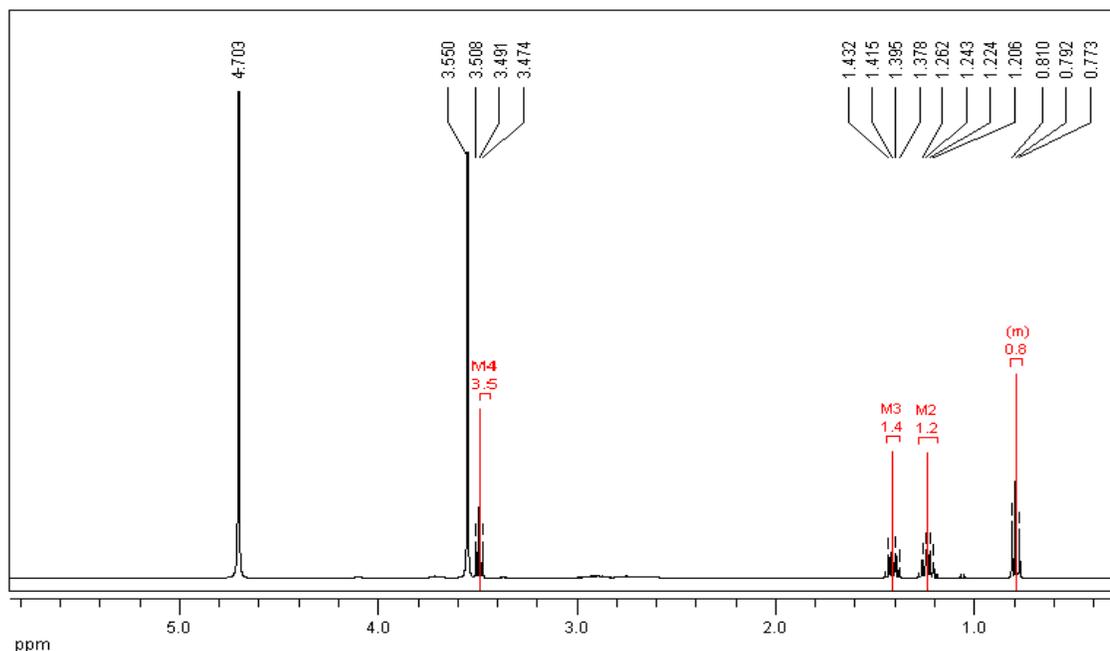


Figura 4. Espectro RMN ¹H t= 90 min de calentamiento.

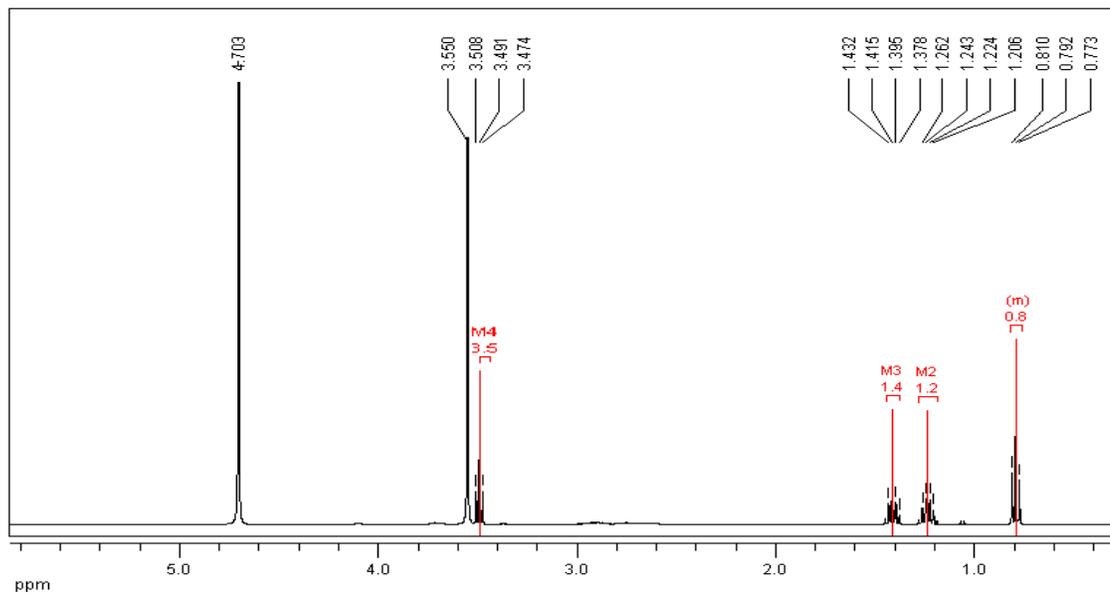


Figura 5. Espectro RMN ¹H t= 120 min de calentamiento.

ANEXO N°2.

Espectros de RMN ^{13}C para los diferentes momentos de evolución de la resina.

CONDICIONES DE LA RESINA.

COMPOSICIÓN: (Etilenglicol + Acido Cítrico+ TBT+ Hidróxido de amonio)

pH: 3.0

Temperatura de poliesterificación: 80 °C.

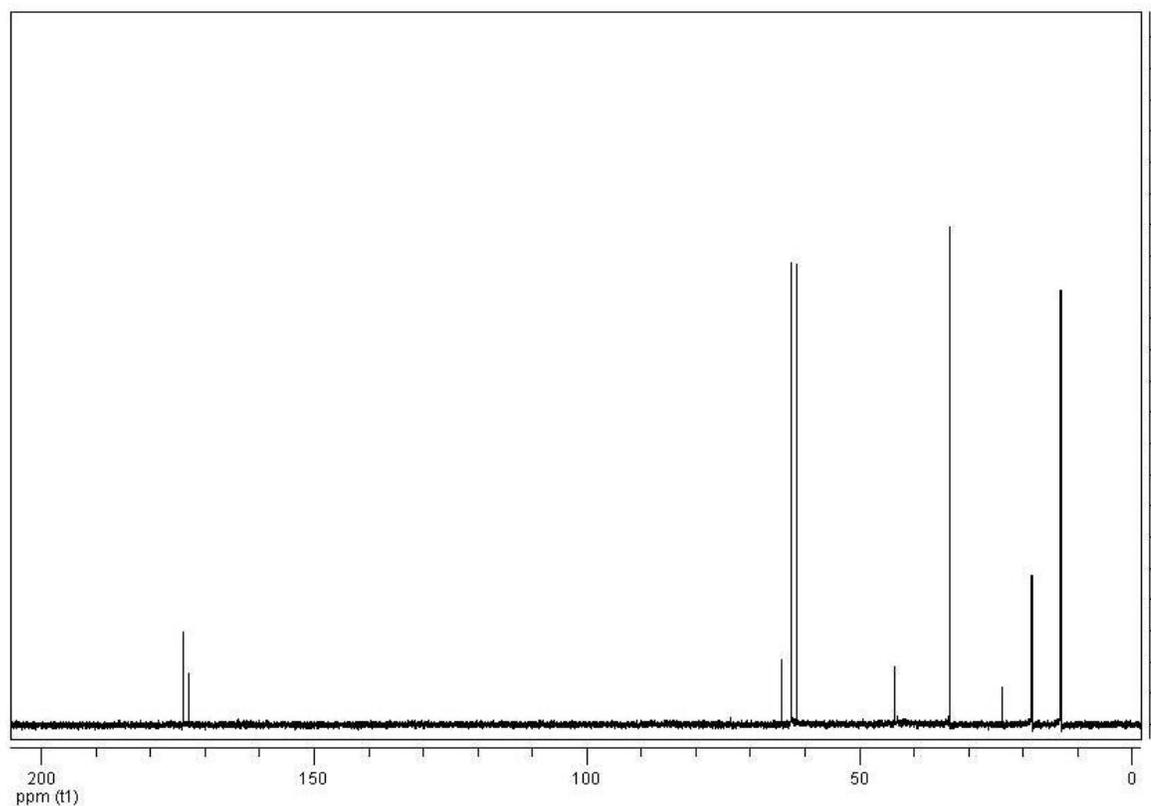


Figura 1. Espectro RMN ^{13}C , t= 0 min de calentamiento.

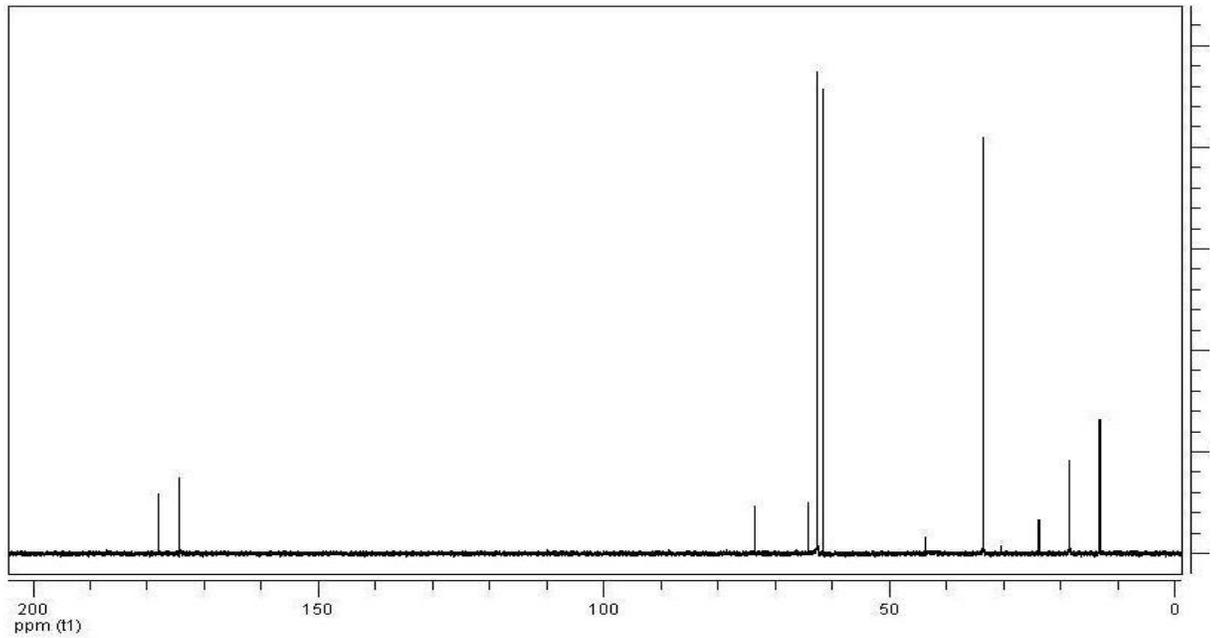


Figura 2. Espectro RMN ^{13}C , t= 30 min de calentamiento.

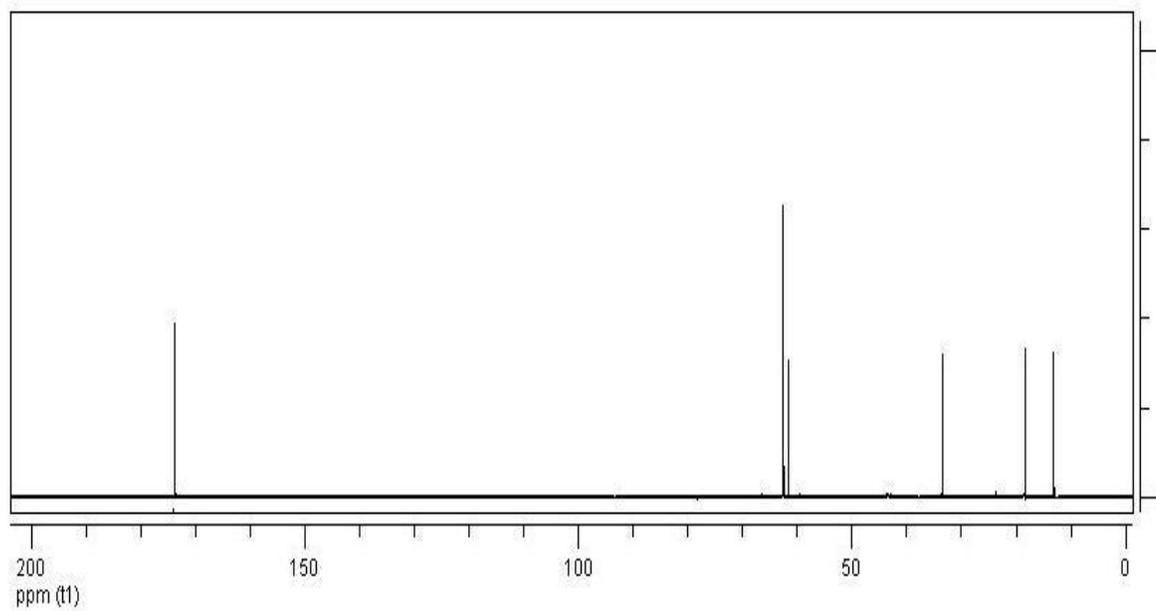


Figura 3. Espectro RMN ^{13}C , t= 60 min de calentamiento.

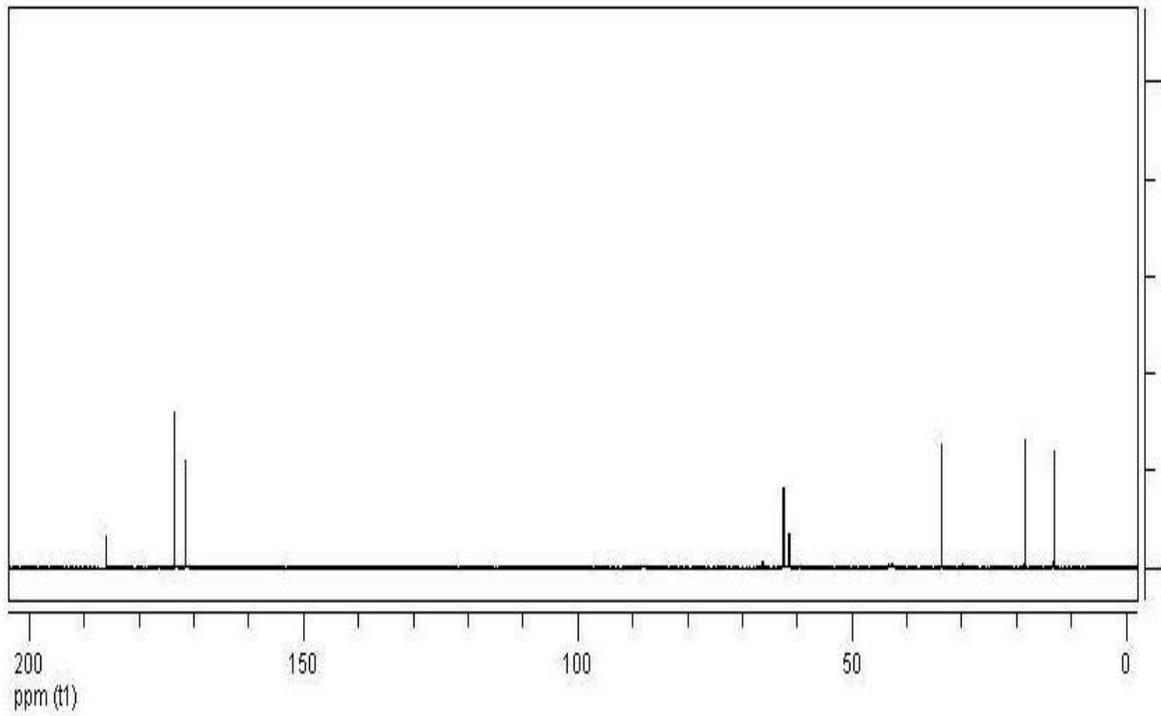


Figura 4. Espectro RMN ^{13}C , t= 90 min de calentamiento.

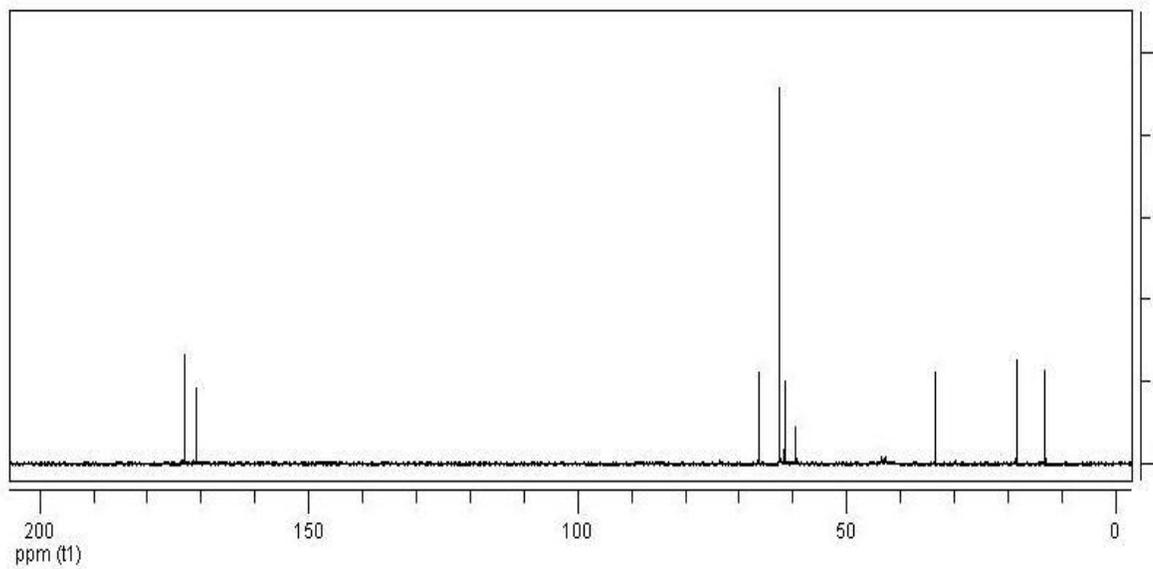


Figura 5. Espectro RMN ^{13}C , t= 120 min de calentamiento.

ANEXO N°3.

En este anexo se hace una breve descripción de la importancia que tuvo para el desarrollo de este trabajo el establecer las condiciones del difractor de rayos X para realizar el análisis de las películas y determinar así su cristalinidad.

Inicialmente hay que anotar que el análisis de las películas se realizó con un difractor XPERT-PRO. El modo de medición del difractor fue modo película delgada (Haz rasante). Cuando se inicio el estudio el ángulo incidente establecido fue de $0,1^\circ$ el cual arrojó los siguientes resultados:

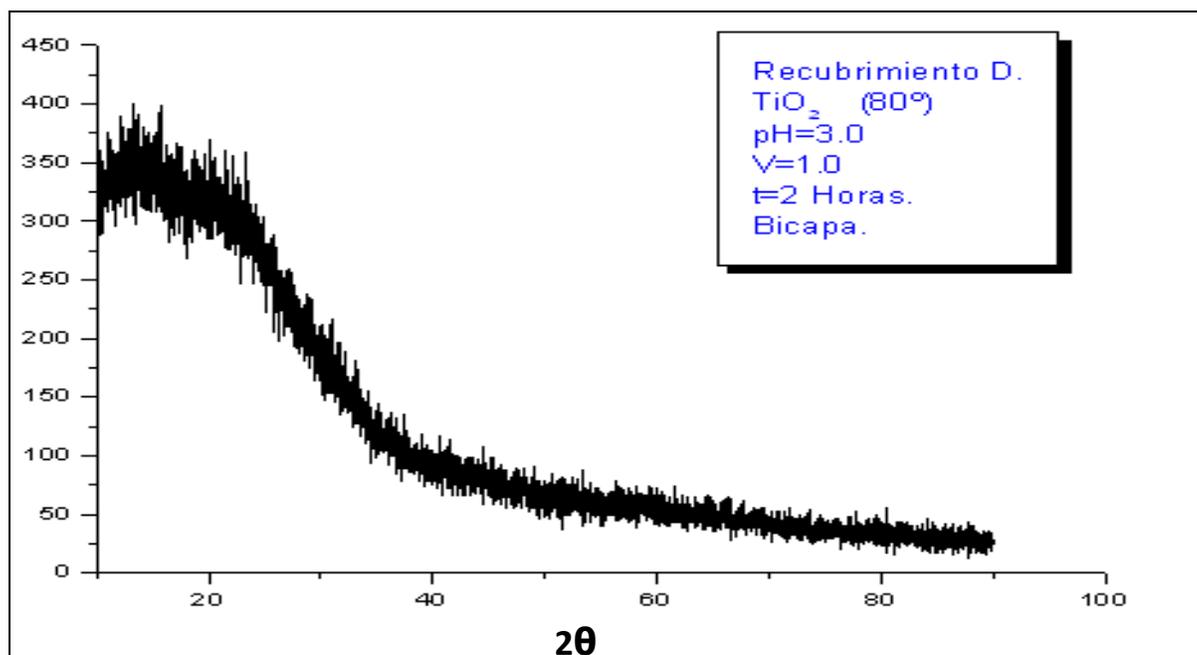


Figura 1. Difractograma de rayos X, para recubrimiento de TiO₂.

Con este difractograma donde no se observa ningún pico de difracción se establecieron dos posibilidades:

1. El dióxido de titanio depositado era amorfo.
2. El recubrimiento no estaba siendo tomado por el equipo por su grosor mínimo y estábamos ante el difractograma del sustrato (vidrio) que es amorfo.

Por lo que se decidió tomar el difractograma de un sustrato limpio para descartar la segunda posibilidad propuesta.

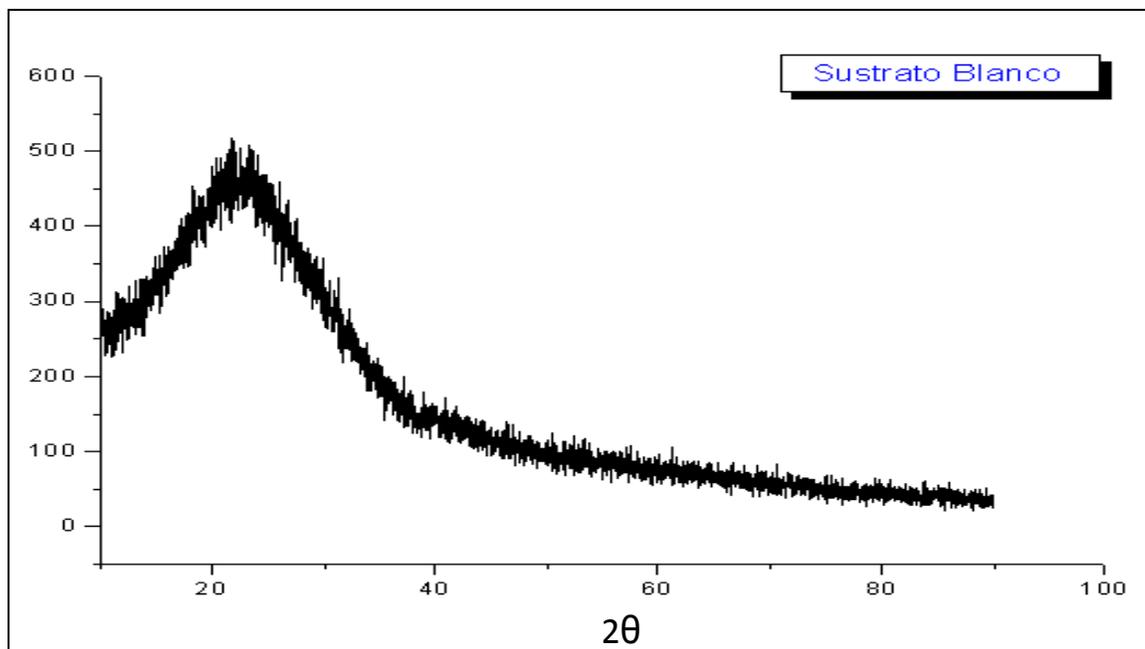


Figura 2. Difractograma para el sustrato vidrio sódico-cálcico de 3 mm.

Para asegurarnos de que el comportamiento era igual para todos los recubrimientos se realizaron los análisis para varios recubrimientos obteniéndose lo siguiente:

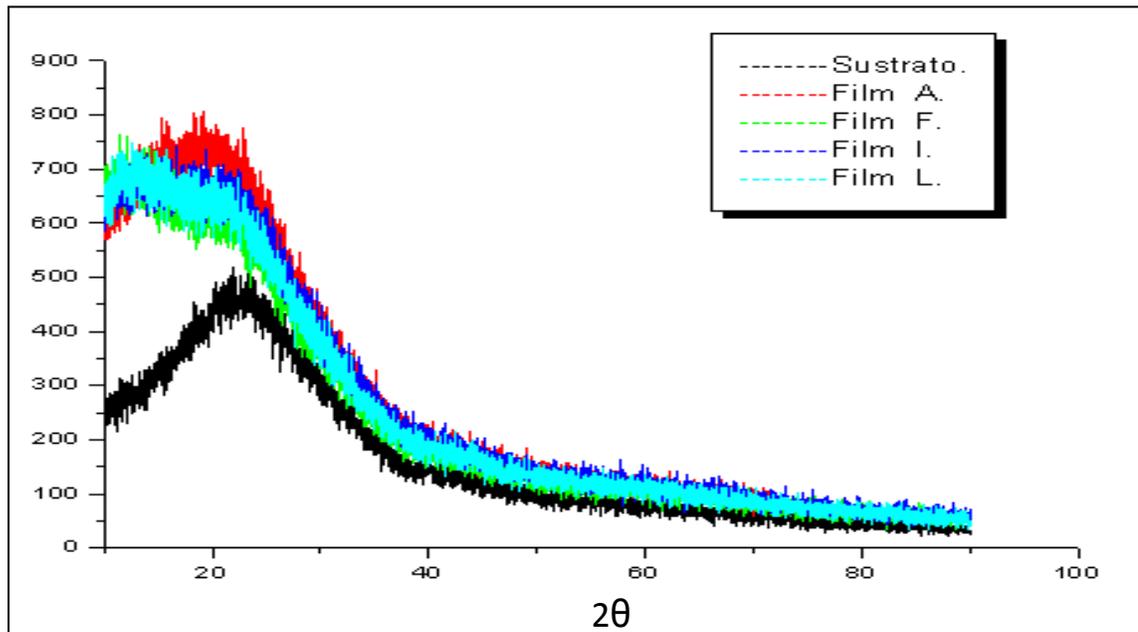


Figura 3. Superposición de difractogramas de las películas de TiO_2 obtenidas a diferentes viscosidades, ángulo incidente $0,1^\circ$.

Se descartó con este análisis, que la amorficidad mostrada por el recubrimiento se debiera solo al sustrato porque se inició modificando el ángulo incidente desde $0,1$ hasta $1,0$ realizando análisis cada $0,1^\circ$.

Con los siguientes resultados:

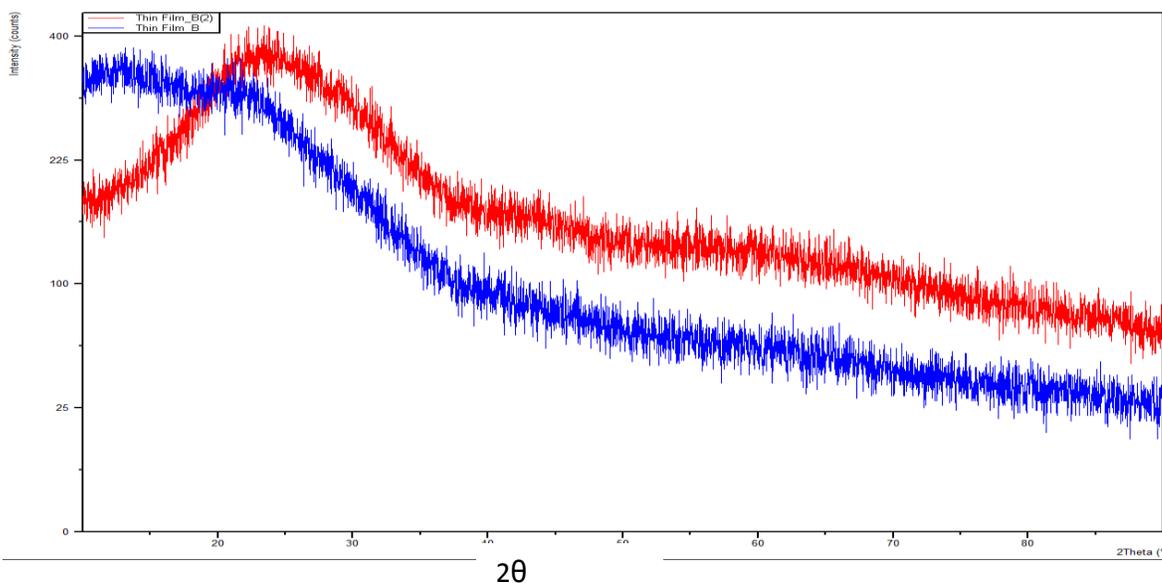
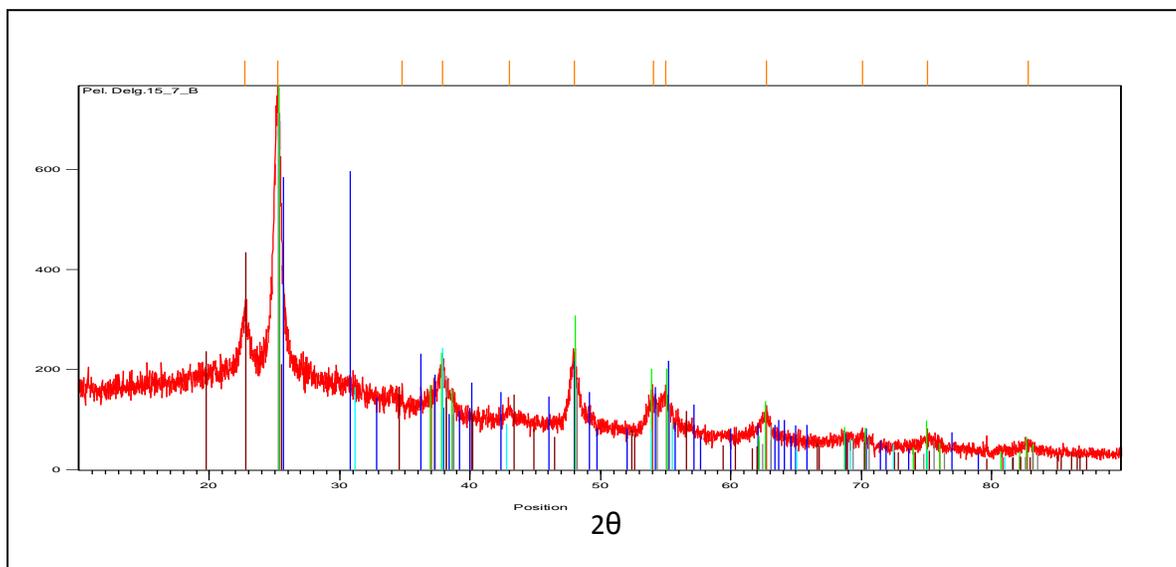


Figura 4. Difractograma de una misma película usando diferentes ángulos de incidencia.

La línea del difractograma azul indica un ángulo de 0,2 y la línea roja un ángulo de 0,5 por lo que se decidió aumentar el ángulo a 1,0 obteniéndose lo siguiente:



Este difractograma corresponde a un ángulo incidente de 1.0° para la bicapa de la figura 1.

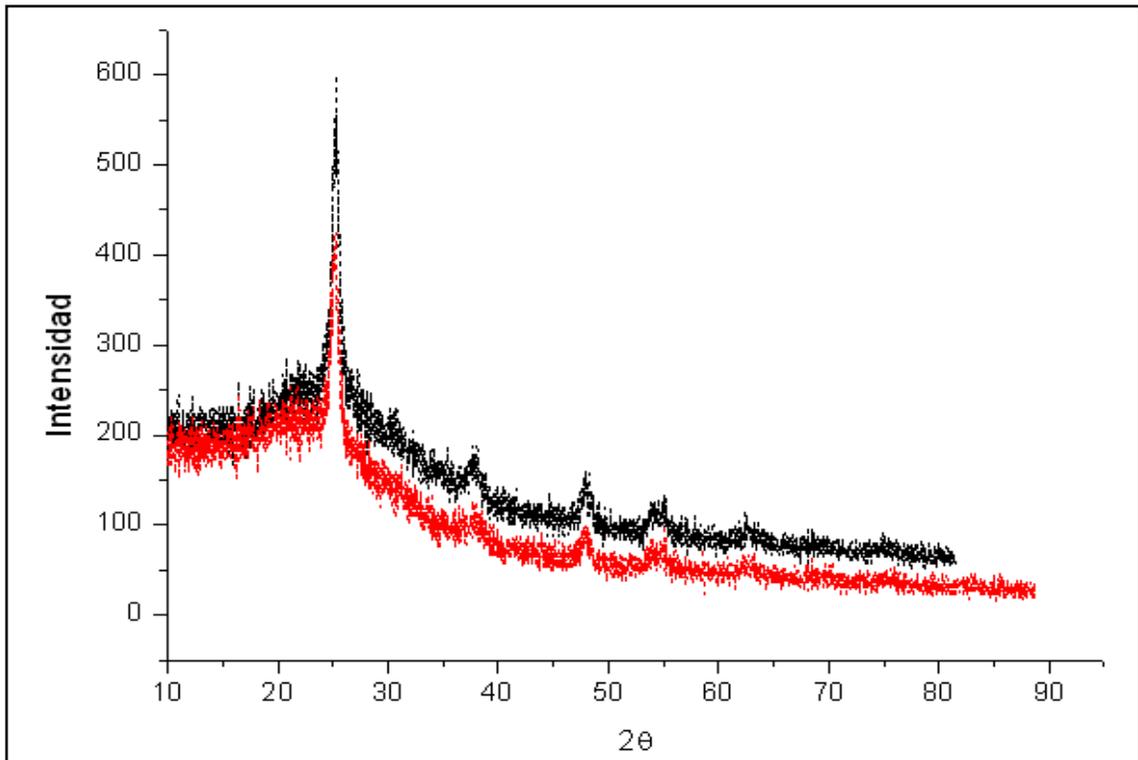


Figura 5. Superposición de difractogramas correspondientes a monocapa y bicapa de TiO_2 , con las mismas condiciones, ángulo incidente $1,0^\circ$.

De este pequeño recuento del estudio de las condiciones de difracción se debe resaltar que el ángulo incidente es fundamental porque puede desencadenar resultados falsos sobre la fase cristalina presente en una película, que al tener un

grosor mínimo (micras o nanómetros) deben ser tratados con consideraciones diferentes.