

**SEMICONDUCTORES DEL SISTEMA ZnO – TiO₂ COMO POTENCIALES
REMOVEDORES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONTAMINANTES,
PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN**



YIRLÉN ALEJANDRA MAZABUEL COLLAZOS

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2022**

**SEMICONDUCTORES DEL SISTEMA ZnO – TiO₂ COMO POTENCIALES
REMOVEDORES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONTAMINANTES,
PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN**



YIRLÉN ALEJANDRA MAZABUEL COLLAZOS

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de Magíster en
Ingeniería Física

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

Director
Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos
CYTEMAC

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA
POPAYÁN
2022**

Nota de Aceptación

Director-----

DOCTOR JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

Jurado-----

DOCTORA CLAUDIA F. VILLAQUIRÁN RAIGOZA

Jurado-----

DOCTOR JESÚS EVELIO DIOSA ASTAIZA

Fecha de Sustentación: Popayán, 4 de noviembre de 2022

A Dios, el creador de todas las cosas bellas del universo y de nuestro mundo, por concederme la vida y el privilegio de sentir su amor en cada paso.

A mi familia por compartir conmigo su amor incondicional, tiempo, paciencia y apoyo en cada derrota y en cada victoria.

Alejandra Mazabuel Collazos

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad del Cauca, por acogerme durante mi proceso de formación, brindarme las herramientas y tener la oportunidad de culminar mis estudios de Maestría Ingeniería Física.
- A la Vicerrectoría de Investigaciones y a COLCIENCIAS, por financiar este trabajo de investigación.
- A la maestría en Ingeniería Física, en particular al Dr. Gilberto Bolaños y a la Ingeniera Jazmín Calvache, por toda su colaboración en cada etapa.
- Al Doctor Jorge Enrique Rodríguez Páez, por su orientación, disposición, tiempo, toda su dedicación, apoyo, confianza en mí y en mi trabajo, pero sobre todo por su paciencia. Mil gracias profe, por tanto y por todo.
- A los docentes que hicieron parte esencial de mi formación y contribuyeron en gran medida a la realización de este trabajo.
- Al grupo de investigación CYTEMAC del programa de Ingeniería Física, por permitirme un espacio, el uso de equipos y materiales sin los cuales no hubiese sido posible realizar este trabajo de investigación.
- Al Doctor Marcio Morelli, por recibirme durante mi estancia en la Universidad Federal de Sao Carlos, por su orientación y compartir sus conocimientos sobre conformado de piezas cerámicas. A los Doctores Leidy Johana Jaramillo, Patricia Fernández y Juan Pablo Yasnó, por toda su colaboración y orientación en la realización de pruebas que permitieron determinar los parámetros apropiados para la conformación de piezas cerámicas y sus respectivas caracterizaciones.
- A la Doctora Martha Cobo, del grupo GEMA de la Universidad de la Sabana, al Doctor Bernay Cifuentes, a los MSc. Fabián Arévalo y Jorge Becerra, por colaborarme con las medidas de caracterización de superficie de las nanopartículas de los sistemas ZnO-TiO₂ y la evaluación de su respuesta frente a una atmósfera contaminada. A Nati Estupiñán, por brindarme su amistad y acogerme en su hogar durante mi estancia en Bogotá.
- A Doctora Caterine Daza, por brindarme su amistad, apoyo y colaboración en la caracterización de nanopartículas de ZnO-TiO₂

- Al personal de Centro de diagnóstico Automotor del Cauca, por permitirme realizar las pruebas de funcionalidad de las piezas cerámicas de ZnO-TiO₂ en sus instalaciones. En especial a los Ingenieros Jonhy Muñoz, por su colaboración y Yeffer Maca, por toda su disposición, colaboración, paciencia y su amistad.
- A mis compañeros de maestría, MSc. Alex Astudillo y William Macias, por el tiempo compartido y el trabajo realizado.
- A la Ingeniera Stephanie Sarabino, por su compañía en tiempos difíciles, su amistad incondicional, las sonrisas y los buenos tiempos.
- A los Ingenieros Ronald Hernández y Andrés Mera, por la compañía, amistad y permitirme realizar las pruebas de degradación de Rodamina Rh6G en su fotoreactor.
- A la Química Carolay Forero y al Doctor Germán Cuervo por su colaboración, préstamo de equipos y espacios, para realizar pruebas de degradación de Rodamina Rh6G.
-
- A los ingenieros José Muñoz y Yenni Aguilar, por su amistad.
- A la Doctora Andrea Prado y la Ingeniera Leidy Solano, quienes desde la distancia siempre me han acompañado, orientado y brindado su amistad incondicional.
- A los miembros de la Comunidad de T, en especial a los Ingenieros José Zúñiga, Katherym Bambagüe, Lucy Zúñiga y los Msc. Leonel Mera y Norleth Solarte, por su amistad, serenatas, las sonrisas y los buenos tiempos.
- A la psicóloga Natalia Espinosa y la Lic. Vanessa Bernal, por su amistad y apoyo.
- Al Ingeniero Daniel Buitrago por todo su amor, tiempo, paciencia, cada momento vivido y por convertirse en parte de mi familia.
- Infinitas gracias mi familia por su amor, su apoyo y su comprensión, por ser mi razón de ser y existir. Los amo con toda mi alma.

Contenido

Lista de Figuras	I
Lista de Tablas	III
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN	3
CAPÍTULO 1	4
GENERALIDADES DEL PROYECTO.....	4
1.1. PROBLEMA	5
1.2. JUSTIFICACIÓN.....	6
1.3. OBJETIVO GENERAL	7
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
CAPÍTULO 2.....	9
PROCESO DE SÍNTESIS Y EL MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS..	9
CAPÍTULO 3.....	25
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO ₂	25
CAPÍTULO 4.....	43
CONFORMADO PIEZAS CERÁMICAS, ELABORADAS CON POLVOS CERÁMICOS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO ₂	43
4.1. INTRODUCCIÓN	44
4.2. OBTENCIÓN DE PIEZAS DE ZnO-TiO ₂ POR EL MÉTODO DEL COLADO (SLIP CASTING).....	45
4.2.1. CONFORMADO DE BARBOTINAS ESTABLES	47
4.2.2. MOLDES DE YESO Y PROCESO DE COLADO	53
4.2.3. SECADO Y SINTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS	55
4.2.4. CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS ELABORADAS CON MATERIA PRIMA SINTETIZADA	56
4.2.5. ELABORACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS APARTIR DE MATERIA PRIMA SINTETIZADA DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO ₂	62
4.3. CONCLUSIONES	65
4.4. REFERENCIAS	66
CAPÍTULO 5.....	68
RESPUESTA DE POLVOS Y PIEZAS CERÁMICAS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO ₂ , FRENTE A LA PRESENCIA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN EN MOTOCICLETAS DOS TIEMPOS (2T).....	68

5.1. INTRODUCCIÓN	69
5.2. POLVOS CERÁMICOS DE ZnO-TiO ₂ Y SU CAPACIDAD DE SORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN FASE GASEOSA.....	70
5.2.1. SUPERFICIE ESPECÍFICA BET (TEORÍA BRUNAUER-EMMETT-TELLER) Y ENSAYOS DE QUIMISORCIÓN DE CO.....	70
5.2.2. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION TPD)	73
5.2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES	81
5.3. PRUEBAS DE FUNCIONALIDAD DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZnO-TiO ₂ SINTERIZADAS	83
5.4. CONCLUSIONES	93
5.5. REFERENCIAS	94
CAPÍTULO 6.....	98
CONCLUSIONES GENERALES	98
PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN.....	102
ANEXOS.....	103
ANEXO A: COMPLEMENTO DE LAS CARACTERIZACIONES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS (CAPÍTULO 2 Y 3).....	103
ANEXO B: COMPLEMENTO DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO ₂	108
ANEXO C: PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE RODAMINA (Rh6G)	120

Lista de Figuras

<i>Figura 4.1: Pieza cerámica de ZnO sintetizado, elaborada por el método de prensado con 10% wt de etilóxido nanométrico.</i>	45
<i>Figura 4.2: Proceso de elaboración de piezas cerámicas empleando el método Slip Casting.</i>	47
<i>Figura 4.3: Curva de floculación obtenida para el óxido de cinc comercial.</i>	50
<i>Figura 4.4: Equipo usado para medir la variación de la viscosidad de las suspensiones: viscosímetro Brookfield Serie LV.</i>	50
<i>Figura 4.5: Curva de floculación normalizada para el óxido de cinc comercial.</i>	51
<i>Figura 4.6: Proceso de elaboración de piezas cerámicas en verde de los sistemas ZnO-TiO₂. (a) Mezclado de todos los componentes usando un molino de rodillo. (b) Obtención de barbotinas. (c) Barbotina estable pasadas 2 horas desde su realización. (d) Pieza en verde elaborada con molde de yeso y arandela de PVC.</i>	54
<i>Figura 4.7: Programa de calentamiento usado para tratar térmicamente las piezas cerámicas de ZnO comercial.</i>	56
<i>Figura 4.8: Esquema que ilustra la microestructura que puede presentar una pieza cerámica: A: Fase sólida, B: Poros abiertos y C: Poros cerrados.</i>	57
<i>Figura 4.9: Pieza cerámica conformada por colado usando ZnO comercial y 3% de Dextrina. Vista de la superficie del sólido.</i>	59
<i>Figura 4.10: Pieza cerámica conformada por colado usando ZnO comercial y 3% de Dextrina vista de la fractura “fresca”</i>	60
<i>Figura 4.11: Pieza cerámica conformada por colado utilizando ZnO sintetizado y 1,2% de CMC. Vista de la superficie.</i>	60
<i>Figura 4.12: Pieza cerámica conformada por colado empleando ZnO sintetizado y 1,2% de CMC. Vista de la fractura “fresca”.</i>	60
<i>Figura 4.13: Micrografías de piezas cerámicas conformadas por colado utilizando ZnO sintetizado, sin moler con rodillo y sin adición de un agente porógeno (a) superficie y (b) fractura. Piezas obtenidas a partir de barbotinas elaboradas usando molino de rodillos y CMC como agente porógeno, (c) superficie y (b) fractura</i>	61
<i>Figura 4.14: Espectros EDS que ilustra la composición química superficial de la Pieza de ZnO conformada por el método coloidal usando materia prima sintetizada en este trabajo.</i>	62
<i>Figura 5.1: Perfil de desorción a temperatura programada (TPD) de CO correspondiente a muestras de ZnO-TiO₂, previa quimisorción de CO.</i>	74
<i>Figura 5.2: Deconvolución de los perfiles de desorción de CO, de las muestras: a) 100%ZnO, b) 99%ZnO-1%TiO₂, c) 97%ZnO-3%TiO₂ y 95%ZnO-5%TiO₂.</i>	76
<i>Figura 5.3. (a) molécula aproximándose a una superficie, (b) quimisorción molecular y (c) quimisorción disociativa.</i>	77

<i>Figura 5.4. Posibles interacciones de moléculas de CO con átomos de metales.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 5.5. Ilustración del CO quimisorbido molecularmente con donación de electrones de los orbitales “d” del átomo metálico (Zn) al orbital molecular antienlazante π^*2p del CO.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 5.6. Resultado de las pruebas de cromatografía de gases de CO, C₂H₄ y C₂H₆ sobre muestras de: a) 100%ZnO, b) 99%ZnO-1%TiO₂, c) 97%ZnO-3%TiO₂ y 95%ZnO-5%TiO₂.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 5.7. Disposición experimental de la motocicleta, pieza cerámica y equipo para realizar los ensayos de registro de la composición de los gases emitidos por el móvil.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 5.8. Porcentaje de disminución del CO, CO₂ e HC presentes en el gas, emitido por una motocicleta 2T, al exponerlo a piezas cerámicas conformadas con polvos de: (a) ZnO (100%ZnO), (b) 99%ZnO-1%TiO₂, (c) 97%ZnO-3%TiO₂ y (d) 95%ZnO-5%TiO₂, sintetizados y comerciales</i>	<i>89</i>
<i>Figura 5.9. Respuesta de las piezas cerámicas: (a) 100%ZnO, (b) 99%ZnO-1%TiO₂, (c) 97%ZnO-3%TiO₂ y (d) 95%ZnO-5%TiO₂, cuando fue sometidas a 16 ensayos de sorción de los gases contaminantes de interés.</i>	<i>92</i>

Lista de Tablas

<i>Tabla 4.1. Consistencia y factores empleados en la elaboración de moldes de yeso.</i>	<i>53</i>
<i>Tabla 4.2. Resultados de los cálculos de porosidad aparente y de absorción de agua, correspondientes a las piezas cerámicas conformadas con ZnO comercial.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 4.3. Resultados del porcentaje de porosidad aparente y de absorción de agua, obtenidos para piezas cerámicas conformadas con ZnO materia prima sintetizada.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 4.4. Valores calculados para preparar 10 gramos de barbotina para cada uno de los sistemas ZnO-TiO₂ con diferentes contenidos de TiO₂.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 4.5. Resultados del porcentaje de porosidad aparente y absorción de agua, obtenidos para piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂, conformadas con materia prima comercial..</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 4.6. Resultados del cálculo del porcentaje de porosidad aparente y absorción de agua, obtenidos para piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂, conformadas con materia prima sintetizada.</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 5.1. Superficie específica (BET) correspondiente a las muestras de ZnO-TiO₂ tratadas térmicamente a 500°C.....</i>	<i>71</i>
<i>Tabla 5.2. Resultados de la quimisorción de CO en la superficie de las nanopartículas de ZnO-TiO₂.....</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 5.3. Posibles Especies involucradas en la quimisorción de CO en las muestras de ZnO-TiO₂.....</i>	<i>81</i>

RESUMEN

Actualmente, el estudio y desarrollo de nuevos materiales tiene como finalidad la exploración y la potencial explotación de las características físicas y químicas de los materiales, en aplicaciones tecnológicas encaminadas al mejoramiento de la calidad de vida de las personas. Sin embargo, el acelerado desarrollo de las actividades humanas ha tenido como consecuencia la contaminación del suelo, de las fuentes hídricas y la atmósfera. En particular, la contaminación atmosférica es una problemática que ha generado gran impacto en la sociedad, por lo que a nivel internacional y nacional se han implementado diversas leyes y medidas ambientales. Por su parte la comunidad científica ha enfocado sus esfuerzos en la generación de nuevas tecnologías que permitan atenuar y reducir la presencia de sustancias tóxicas en la atmósfera. En este sentido, el estudio de materiales semiconductores como el ZnO y el TiO₂, para degradar o reducir la presencia de contaminantes, ha incentivado una buena cantidad de investigaciones. Estos óxidos, por separado, han presentado buen comportamiento en procesos de degradación de algunas sustancias orgánicas nocivas presentes en el aire, lo que motiva a investigar la respuesta de la mezcla de estos óxidos, formando soluciones sólidas, frente a la presencia de moléculas contaminantes generadas por fuentes móviles (motocicletas), durante su funcionamiento.

Inicialmente, en este proyecto se estructuró una metodología que permitió sintetizar polvos cerámicos de los sistemas ZnO-TiO₂ de manera controlada y reproducible, utilizando para ello el método del Complejo Polimérico (Pechini) y estableciendo un posible mecanismo de formación de las partículas. Con este método de síntesis se obtuvieron partículas de tamaño nanométrico y alta pureza química. Los polvos cerámicos sintetizados se caracterizaron empleando: Análisis Termo-diferencial y Termogravimétrico (ATD/TG), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis) de Absorción, Espectroscopía Ultravioleta y Visible (UV-Vis) de Reflectancia Difusa y Espectroscopía de Fotoluminiscencia (PL). Para conocer la respuesta de los polvos cerámicos frente a una atmósfera contaminada, se emplearon las siguientes técnicas: Superficie Específica (BET), Quimisorción de CO, Desorción a Temperatura Programada (TPD por sus siglas en inglés) y Cromatografía de Gases (CO, Etileno y Etano).

Posteriormente, con los polvos sintetizados se conformaron piezas cerámicas empleando el método de conformado en molde (“Slip Casting”). Para ello se empleó agua como solvente, a la que se le adicionó cierta concentración de sólidos, polvos de los sistemas ZnO-TiO₂ sintetizados, una cantidad requerida de defloculante (PAA) y una cierta cantidad de material porógeno (Dextrina) para controlar la porosidad de la pieza, de tal manera que se obtuvo una barbotina estable. Una vez conformada la suspensión estable, fue vertida sobre un molde de yeso para obtener piezas cerámicas en verde, las que fueron secadas en el interior de un desecador, a temperatura ambiente y luego fueron tratadas térmicamente. Las piezas sinterizadas se caracterizaron micro - estructuralmente con MEB y EDS, además se calculó el porcentaje de porosidad aparente y de absorción de agua.

Finalmente, se realizaron pruebas de funcionalidad empleando piezas conformadas tanto con polvos cerámicos comerciales como con los ZnO-TiO₂ sintetizados. Con las piezas cerámicas sinterizadas, de los sistemas ZnO-TiO₂ con diferente contenido de titanio, se realizaron ensayos para determinar su acción sobre los gases expulsados por los motores de las motocicletas de dos tiempos (2T). Estos ensayos consistieron en disponer las piezas sinterizadas de tal manera que se garantizó un contacto directo con una atmosfera contaminada, proveniente del caño de escape de una motocicleta, y así se determinó la respuesta de las piezas cerámicas considerando el registro suministrado por un analizador de gases avalado y reglamentado por la Secretaría de Tránsito y Transporte de Popayán. Con estos ensayos se encontró que las piezas cerámicas de ZnO-TiO₂ sintetizado, presentaban selectividad y sensibilidad a moléculas como el CO, CO₂ e Hidrocarburos. Se observó que las piezas de 100%ZnO presentaban el máximo %disminución de la presencia de CO (69.9%) e hidrocarburos (39.57%) mientras que la muestra elaborada con polvos de 99%ZnO-1%TiO₂ presentaba el mayor %disminución de la presencia de CO₂ (36.95%).

Palabras claves: Nanopartículas de ZnO-TiO₂, complejo polimerizable, caracterización estructural y óptica, mecanismo de formación, conformado, slip casting, agentes porógenos, sinterización, porosidad aparente, caracterización superficial, quimisorción de CO, pruebas de funcionalidad.

INTRODUCCIÓN

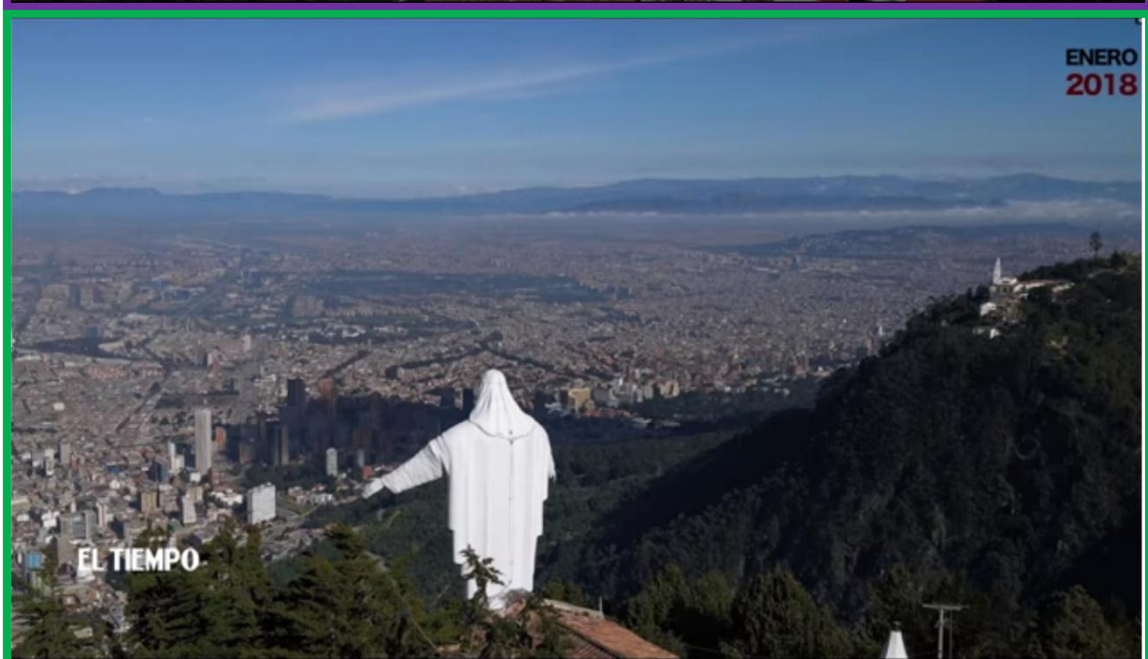
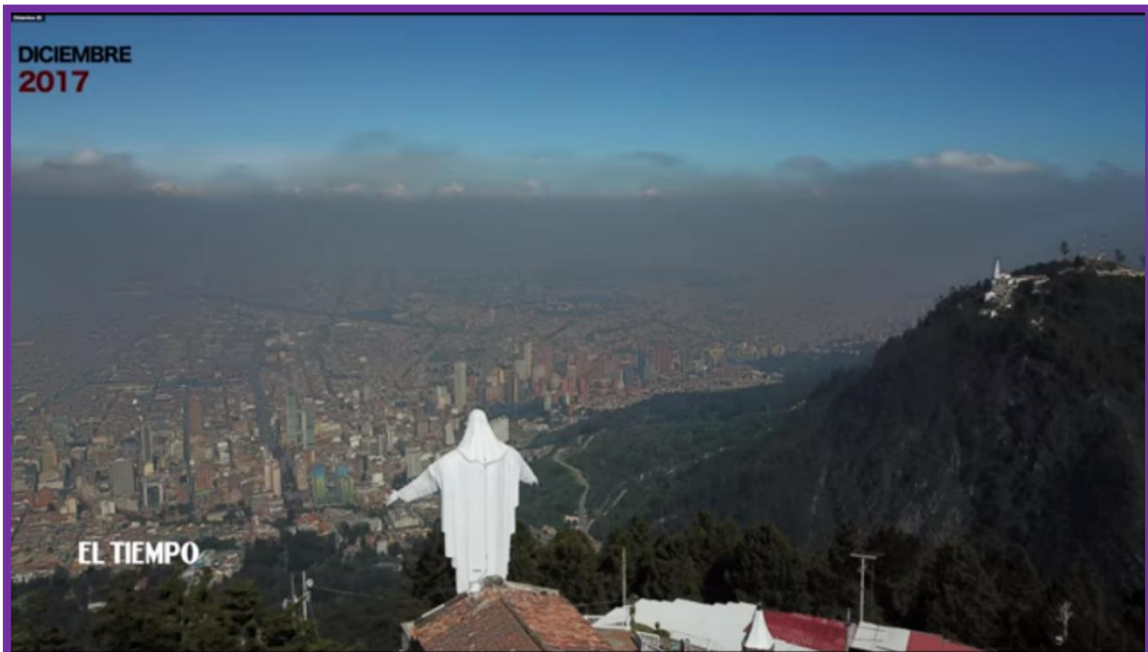
La alteración de la composición natural de la atmósfera por el vertimiento continuo de sustancias tóxicas de naturaleza orgánica e inorgánica debidas a las actividades humanas, han afectado la salud y las condiciones de vida de humanos y otras especies del planeta. Así, la disminución de la contaminación del aire representa un gran desafío, ya que ella se ha convertido en un reto para el desarrollo, mejoramiento de la calidad de vida y, de manera más dramática, el sostenimiento de la vida en el planeta. Para mitigar los efectos nocivos de la contaminación del aire, desde el siglo XX a nivel gubernamental se han propuesto distintos mecanismos como: leyes, tratados, decretos, entre otras;¹ sin embargo, estas medidas no han sido suficientes. Por otra parte, a nivel académico y científico, se han venido desarrollando estudios relacionados con métodos y materiales que permitan remediar o mitigar, la contaminación atmosférica.

Con el desarrollo de esta propuesta de trabajo de grado se busca aportar a la investigación sobre identificación de materiales, que permitan disminuir la presencia de moléculas orgánicas contaminantes provenientes de los procesos de combustión durante el funcionamiento normal de las motocicletas de dos tiempos. Para ello, se sintetizarán y caracterizarán polvos cerámicos de los sistemas ZnO y ZnO dopado con TiO₂. Posteriormente, con los polvos sintetizados se obtendrán piezas cerámicas, empleando el método de conformado en molde (“Slip Casting”); las piezas conformadas se sinterizarán y caracterizarán micro-estructuralmente. Con piezas cerámicas ZnO-TiO₂, se procederá a realizar los ensayos para determinar su acción de remoción de las moléculas orgánicas contenidas en los gases expulsados por los motores de las motocicletas de dos tiempos (2T). Para ello, se usará un analizador de gases avalado y reglamentado por la Secretaría de Tránsito y Transporte de Popayán que permitirá determinar la acción de los materiales semiconductores sobre, principalmente, el contenido de CO, CO₂, e hidrocarburos, en el gas proveniente de la combustión.

1. Protocolo de Kioto, Acuerdo de Paris 2015, Decreto 2 de 1982, Resolución 693 de 2002, Ley 1383 de 2010, Norma técnica colombiana NTC 5365.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES DEL PROYECTO



En este apartado se presenta la justificación, el planteamiento del problema, el objetivo general y los objetivos específicos del proyecto titulado “*SEMICONDUCTORES DEL SISTEMA ZnO – TiO₂ COMO POTENCIALES REMOVEDORES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONTAMINANTES, PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN*”.

1.1. PROBLEMA

Las continuas emisiones de sustancias nocivas a la atmósfera han ocasionado la contaminación del aire y con ello la generación de un problema que afecta la calidad de vida de todos los seres vivos del planeta. El mayor aporte a estas emisiones contaminantes proviene de los procesos de combustión generados por el sector industrial y por el parque automotor. Entre los contaminantes atmosféricos se destacan cinco sustancias que afectan la salud cuando son inhaladas: CO, SO₂, NO₂, O₃ y material particulado menor a 10 µm (PM10); además, se incluye el CO₂ por su aporte al efecto invernadero. [1]

En Colombia el transporte urbano se ha convertido en una fuente importante de contaminación, debido a que existe una fuerte tendencia a la motorización, lo que se refleja, por ejemplo, en el incremento de la cantidad de motos: un 212% entre el año 2000 y 2010 [2] o que, según datos de la ANDI, el DANE y el RUNT a diciembre de 2020, el parque automotor registrado en Colombia era de 16.042.336 vehículos, de los cuales el 59 % correspondía a motocicletas, es decir, 9.419.374. Esto se traduce en que 1 de cada 7 colombianos tiene una motocicleta y el 98 % de estas son empleadas como vehículos de trabajo y transporte. [3] Es necesario indicar, que las motocicletas, por su diseño (motor de giro rápido), son más contaminantes que los automóviles. [4] Esto está generando un problema de salud pública que el gobierno, como ya se mencionó, está abordando a través del establecimiento de una serie de normativas, institucionales y operativas; una de ellas, es la obligatoriedad de la revisión técnico-mecánica de vehículos, donde se sensa el contenido de CO, CO₂, O₂ e hidrocarburos en los gases que emiten sin considerar, infortunadamente, la presencia de otros agentes contaminantes como los SO_x, los NO_x y el material particulado. [5][6]

Se requieren medidas más eficientes, desde el punto de vista tecnológico, que favorezcan la mitigación de los efectos de los gases contaminantes de una manera

práctica, eficaz y sin afectar la calidad de vida de las personas. Esto ha motivado a los grupos de investigación a trabajar en esta área, realizando trabajos encaminados a la remediación medioambiental. Se busca obtener y caracterizar materiales que permitan la purificación del aire, removiendo las moléculas contaminantes. Una de estas propuestas está relacionada con el uso de semiconductores de “gap” (banda prohibida) ancho. [7] Entre estos semiconductores se encuentran el ZnO y el TiO₂, óxidos que presentan diferencia en sus propiedades físicas y químicas, aunque ambos poseen una buena estabilidad química y no tienen un costo elevado. Específicamente, considerando la remoción y degradación de moléculas orgánicas contaminantes presentes en el aire, el TiO₂ requiere irradiación con luz ultravioleta para activar su funcionalidad mientras que el ZnO no necesita ser irradiado, como lo indica la literatura científica; [8] [9] esto hace que este último óxido sea muy atractivo para esta funcionalidad y por eso se ha tomado como material base en la presente propuesta. Considerando lo enunciado anteriormente, el problema central del presente trabajo de grado está relacionado con determinar el efecto del método de síntesis del ZnO sobre su capacidad de remover, eliminar o transformar moléculas orgánicas contaminantes. Además, con el fin de optimizar su capacidad degradante, se determinará el efecto del TiO₂ como dopante.

1.2. JUSTIFICACIÓN

En el país, los efectos nocivos de la contaminación atmosférica han empezado a evidenciarse en las grandes ciudades. Por ejemplo, en la ciudad de Medellín se viene registrando, desde hace unos años, un incremento en las cantidades de gases contaminantes. [10] En un registro de 2014, de acuerdo con estudios del médico epidemiólogo Elkin Martínez, en Medellín morían: mil personas por año como consecuencia de enfermedades respiratorias crónicas, 500 por cáncer de pulmón y 1.500 por enfermedades cardiovasculares relacionadas con las sustancias tóxicas presentes en el aire. [11] Esta situación continuó y para el año (2017) las autoridades de la ciudad tuvieron que declarar la alerta naranja en varias ocasiones. [12]

En Colombia, la contaminación generada por fuentes móviles se ha incrementado debido a las necesidades de movilidad de los ciudadanos, dentro de las zonas urbanas, y a la disminución en el costo de los vehículos, especialmente de las motocicletas. Según datos de la Asociación Nacional de Empresarios de Colombia (ANDI), entre 2000 y 2013 se presentó una reducción de once a cinco salarios mínimos mensuales vigentes en

el precio de un vehículo de este tipo; esto ocasionó que, mientras en el 2014 se vendieron 659.421 unidades, a septiembre de 2015 fueron 507.228 unidades, en todo el país. [13][14]Debido al incremento en las emisiones de contaminantes, la legislación colombiana ha generado leyes y normas, y ha dispuesto otra serie de medidas para hacerle frente a esta situación. No obstante, estas regulaciones no han sido lo suficientemente estrictas y como resultado los valores máximos permitidos de contaminantes son elevados si se relacionan con los estándares de calidad de la atmósfera de Europa y a los propuestos por la Organización Mundial de la Salud (OMS). [1]

En el futuro los fabricantes de estos vehículos deberán implementar medidas o dispositivos que reduzcan la presencia de sustancias tóxicas, lo que significaría un avance para el medio ambiente. Lo que justifica fuertemente el estudio de propuestas tecnológicas que surjan en el sector académico. Por lo tanto, en esta propuesta de investigación se plantea la obtención de piezas cerámicas del sistema ZnO-TiO₂ para estudiar su capacidad de reducir la presencia de moléculas orgánicas contaminantes en la atmósfera, procedentes de la combustión de los motores de las motocicletas.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto de las piezas cerámicas de ZnO-TiO₂ sobre la emisión de gases contaminantes emitidos por fuentes móviles (motocicletas)

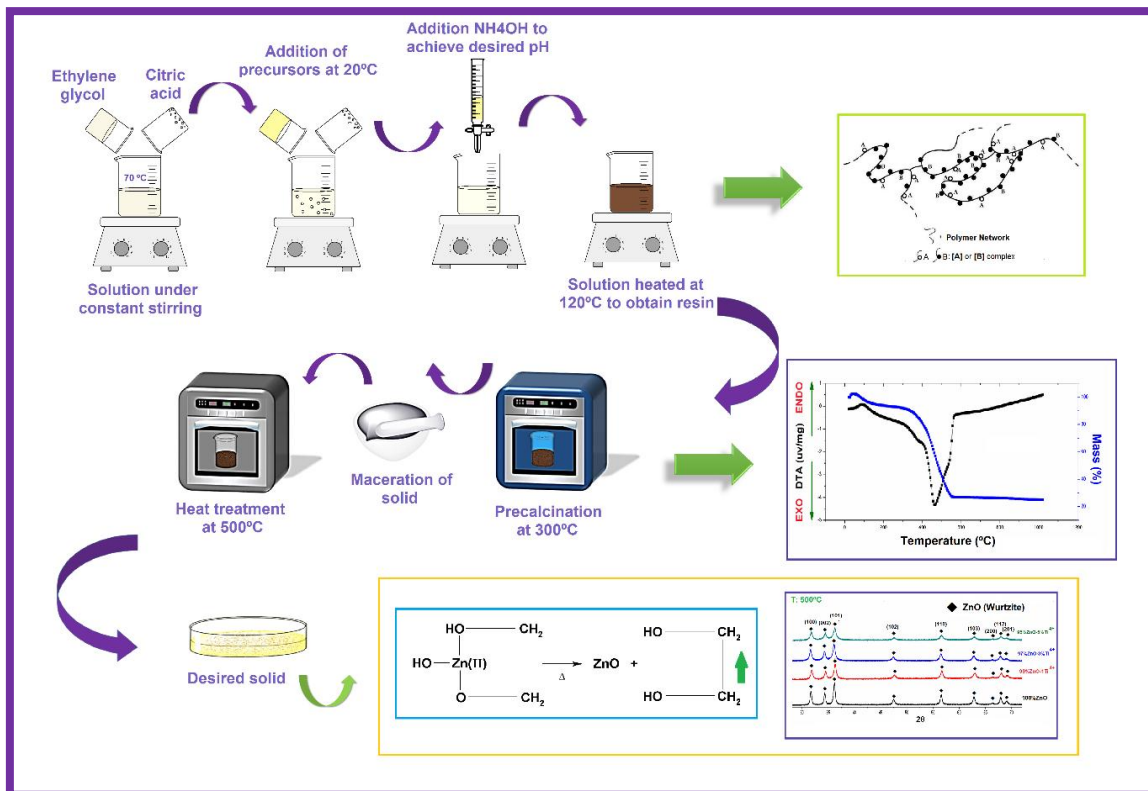
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.4.1 Estructurar una metodología de síntesis que permita obtener polvos cerámicos de ZnO y ZnO dopado con TiO₂ con un tamaño de partícula predeterminado y pureza química, utilizando para ello el método del complejo polimerizable (Pechini).
- 1.4.2 Determinar las características físico-químicas y morfológicas de los polvos de ZnO y de ZnO dopado con TiO₂, sintetizados, y establecer el efecto del método de síntesis y dopado sobre las mismas.
- 1.4.3 Establecer una metodología que permita obtener barbotinas estables usando los polvos sintetizados de ZnO y ZnO-TiO₂.

- 1.4.4 Definir una metodología que permita conformar piezas cerámicas en verde, por el método coloidal (slip Casting), así como las condiciones de sinterización para obtener una adecuada densificación y porosidad en las mismas.
- 1.4.5 Determinar la capacidad de las piezas cerámicas de ZnO y ZnO-TiO₂ sinterizadas para retener y/o degradar moléculas orgánicas contaminantes producto de la combustión de hidrocarburos en los motores de las motocicletas.

CAPÍTULO 2

PROCESO DE SÍNTESIS Y EL MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS PARTÍCULAS



Este capítulo trata sobre la síntesis y caracterización de las soluciones sólidas de ZnO-TiO₂ a las que se les evaluó su capacidad para remover moléculas orgánicas contaminantes. Dado que los resultados más relevantes de las actividades realizadas en esta temática ya fueron publicados, en este capítulo se presenta el artículo titulado: “Chemical Synthesis and Characterization of ZnO-TiO₂ Semiconductor Nanocomposites: Tentative Mechanism of Particle Formation”, donde se enuncian y discuten estos resultados.

Este artículo abordó la primera etapa del trabajo, que consistió en establecer una metodología que permitió obtener, de forma reproducible, nanopartículas de ZnO-TiO₂, mediante la ruta química denominada complejo polimérico - Pechini. Las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas con el fin de establecer su temperatura de obtención, así como algunas de sus propiedades fisicoquímicas, tipos de enlaces, fases cristalinas, tamaño de cristalito, entre otras. Para esto se empleó el Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico (ATD/ATG), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopía Uv-Vis de absorción, Difracción de rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Con los resultados obtenidos y considerando trabajos realizados previamente al interior del grupo de investigación CYTEMAC y lo reportado en la literatura, se propuso un posible mecanismo de formación de las partículas.

En el anexo A, se presentan de modo complementario algunos resultados y cálculos concernientes a las técnicas de caracterización aquí empleadas.



Chemical Synthesis and Characterization of ZnO–TiO₂ Semiconductor Nanocomposites: Tentative Mechanism of Particle Formation

A. Mazabuel-Collazos¹ · J. E. Rodríguez-Páez¹Received: 11 January 2018 / Accepted: 12 March 2018
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

The compounds of ZnO–TiO₂ can combine the characteristics of the individual oxides which has allowed them to be used as photocatalysts in general, photodegradants in the degradation of dyes, photocatalytic oxidation of NO_x, antimicrobial, among other applications. In this study, ZnO–TiO₂ semiconductor nanocomposites were synthesized in a controlled way at low temperature. These samples of ZnO–TiO₂ were characterized using thermal analysis (TDA/TGA), IR and UV–Vis absorption spectroscopies, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. The primary particles showed a nanometric size (< 100 nm) and spheroidal morphology. All samples presented zincite as the main crystalline phase. When Ti⁴⁺ was added, the peaks of the diffractograms shifted slightly with respect to pure ZnO. This indicates the formation of a solid solution. Zn₂TiO₄ was observed in doped ZnO samples treated at 700 °C. The UV–Vis absorption spectra showed a band in the range between 350 and 425 nm, with a maximum around 375 nm (3.31 eV). With the addition of Ti⁴⁺, the nanocomposites showed a better absorbance in the visible range. Considering the nature of the synthesis process used, a mechanism was proposed to explanation of the formation of Nanocomposites.

Keywords Nanocomposites · Synthesis · ZnO–TiO₂ · Characterization · Mechanism of formation

1 Introduction

The ZnO–TiO₂ system has long been of scientific and technological interest, first as a pigment for paints and in thermistors as well as for carrying out studies as a dielectric material and in luminescence phenomena [1–3]. Using solid state reactions, mixing powders of zinc oxide (ZnO) and titanium dioxide (TiO₂) and subjecting them to thermal treatments at different temperatures, it has been possible to obtain compounds with different stoichiometries: Zn₂TiO₄, ZnTiO₃ and Zn₂Ti₃O₆, which have structural similarities (Zn₂TiO₄-spinel with TiO₂-anatase and ZnTiO₃ with TiO₂-rutile). Zn₂Ti₃O₈ meanwhile is based on the Zn₂TiO₄ phase and its crystalline structure is derived from the spinel but with defects [4].

Interest in these ZnO–TiO₂ compounds was reactivated recently because they are able to combine the characteristics of the individual oxides, ZnO and TiO₂, specifically

the coupling of ZnO nanoparticles and TiO₂ nanoparticles produced a significant effect on their physicochemical, electronic and photoelectrochemical properties [5]. ZnO, for instance, is one of the inorganic compounds of greatest scientific and technological [6–9], a condition that is continually reiterated in new technologies where ZnO functionality plays, and may also play in the future, an exciting role [10] given its optical properties [11–14], its semiconductor nature [14, 15] and the physicochemical properties of its surface [16]. The renewed interest in this oxide is based on the development of new technologies that make it possible to obtain high-quality monocrystals and epitaxial layers, a basis for the manufacture of electronic and optoelectronic devices [12, 13]. The production of nanoparticles and nanostructures in general has also led to an increase in interest in ZnO considering its potential use in such fields as environmental remediation [17–19]. ZnO is a direct gap semiconductor with an energy gap of 3.4 eV. Because of the wide bandwidth it presents, and the exciton bonding energy (60 meV) at room temperature, ZnO is very attractive for optoelectronic applications [12–14].

Based on the aforementioned characteristics, and other properties that are indicated and described in the literature

✉ J. E. Rodríguez-Páez
jnpaez@unicauca.edu.co

¹ Grupo Cytemac, Departamento de Física-FACNED, Universidad del Cauca, Popayán, Cauca, Colombia

[10, 12–14], the technological use of ZnO is very broad and diverse, with emphasis on its use as a photoconductive ingredient [20] and as an activator in the vulcanization process [21]. Furthermore, the first studies on gas sensors were carried out using ZnO [22, 23] and it is still studied due to its sensitivity to ethanol and acetylene, as well as the presence of CO, NO and NO₂ [10, 12]. As a varistor (surge protector), ZnO was first used by Matsuoka, giving rise to an industry that employs large volumes of this oxide [24].

Titanium dioxide (TiO₂) meanwhile, an oxide that will be used with ZnO to form the composites of interest for this work, is also of great scientific and technological interest [25, 26]. TiO₂ can naturally present four polymorphs: TiO₂ (B), brookite, anatase and rutile and at least five synthetic polymorphs [27]. The rutile structure is the most thermodynamically stable phase at all pressures and temperatures. The structural properties of titania (TiO₂), especially the anatase and rutile polymorphs, make it very attractive for applications such as photocatalysis [28, 29], electrodes in semiconductor devices [30], catalysts [31] or support of catalysts [32, 33], white pigment in paints, cosmetics and toothpaste [34], in wastewater purification [35], bacterial disinfectant [36], self-cleaning coatings [37], and gas sensors [38, 39], among others.

Specifically, the compounds of ZnO–TiO₂ can combine the characteristics of the individual oxides, indicated above, which has allowed them to be used as photocatalysts in general [40], photodegradants [41] in the degradation of dyes: methylene blue [42] and Rhodamine B [43], photocatalytic oxidation of NO_x [44], antimicrobial [45], among other applications. As with nanoparticles in general, the physicochemical properties of ZnO–TiO₂ nanocomposites, and therefore their functionality, will be defined by the synthesis method employed.

Nanocomposites of ZnO–TiO₂ have been obtained using diverse methods including thermal decomposition of salts [46], impregnation [47], chemical vapor deposition [48], sol–gel [49], combustion [50], ultrasonic pyrolysis spray [51], hydrothermal [5], microwave-assisted [52], and electrospinning [53]. Of the recent research on the synthesis of ZnO–TiO₂ nanocomposites, the work of Ullah et al. stands out [54]. They synthesized nanocomposites of this system, initially forming single source molecular precursors (SSPs) that contained the two cations of interest ([Cl₂TiZn(dmae)₄] with dmae = dimethylaminoethanol), to have control over the hydrolysis of the bimetallic compound and therefore of the microstructure of the ZnO–TiO₂ nanocomposites synthesized. These solids were found to have a transformation of amorphous phase to wurtzite, with the ZnO and to brookite, of the TiO₂, on increasing the temperature of the heat treatment to which they were subjected from 200 to 600 °C. These nanocomposites of ZnO–TiO₂ showed a favorable photocatalytic

activity (degradation of methyl orange—MO). Elsewhere, Lachom et al. [55] obtained nanocomposites of ZnO–TiO₂ using coprecipitation. The precipitate they obtained had a ZnO:TiO₂ molar ratio of 0.75:0.25 and when it was calcined at 400 and 500 °C, in air, to obtain the crystalline solids, these had two phases: anatase and wurtzite. These nanocomposites also showed a good photocatalytic activity (greater removal of MO than the TiO₂ and ZnO particles individually). Finally, Nassar et al. [56] obtained nanocomposites of TiO₂/Zn₂TiO₂/ZnO/C using the Pechini sol–gel method and a heat treatment at 550 °C. To obtain the nanocomposites of interest, they considered a different molar ratio in the total of the metal cations, M (M = Ti + Zn) as well as a different M:CA (citric acid):EG (ethylene glycol) molar ratio. The solids obtained, in this wide range of compositions, showed: phase separation (tetragonal anatase and wurtzite), solid solutions (for compositions with low concentration of zinc or titanium) and the presence of Zn₂TiO₄ (for intermediate compositions). The products obtained by these researchers (TiO₂, ZnO, TiO₂/ZnO and TiO₂/Zn₂TiO₂/ZnO/activated carbon) showed a good catalytic activity, favorably removing Orange G—OG dye, in solution, under sunlight and under UV irradiation.

Examining the possibility of obtaining ZnO–TiO₂ nanocomposites using an easy and low cost synthesis method, since the adopted procedures may require high temperatures, tedious work and/or special equipment, in this work we propose the use of the polymeric complex—PC method (soft chemical method). This method has several advantages such as its low cost and its low-temperature operation; it is a simple method, with controllable parameters, and homogeneous blending at the molecular level [57, 58]. The basic idea of the PC method is to reduce individualities of the different metal ions, which can be achieved by encircling stable metal–chelate steadily complexes by growing polymer net. Immobilization of the metal–chelate complexes in that rigid organic polymer net reduces the segregation of particulate metals during the process of decomposition of the polymer at moderate temperatures.

In this work, ZnO–TiO₂ nanocomposites were synthesized using the polymerizable complex method. A methodology versatile and environmentally friendly was structured that ensured the control and reproducibility of the final product. In addition, the synthesized powders were suitably characterized in order to understand their physicochemical properties and establish the conditions of synthesis–structure–properties relationship, bearing in mind the potential applications of nanocomposites. Considering the nature of the synthesis process used, a mechanism was put forward that would allow explanation of the formation of Nanocomposites of ZnO–TiO₂.

2 Materials and Methods

2.1 Synthesis of the Ceramic Powders of ZnO, Without and With TiO₂

In the present work, ceramic powders of ZnO and ZnO–TiO₂ were obtained in concentrations of 1, 3, and 5% (wt%) of Ti⁴⁺. Generally, to obtain these ceramic powders, the following methodology was used. EG (Mallinckrodt 99.8%) was heated at 70 °C and CA anhydride (Merck 99.5%) added, maintaining a 4:1 ratio, respectively, until a homogeneous, translucent mixture was obtained. Subsequently, the mixture was brought to room temperature and the precursors were added. In the case of the ZnO system, zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Merck) was used and for the ZnO–TiO₂ systems, zinc acetate dihydrate and titanium tetrabutoxide (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄ Alfa 99%) were used. The precursors were added slowly while maintaining the mixture under constant stirring. Ammonium hydroxide NH₄OH (Fisher 28–30%) was then slowly added to the mixture, under continuous stirring, until a pH between 9.0 and 9.2 was reached.

When the process of addition of NH₄OH was complete, the mixture was heated to 120 °C until a resin was formed. This was placed in a furnace for 3 h at 300 °C, in all cases obtaining a black solid (precalcined) that was then macerated in an agate mortar. The resulting powders were heat treated at 500, 600 and 700 °C for 4 h.

2.2 Characterization of Ceramic Powders of the ZnO and ZnO–TiO₂ Systems

To determine their physicochemical properties, the synthesized powders were characterized using various techniques.

2.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA)

In order to establish the effect of heat treatment on the samples of the ZnO and ZnO–TiO₂ systems and determine the optimum temperature to obtain the oxide of interest, ATD and ATG analyzes were performed on the precalcinated samples at 300 °C at a rate of 5 °C/min in an air atmosphere. In this study, the NETZSCH STA 409 was used.

2.2.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

IR spectroscopy was used to determine the functional groups present in the synthesized samples of ZnO and ZnO–TiO₂ and to observe their evolution with the heat treatments to which the solids were subjected. The equipment used for

these tests was the Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 FT-IR spectrometer. Moreover, to analyze more carefully the bands present in the IR spectrum, deconvolution of the spectrum in the region between 700 and 400 cm⁻¹ was carried out, using the FITYK 0.8.6 software and the Voigt type function as a curve to perform this mathematical process.

2.2.3 X-Ray Diffraction (XRD)

This technique is used to determine the crystalline phases present in the ceramic powders of the ZnO and ZnO–TiO₂ systems, verifying the existence of solid solutions or new Zn–Ti–O compounds, so as to obtain the crystallite size of each of the samples. The diffractograms were taken with the Pro PANalytical X'Pert X-ray equipment that has a copper anode, Cu k_{α} = 1.540598 Å in the interval between 20° and 70°. The Scherrer formula ($D = k\lambda/B \cos \theta$) was used to determine the size of crystallite.

2.2.4 Scanning Electron Microscope (SEM)

Using this technique, the size and shape of the particles was determined, as well as their state of agglomeration; the FEI Inspect 50 microscope was used.

2.2.5 Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV–Vis)

In the present work, UV–Vis absorption spectra were taken of the samples of synthesized ZnO and ZnO–TiO₂. These spectra were taken with a Thermo Scientific Genesys 6 UV–Vis, in a range of wavelength between 190 and 700 nm, using quartz cells of 1 cm in length. The samples to be analyzed were prepared by taking 4.0 mg of the ceramic powder, which was then dispersed in 20 mL of distilled water, obtaining a concentration of 200 ppm of the nanoparticles of ZnO or ZnO–TiO₂. To get a better dispersion of the nanoparticles and avoid any possible agglomeration, the suspension was placed in ultrasound for 20 min, prior to taking its spectrum.

3 Results and Discussion

3.1 Thermal Analysis

Figure 1 shows the TDA/TGA curves corresponding to the solids from the ZnO–TiO₂ systems. In each case it can be seen that at temperatures below 100 °C there is a loss of mass of approximately 7% that can be attributed to volatilization of the water adsorbed on the surface of the material and to which the corresponding endothermic peak seen in the TDA curves can be associated; this event is most clearly seen in the sample containing 5% Ti⁴⁺. In the range between: 150–550 °C (ZnO), 150–650 °C (99% ZnO–1%

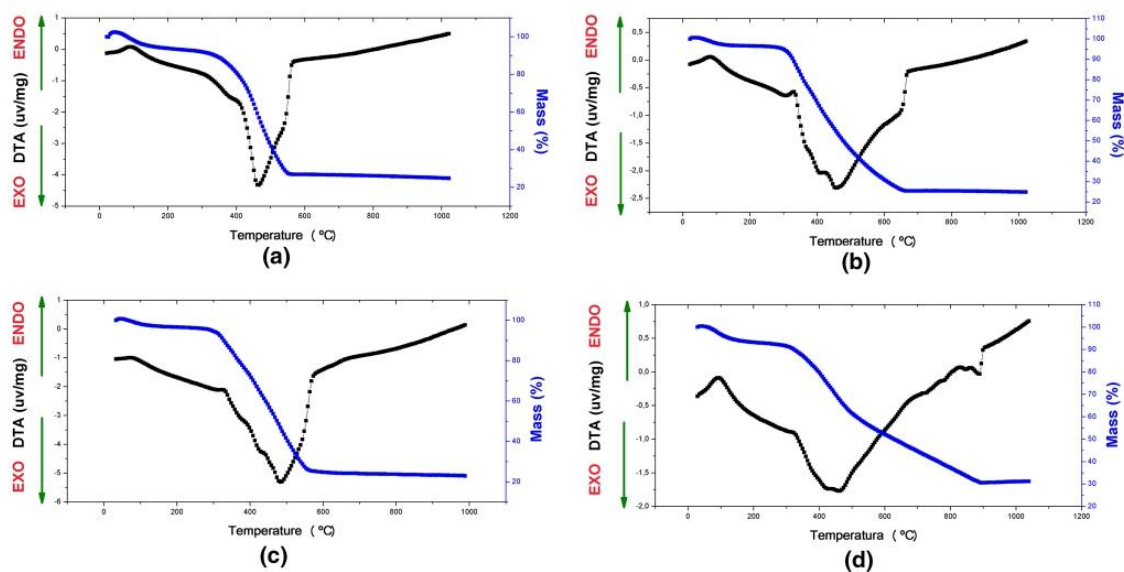


Fig. 1 TDA/TGA curves in an air atmosphere corresponding to the samples of: **a** ZnO, **b** 99% ZnO–1% Ti⁴⁺, **c** 97% ZnO–3% Ti⁴⁺ and **d** 95% ZnO–5% Ti⁴⁺, heat treated at 300 °C

Ti⁴⁺), 150–550 °C (97% ZnO–3% Ti⁴⁺), and 150–850 °C (95% ZnO–5% Ti⁴⁺), there was a substantial weight loss, close to 75%, corresponding to the large exothermic peak that appears in this temperature range in the different DTA curves; this peak would correspond to the total decomposition of the precursors (oxidation of the organic phase present in the solids) and to the formation of the oxide of interest.

3.2 FT-IR Spectroscopy

Figure 2 shows the overlay of IR spectra corresponding to the ZnO and ZnO–TiO₂ samples heat treated at 500, 600, and 700 °C.

To carry out a more detailed analysis of the IR spectra in Fig. 2 corresponding to the synthesized powders treated at 500 °C, the process of deconvolution was performed for the spectra in the range between 700 and 400 cm⁻¹.

On carrying out the deconvolution process in the range between 700 and 400 cm⁻¹, Fig. 3, clear differences could be seen between the spectrum of ZnO and those of the ZnO–TiO₂ nanocompounds. In the spectra, bands were found associated with bending and stretching vibrational modes of the Zn–O bond, as reported in the literature [59], and to that of the Zn–O–Ti bond (Table 1). The Zn–O bonds were seen to be affected by the incorporation of Ti⁴⁺, showing a displacement and change in the intensity of the bands, particularly in those located around 425 and 558 cm⁻¹.

3.3 Crystallite Structure

Figure 4 shows the overlay of X-ray diffractograms corresponding to samples of ZnO, 99% ZnO–1% Ti⁴⁺, 97% ZnO–3% Ti⁴⁺ and 95% ZnO–5% Ti⁴⁺ heat treated at: (a) 500 °C and (b) 700 °C. In all diffractograms, the predominant crystalline phase was wurtzite (PDF 75-1526), this being the only phase found for the samples heat treated at 500 °C. Careful observation shows a slight displacement of the peaks, which indicates the formation of a solid solution between ZnO and TiO₂. In the diffractogram of the sample treated at 700 °C, small peaks corresponding to zinc titanate—Zn₂TiO₄ (PDF 73-578) are also observed.

Figure 5 shows the evolution of crystallite size with increases in temperature for the different Ti⁴⁺ concentrations, calculated considering peak (101). For the samples treated at 500 °C, the one with the largest crystallite size was pure ZnO (24.28 nm) and the smallest size was for 5% Ti⁴⁺ (16.89 nm), a result that suggests that the incorporation of titanium restricted crystallite growth. This behavior held true only up to ~630 °C because from this temperature the sample with 3% Ti⁴⁺ was the one that had the largest crystallite size.

3.4 Size, Morphology and State of Agglomeration of the Synthesized Particles

Figure 6 shows the micrographs of solids corresponding to the different ZnO–TiO₂ systems treated at 500 °C. The

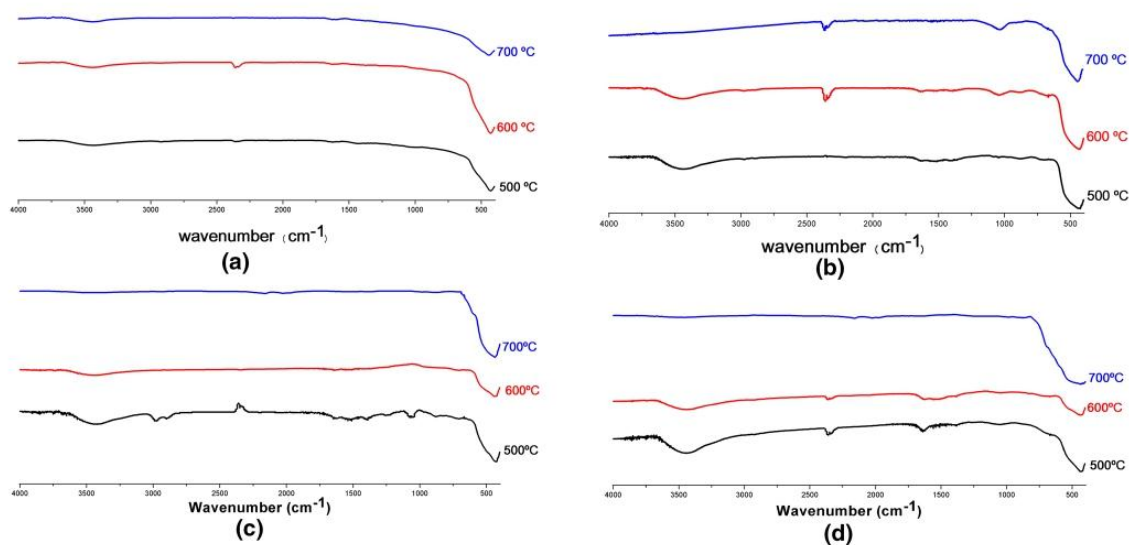


Fig. 2 Overlay of IR spectra of materials synthesized in this work: **a** ZnO, **b** 99% ZnO–1% Ti⁴⁺, **c** 97% ZnO–3% Ti⁴⁺ and **d** 95% ZnO–5% Ti⁴⁺, heat treated at 500, 600, and 700 °C

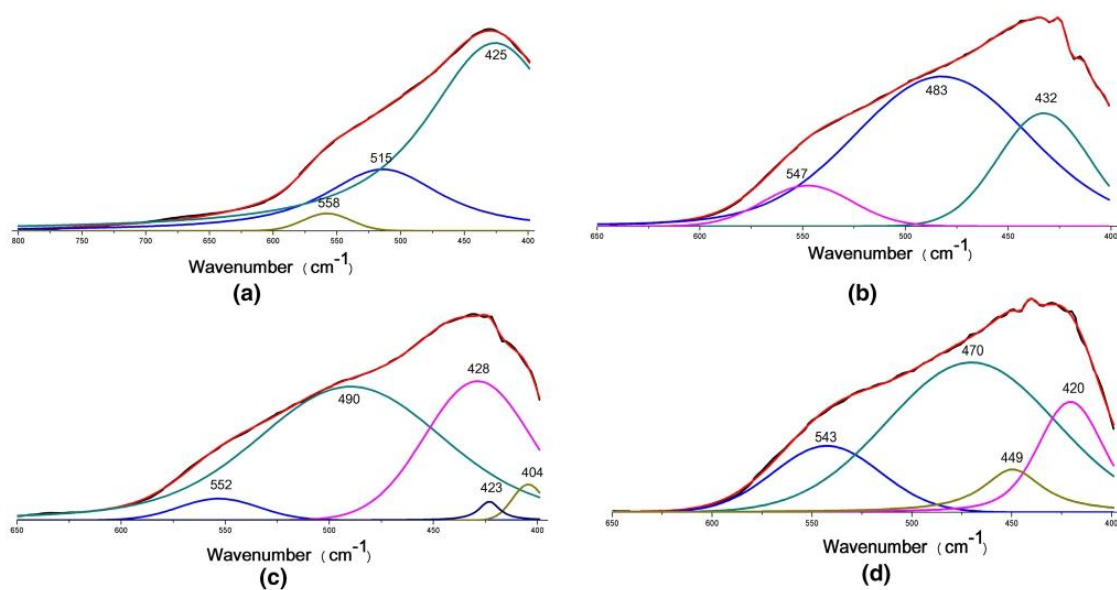


Fig. 3 Deconvolution of IR spectra corresponding to the samples: **a** ZnO, **b** 99% ZnO–1% Ti⁴⁺, **c** 97% ZnO–3% Ti⁴⁺ and **d** 95% ZnO–5% Ti⁴⁺ heat treated at 500 °C, in the range between 700 and 400 cm⁻¹

presence can be seen of large agglomerates whose primary particles are spheroidal, with a size smaller than 100 nm, smaller than those of the 5% Ti⁴⁺ sample.

3.5 Ultraviolet–Visible Spectroscopy (UV–Vis)

Figure 7 shows the overlay of UV–Vis absorption spectra of solids synthesized and heat-treated at 500 °C. In all cases

Table 1 Bands obtained by deconvolution of IR spectra, between 400 and 700 cm^{-1} , of ZnO and ZnO–TiO₂ samples heat treated at 500 °C

Bands (cm^{-1})				Bonds
100% ZnO	99% ZnO–1% Ti ⁴⁺	97% ZnO–3% Ti ⁴⁺	95% ZnO–5% Ti ⁴⁺	
558 (^l)	547 (^l)	552 (^l)	543 (^m)	Zn–O [59]
515 (^s)	–	–	–	Zn–O [59]
–	483 (^{ss})	490 (^{ss})	470 (^{ss})	Zn–O–Ti
–	–	–	449 (^l)	i?
425 (^{ss})	432 (^s)	428 (^s)–423 (^l)	420 (^m)	Stretching—Zn–O [60]
–	–	404 (^l)	–	i?

SS very intense, S intense, m moderate intensity, l low intensity

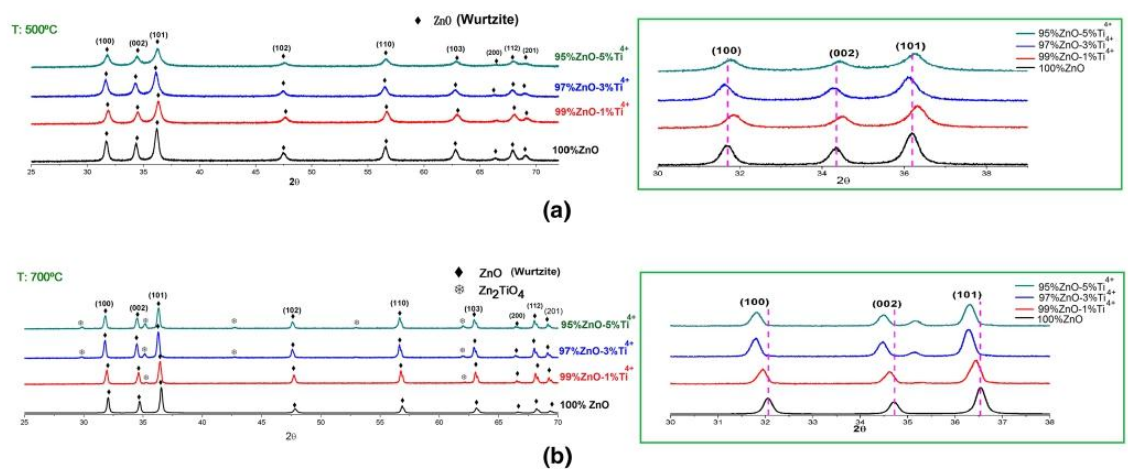
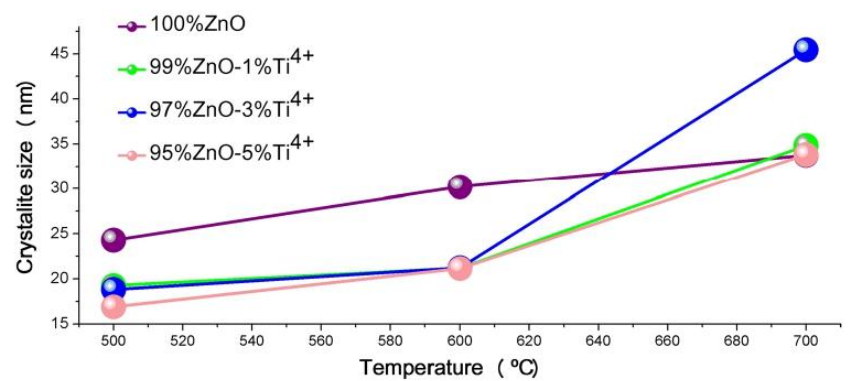


Fig. 4 X-ray diffractograms corresponding to samples of the systems ZnO, 99% ZnO–1% Ti⁴⁺, 97% ZnO–3% Ti⁴⁺ and 95% ZnO–5% Ti⁴⁺ heat treated at: **a** 500 °C and **b** 700 °C. (Color figure online)

Fig. 5 Crystallite size as a function of temperature for samples of the ZnO–TiO₂ systems, heat treated at 500, 600, and 700 °C. (Color figure online)



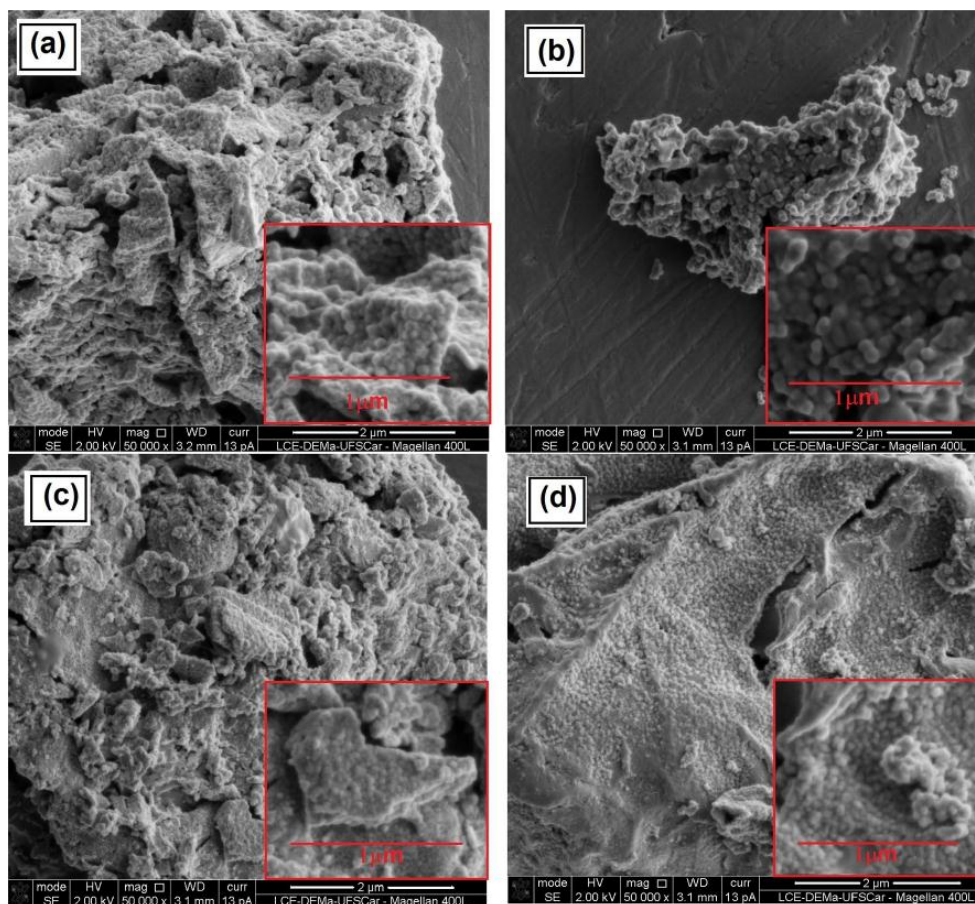


Fig. 6 Micrographs corresponding to samples of the systems of ZnO, without and with TiO_2 : **a** ZnO, **b** 99% ZnO–1% Ti^{4+} , **c** 97% ZnO–3% Ti^{4+} and **d** 95% ZnO–5% Ti^{4+} , heat treated at 500 °C

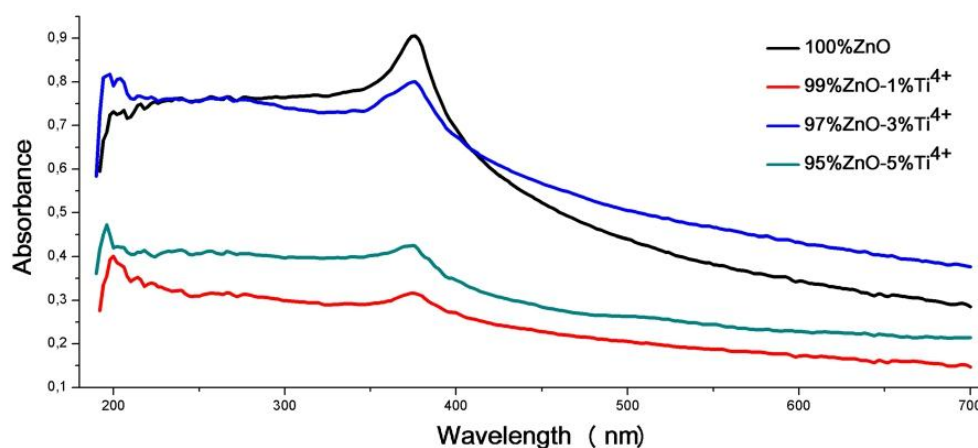


Fig. 7 UV–Vis absorption spectra corresponding to the samples of ZnO– TiO_2 synthesized in this work and heat treated at 500 °C. (Color figure online)

a band is seen in the range between 350 and 425 nm, with a maximum around 375 nm corresponding to an energy value of 3.31 eV, a value that would be associated with the energy gap value of the solid. In samples containing Ti^{4+} , the appearance is also observed of a band between 250 and 270 nm, with an energy value of ~ 4.86 eV, which may be associated with an exciton absorption peak of nanoparticles whose width of the gap is larger that corresponding to the wavelength of 375 nm ($E_g = 3.31$ eV). A similar result was reported by Talam et al. [61] who found an absorbance peak around 258 nm that they associated with ZnO-NPs with a size of 2.07 nm.

The spectra in Fig. 7 show variations in absorbance that can be explained taking into account the formation

of agglomerates in the suspension that, when sedimented, cause a decrease in absorbance [62], a behavior more evident in the titanium-doped samples (Fig. 7).

A deconvolution process was carried out to find out more about the UV-Vis spectra of the samples of interest. The results are shown in Fig. 8. The energy values ($E = hc/\lambda$) corresponding to the bands of the spectra in Fig. 8 are indicated in Table 2.

The bands indicated in Table 2 correspond mainly to transitions between bands (valence band-conduction band, standing out the band at ~ 375 nm (3.31 eV) related to the band gap). The band at 528 nm (2.35 eV) for pure ZnO, and 569 nm (2.18 eV), 590 nm (2.10 eV), and 518 nm (2.39 eV) for those doped with Ti^{4+} , may be attributed to electronic transitions that

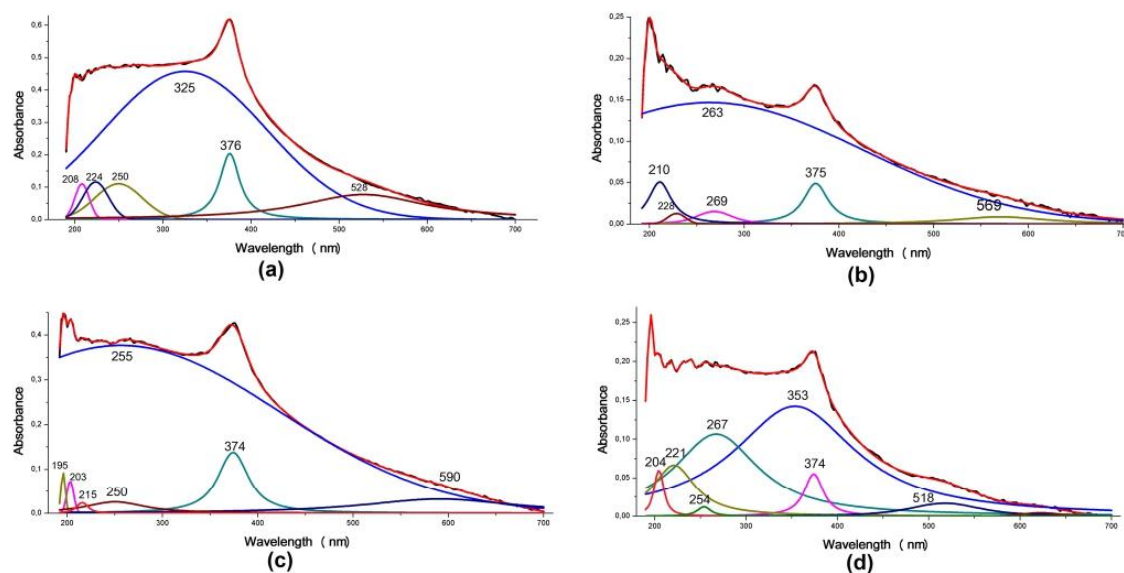


Fig. 8 Deconvolution of UV-Vis spectra corresponding to samples: **a** ZnO, **b** 99% ZnO-1% Ti^{4+} , **c** 97% ZnO-3% Ti^{4+} and **d** 95% ZnO-5% Ti^{4+} , heat treated at 500 °C

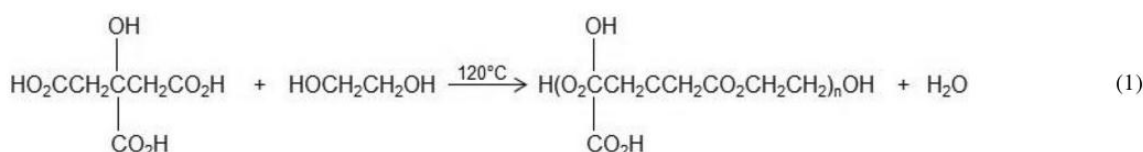
Table 2 UV-Vis absorption bands and respective energy values corresponding to ZnO samples of ZnO, without and with Ti^{4+} , synthesized in this work

100% ZnO		99% ZnO-1% TiO_2		97% ZnO-3% TiO_2		95% ZnO-5% TiO_2	
Wave-length (nm)	Energy (eV)	Wave-length (nm)	Energy (eV)	Wave-length (nm)	Energy (eV)	Wave-length (nm)	Energy (eV)
528	2.35	569	2.18	590	2.10	518	2.39
376	3.30	375	3.31	374	3.32	374	3.32
325	3.81	269	4.61	255	4.86	353	3.51
250	4.96	263	4.71	250	4.96	267	4.64
224	5.54	228	5.44	215	5.77	254	4.88
208	5.96	210	5.90	203	6.11	221	5.61
—	—	—	—	195	6.36	204	6.08

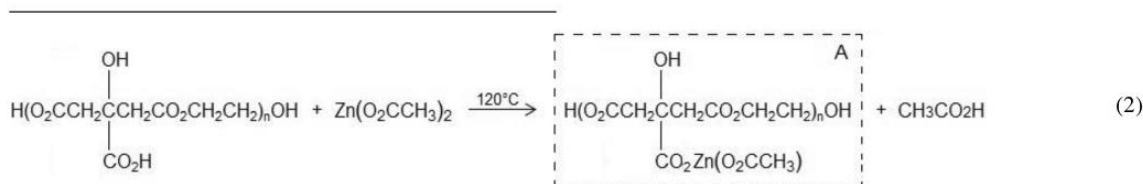
would involve states located in the energy gap, generated by the defects present in the structure of the synthesized samples. Moreover, the band located at ~ 250 nm (4.99 eV) and one around ~ 210 nm (5.90 eV) are observed in all the spectra. These might correspond to electronic transitions from the deep levels of the valence band [61, 62] or be related to the effects of the quantum confinement.

3.6 Proposed Model to Explain the Formation of ZnO–TiO₂ Nanocomposites

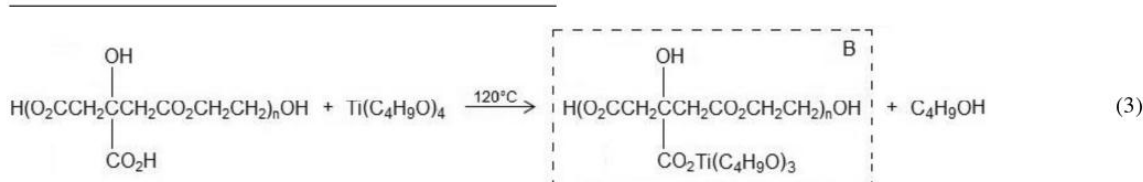
Taking account of the different stages of the synthesis process used to obtain the ZnO–TiO₂ nanocomposites, the following



a. Esterification of CA with EG [63, 64]:



b. To a greater extent, chelation of zinc acetate:

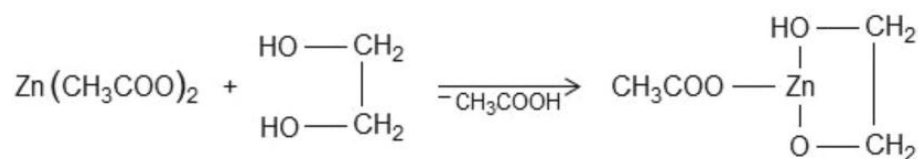


c. To a lesser extent, chelation of titanium tetrabutoxide:

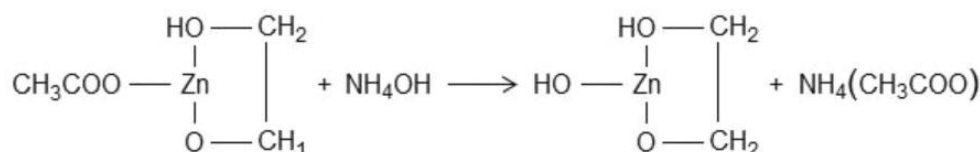
The development of these reactions during the heat treatment would be accompanied by the increase in the viscosity of the system, as could be observed experimentally. In addition, heating the original mixture at 120 °C for 2 h promoted esterification reactions (Eq. 1) and the formation of stable Zn–Ti chelate complexes (Eqs. 2, 3) such as Zn–CA and Zn–Ti–CA complexes; as indicated by Kakihana [63], many of the Zn–citrate and Zn–Ti–citrate complexes can be soluble and stable in EG and water.

After cooling the CA–EG solution, precursors of zinc (zinc acetate) and titanium (titanium tetrabutoxide) were added, bearing in mind their concentrations: 1, 3 and 5 wt%

Theoretical calculations by Tai and Lessing [65] meanwhile indicated that the critical composition of the EG/CA mixture to favor gelation, considering a simplified



Scheme 1 Interaction between non-dissociated $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and excess EG



Scheme 2 Effect of NH_4OH on the intermediary zinc complex

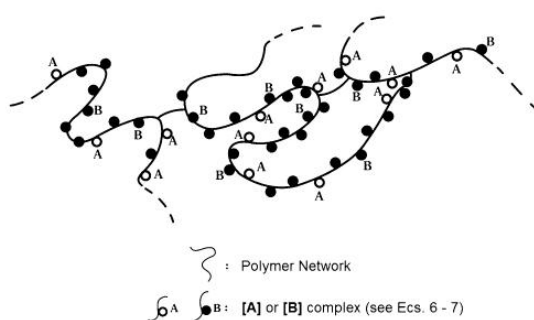


Fig. 9 Diagram representing the resin that would be formed during the Pechini process (adaptation of [63])

polyesterification of the system, was 60/40 (molar ratio). In this work, this critical composition was not used, rather the $\text{EG}/\text{CA} = 80/20$ ratio proposed by Pechini in his original patent [66] was used, whereby esterification of the CA, either free or in complex, occurred in the presence of an excess of EG. This excess EG could act as a solvent, increasing the solubility of the precursors of Zn and Ti in the early stages of the process, and/or promoting certain chemical reactions with, for example, the non-dissociated $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, as indicated in Scheme 1:

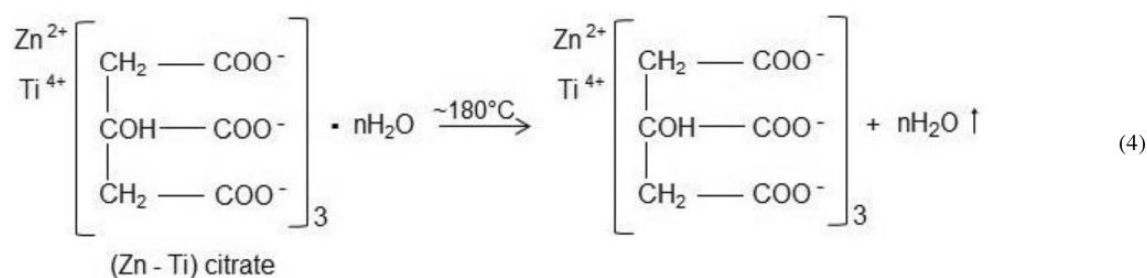
In Scheme 1, a Zn(II) complex would form, with CH_3COOH also being produced in the system. In this case,

the Zn^{2+} ion would only be chelated with the terminal hydroxyl groups.

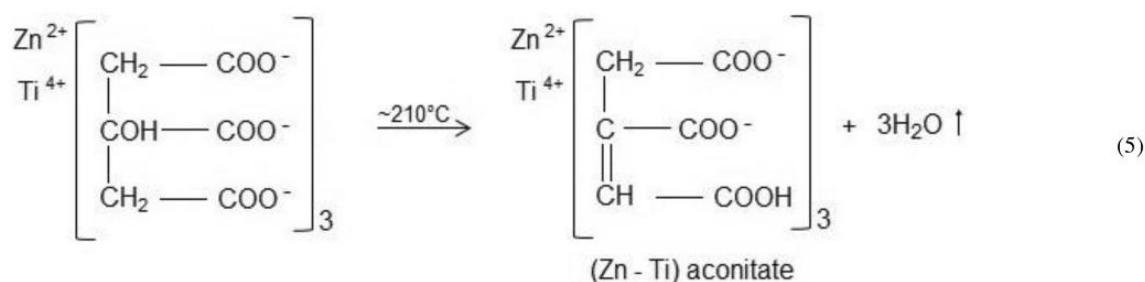
On adding NH_4OH to the system, before undergoing heat treatment at 120°C , reactions such as in Scheme 2 may be favored:

During heat treatment of the original mixture at 120°C , the reactions indicated above would be favored, as well as the evaporation of the different solvents present—EG and H_2O —promoting the esterification of the system. These processes would lead to the formation of a transparent polymer resin, which was observed experimentally. Given the high thermal stability of the citrates of Zn and/or Zn–Ti at the working temperature [63], they ought to remain “congealed” in the polymer network made up of randomly branched polymer molecules, propitiated, for example, by the three functional carboxylic acid groups that CA possesses, which would favor the formation of a polymer network as shown in Fig. 9, where “A” and “B” represent the complexes indicated in reactions 2 and 3.

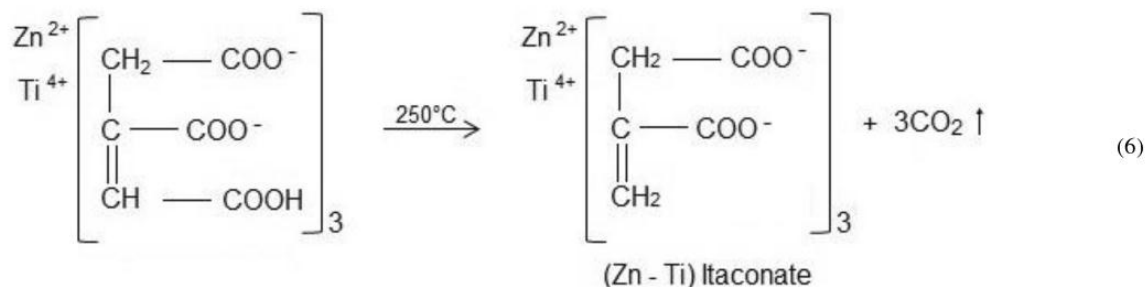
On heating the resin at 300°C for 3 h, the polymer network would be disrupted (Fig. 9), thus promoting oxidation mainly of the Zn–CA and Zn–Ti–CA complexes. It is expected that these complexes will decompose thermally in a manner similar to what occurs in other systems [67–69]. Initially, there ought to be the release of coordination water molecules, at approximately 180°C [68], by means of the reaction:



with the subsequent formation of metal aconitates around 210 °C [67, 68] by the following reaction:

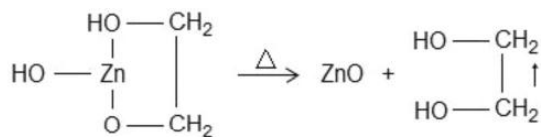


and the decomposition of the (Zn-Ti) aconitate to (Zn-Ti) itaconate at ~250 °C [67], by the decarboxylation of the first complex through the following reaction:



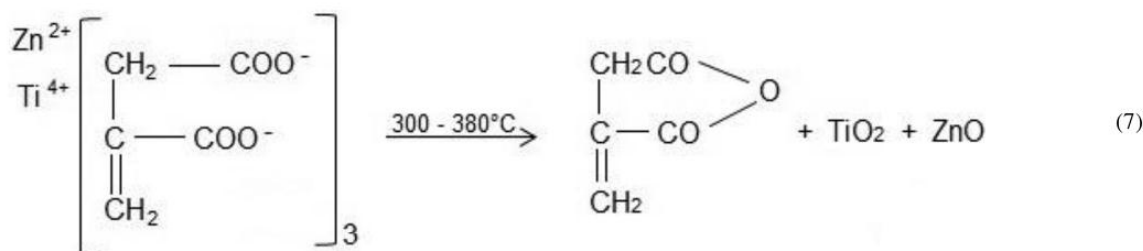
Bearing in mind the above reactions, it is expected that Zn-aconitate, (Zn-Ti) aconitate, Zn-itaconate, and (Zn-Ti) itaconate would predominate in the black,

pre-calcined sample and its thermal decomposition would be shown in the DTA-TGA curves in Fig. 1. It is expected, therefore, that the start of the exothermic



Scheme 3 Obtaining ZnO through the decomposition of complexes

peak (~ 300 °C) in the DTA curve (Fig. 1) shows the decomposition of the itaconate compounds, with both Zn^{2+} (Fig. 1a, shoulder around ~ 380 °C), and $\text{Zn}^{2+}\text{-Ti}^{4+}$ (Fig. 1b–d), with two shoulders at ~ 350 and ~ 420 °C, through the reaction:



with the oxides in an amorphous state. Both the itaconic anhydride and the (Zn–Ti) salts of itaconic acid would decompose between ~ 400 and ~ 550 °C for the system with only Zn^{2+} as cation (Fig. 1a) and between ~ 400 and ~ 670 °C for the system containing both Zn^{2+} and Ti^{4+} (Fig. 1b–d). As indicated by Gajbhiye et al. in their work [68], it is possible that hydrozincite (ZnCO_3) is formed between 260 and 320 °C, and between 320 and 450 °C ZnO with Ti^{4+} is found, along with traces of CO_2 trapped in the network; moreover, at above 450 °C, titanium rearrangement may be present in the ZnO structure. As can be seen in Fig. 1, formation of Zn_2TiO_4 may begin above 550 °C through a solid state diffusion process ($2\text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Zn}_2\text{TiO}_4$), a proposal that is verified by the X-ray diffractograms of samples treated at 700 °C (Fig. 4), where well-crystallized zinc titanate appears. Further, during heat treatment in the solid sample, a reaction as outlined in Scheme 3 might develop:

A reaction that ought to occur at $T < 500$ °C because in the X-ray diffractogram of the samples treated at 500 °C, the ZnO appears well-crystallized, with the peaks slightly displaced by the incorporation of Ti^{4+} into the wurtzite structure of ZnO (Fig. 4).

4 Conclusions

Spherical nanoparticles of the ZnO– TiO_2 system were obtained in a controlled and reproducible way by means of the Pechini method. The size of the nanoparticles decreased on adding titanium. All samples gave wurtzite type ZnO as the main crystalline phase. Adding Ti^{4+} generally encouraged the formation of a solid solution, while the formation of Zn_2TiO_4 was seen in the samples heat treated at 700 °C. Regarding crystallite size, for the samples treated at 500 °C, the largest size was shown by pure ZnO (24.28 nm) while for the 5% Ti^{4+} sample it was smallest (16.89 nm). UV–Vis absorption spectra showed a band in the range between 350 and 425 nm, with a maximum around 375 nm (3.31 eV)

related to the ZnO band gap value. A band was also present between 250 and 270 nm (~ 4.86 eV) that may be attributed to an exciton absorption peak due to the smallest nanoparticles whose gap is higher than that corresponding to the wavelength of 375 nm ($E_g = 3.31$ eV), and one around ~ 210 nm that may correspond to electronic transitions from the deep levels of the valence band. Furthermore, the samples that contained Ti^{4+} had a higher absorbance in the visible.

Acknowledgements AMC is grateful to COLCIENCIAS for the financial assistance received through the Young Researcher program VRI-ID 4285. We would like to thank the University of Cauca for having allowed us the use of their laboratories to carry out the experimental side of this project and the vice-Rectorate of Research (VRI) for logistic support. We are especially grateful to Colin McLachlan for suggestions relating to the English text.

References

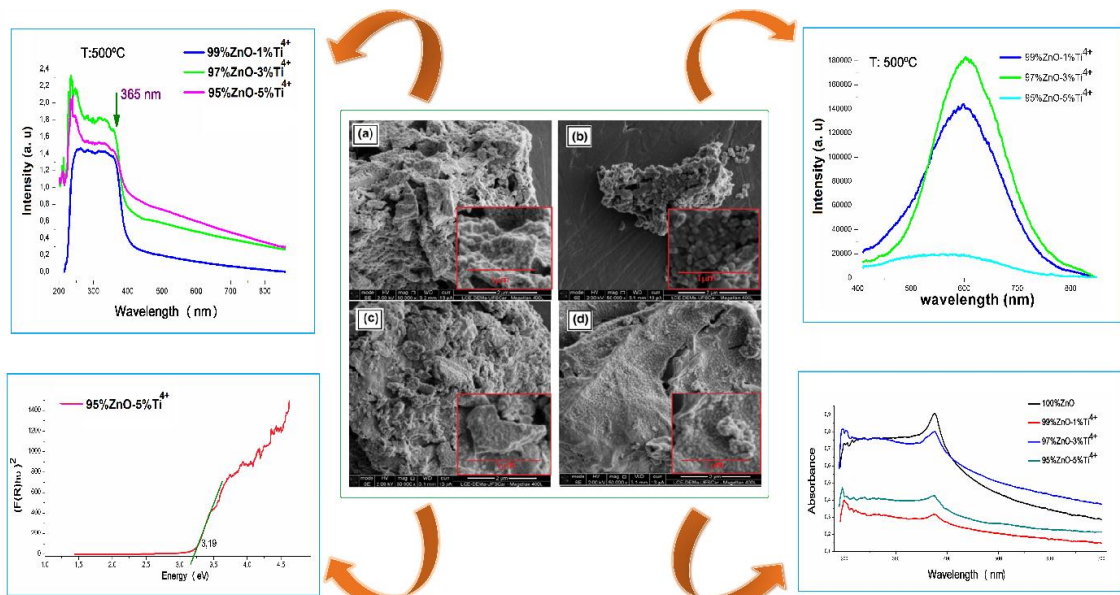
1. F.N. Dulin, D.E. Rase, Phase equilibria in system ZnO– TiO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* **43**(3), 125–131 (1960). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb14326.x>
2. S.F. Bartram, R.A. Slepetyts, Compound formation and crystal structure in the system ZnO– TiO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.* **44**(10), 493–499 (1961). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13712.x>
3. A. Navrotsky, A. Muan, Phase equilibria and thermodynamic properties of solid solutions in the systems ZnO–CoO– TiO_2 and

- ZnO-NiO-TiO₂ at 1050 °C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 3471–3484 (1970). [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80156-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80156-7)
4. U. Steinike, B. Wallis, Formation and structure of Ti-Zn-oxides. *Cryst. Res. Technol.* **32**(1), 187–193 (1997). <https://doi.org/10.1002/crat.2170320119>
 5. D. Chen, H. Zhang, S. Hu, J. Li, Preparation and enhanced photoelectrochemical performance of coupled bicomponent ZnO-TiO₂ nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **112**, 117–122 (2008). <https://doi.org/10.1021/jp077236a>
 6. H.E. Brown, *Zinc Oxide: Properties and Applications* (International Lead Zinc Research Organization, New York, 1976)
 7. U. Ozgur, I.A. Ya, C. Liu et al., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
 8. C. Klingshim, ZnO: from basics towards applications. *Phys. Status Solidi B* **244**, 3027–3037 (2007). <https://doi.org/10.1002/psb.200743072>
 9. C. Klingshim, ZnO material, physics and applications. *ChemPhysChem* **8**, 782–803 (2007). <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>
 10. A. Moezzi, A.M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. *Chem. Eng. J.* **185–186**, 1–22 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
 11. B. Djurišić, Y.H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures. *Small* **2**, 944–961 (2006). <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>
 12. C. Jagadish, S. J. Pearton (eds.), *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications* (Elsevier Ltd., Amsterdam, 2006)
 13. H. Morkoç, Ü Özgür, *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology* (Wiley, Weinheim, 2009). <https://doi.org/10.1002/9783527623945>
 14. F. Klingshirn, B.K. Meyer, A. Waag et al., *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications* (Springer, Berlin, 2010). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-10577-7>
 15. A. Janotti, C.G. Van der Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501/126501–126501/12659 (2009). <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>
 16. C. Wöll, The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **82**, 55–120 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.12.002>
 17. J.R. Lead, E. Smith, *Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology* (Wiley, West Sussex, 2009). <https://doi.org/10.1002/9781444307504>
 18. P. Pichat (ed.), *Photocatalysis and Water Purification, Materials for Sustainable Energy and Development* (Wiley, Weinheim, 2013). <https://doi.org/10.1002/9783527645404>
 19. H. Kisch, *Semiconductor Photocatalysis: Principles and Applications*. (Wiley, Weinheim, 2015). <https://doi.org/10.1002/9783527673315>
 20. D. Vogel, P. Krüger, J. Pollmann, Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials. *Phys. Rev. B* **52**, R14316 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14316>
 21. P.J. Nieuwenhuizen, Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. *Appl. Catal. A* **207**, 55–68 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00613-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00613-X)
 22. G. Heiland, Zum Einfluß von adsorbierten sauerstoff auf die elektrische leitfähigkeit von zinkoxydkristallen. *Z. Phys.* **138**, 459–464 (1954). <https://doi.org/10.1007/BF01340692>
 23. N.M. Beekmans, Effect of oxygen chemisorption and photodesorption on the conductivity of ZnO powder layers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **74**, 31–45 (1978). <https://doi.org/10.1039/F19787400031>
 24. M. Matsuoka, Nonohmic properties of zinc oxide ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**(6), 736–746 (1971). <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.736>
 25. X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **107**, 2891–2959 (2007). <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
 26. S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles. *Chin. Sci. Bull.* **56**(16), 1639–1657 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>
 27. J.F. Banfield, D.R. Veblen, Conversion of perovskite to anatase and TiO₂ (β): a TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relations among the TiO₂ minerals. *Am. Mineral.* **77**, 545–557 (1992)
 28. M. Kaneko, I. Okura eds., *Photocatalysis: Science and Technology* (Spring, New York, 2002). [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00234-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00234-X)
 29. M. Anpo, P. V. Kamat (eds.), *Environmentally Benign Photocatalysts* (Springer, New York, 2010). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0>
 30. G. Nogami, R. Shiratsuchi, S. Ohkubo, Energy relaxation mechanism of electroluminescence in sintered TiO₂ electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **138**(3), 751–758 (1991). <https://doi.org/10.1149/1.2085670>
 31. J. Geserick, T. Froeschl, N. Huesing et al., Molecular approaches towards mixed metal oxides and their behaviour in mixed oxide support Au catalysts for CO oxidation. *Dalton Trans.* **40**, 3269–3286 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0DT00911C>
 32. Z. Zhang, A. Kladi, X.E. Verykios, Spectroscopic study of the effects of carrier doping on the surface structure of Rh/TiO₂ catalysts and on their interaction with CO and H₂. *J. Phys. Chem.* **98**, 6804–6811 (1994). <https://doi.org/10.1021/j100078a024>
 33. M.M. Shubert, V. Plzak, J. Garcke et al., Activity, selectivity and long-term stability of different metal oxide supported gold catalysts for the preferential CO oxidation in H₂-rich gas. *Catal. Lett.* **76**, 143–150 (2001). <https://doi.org/10.1023/A:1012365710979>
 34. W.P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, Paper whiteners: I. Titania coated silica. *J. Colloid Interface Sci.* **156**, 56–65 (1993). <https://doi.org/10.1006/jcis.1993.1080>
 35. A. Mills, H.R. Davis, D. Worsley, Water purification by semiconductor photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **22**, 417–425 (1993). <https://doi.org/10.1039/CS99322000417>
 36. P.C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake et al., Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 4094–4098 (1999)
 37. Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg et al., Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *J. Mater. Res.* **10**, 2842–2848 (1995). <https://doi.org/10.1557/JMR.1995.2842>
 38. G. Sheveglieri (ed.), *Gas Sensors* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992)
 39. G. Eranna, *Metal Oxide Nanostructures as Gas Sensing Devices* (Taylor & Francis, Boca Raton, 2012). <https://doi.org/10.1201/b11367-1>
 40. S.S. Silva, F. Magalhães, M.T.C. Sansiviero, Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ testes fotocatalíticos. *Quím. Nova* **33**(1), 85–89 (2010). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100016>
 41. G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López-Muñoz et al., Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 2. Surface, bulk characterization, and 4-Nitrophenol photodegradation in liquid–solid regime. *J. Phys. Chem. B* **105**(5), 1033–1040 (2001). <https://doi.org/10.1021/jp003173j>
 42. H. Sutamto, L. Nurhasanah, E. Hidayanto et al., Synthesis and characterization of ZnO:TiO₂ nano composites thin films deposited on glass substrate by sol-gel spray coating technique. *AIP Conf. Proc.* **1699**, 040005, (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4938320>
 43. J.D. Chen, W.S. Liao, Y. Jiang et al., Facile fabrication of ZnO/TiO₂ heterogeneous nanofibres and their photocatalytic behaviour and mechanism towards Rhodamine B. *Nanomater. Nanotechnol.* **6**, 9 (2016). <https://doi.org/10.5772/62291>

44. N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Pomoni et al., Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO_2 thin films. *Catal. Today* **252**, 41–46 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.008>
45. S. Ruffolo, M. La Russa, M. Malagodi et al., ZnO and ZnTiO_3 nanopowders for antimicrobial stone coating. *Appl. Phys. A* **100**(3), 829–834 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5658-4>
46. A. Habib, T. Shahabat, N.M. Bahadur, I.M. Ismail, A.J. Mahmood, Synthesis and characterization of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ nanocomposites and their applications as photocatalysts. *Int. Nanolett.* **3**, 5 (2013). <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-5>
47. W. Ahmad, U. Mehmood, A. Al-Ahmed, F.A. Al-Sulaiman, M.Z. Aslam, M.S. Kamal, R.A. Shawabkeh, Synthesis of Zinc oxide/titanium dioxide (ZnO/TiO_2) nanocomposites by wet incipient wetness impregnation method and preparation of ZnO/TiO_2 paste using poly (Vinylpyrrolidone) for efficient dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta* **222**, 473–480 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.200>
48. G. Barreca, A.P. Comini, A. Ferrucci, C. Gasparotto, C. Maccato, G. Maragno, E. Sberveglieri, Tondello, First example of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ nanocomposites by chemical vapor deposition: structure, morphology, composition, and gas sensing performances. *Chem. Mater.* **19**(23), 5642–5649 (2007). <https://doi.org/10.1021/cm7019901>
49. Y. Dimitriev, Y. Ivarova, A. Staneva, M. Alexandrov, M. Mancheva, R. Yordanova, C. Dushkin, N. Kaneva, C. Iliev, Synthesis of submicron powders of ZnO and $\text{ZnO}-\text{M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{TiO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$) by sol-gel methods. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* **44**(3), 235–242 (2009)
50. A.D. Bachvarova-Nedelcheva, R.S. Iordanova, A.M. Stoyanova, R.D. Gegova, Y.B. Dimitriev, A.R. Loukanov, Photocatalytic properties of ZnO/TiO_2 powders obtained via combustion gel method. *Cent. Eur. J. Chem.* **11**(5), 364–370 (2013). <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0167-2>
51. K. Ohshima, K. Tsuto, K. Okuyama, N. Tohge, Preparation of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ composite fine particles using the ultrasonic spray pyrolysis method and their characteristics on ultraviolet cut-off. *Aerosol Sci. Technol.* **19**(4), 468–477 (1993). <https://doi.org/10.1080/02786829308959652>
52. C.H. Ashok, K. Venkateswara Rao, ZnO/TiO_2 nanocomposite rods synthesized by microwave-assisted method for humidity sensor application. *Superlattices Microstruct.* **76**, 46–54 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.029>
53. X. Liu, Y.-Y. Hu, R.-Y. Chen, Z. Chen, H.-C. Han, Coaxial nanofibers of $\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ heterojunction with high photocatalytic activity by electrospinning technique, synthesis and reactivity in inorganic. *Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **44**, 449–453 (2014). <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.776590>
54. H. Ullah, K.A. Khan, W.U. Khan, ZnO/TiO_2 nanocomposite synthesized by sol gel from highly soluble single source molecular precursor. *Chin. J. Chem. Phys.* **27**(5), 548–554 (2014). <https://doi.org/10.1063/1674-0068/27/05/548-554>
55. V. Lachom, P. Poolcharuansin, P. Laokul, Preparation, characterization and photocatalytic activity of a ZnO/TiO_2 nanocomposite. *Mater. Res. Express* **4**(3), 035006 (2017). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa60d>
56. M.Y. Nassar, A.A. Ali, A.S. Amin, A facile Pechini sol-gel synthesis of $\text{TiO}_2/\text{Zn}_2\text{TiO}_7/\text{ZnO}/\text{C}$ nanocomposite: an efficient catalyst for the photocatalytic degradation of Orange G textile dye. *RSC Adv.* **7**, 30411–30421 (2017). <https://doi.org/10.1039/c7ra04899h>
57. M. Kakihana, M. Yoshimura, Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1427–1443 (1999). <https://doi.org/10.1246/bcsj.72.1427>
58. M. Kakihana, Synthesis of high-performance ceramics based on polymerizable complex method. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **117**(8), 857–862 (2009). <https://doi.org/10.2109/jcersj2.117.857>
59. K. Sowri Babu, R.A. Ramachandra, C. Sujatha et al., Synthesis and optical characterization of porous ZnO . *J. Adv. Ceram.* **2**(3), 260–265 (2013). <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0069-6>
60. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry* (Wiley, New York, 2009). <https://doi.org/10.1002/9780470405888>
61. S. Talam, S. Rao Karumuri, N. Gunnam, Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *ISRN Nanotechnol.* (2012). <https://doi.org/10.5402/2012/372505>
62. H. Kumar, R. Rani, Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route. *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* **19**, 26–36 (2013)
63. M. Kakihana, Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **6**, 7–55 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF00402588>
64. M.S. Thompson, G.H. Wiseman, Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders. *Ceram. Int.* **15**, 281–288 (1989). [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(89\)90030-8](https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90030-8)
65. L.W. Tai, P.A. Lessing, Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric precursors. *J. Mater. Res.* **7**(2), 502–510 (1992). <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0502>
66. M.P. Pechini, U.S. Patent No. 3330,697 (1967)
67. D. Hennings, W. Mayr, Thermal decomposition of (BaTi) citrates into barium titanate. *J. Solid State Chem.* **26**, 329–338 (1978). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90167-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90167-6)
68. N.S. Gajbhiye, U. Bhattacharya, V.S. Darshane, Thermal decomposition of zinc-iron citrate precursor. *Thermochim. Acta* **264**, 219–230 (1995). [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02331-U](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02331-U)
69. Y.H. Ochoa, M. Ponce, J.E. Rodríguez-Páez, Comparative study of two wet chemical methods of BaSnO_3 synthesis: mechanism of formation of mixed oxide. *Powder Technol.* **279**, 86–95 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.049>

CAPÍTULO 3

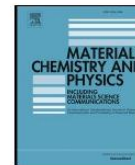
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS DE LOS POLVOS CERÁMICOS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO₂



En este capítulo se presenta el artículo titulado: “ZnO-TiO₂ nanocomposites synthesized by wet-chemical route: Study of their structural and optical properties” en el cual se indican y discuten las propiedades estructurales y ópticas que presentaron las soluciones sólidas que se sintetizaron utilizando el método Pechini.

Con el propósito de determinar algunas de las características estructurales y ópticas de las muestras policristalinas del sistema ZnO-TiO₂, obtenidas previamente, se emplearon las siguientes técnicas: Espectropía infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopía ultravioleta-visible UV-Vis de reflectancia difusa y absorción, difracción de rayos X y refinamiento Rietveld, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de fotoluminiscencia. Con estas técnicas se pudo establecer que las partículas primarias tenían forma esferoidal y un tamaño < 100 nm. Se encontró que la fase predominante era la cincita, con estructura wurtzita, y en algunas de las muestras dopadas se encontró presencia de titanato de cinc Zn₂TiO₄. En todos los casos se obtuvo que el valor del gap era menor que el valor teórico (3,37 eV), siendo las muestras de 100%ZnO y 95%ZnO-5%TiO₂, las que presentaron menor valor (3,19 eV). Además, se establecieron los posibles defectos puntuales presentes en la estructura siendo los de mayor predominancia las V_o , V_{Zn} , O_i y Zn_i , aunque esto depende de los tratamientos térmicos y de la concentración de TiO₂.

En el anexo A, se presentan algunos resultados y cálculos complementarios relacionados con estas caracterizaciones.



ZnO-TiO₂ nanocomposites synthesized by wet-chemical route: Study of their structural and optical properties

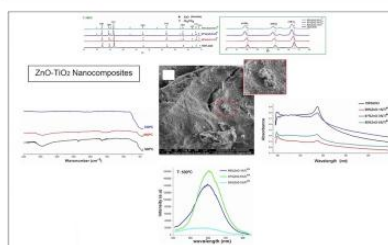
Alejandra Mazabuel-Collazos¹, Catherine Daza Gómez², J.E. Rodríguez-Páez^{*,3}

Cytemac Group, Department of Physics-FACNED, University of Cauca, Popayán, Cauca, Colombia

HIGHLIGHTS

- ZnO-TiO₂ nanocomposites have been successfully synthesized by wet-chemical method.
- Structure, morphology and optical properties of ZnO-TiO₂ nanocomposites were described.
- Photoluminescence spectra reiterated the existence of localized states in the gap related to defects such as V_O, O_i, Zn_i and V_{Zn}.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
ZnO-TiO₂ nanocomposites
Polymerizable complex
Structural and optical characterization
Defects

ABSTRACT

In this work, ZnO-TiO₂ nanocomposites were synthesized using the polymerizable complex method. Their structural and optical characteristics were determined using IR, UV-Vis absorption and diffuse reflectance spectroscopies, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence. The primary particles obtained were nanometric in size (< 100 nm) with a spheroidal morphology. All the samples presented zincite as the main crystalline phase. On adding the titanium, the diffractograms indicating the formation of a solid solution. The doped ZnO samples, treated at 700 °C, also presented Zn₂TiO₄. Independent of the heat treatment, the synthesized ZnO samples showed an energy gap value of ~3.2 eV. In the case of ZnO-TiO₂ composites, treated at 500 °C, the gap value was of 3.28 eV (1% of Ti⁴⁺) and ~3.2 eV (5% of Ti⁴⁺). The photoluminescence results indicated the presence of defects in the structure, mainly of V_O, O_i, Zn_i and V_{Zn} depending on the temperature of the heat treatment to which the sample is subjected.

1. Introduction

The ZnO-TiO₂ system has always been of scientific and technological interest, initially for potters because of its application as paint pigments and fusion thermistors, as well as for carrying out basic

studies such as dielectric material and in luminescence phenomena [1–3]. Considering the reaction in solid state that can occur in a mixture of ZnO and TiO₂ powders, when subjected to the action of temperature, it is possible that the mixed oxides are formed: Zn₂TiO₄, ZnTiO₃ and Zn₂Ti₃O₆, which have structural similarities (Zn₂TiO₄-spinel with TiO₂-

* Corresponding author.

E-mail address: jnpaez@unicauca.edu.co (J.E. Rodríguez-Páez).

¹ Areas of interest: Oxide synthesis by chemical routes. Application of nanotechnology in environmental remediation. Air purification.

² Areas of interest: Oxide synthesis by chemical routes. Application of nanotechnology in environmental remediation. CO₂ conversion.

³ Research areas: Oxide synthesis by chemical routes. Application of nanotechnology in environmental remediation. Gas sensors. Application of nanoparticles in Agriculture.

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.10.007>

Received 14 February 2018; Received in revised form 26 May 2018; Accepted 5 October 2018

Available online 09 October 2018

0254-0584/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

anatase and ZnTiO₃ with TiO₂-rutile). Zn₂Ti₃O₈ meanwhile is based on the Zn₂TiO₄ phase and its crystalline structure is derived from the spinel but with defects [4]. In the rutile and the ZnTiO₃ the connection of the [TiO₆] octahedrals promotes the formation of chains and/or layers while in the anatase and in the spinel (Zn₂TiO₄ and Zn₂Ti₃O₈) three-dimensional structures are formed.

Interest in these ZnO-TiO₂ compounds was reactivated recently because they can combine the characteristics of the individual oxides, ZnO [5–7] and TiO₂ [8,9], specifically the coupling of ZnO nanoparticles and TiO₂ nanoparticles produced a significant effect on their physicochemical, electronic and photoelectrochemical properties, principally in their surface morphologies and surface areas [10]. Furthermore, considering the current importance of nanotechnology, nanoparticles in general and those of ZnO-TiO₂ are of great scientific and technological interest due to the special properties they exhibit compared to their micrometric counterpart [11–14]. These novel properties have caused nanoparticles to be considered in multiple applications including as catalysts [15,16], drug liberators [17], antibacterial [18], in electronics, optoelectronics, optical detection, bioimages and biomedicine [11–14].

Furthermore, when considering the optical properties of particulate semiconductors, in the present case that of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their great potential as photodegradant material [19,20], account should be taken of the evolution of the properties of the nanocomposites on passing from atoms (discrete states of energy) to crystals (energy bands), modifications that can be described in terms of two stages: from atom to cluster and from cluster to crystal [21]. From the point of view of the solid state, the nanoparticles are a type of structure of low dimensionality where the translational symmetry has been totally broken and only a finite number of electrons and holes can be created in its interior. Meanwhile, the finite number of atoms in the nanoparticles can promote a variety of persistent, photophysical and photochemical photoinduced phenomena, which may not occur in solids. This has led to a systematic study of the optical properties of semiconductor nanoparticles, stimulated by advances in quantum confinement approaches and the properties derived from this condition. Considering the optical properties of ZnO-TiO₂ nanocomposites, Shanmuganathan and Banu [22] showed that the transmittance of this compound, in the visible region, was approximately 85% and obtained a value of 5.27 eV for its band gap, results that led researchers to consider that this compound was a good candidate for the manufacture of optoelectronic devices. Meanwhile, Reinosá et al. [23] synthesized a ZnO-TiO₂ composite by mixing 15 wt% of TiO₂ nanoparticles with 85 wt% of ZnO nanoparticles, using a dry nano-dispersion method, material that presented a 60% improvement in the Sun Protection Factor (SPF) value when compared with a standard method. In addition, Dynamic light scattering measurements showed that this composite could be considered as a nano-free UV filter with easy to handle characteristics. Recently, Ayed et al. [24] obtained ZnO-TiO₂ composites using the conventional method of mixing oxides taking different weight contents of TiO₂ (1, 3, 5 and 7 wt%). The mixed powders were sintered at 900 °C for 24 h. The X-ray diffractograms showed the presence, in the sintered samples, of wurtzite type ZnO, as well as spinel type Zn₂TiO₄ and hexagonal ZnTiO₃ compounds. The measurements of absorbance and reflectance carried out by the researchers on these composites indicated that the addition of TiO₂ to ZnO powders favored a greater transparency in the visible range and two edges of absorption in the UV region.

Specifically, the use of nanoparticles in life sciences and the environment is very favorable because their size is comparable with the dimensions of small molecules (~1–10 nm) or viruses (~10–100 nm), which allows them to attack biological entities without changing their functions. In the environment, the small size of the particles, as well as their large surface area, allow them to detect specific contaminants and interact actively with these, eliminating them [25]. All this has led

researchers to begin to investigate other possible applications of the ZnO-TiO₂ system, but as nanocomposites. Their photocatalytic activity has been studied, since the coupling of TiO₂ with ZnO has made it possible to obtain a greater photocatalytic reaction speed and therefore a greater photocatalytic activity, because electron-hole separation is favored, reducing the recombination of these charge-carriers [26–30]. They have also been used in ink degradation [31–34], herbicide degradation [35], humidity sensors [36–38], photo-anodes for water splitting [39,40] and for photo-anodes in dye-sensitized solar cells [41], among other applications.

Nanocomposites of ZnO-TiO₂ have been obtained using diverse methods including thermal decomposition of salts [42], impregnation [43], chemical vapor deposition [44], sol-gel [45], combustion [46], ultrasonic pyrolysis spray [47], hydrothermal [48], coprecipitation [30], and electrospinning [49]. As is generally the case with nanoparticles, the physicochemical properties of ZnO-TiO₂ nanocomposites - and therefore their functionality - will be defined by the synthesis method used. As the results from research on other systems show [50], depending on the synthesis method and the history of the processing, the behavior and functionality of the particle can be significantly affected. To understand and predict the behavior of nanoparticles it is thus necessary to guarantee the reliability and reproducibility of the method used to obtain them. The results of Karakoti et al. [50] indicate that small and apparently insignificant differences can strongly alter the properties of the final product.

In this work, ZnO nanoparticles and ZnO-TiO₂ nanocomposites were synthesized using the polymerizable complex method (Pechini). A method was designed that guaranteed the control and reproducibility of the final product. The synthesized samples were treated at different temperatures to determine the effect of this parameter on the properties of the obtained composites and the presence of new phases resulting from the interaction of zinc with titanium. In addition, the synthesized powders were suitably characterized to find out their physicochemical properties, paying special attention to the optical properties and establishing a relationship between synthesis-structure-properties. The photoluminescence results indicate the presence of several defects in the structure, mainly of V_O, O_i, Zn_i and V_{Zn}. The presence of these defects affects the characteristics and therefore the properties of the ZnO-TiO₂ nanocomposites.

2. Experimental

2.1. Synthesis of ceramic powders of ZnO, without and with TiO₂

In the present work, ceramic powders of ZnO and ZnO-TiO₂ were obtained in concentrations of 1%, 3%, and 5% (%wt.) of Ti⁴⁺. Generally, to obtain these ceramic powders, the following method was used. Ethylene glycol (Mallinckrodt 99.8%) was heated at 70 °C and anhydride citric acid (Merck 99.5%) added, maintaining a 4:1 ratio, respectively, until a homogeneous, translucent mixture was obtained. Subsequently, the mixture was brought to room temperature and the precursors added. In the case of the ZnO system, zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O Merck) was used and for the ZnO-TiO₂ systems, zinc acetate dihydrate and titanium tetrabutoxide (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄ Alfa 99%) were used. The precursors were added slowly while maintaining the mixture under constant stirring. Ammonium hydroxide NH₄OH (Fisher 28–30%) was then slowly added to the mixture, under continuous stirring, until a pH between 9.0 and 9.2 was reached.

When the process of addition of NH₄OH was complete, the mixture was heated to 120 °C until a resin was formed. This was placed in a furnace for 3 h at 300 °C, in all cases obtaining a black solid (precalcined) that was then macerated in an agate mortar. The resulting powders were heat treated at 500 °C, 600 °C and 700 °C for 4 h.

2.2. Characterization of ceramic powders of the ZnO and ZnO-TiO₂ systems

To determine their physicochemical properties, the synthesized powders were characterized using various techniques.

2.2.1. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

IR spectroscopy was used to determine the functional groups present in the synthesized samples of ZnO and ZnO-TiO₂ and to observe their evolution with the heat treatments to which the solids were subjected. The equipment used for these tests was the Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 FT-IR spectrometer. Moreover, to analyze more carefully the bands present in the IR spectrum, deconvolution of the spectrum in the region between 700 cm⁻¹ and 400 cm⁻¹ was carried out, using the FITYK 0.8.6 software and the Voigt type function as a curve to perform this mathematical process.

2.2.2. X-ray diffraction (XRD)

This technique is used to determine the crystalline phases present in the ceramic powders of the ZnO and ZnO-TiO₂ systems, verifying the existence of solid solutions or new Zn-Ti-O compounds, to obtain the crystallite size of each of the samples. The diffractograms were taken with the Pro PANalytical X'Pert X-ray equipment that has a copper anode, Cu k_α = 1.54059Å, in the interval between 20° and 70°. The Scherrer formula was used to determine the size of crystallite:

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \tag{1}$$

For more information about the synthesized composites, the XRD data were refined by the Rietveld method using the General Structure Analysis System - GSAS program. The background function of type 1 (Shifted Chebyshev) and the profile function type 4 were used. The crystallite size was calculated using the following formula (GSAS):

$$P_1 = \frac{18000 * k * \lambda}{\pi * LX} \tag{2}$$

where k = 0.9 is the constant of Scherrer, λ = 1.54059Å is the wavelength of Cu and LX is a function of Lorentz for the crystallite size.

2.2.3. Scanning electron microscope (SEM)

Using this technique, the size and shape of the particles was determined, as well as their state of agglomeration; the FEI Inspect 50

microscope was used.

2.2.4. Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)

In the present work, UV-Vis absorption spectra were taken of the samples of synthesized ZnO and ZnO-TiO₂. These spectra were taken with a Thermo Scientific Genesys 6 UV-Vis, in a range of wavelength between 190 nm and 700 nm, using quartz cells of 1 cm in length. The samples to be analyzed were prepared by taking 4.0 mg of the ceramic powder, which was then dispersed in 20 mL of distilled water, obtaining a concentration of 200 ppm of the nanoparticles of ZnO or ZnO-TiO₂. To get a better dispersion of the nanoparticles and avoid any possible agglomeration, the suspension was placed in ultrasound for 20 min, prior to taking its spectrum.

2.2.5. Diffuse reflectance ultraviolet-visible (UV-Vis)

UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS) shows the electronic transitions of a solid structure when irradiated with ultraviolet or visible light. With the resulting absorption spectrum, it is possible to obtain the energy value of the width band gap [51].

The spectra of the synthesized powders were obtained with a JASCO V-670 UV-Vis-NIR spectrophotometer using barium sulfate (BaSO₄) as a reference material, in the range between 200 and 800 nm, and at a scanning speed of 100 nm/min.

2.2.6. Photoluminescence

Photoluminescence (PL) spectroscopy is used in the characterization of materials to find out mainly about their optical and surface properties [52,53]. Additionally, information is obtained on the efficiency of the capture, migration and load transfer processes, as well as on surface states, presence of defects and oxygen vacancies [54–56]. In the present work, photoluminescence spectra were taken at room temperature using the Horiba FluoroMax 4 spectrophotometer and a Xenon laser with a wavelength of 380 nm (3.27 eV) as a source of excitation.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of ZnO-TiO₂ nanocomposites

Fig. 1 shows a diagram describing the development of the different processes that occur inside the system during the synthesis of ZnO-TiO₂

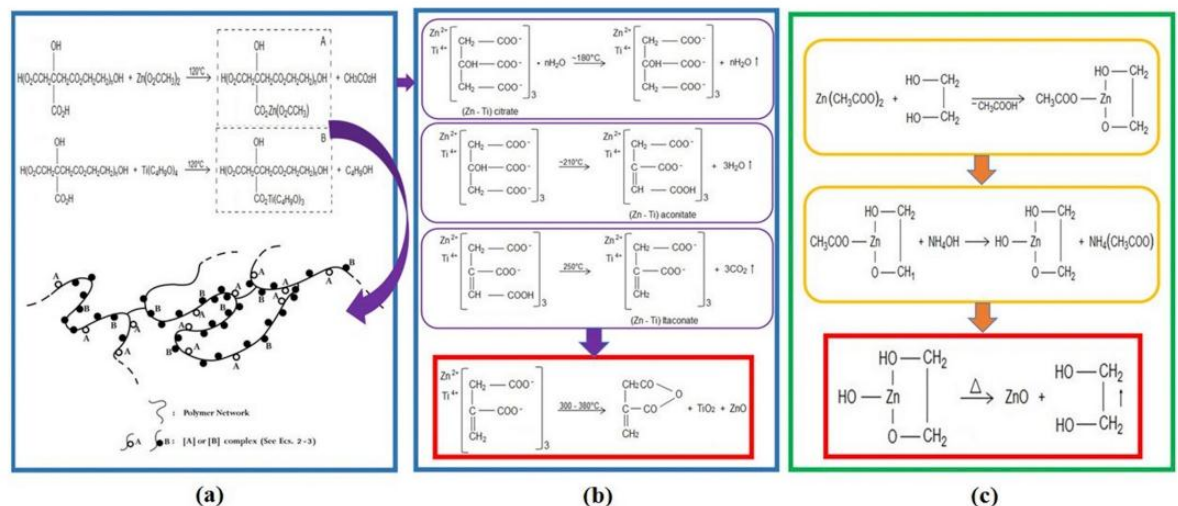


Fig. 1. Diagram illustrating the possible reactions that can occur inside the system during the synthesis of the ZnO-TiO₂ nanocomposites: (a) and (b) the different stages of the Pechini process and (c) the reaction of the zinc precursor with additional ethylene glycol.

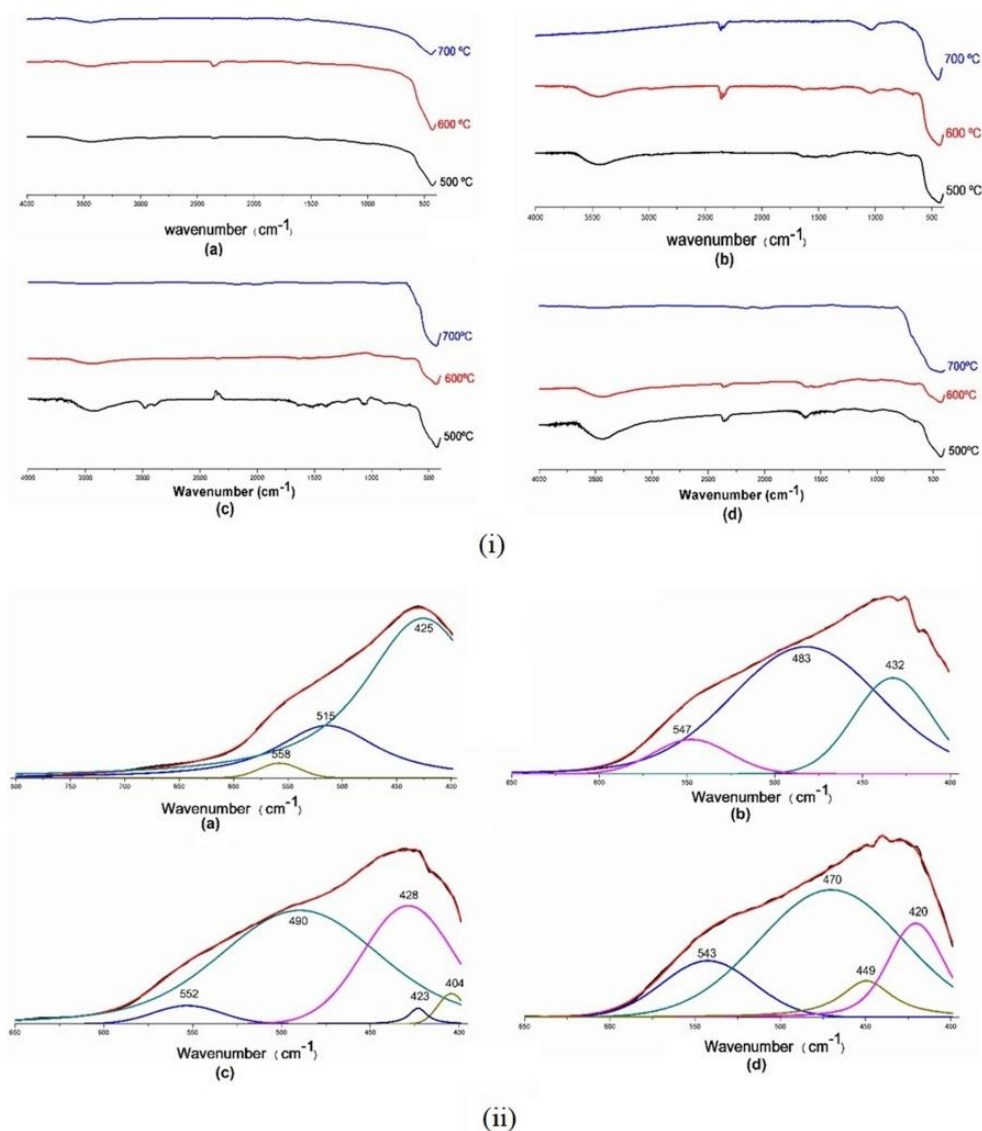


Fig. 2. (i) IR spectra of the materials synthesized in this work, treated at 300 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C, and (ii) deconvolution of the IR spectra corresponding to the samples treated at 500 °C, in the region between 700 and 400 cm^{-1} , of the composites: (a) ZnO, (b) 99% ZnO-1% Ti^{4+} , (c) 97% ZnO-3% Ti^{4+} and (d) 95% ZnO-5% Ti^{4+} .

nanocomposites, using the Pechini polymeric complex method. The reactions that are assumed there consider the presence of the precursors of Zn (zinc acetate) and Ti (titanium tetrabutoxide-TBT), ethylene glycol and citric acid, as well as the ammonium hydroxide that was added to the system. A more complete description of the synthesis process is indicated in a previous work [57].

3.2. Structural and morphological properties

3.2.1. IR spectroscopy

Fig. 2(i) shows the overlay of IR spectra corresponding to the ZnO and ZnO- TiO_2 samples heat treated at 500 °C, 600 °C, and 700 °C.

To carry out a more detailed analysis of the IR spectra in Fig. 2(i) corresponding to the synthesized powders treated at 500 °C, the process of deconvolution was performed for the spectra in the range between 700 and 400 cm^{-1} .

On carrying out the deconvolution process in the range between 700 and 400 cm^{-1} , Fig. 2(ii), clear differences could be seen between the spectrum of ZnO and those of the ZnO- TiO_2 nanocompounds. In the spectra, bands were found associated with bending and stretching vibrational modes of the Zn-O bond, as reported in the literature [58], and to that of the Zn-O-Ti bond (Table 1). The Zn-O bonds were seen to be affected by the incorporation of Ti^{4+} , showing a displacement and change in the intensity of the bands, particularly in those located

Table 1Bands obtained from the process of deconvolution of the IR spectra between 400 and 700 cm^{-1} , of the ZnO and ZnO-TiO₂ samples, treated at 500 °C.

Bands (cm^{-1})				Bonds
100%ZnO	99%ZnO-1%Ti ⁴⁺	97%ZnO-3%Ti ⁴⁺	95%ZnO-5%Ti ⁴⁺	
558 ^(l)	547 ^(l)	552 ^(l)	543 ^(m)	Zn-O [60]
515 ^(S)	–	–	–	Zn-O [60]
–	483 ^(SS)	490 ^(SS)	470 ^(SS)	Zn-O-Ti
–	–	–	450 ^(l)	Zn ₂ TiO ₄ [59]
425 ^(SS)	432 ^(S)	428 ^(S) - 423 ^(l)	420 ^(m)	Stretching- Zn-O [61]
–	–	404 ^(l)	–	?

SS: very intense; S: intense; m: moderate intensity; l: low intensity.

around 425 cm^{-1} and 558 cm^{-1} .

Seeing the IR spectra of Fig. 2(ii), the bands assigned to the Zn-O bond (Table 1) are affected by the addition of titanium, such that the band located around 425 cm^{-1} decreases its intensity while the band at ~558 cm^{-1} moves towards low wave numbers with the increase of the concentration of Ti⁴⁺ in the solid. On the other hand, the band located around 483 cm^{-1} becomes evident, with an appreciable intensity, when adding the titanium so that this band would be associated with the presence of Ti⁴⁺ in the samples (Table 1). Considering the results of the study carried out by Chaves et al. to disordered Zn₂TiO₄ systems [59], the band located at ~450 cm^{-1} (Fig. 2(ii-d), which could be associated with isolated tetrahedral groups [ZnO₄], would correspond to one of

the characteristic bands of the spinel-typed Zn₂TiO₄. This would indicate that in the composite treated at 700 °C, this compound would be more evidently present in the samples with higher Ti⁴⁺ additions (Fig. 2(ii)), a presence that is reiterated by the XRD results shown ahead.

3.2.2. Crystal structure

Fig. 3(i) shows the diffraction patterns of ZnO and the ZnO-TiO₂ systems, with a Ti⁴⁺ content of 1%, 3% and 5% (wt), treated at different temperatures. In all cases, reflections are observed corresponding to the wurtzite phase (PDF 75–1526), being unique for the samples treated at 500 °C and 600 °C. In the diffractograms of the samples

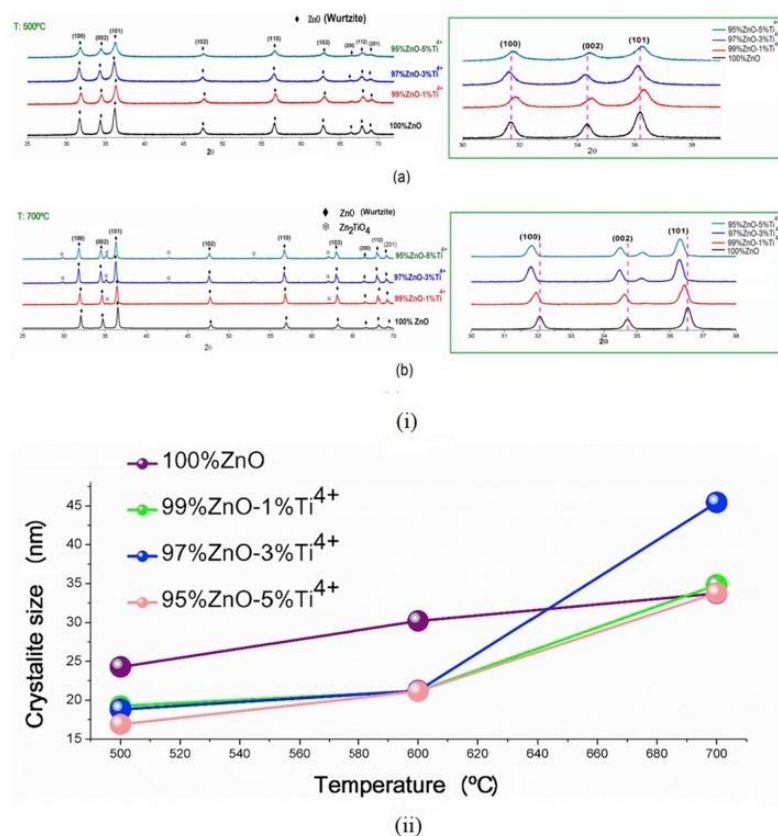


Fig. 3. (i) X-ray diffractograms corresponding to samples heat treated at (a) 500 °C and (b) 700 °C, and (ii) crystallite size as a function of temperature at 500 °C, 600 °C and 700 °C of ZnO and systems 99% ZnO-1% Ti⁴⁺, 97% ZnO-3% Ti⁴⁺ and 95% ZnO-5% Ti⁴⁺.

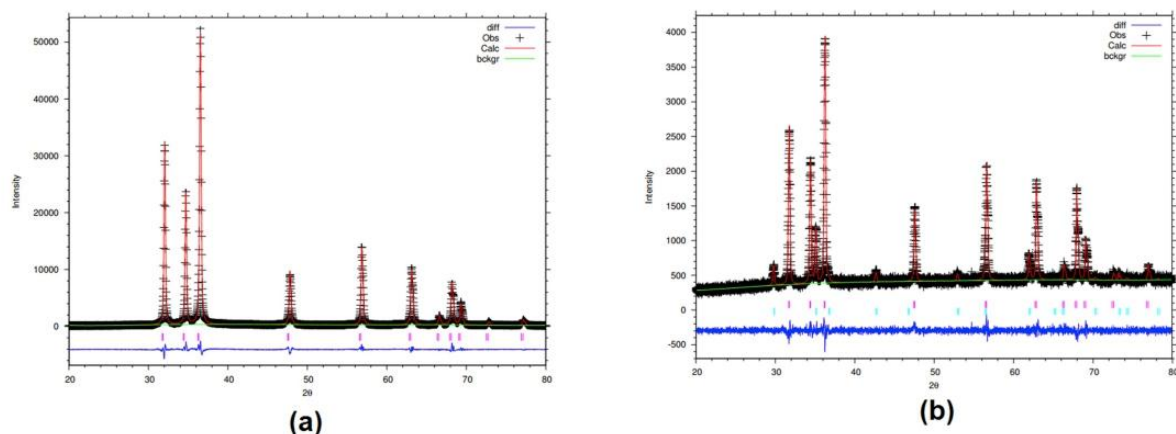


Fig. 4. Rietveld refinement performed at: (a) ZnO and (b) 95% ZnO-5% Ti^{4+} , samples treated at 700 °C.

Table 2

Data obtained from the Rietveld refinement carried out on samples of ZnO and ZnO doped with Ti^{4+} , heat treated at 700 °C.

Structure	100%ZnO	99%ZnO-1% Ti^{4+}		97%ZnO-3% Ti^{4+}		95%ZnO-5% Ti^{4+}	
	Wurtzite	Wurtzite	Zn_2TiO_4	Wurtzite	Zn_2TiO_4	Wurtzite	Zn_2TiO_4
a^* (Å)	3,251692	3,250083	8,463386	3,254008	8,468992	3,258538	8,467826
c (Å)	5,208951	5,204256	8,463386	5,210175	8,468992	5,2177	8,467826
W (%)	100	96,54	3,46	88,93	11,07	83,09	16,91
ρ (g/cm^3)	5488	5624	5662	5,66	5568	5584	5511
V (Å ³)	47,698	47,608	606,223	47,777	607,429	47,979	607,178
sss(nm)	74,94418	72,68145	56,85366	121,86045	75,08585	111,30843	87,01076

W: Percentage of phases (%); P_L : Crystallite size (nm).

treated at 700 °C, small peaks are observed indicating the formation of a new phase, zinc titanate - Zn_2TiO_4 (PDF 73–578), becoming more evident in the sample with higher Ti^{4+} content.

In the right-hand part of Fig. 3(i), the diffractogram interval is shown between 30 and 38°, in 2θ , corresponding to the solids of interest and where the most intense peaks associated with the (100), (002) and (101) planes are found. These show a small displacement of the peaks towards values greater than 2θ . This indicates that the Ti^{4+} must be incorporated into the wurtzite ZnO structure, substituting Zn ions since the ionic radius of Ti^{4+} is 0.61 Å and that of Zn^{2+} 0.74 Å. This substitutional process promotes a deformation in the structure and the conformation of a solid solution due to the migration of the Zn^{2+} ions, located in the regular (Zn_{Zn}) sites, to free surfaces and the Ti ions in the surface of the oxide; the diffusion of the ions is carried out through zinc vacancies and/or interstitial sites [62].

Fig. 3(ii) shows the evolution of the crystallite size with the increase in temperature for the different contents of Ti^{4+} . To make this calculation, the Scherrer equation was used (Eq. (1)) and the peak (101) was considered. For the samples heat treated at 500 °C, the one with the highest crystallite size was that of pure ZnO (24.28 nm) and the smallest size was for 5% of Ti^{4+} (16.89 nm), a result that suggests that the incorporation of titanium restricted the growth of the crystallite. This behavior was maintained until ~630 °C since from this temperature onward the sample with 3% presented a larger crystallite size. In general, the crystallite size was less than 50 nm.

Because of the Rietveld refinement performed on the diffractograms of ZnO and ZnO- Ti^{4+} samples, treated at 700 °C (Fig. 3(i)), Fig. 4 was

obtained and the values indicated in Table 2. These data correspond to: the lattice parameters (a , b , c), the percentage present phases (W), the unit cell volume (V), the density of the unit cell (ρ), and the crystallite size in the perpendicular (P.L) direction to the anisotropy, de las fases ZnO (wurtzite) y Zn_2TiO_4 (spinel). According to these results, the network parameters of the wurtzite phase increased as the Ti^{4+} content increased, a kind of behavior that would be the result of the network distortion caused by the titanium ion. Something similar occurs for the spinel phase. Regarding Zn_2TiO_4 present in the samples treated at 700 °C (Fig. 3(i)), their content increased with the rise of titanium (see Table 2). Regarding the crystallite size, in the wurtzite phase there is a tendency to increase its size with the rise of Ti^{4+} in the system. A similar behavior is observed for Zn_2TiO_4 (see Table 2). When comparing the obtained results using the Scherrer Formula (Eq. (1) - Fig. 3(ii)), with those of the Rietveld refinement (Eq. (2)-Table 2), although the tendency of the values is maintained, the refinement results show the existence of micro deformations in the crystals, which propitiate anisotropy in the sample.

3.2.3. Size, morphology and state of agglomeration of the synthesized particles

Fig. 5 shows the micrographs of solids corresponding to the different ZnO- TiO_2 systems treated at 500 °C. The presence can be seen of large agglomerates whose primary particles are spheroidal, with a size smaller than 100 nm, smaller than those of the 5% Ti^{4+} sample.

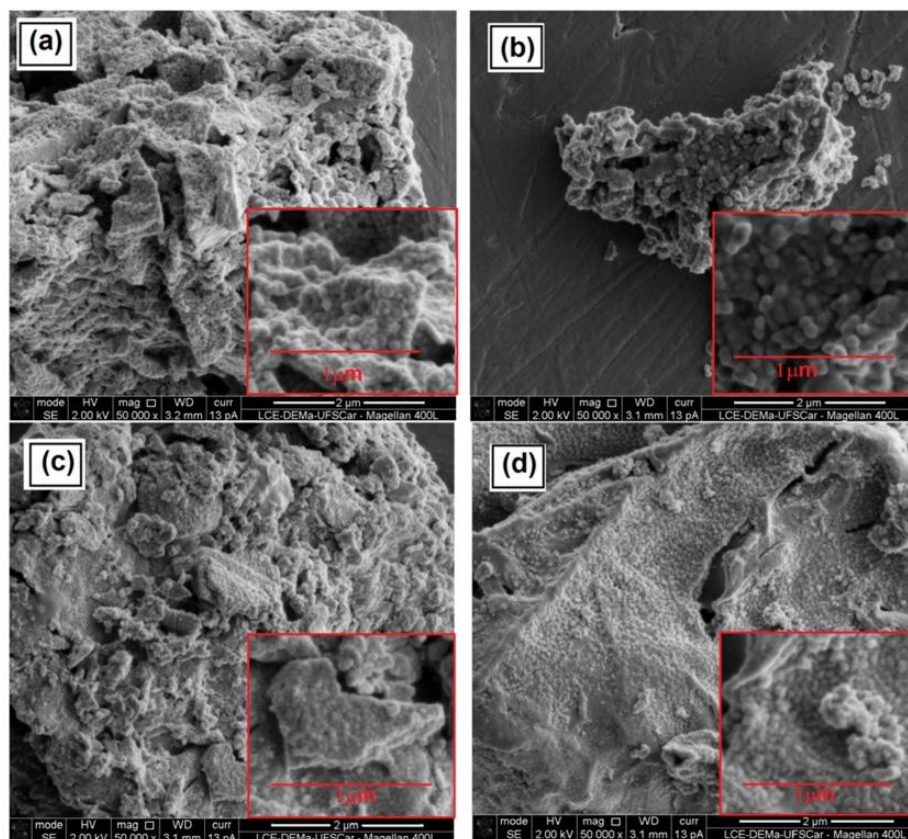


Fig. 5. Micrographs corresponding to samples of the ZnO systems, without and with TiO₂: (a) ZnO, (b) 99% ZnO-1% Ti⁴⁺, (c) 97% ZnO-3% Ti⁴⁺ and (d) 95% ZnO-5% Ti⁴⁺, heat treated at 500 °C.

3.3. Optical properties

3.3.1. Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis)

Fig. 6(i) shows the overlay of UV-Vis absorption spectra of solids synthesized and heat-treated at 500 °C. In all cases a band is seen in the range between 350 nm and 425 nm, with a maximum around 375 nm corresponding to an energy value of 3.31 eV, a value that would be associated with an electronic transition between the valence and conduction bands. In samples containing Ti⁴⁺, appears a band between 250 nm and 270 nm, with an energy value of ~4.86 eV, which may be associated with an exciton absorption peak propitiated by smaller nanoparticles whose gap is below that corresponding to the wavelength of 375 nm ($E_g = 3.31$ eV), as it was reported by Talam et al. [63] who found an absorbance peak around 258 nm that they associated with ZnO-NPs with a size of 2.07 nm.

A deconvolution process was carried out to find out more about the UV-Vis spectra of the samples of interest. The results are shown in Fig. 6(ii). The energy values ($E = hc/\lambda$) corresponding to the bands of the spectra in Fig. 6(ii) are indicated in Table 3.

The bands indicated in Table 3 correspond mainly to transitions between bands (valence band-conduction band). The band at 528 nm (2.35 eV) for pure ZnO, and 569 nm, 590 nm, and 518 nm for those doped with Ti⁴⁺, may be attributed to electronic transitions that would involve states located in the energy gap, generated by the defects

present in the structure of the synthesized samples. Moreover, the band located at ~250 nm and one around ~210 nm were observed in all the spectra. These might correspond to electronic transitions from the deep levels of the valence band [63,64] or indicate effects of quantum confinement due to the nanometer size of the particles.

3.3.2. Diffuse reflectance ultraviolet-visible spectroscopy of ZnO-TiO₂ composites

To determine the energy value of the banned band (E_g) of the synthesized ZnO-TiO₂ nanocomposites, the modified Kubelka-Munk function was used, which is determined using the following equation:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (3)$$

where R is the reflectance, and F(R) is proportional to the absorption coefficient (α):

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4)$$

k being the spectral extinction coefficient and λ the wavelength of the absorbed photon. The modification of the Kubelka-Munk function can be expressed as:

$$F(R) * h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

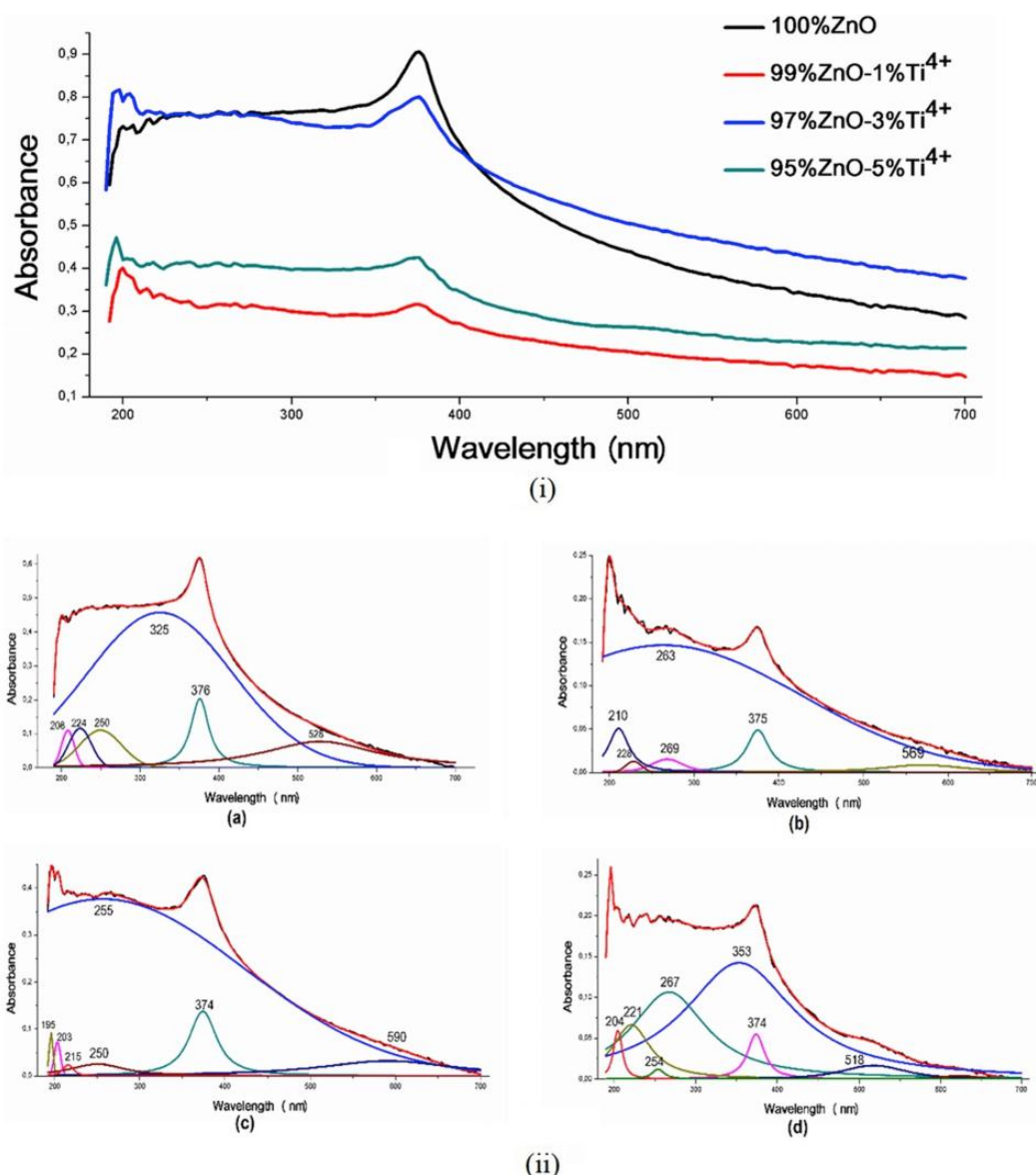


Fig. 6. (i) UV-Vis absorption spectra corresponding to the samples of ZnO pure and ZnO-TiO₂ synthesized and (ii) deconvolution of UV-Vis spectra corresponding to samples: (a) ZnO, (b) 99%ZnO-1%Ti⁴⁺, (c) 97%ZnO-3%Ti⁴⁺ and (d) 95%ZnO-5%Ti⁴⁺, heat treated at 500 °C.

Table 3

UV-Vis absorption bands and their respective energy values corresponding to the samples of ZnO, with and without synthesized Ti⁴⁺ in this work.

100%ZnO		99%ZnO-1%TiO ₂		97%ZnO-3%TiO ₂		95%ZnO-5%TiO ₂	
Wavelength (nm)	Energy (eV)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	Wavelength (nm)	Energy (eV)	Wavelength (nm)	Energy (eV)
528	2.35	569	2.18	590	2.10	518	2.39
376	3.30	375	3.31	374	3.32	374	3.32
325	3.81	269	4.61	255	4.86	353	3.51
250	4.96	263	4.71	250	4.96	267	4.64
224	5.54	228	5.44	215	5.77	254	4.88
208	5.96	210	5.90	203	6.11	221	5.61
–	–	–	–	195	6.36	204	6.08

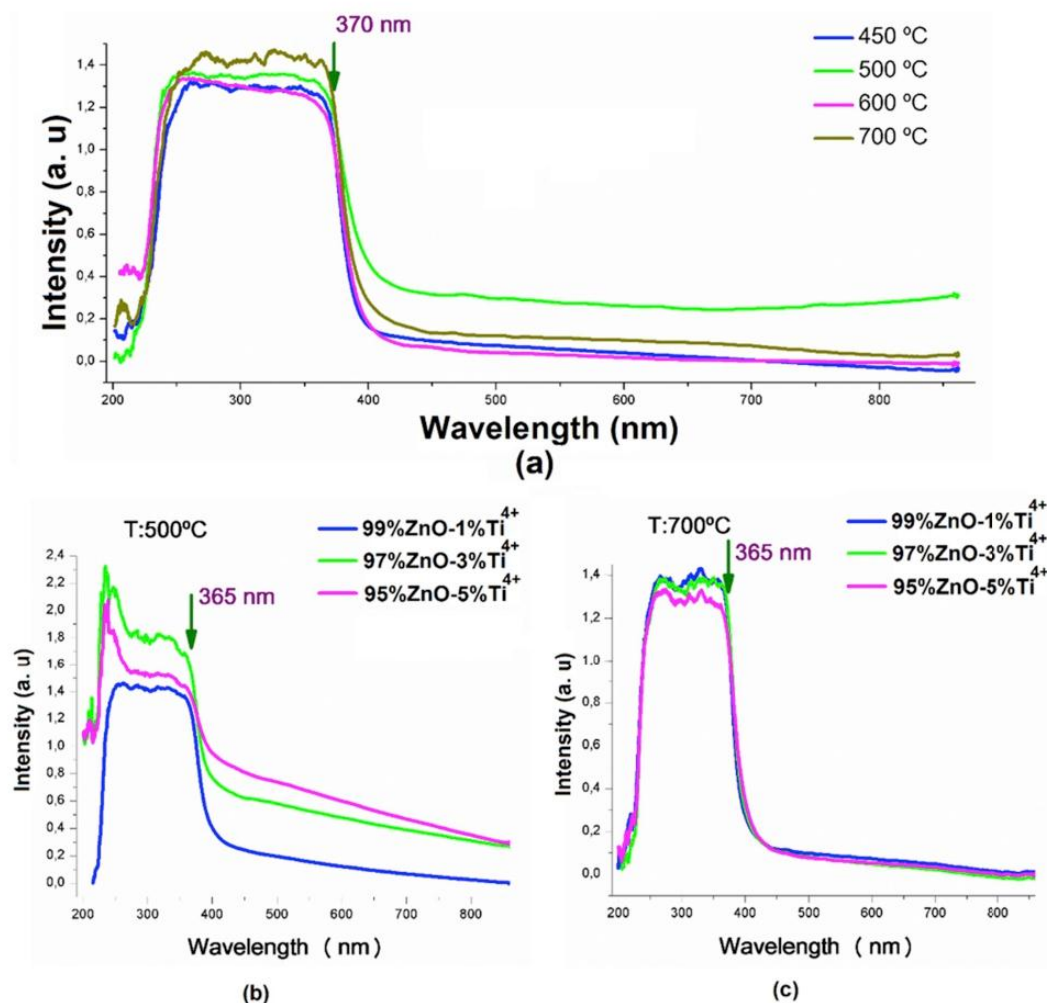


Fig. 7. UV-Vis-DRS spectra corresponding to ZnO-NPs heat treated at 450 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C (a) and to the nanocomposites of 99% ZnO 1%Ti⁴⁺, 97% ZnO-3%Ti⁴⁺ and 95% ZnO-5%Ti⁴⁺, heat treated at 500 °C (b) and 700 °C.

where $F(R)$ is the Kubelka-Munk function, h is Planck's constant, ν is the frequency of light, B is the absorption constant and n is a coefficient associated with the electronic transition and can take values of 1/2 and 2 if the transition is direct or indirect, respectively [65]. In this case, $n = 1/2$ was considered because the ZnO and ZnO-TiO₂ nanoparticles synthesized would present a direct transition band [66,67], the E_g value was calculated from the resulting Figure when plotting $(F \cdot hv)(R)^2$ as a function of $h\nu$, extrapolating the linear part (the part where it begins to absorb electromagnetic energy) towards the abscissa axis.

The UV-Vis-DRS spectra of the synthesized ZnO-NPs, subjected to different heat treatments, are shown in Fig. 7(a). The spectra do not present a major difference between them, with an absorption edge around 370 nm evident, related to the value of their band gap (E_g). At the absorption edge, at 370 nm, the charge transfer transitions of $O^{2-} \rightarrow Zn^{2+}$ are associated with the electron excitation of the valence band (formed by 2p oxygen orbitals) to the conduction band (formed by 3d

orbitals of Zn) [23,68,69]. Additionally, in Fig. 7, the UV-Vis-DRS spectra of the different ZnO-TiO₂ composites synthesized and thermally treated at different temperatures are shown. The effect of the heat treatment on the solids containing Ti⁴⁺ can be seen in these spectra (Fig. 7(b) and (c)). The solids don't show noticeable changes with respect to the spectrum of the undoped ZnO-NPs, but a small shift of the absorption edge towards small wavelengths (365 nm).

Fig. 8(a) meanwhile shows the transformation of the Kubelka-Munk function corresponding to the ZnO-NPs treated at 500 °C, for which an energy gap value of 3.19 eV was obtained. The same was done for the samples treated at different temperatures, resulting in the energy gap values indicated in Table 4.

When we compare the value of the bandwidth obtained for the oxide in its pure state (Fig. 8(a)) with those corresponding to the composites containing Ti⁴⁺ (Fig. 8(b) a 8(d)), it is observed that there were no significant changes in the value of the gap energy (see Tables 4 and 5).

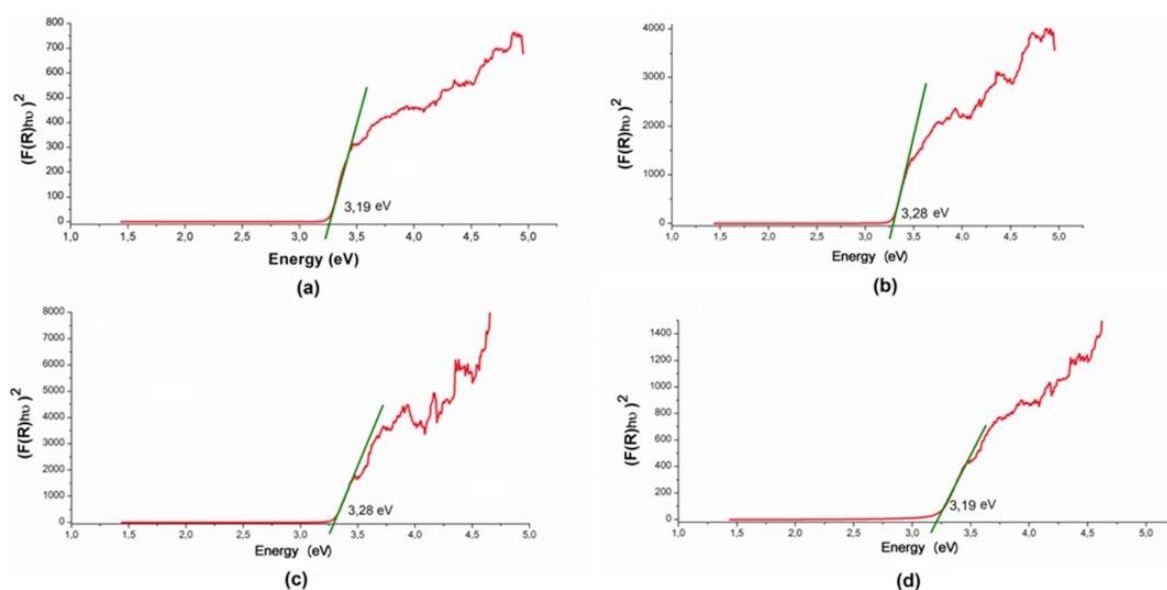


Fig. 8. Determination of direct interband transition energies of ZnO (a) and of the nanocomposites of ZnO-TiO₂: (b) 99% ZnO-1%Ti⁴⁺, (c) 97% ZnO-3%Ti⁴⁺ y (d) 95% ZnO-5%Ti⁴⁺, heat treated at 500 °C, using of Kubelka-Munk model.

Table 4

Band gap value of ZnO-NPs subjected to various heat treatments.

Sample	Temperature (°C)	Gap (eV)
100%ZnO	450	3,29
	500	3,19
	600	3,28
	700	3,29

Table 5

Energy gap values corresponding to the ZnO-TiO₂ nanocomposites subjected to different heat treatments.

Sample	Temperature (°C)	Gap (eV)
99%ZnO-1%TiO ₂	500	3,28
	700	3,28
97%ZnO-3%TiO ₂	500	3,28
	700	3,25
95%ZnO-5%TiO ₂	500	3,19
	700	3,22

3.3.3. Photoluminescence spectroscopy of ZnO-TiO₂ nanocomposites

Fig. 9 shows the superposition of the photoluminescence (PL) spectra of the ZnO-NPs, subjected to various heat treatments, as well as the deconvolutions of these using the Voigt type function. Observing the PL spectra of Fig. 9, there are two well-defined regions, one between 400 and 475 nm and another between 475 and 800 nm. The first region is of low intensity and is better defined in the samples with a lower heat treatment temperature, observing three bands in the deconvolution of the spectrum located at ~431 nm (2.87 eV - emission in the blue), ~437 nm (2.83 eV - emission in blue) and ~415 nm (2.98 - emission in violet). The region between 475 and 800 nm meanwhile showed greater intensity, becoming more evident in the samples treated at 450 °C and

700 °C. In addition, the slight displacement of this band towards higher wavelength values in the sample treated at 700 °C would indicate changes in the concentration and/or nature of the defects.

As indicated by the UV-Vis spectra (Fig. 6(ii-a)), the ZnO-NPs exhibit charge transfer of O²⁻ → Zn²⁺ corresponding to the excitation of electrons from the valence band to the conduction band [68,69], a process related to material emissions in the ultraviolet, at ~376 nm. The PL spectra corresponding to the ZnO-NPs, meanwhile, Fig. 9, mainly present emission bands in the visible. From the energy point of view, the energy of the radiation emitted in the visible is less than the energy corresponding to the band gap of the ZnO (ultraviolet) so these emissions cannot be attributed to recombination processes of 3d electrons in the Zn (conduction band) and holes in the 2p orbitals of the O (valence band); the experimental emissions in the visible (Fig. 9) would be related more to the orbitals located within the energy gap associated with the defects of the material.

In the specific case of ZnO, the most frequently occurring defects are interstitial zinc (Zn_i), oxygen vacancies (V_O), zinc vacancies (V_{Zn}), interstitial oxygen (O_i) and antisite oxygen (O_{Zn}) [62,70]; el (Zn_i) and las (V_O) correspond to the defects, while the (V_{Zn}) y (O_i) are of the acceptor type [71]. But, undoubtedly, the predominant defects in pure ZnO are (Zn_i) y las (V_O). Therefore, considering that the main emissions in the PL spectrum of ZnO (Fig. 9) are visible - mainly violet, green and yellow - these could be associated with radiative recombination processes of electrons located near the conduction band (shallow ionized defects) with holes trapped in deep defects type V_{Zn}⁻, V_O⁺ and/or O_i [72,73]. The bands in blue, meanwhile, which have also been observed in thin films and nanostructures, could be associated with the presence of interstitial zinc [74]. Undoubtedly the origin of the emission in green is the most controversial. Researchers have proposed that the emission in the green could involve a vacancy of mono-ionized oxygen and that it would be the result of the radiative recombination of a photogenerated hole with the electron located in the vacancy [75,76]; others propose that the issue would involve a shallow donor (or two shallow donors considering the doublet in the fine structure) and a deep acceptor (green

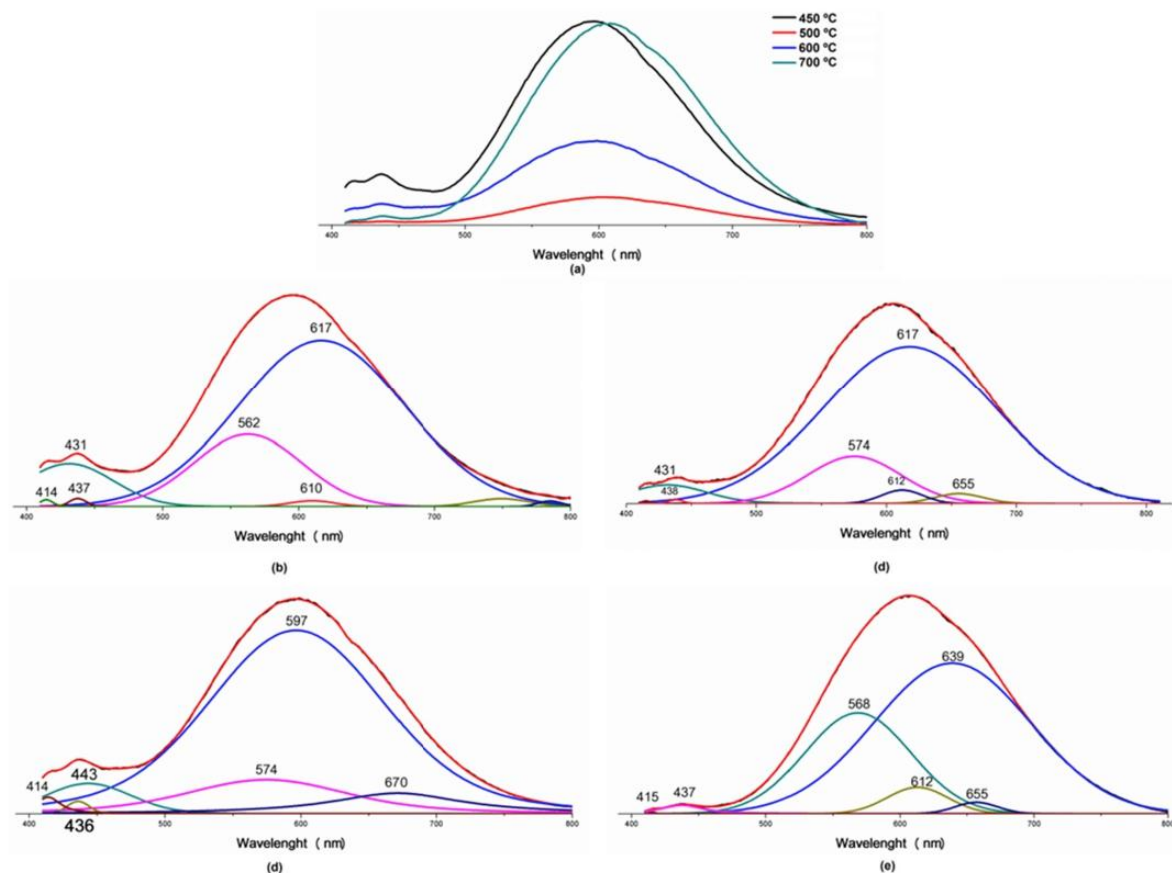


Fig. 9. (a) Photoluminescence spectra obtained for samples of ZnO-NPs treated at different temperatures and the deconvolution of the spectra of these solids heat treated at (b) 450 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C and (e) 700 °C.

band) [72,76,77] and there are those who consider it a transition from the bottom of the conduction band to an anisite defect (O_{Zn}) [75,78]. Additionally, there are those who propose that the emission in the green would involve the donor levels of the Zn_i and the acceptor levels of the V_{Zn} [79]. Finally, for the case of emission in the violet, this would be associated to the transition of an electron from a Zn_i to the valence band [80].

Considering the above, and the results obtained in the present work (Fig. 9), the association of structural defects that are possibly present in the synthesized ZnO to the transitions evidenced in their photoluminescence spectra (Fig. 9) was made. Table 6 shows the result of this activity. It is observed that as at 450 °C the emission in the orange and green would prevail (Fig. 9(b)), the defects involved with these emissions would in the main be interstitial oxygen (O_i), interstitial zinc (Zn_i), zinc vacancies (V_{Zn}) and oxygen vacancies (V_O). On increasing treatment temperature to 500 °C and 600 °C (Fig. 9(c) and (d)), the predominant emission was orange-yellow, so interstitial oxygen (O_i acceptor) and interstitial zinc (Zn_i donor) would be the most representative defects. This would indicate that the increase in temperature would lead to the annihilation of vacancies, both oxygen and zinc, due to the development of diffusional processes and an emission in the yellow is evidenced (at ~ 2.16 eV) that could involve the V_OZn_i cluster. At 700 °C (Fig. 9(e)), there would be a rearrangement in the

structure and Zn_i would be located on the c axis, disturbing its environment (emission in the red), and V_{Zn} and V_O would be generated again (emission in the green). As the formation energy of the oxygen vacancies is lower compared with that required by the Zn_i , the concentration of V_O would be higher than 700 °C [79]. Generally, a green emission peak is observed in oxygen-deficient ZnO samples.

Fig. 10 meanwhile shows the PL spectra corresponding to ZnO-TiO₂ system composites, of different compositions and treated at 500 °C (Fig. 10(a)), and from the sample 95% ZnO-5% Ti⁴⁺ treated at 700 °C (Fig. 10(b)). The increase in the intensity of the spectra (Fig. 10(a)), with the increase of the concentration of Ti in the sample, can be justified if the reduction in the corresponding particle size observed in the synthesized powders is considered (see Fig. 5), because the intensity of the spectrum increases with the reduction of the particle size [91].

For a more detailed analysis of the PL spectra corresponding to the synthesized ZnO-TiO₂ composites (Fig. 10), deconvolution was performed (Fig. 11) and from there the information shown in Table 7 was extracted. The results indicate that the ZnO with 1% of Ti⁴⁺ presented emission in the orange (which would involve O_i and Zn_i) and in the red (the existence of Zn_i on the c axis). For the sample with 3% of Ti⁴⁺, the most outstanding emission was in the yellow-orange and with the inclusion of 5% of Ti⁴⁺ the emission was in the green and in the red, which would involve V_{Zn} and V_O ; in addition, it could be considered,

Table 6
Possible defects present in the synthesized ZnO samples subjected to different heat treatments [72,74,76,78,81–90].

100%ZnO								Color	Possible defects
T: 450°C		T: 500°C		T: 600°C		T: 700°C			
λ (nm)	Energy (eV)	λ (nm)	Energy (eV)	λ (nm)	Energy (eV)	λ (nm)	Energy (eV)		
787 ^(l)	1,58	-	-	-	-	-	-	NIR	-
748 ^(l)	1,66	-	-	-	-	-	-	Red	Zn _i en el eje c [81,82]
-	-	-	-	670 ^(m)	1,85	-	-		
-	-	655 ^(l)	1,89	-	-	655 ^(l)	1,89		
-	-	-	-	-	-	639 ^(ss)	1,94		
617 ^(ss)	2,01	617 ^(ss)	2,01	-	-	-	-	Orange	O _i , Zn _i [81]
610 ^(l)	2,03	612 ^(l)	2,03	-	-	612 ^(m)	2,03		
-	-	-	-	597 ^(ss)	2,08	-	-		
-	-	574 ^(m)	2,16	574 ^(m)	2,16	-	-	Yellow	O _i [72,81, 83-86] (V _O Zn _i) [78,81]
562 ^(s)	2,21	-	-	-	-	568 ^(s)	2,18	Green	V _O , V _{Zn} [76, 81, 87-89]
-	-	-	-	443 ^(m)	2,8	-	-	Blue	Zn _i , V _{Zn} [74,80,81,90]
437 ^(l)	2,84	438 ^(l)	2,83	436 ^(l)	2,84	437 ^(l)	2,84		
431 ^(m)	2,88	431 ^(l)	2,88	-	-	-	-		
415 ^(l)	2,99	-	-	414 ^(l)	2,99	415 ^(l)	2,99		
-	-	-	-	-	-	-	-	Violet	Zn _i [81,83]

SS: very intense; S: intense; m: moderate intensity; l: low intensity.

given the photoemissions presented by the samples with 3% and 5% of Ti⁴⁺, the presence of V_{Zn}⁻ monotonized in the solid. These results (Table 7) suggest that the incorporation of Ti⁴⁺ in the structure of ZnO would favor the generation of oxygen vacancies that would potentiate the use of these composites in processes of degradation of organic molecules and/or photodegradation.

In the sample of ZnO with 5% of Ti⁴⁺, treated at 700 °C, according to the emissions evidenced in its PL spectrum (Figs. 10(b) and 11(d)), the presence of V_{Zn}⁻ and V_O⁻ would be reduced due to the development of diffusional processes that led to the formation of Zn₂TiO₄ (Fig. 3(i)). In addition, a low intensity band appears at 434 nm (2.86 eV - emission in blue), which could be associated with the appearance of zinc titanate. The rest of the proposed defects that would be involved with the

emissions of these ZnO-TiO₂ composites are indicated in Table 7. On the other hand, considering the photoluminescence results of the undoped Zn₂TiO₄ compound reported in Chaves et al. [59], in the spectra shown in Fig. 10, there are bands that could be related to those that appear in the work cited, without being similar to that obtained by these researchers [59]. This lack of complete agreement can be justified if one considers that Chaves et al. [59] worked with a material where the predominant phase was spinel-typed Zn₂TiO₄, in this work, this compound was present in the composite as a second phase, where the wurtzite type structure of ZnO prevailed.

Considering the data indicated in Tables 6 and 7, we can be concluded that the most important defects in the samples of pure ZnO and in the nanocomposites of ZnO-TiO₂ were: O_i, Zn_i, V_O and V_{Zn}.

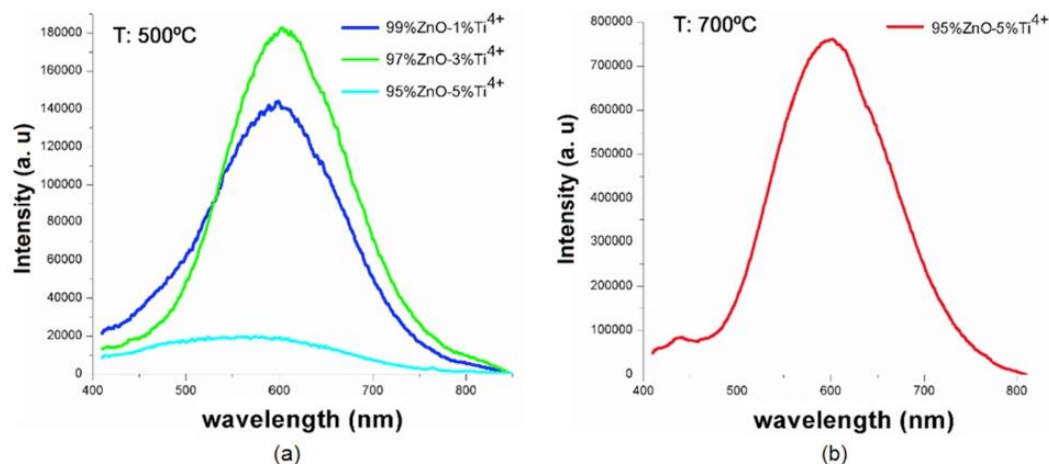


Fig. 10. Photoluminescence spectra corresponding to the different samples of ZnO-TiO₂ studied, heat treated at 500 °C (a), and to the sample 95%ZnO-5%Ti⁴⁺ treated at 700 °C (b).

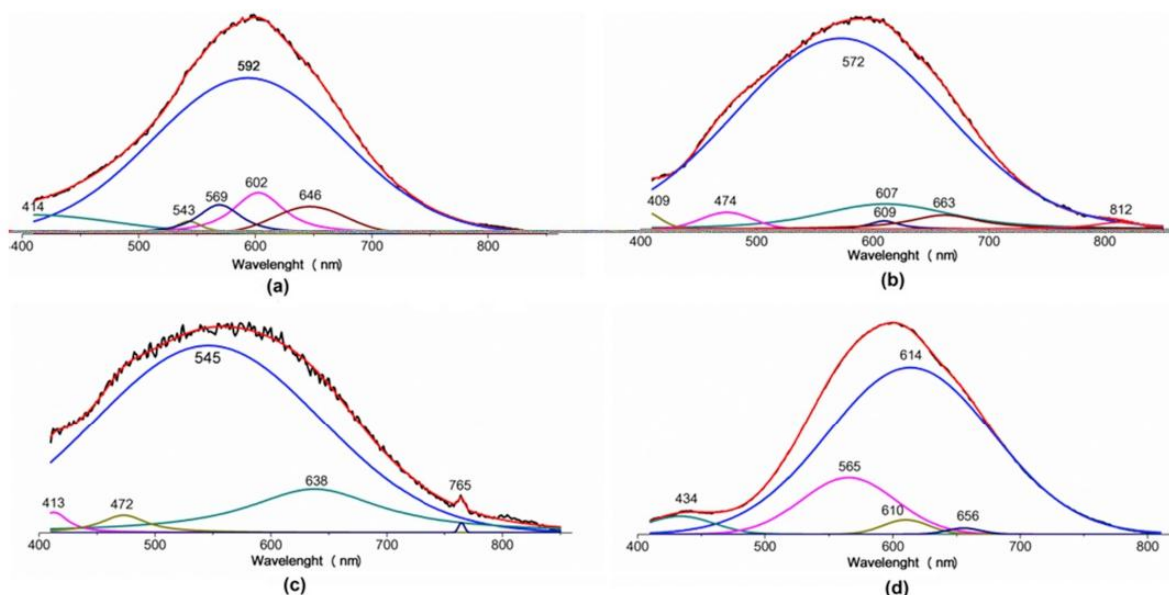


Fig. 11. Deconvolution of the PL spectra corresponding to samples (a) 99% ZnO-1% Ti⁴⁺, (b) 97% ZnO-3% Ti⁴⁺ and (c) 95% ZnO-5% Ti⁴⁺, treated at 500 °C, as well as that of sample (d) 95% ZnO-5% Ti⁴⁺, treated at 700 °C.

4. Conclusions

Using the Pechini method, spheroidal nanoparticles of the ZnO-TiO₂ system were obtained in a controlled and reproducible manner, with a size that was reduced on increasing the titanium content in the solid. The IR spectra obtained from the synthesized ZnO-TiO₂ composites presented substantial changes because of the increase in the concentration of Ti⁴⁺ in the samples and, in addition, the bands located around 483 cm⁻¹ could be associated to the bond Zn-O-Ti and ~450 nm to the presence of Zn₂TiO₄ in the composite. The main crystalline phase in all samples was wurtzite type ZnO. When the Ti⁴⁺

was added, the formation of a solid solution was favored, while in the sample treated at 700 °C, the formation of a new phase, Zn₂TiO₄, was also evident. Regarding crystallite size, for the samples treated at 500 °C, the largest size was the pure ZnO (24.28 nm) and the smallest the sample with 5% Ti⁴⁺ (16.89 nm), indicating that the addition of Ti⁴⁺ restricted growth. The UV-Vis absorption spectra showed a band in the area between 350 and 425 nm, with a maximum around 375 nm (3.31 eV), related to the value of the ZnO gap. These UV-Vis absorption spectra would also show a wide distribution of very small particle sizes. In addition, samples containing Ti⁴⁺ showed a better absorbance in the visible. The band gap value was not affected considerably by the

Table 7
Possible defects of the ZnO-TiO₂ samples, with different compositions and treated at 500 and 700 °C, involved in the photoemissions [74,76,78,83–92].

Temperature: 500 °C						Temperature: 700 °C		Color	Possible defects
99%ZnO-1%Ti ⁴⁺		97%ZnO-3%Ti ⁴⁺		95%ZnO-5%Ti ⁴⁺		95%ZnO-5%Ti ⁴⁺			
λ (nm)	Energy (eV)	λ (nm)	Energy (eV)	λ (nm)	Energy (eV)	λ (nm)	Energy (eV)		
-	-	812 ^(l)	1.53	-	-	-	-	NIR	
-	-	-	-	765 ^(l)	1.62	-	-	Red	Zn _i en el
-	-	663 ^(l)	1.87	-	-	-	-		eje c
-	-	-	-	-	-	656 ^(l)	1.89		[83,84,92]
646 ^(m)	1.92	-	-	638 ^(m)	1.94	-	-	Orange	O _i , Zn _i [83,85]
-	-	-	-	-	-	614 ^(SS)	2.02		
-	-	609 ^(l)	1.85	-	-	610 ^(m)	2.03		
602 ^(m)	2.06	607 ^(m)	2.04	-	-	-	-		
592 ^(SS)	2.09	-	-	-	-	-	-	Yellow	O _i [76, 83, 86-88]
-	-	572 ^(SS)	2.17	-	-	-	-		
569 ^(l)	2.18	-	-	-	-	565 ^(l)	2.19	Green	V _o , V _{Zn} [78,83, 89-91]
543 ^(l)	2.28	-	-	545 ^(SS)	2.27	-	-		
-	-	474 ^(l)	2.62	472 ^(l)	2.63	-	-	Blue	Zn _i , V _{Zn} [82,83, 92]
									(V _{Zn} ⁻) [83]
-	-	-	-	-	-	434 ^(l)	2.86	Blue	Zn _i , V _{Zn} [74,82,83, 92]
414 ^(m)	2.99	409 ^(l)	3.03	413 ^(l)	3	-	-	Violet	Zn _i [83,85,92]

SS: very intense; S: intense; m: moderate intensity; l: low intensity.

presence of titanium in the samples. The synthesized ZnO-TiO₂ nanocomposites presented emission in the red, orange and green, depending on the treatment temperature and (%) of doping, which would involve several point defects, mainly O_i, Zn_i, V_o and V_{Zn} depending on the

temperature of the heat treatment to which the sample is subjected. The results of this work reiterate the potential applications of ZnO-TiO₂ composites as optoelectronic and photodegradant material.

Acknowledgements

This work was performed under project ID 4352, funded by the vice-Rectorate for Research at the University of Cauca (VRI - Universidad del Cauca). We are very grateful to Colin McLachlan for suggestions relating to the English text.

References

- [1] F.N. Dulin, D.E. Rase, Phase equilibria in system ZnO-TiO₂, *J. Amer. Ceram. Soc.* 43 (3) (1960) 125–131, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1960.tb14326.x>.
- [2] S.F. Bartram, R.A. Slepety, Compound formation and crystal structure in the system ZnO-TiO₂, *J. Amer. Ceram. Soc.* 44 (10) (1961) 493–499, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1961.tb13712.x>.
- [3] A. Navrotsky, A. Muan, Phase equilibria and thermodynamic properties of solid solutions in the systems ZnO-CoO-TiO₂ and ZnO-NiO-TiO₂ at 1050 °C, *J. Inorg. Nucl. Chem. Ser.* 32 (1970) 3471–3484, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80156-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80156-7).
- [4] U. Steinike, B. Wallis, Formation and structure of Ti-Zn-oxides, *Cryst. Res. Technol.* 32 (1) (1997) 187–193, <https://doi.org/10.1002/crat.2170320119>.
- [5] U. Ozgur, I.A. Ya, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkov, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.* (2005) 041301, <https://doi.org/10.1063/1.1992666>.
- [6] C. Killingshim, ZnO material, physics and applications, *ChemPhysChem* 8 (2007) 782–803, <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>.
- [7] A. Moezzi, M. McDonagh, M.B. Cortie, Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications, *Chem. Eng. J.* 185–186 (2012) 1–22, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>.
- [8] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959, <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [9] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review of TiO₂ nanoparticles, *Chin. Sci. Bull.* 56 (16) (2011) 1639–1657, <https://doi.org/10.1007/s11434-011-4476-1>.
- [10] D. Chen, H. Zhang, S. Hu, J. Li, Preparation and enhanced photoelectrochemical performance of coupled bicomponent ZnO-TiO₂ nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 117–122, <https://doi.org/10.1021/jp077236a>.
- [11] K.J. Klabunde, R.M. Richards (Eds.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2009, <https://doi.org/10.1002/9780470523674>.
- [12] C. Altavilla, E. Ciliberto (Eds.), *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications and Perspectives*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2011, <https://doi.org/10.1021/ja2045277>.
- [13] K. Lu, *Nanoparticle Materials: Synthesis, Characterization and Processing*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2013, <https://doi.org/10.1002/9781118408995>.
- [14] F. Bensebaa, *Nanoparticle Technology: from Lab to Market*, Elsevier Ltd., Amsterdam, 2012.
- [15] M.B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, Cu and Cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3722–3811, <https://doi.org/10.1002/chin.201619194>.
- [16] H. Abe, J. Liu, K. Ariga, Catalytic nanoarchitectonics for environmentally compatible energy generation, *Mater. Today* 19 (1) (2015) 12–18, <https://doi.org/10.1016/j.matod.2015.08.021>.
- [17] W. Park, K. Na, Advances in the synthesis and application of nanoparticles for drug delivery, *WIREs Nanomed. Nanobiotechnol.* 7 (2015) 494–508, <https://doi.org/10.1002/wnan.1325>.
- [18] S. Stačnik, S. Suman, F. Haque, J. Vidic, Pure and multi metal oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial and cytotoxic properties, *J. Nanobiotechnol.* 14 (2016) 73, <https://doi.org/10.1186/s12951-016-0225-6>.
- [19] C. Cheng, A. Amini, C. Zhu, Z. Xu, H. Seng, N. Wang, Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4181, <https://doi.org/10.1038/srep04181>.
- [20] V. Lachom, P. Poolcharuansin, P. Laokul, Preparation, characterizations and photocatalytic activity of a ZnO/TiO₂ nanocomposite, *Mater. Res. Express* 4 (3) (2017) 035006, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa60d1>.
- [21] S.V. Gaponenko, *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Cambridge Studies in Modern Optics, Cambridge University Press, Cambridge, 1998, <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524141>.
- [22] G. Shanmuganathan, I.B.S. Banu, Investigation of optical properties of ZnO/MnO₂, ZnO/TiO₂ and ZnO/MnO₂/TiO₂ nanocomposites, *Adv. Mater. Res.* 938 (2014) 123–127, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.938.123>.
- [23] J. Jiménez Reinoso, P. Leret, C.M. Álvarez-Docio, A. del Campo, J.F. Fernández, Enhancement of UV absorption behavior in ZnO-TiO₂ composites, *Bol. Soc. Espanola Ceram. Vidr.* 55 (2016) 55–62, <https://doi.org/10.1016/j.bsevc.2016.01.004>.
- [24] S. Aayed, R.B. Belgacem, J.O. Zayani, A. Matoussi, Structural and optical properties of ZnO/TiO₂ composites, *Superlattice. Microsc.* 91 (2016) 118–128, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2016.01.004>.
- [25] H.L. Nguyen, H.N. Nguyen, H.H. Nguyen, M.Q. Luu, M.H. Ngutyen, Nanoparticles: synthesis and applications in life science and environmental technology, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2015) 015008, <https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/1/015008>.
- [26] S.S. Silva, F. Magalhães, M.T.C. Sansiviero, Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ testes fotocatalíticos, *Quim. Nova* 33 (1) (2010) 85–89, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100016>.
- [27] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López-Munoz, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, A.M. Venezia, Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 1. Surface and bulk characterization, *J. Phys. Chem. B* 105 (5) (2001) 1026–1032, <https://doi.org/10.1021/jp003172r>.
- [28] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. López-Munoz, C. Martín, L. Palmisano, Vicente Rives, M. Schiavello, R.J.D. Tilley, A.M. Venezia, Preparation characterization and photocatalytic activity of polycrystalline ZnO/TiO₂ systems. 2. Surface, bulk characterization, and 4-Nitrophenol photodegradation in liquid – solid regime, *J. Phys. Chem. B* 105 (5) (2001) 1033–1040, <https://doi.org/10.1021/jp003173j>.
- [29] C. Cheng, A. Amini, C. Zhu, Z. Xu, H. Seng, N. Wang, Enhanced photocatalytic performance of TiO₂-ZnO hybrid nanostructures, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4181, <https://doi.org/10.1038/srep04181>.
- [30] V. Lachom, P. Poolcharuansin, P. Laokul, Preparation, characterizations and photocatalytic activity of a ZnO/TiO₂ nanocomposite, *Mater. Res. Express* 4 (3) (2017) 035006, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa60d1>.
- [31] J.D. Chen, W.S. Liao, Y. Jiang, D.N. Yu, M.L. Zou, H. Zhu, M. Zhang, M.L. Du, Facile fabrication of ZnO/TiO₂ heterogeneous nanofibres and their photocatalytic behaviour and mechanism towards Rhodamine B, *Nanomater. Nanotechnol.* 6 (2016) 9, <https://doi.org/10.5772/62291>.
- [32] M. Konyar, D. Ovali, H.C. yatmaz, C. Duran, K. Öztürk, Photocatalytic efficiency of ZnO/TiO₂ composite plates in degradation of RR180 dye solutions, *Adv. Sci. Technol.* 65 (2010) 244–250, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.244>.
- [33] J. Guo, J. Li, A. Yin, K. Fan, W. Dai, Photodegradation of Rhodamine B on sulfur doped ZnO/TiO₂ nanocomposite photocatalyst under visible-light irradiation, *Chin. J. Chem.* 28 (2010) 2144–2150, <https://doi.org/10.1002/cjoc.201090355>.
- [34] H.B. Hadjtaief, M.B. Zina, M.E. Galvez, P.D. Costa, Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO₂ catalysts, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 315 (2016) 25–33, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.09.008>.
- [35] M. Gholami, M. Shirzad-Siboni, M. Farzadkia, J.-K. Yang, Synthesis, Characterization, and Application of ZnO/TiO₂ Nanocomposite for Photocatalysis of Herbicide (Bentazon), *Desalination and Water Treatment*, (2015), pp. 1–13, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1016194>.
- [36] B.C. Yadav, R. Srivastava, C.D. Dwivedi, Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposite and its application as a humidity sensor, *Phil. Mag.* 88 (7) (2008) 113–1124, <https://doi.org/10.1080/14786430802064642>.
- [37] L. Gu, K. Zheng, Y. Zhou, J. Li, X. Mo, G.R. Patzka, G. Chen, Humidity sensors based on ZnO/TiO₂ core/shell nanorod arrays with enhanced sensitivity, *Sensor. Actuator. B* 159 (2011) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.12.024>.
- [38] N.K. Pandey, K. Tiwari, A. Roy, ZnO-TiO₂ nanocomposite: characterization and moisture sensing studies, *Bull. Mater. Sci.* 35 (3) (2012) 347–352, <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0290-x>.
- [39] K. Pan, Y. Dong, W. Zhou, Q. Pan, Y. Xie, T. Xie, G. Tian, G. Wang, Facile fabrication of hierarchical TiO₂ nanobelts/ZnO nanorods heterogeneous nanostructure: an efficient photoanode for water-splitting, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (17) (2013) 8314–8320, <https://doi.org/10.1021/am402154k>.
- [40] S. Hernandez, V. Cauda, A. Chiodoni, S. Dallorto, A. Sacco, D. Hidalgo, E. Celasco, C.F. Pirri, Optimization of 1D ZnO/TiO₂ core-shell nanostructures for enhanced photo-electrochemical water splitting under solar light illumination, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (15) (2014) 12153–12167, <https://doi.org/10.1021/am501379m>.
- [41] K.P. Schejale, D. Laisharam, R. Gupta, R.K. Sharma, Zinc oxide – titania heterojunction-based solid nanospheres as photoanodes for electro-trapping in dye-sensitized solar cells, *Energy Technol.* 4 (2016) 1–7, <https://doi.org/10.1002/ente.201600357>.
- [42] A. Habib, T. Shahabat, N.M. Bahadur, I.M. Ismail, A.J. Mahmood, Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their applications as photocatalysts, *Int. Nano Lett.* 3 (2013) 5, <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-5>.
- [43] W. Ahmad, U. Mehmood, A. Al-Ahmed, F.A. Al-Sulaiman, M.Z. Aslam, M.S. Kamal, R.A. Shawabkeh, Synthesis of Zinc oxide/titanium dioxide (ZnO/TiO₂) nanocomposites by wet incipient wetness impregnation method and preparation of ZnO/TiO₂ paste using poly (Vinylpyrrolidone) for efficient dye-sensitized solar cells, *Electrochim. Acta* 222 (2016) 473–480, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.200>.
- [44] D. Barreca, G. Comini, A.P. Ferrucci, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, G. Sberveglieri, E. Tondello, First example of ZnO-TiO₂ nanocomposites by chemical vapor deposition: structure, morphology, composition, and gas sensing performances, *Chem. Mater.* 19 (23) (2007) 5642–5649, <https://doi.org/10.1021/cm7019901>.
- [45] Y. Dimitriev, Y. Ivarova, A. Staneva, M. Alexandrov, M. Mancheva, R. Yordanova, C. Dushkin, N. Kaneva, C. Iliev, Synthesis of submicron powders of ZnO and ZnO-Mn₂O₃ (Mn₂O₃=TiO₂, V₂O₅) by sol-gel methods, *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 44 (3) (2009) 235–242.
- [46] A.D. Bachvarova-Nedelcheva, R.S. Iordanova, A.M. Stoyanova, R.D. Gegova, Y.B. Dimitriev, A.R. Loukanov, Photocatalytic properties of ZnO/TiO₂ powders obtained via combustion gel method, *Cent. Eur. J. Chem.* 11 (5) (2013) 364–370, <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0167-2>.
- [47] K. Ohshima, K. Tsuto, K. Okuyama, N. Tohge, Preparation of ZnO-TiO₂ composite fine particles using the ultrasonic spray pyrolysis method and their characteristics on ultraviolet cutoff, *Aerosol Sci. Technol.* 19 (4) (1993) 468–477, <https://doi.org/10.1080/02786829308959652>.

- [48] D. Chen, H. Zhang, S. Hu, J. Li, Preparation and enhanced photoelectrochemical performance of coupled bicomponent ZnO-TiO₂ nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 117–122, <https://doi.org/10.1021/jp077236a>.
- [49] X. Liu, Y.-Y. Hu, R.-Y. Chen, Z. Chen, H.-C. Han, Coaxial nanofibers of ZnO-TiO₂ heterojunction with high photocatalytic activity by electrospinning technique, synthesis and reactivity in inorganic, Metal-Organic Nano-Metal Chem. 44 (2014) 449–453, <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.776590>.
- [50] A.S. Karakoti, P. Munusamy, K. Hosteller, V. Kodali, S. Kuchibhatla, G. Orr, J.G. Pounds, J.G. Taeguarden, B.D. Thrall, D.R. Baer, Preparation and characterization challenges to understanding environmental and biological impacts of ceria nanoparticles, *Surf. Interface Anal.* 44 (8) (2012) 882–889, <https://doi.org/10.1002/sia.5006>.
- [51] R. López, R. Gómez, Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, *J. Sol. Gel Sci. Technol.* 61 (2012) 1–7, <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- [52] M. Anpo, M. Che, Applications of photoluminescence techniques to the characterization of solid surfaces in relation to adsorption, catalysis, and photocatalysis, *Adv. Catal.* 44 (1999) 119–257, [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60513-1](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60513-1).
- [53] X.Z. Li, F.B. Li, Study of Au/Au³⁺-TiO₂ photocatalysts toward visible photooxidation, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2381–2387, <https://doi.org/10.1021/es001752w>.
- [54] S.K. Tripathia, J. Kaurb, R. Kaurc, Photoluminescence studies in II-VI nanoparticles embedded in polymer matrix, *Defect Diffusion Forum* 357 (2014) 95–126, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.357.95>.
- [55] M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis, E. Giamello, Photoluminescence and photocatalytic activity of highly dispersed titanium oxide anchored onto porous Vycor glass, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 5017–5021, <https://doi.org/10.1021/j100269a025>.
- [56] H. Nan, Z. Wang, W. Wang, Z. Liang, Y. Lu, Q. Chen, D. He, P. Tan, F. Miao, X. Wang, J. Wang, Z. Ni, Strong photoluminescence enhancement of MoS₂ through defect engineering and oxygen bonding, *ACS Nano* 8 (6) (2014) 5738–5745, <https://doi.org/10.1021/nn500532f>.
- [57] A. Mazabuel-Collazos, J.E. Rodríguez-Paez, Chemical synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ semiconductor nanocomposites: tentative mechanism of particle formation, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2018), <https://doi.org/10.1007/s10904-018-0827-6>.
- [58] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, New York, 2009, <https://doi.org/10.1002/9780470405888>.
- [59] A.C. Chaves, S.J.G. Lima, R.C.M.U. Araújo, M.A. Maurera, E. Longo, P.S. Pizani, L.G.P. Simoes, L.E.B. Soledade, A.G. Souza, I.M. Garcia dos Santos, Photoluminescence in disordered Zn₂TiO₄, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 985–992, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.12.018>.
- [60] K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, Ch. Sujatha, K. Venugopal Reddy, A.N. Mallika, Synthesis and optical characterization of porous ZnO, *J. Adv. Ceram.* 2 (3) (2013) 260–265, <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0069-8>.
- [61] M. Andres Verges, A. Mifsud, C.J. Serna, formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (6) (1990) 959–963, <https://doi.org/10.1039/FT9908600959>.
- [62] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1972, pp. 333–340.
- [63] S. Talam, S. Rao Karumuri, N. Gunnam, Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles, *Int. Sch. Res. Netw. ISRN Nanotechnol.* (2012) 372505, <https://doi.org/10.5402/2012/372505>.
- [64] H. Kumar, R. Rani, Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 19 (2013) 26–36, <https://doi.org/10.18052/www.scipress.com/ILCPA.19.26>.
- [65] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift Für Tech. Phys* 12 (1931) 593–601.
- [66] S. XiaoWei, Y. Yang (Eds.), *ZnO Nanostructures and Their Applications*, first ed., CRC Press, Taylor&Francis Group LLC, Boca Raton, 2012.
- [67] M.D. McCluskey, Point defects in ZnO, in: L. Romano, V. Privitera, C. Jagadish (Eds.), *Semiconductors and Semimetals - Defects in Semiconductors*, vol 91, Academic Press, San Diego, 2015, pp. 279–307.
- [68] I.M. Joni, A. Purwanto, F. Iskandar, M. Hazata, K. Okuyama, Intense UV-light absorption of ZnO nanoparticles prepared using a pulse combustion-spray pyrolysis method, *Chem. Eng. J.* 155 (1–2) (2009) 433–441, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.011>.
- [69] E.G. Goh, X. Xu, P.G. McCormick, Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles, *Scripta Mater.* 78–79 (2014) 49–52, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.033>.
- [70] K.H. Tam, C.K. Cheung, Y.H. Leung, A.B. Djurisić, C.C. Ling, C.D. Beling, S. Fung, W.M. Kwok, W.K. Chan, D.L. Phillips, L. Ding, W.K. Ge, Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 20865–20871, <https://doi.org/10.1021/jp063239w>.
- [71] A.B. Djurisić, Y.H. Leung, K.H. Tam, Y.F.H. su, L. Ding, W.K. Ge, Y.C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, W.M.K. wok, D.L. Phillips, Defect emissions in ZnO nanostructures, *Nanotechnology* 18 (2007) 095702, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/9/095702>.
- [72] X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 2285, <https://doi.org/10.1063/1.1361288>.
- [73] A.B. Djurisić, Y.H. Leung, Optical properties of ZnO nanostructures, *Small* 2 (8–9) (2006) 944–961, <https://doi.org/10.1002/sml.200600134>.
- [74] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, X. Liu, Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates, *Opt. Mater.* 26 (2004) 239–242, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.11.027>.
- [75] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403, <https://doi.org/10.1063/1.116699>.
- [76] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, J.E. Van Nostrand, R. Jones, J. Jenny, Source of the yellow luminescence band in GaN grown by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO, *Solid State Commun.* 106 (10) (1998) 701–704, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00048-9).
- [77] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, Fine structure on the green band in ZnO, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 6189, <https://doi.org/10.1063/1.1356432>.
- [78] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, Green luminescent center in undoped ZnO films deposited on silicon substrate, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 943, <https://doi.org/10.1063/1.1394173>.
- [79] P.S. Xu, Y.M. Sun, C.S. Shi, G.F.Q. Xu, H.B. Pan, The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 199 (2003) 286–290, [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01425-8](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01425-8).
- [80] M. Willander, O. Nur, J. Rana Sadaf, M. Israr Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices, *Materials* 3 (2010) 2643–2667, <https://doi.org/10.3390/ma3042643>.
- [81] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, Photoluminescence and structural properties of precipitated ZnO fine particles, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (2003) 481–485, <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.481>.
- [82] H.A. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 013502, <https://doi.org/10.1063/1.3054175>.
- [83] D. Zwingel, Trapping and recombination processes in the thermoluminescence of Li-doped ZnO single crystal, *J. Lumin.* 5 (1972) 385–405, [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(72\)90001-4](https://doi.org/10.1016/0022-2313(72)90001-4).
- [84] O.F. Schirmer, D. Zwingel, The yellow luminescence of ZnO, *Solid State Commun.* 8 (1970) 1559–1563, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90608-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90608-3).
- [85] M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher, Point defects and luminescence centers in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese, *J. Lumin.* 54 (1992) 35–42, [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(92\)90047-D](https://doi.org/10.1016/0022-2313(92)90047-D).
- [86] Q.X. Zhao, P. Klason, M. Willander, H.M. Zhong, W. Lu, J.H. Yang, Deep level emissions influence by O and Zn implantation, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 211912, <https://doi.org/10.1063/1.2135880>.
- [87] T.M. Børseth, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, P. Klason, Q.X. Zhao, M. Willander, Identification of zinc and oxygen vacancy optical signals in ZnO, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 262112, <https://doi.org/10.1063/1.2424641>.
- [88] P. Klason, T.M. Børseth, Q.X. Zhao, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, M. Willander, Temperature dependence and decay times of zinc and oxygen vacancies related photoluminescence in ZnO, *Solid State Commun.* 145 (2008) 321–326, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.10.036>.
- [89] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, Fabrication of green and orange photoluminescence, undoped ZnO films by spray pyrolysis, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2287, <https://doi.org/10.1063/1.368295>.
- [90] J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang, S. Jiazhong, Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 1773–1787, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007>.
- [91] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafelici, M.R. Davolos, Luminescent properties of lattice defects correlation in zinc oxide, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 749–754, [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00055-1).
- [92] V. Nikitenko, Optics and spectroscopy of point defects in ZnO, in: N.H. Nickel, E. Terukov (Eds.), *Zinc Oxide — a Material for Micro- and Optoelectronic Applications*. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol. 194, Springer, Dordrecht, 2005, pp. 69–91, <https://doi.org/10.1007/1-4020-3475-X7>.

CAPÍTULO 4

CONFORMADO PIEZAS CERÁMICAS, ELABORADAS CON POLVOS CERÁMICOS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO₂



CONFORMADO DE PIEZAS CERÁMICAS

4.1. INTRODUCCIÓN

Para determinar la efectividad de los sistemas ZnO-TiO₂ en la remoción de moléculas orgánicas generadas durante la combustión de hidrocarburos, interés de este proyecto de investigación, se estudió la conformación de piezas cerámicas usando los compuestos de cinc-titanio sintetizados. Estas piezas facilitaron el contacto del material a evaluar y las moléculas contaminantes durante los ensayos.

Con los polvos cerámicos obtenidos y caracterizados previamente, se procedió a elaborar piezas cerámicas porosas. La obtención de estos materiales fue un desafío debido a dos condicionamientos. El primero estaba relacionado con la dificultad de obtener grandes cantidades de polvos cerámicos al usar una ruta química de síntesis. El segundo condicionamiento, muy relacionado con el primero, trata sobre la elaboración de las piezas cerámicas. Este proceso exige el desarrollo sistemático de una serie de etapas inter-relacionadas que requieren de un buen control para garantizar las propiedades del producto final. Para ello, frente a las características particulares de los sistemas nanoparticulados, es necesario realizar, comúnmente, pruebas ensayo – error con el fin de obtener información de los parámetros adecuados para el desarrollo del proceso.

Para fabricar piezas cerámicas, por aglomeración de partículas, se pueden utilizar varios métodos en los que la materia prima puede estar en condiciones secas, plásticas o líquidas. [1] Entre las técnicas más comunes, usadas por la industria para obtener las piezas, se encuentran [1]: prensado, moldeo por inyección, extrusión y moldeo usando barbonita (“slip casting”), entre otros.

Específicamente, para obtener las piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂, en el presente trabajo de investigación, se consideró tanto la facilidad y asequibilidad a las técnicas de conformado, así como las características requeridas al producto terminado. Esto llevó a evaluar tanto el método de prensado como el método de colado. Con relación al método de prensado, se obtuvieron piezas tomando como variables del proceso: la presión aplicada, en este caso se empleó un troquel cilíndrico, el procesamiento de la materia prima sintetizada y el uso de aditivos. Sin embargo,

después de sinterizar las piezas obtenidas por prensado, a una temperatura de 700°C durante 4 horas, algunas piezas se fracturaron. Además, la caracterización microestructural de las restantes reveló que las piezas no eran homogéneas y que presentaban irregularidades en su estructura, tal como se observa en la figura 4.1. Esto llevó a descartar esta técnica de conformado y centrar el trabajo en la obtención de las piezas cerámicas por método del colado.

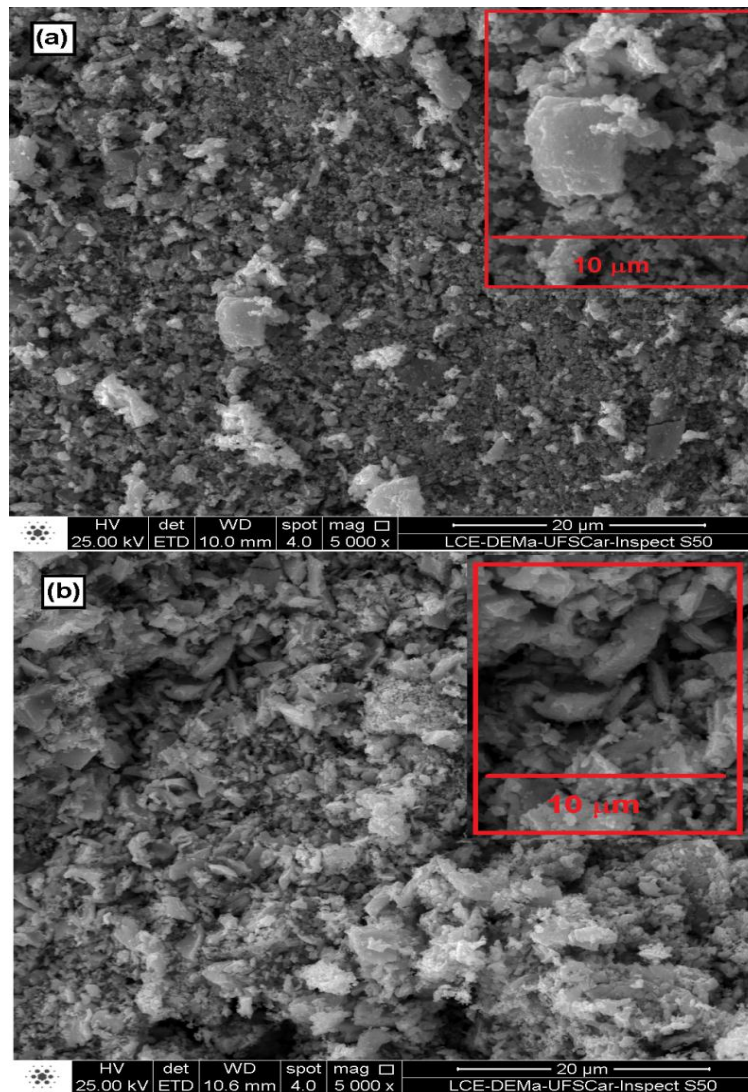


Figura 4.1: Pieza cerámica de ZnO sintetizado, elaborada por método de prensado con 10% wt de teflón nanométrico

4.2. OBTENCIÓN DE PIEZAS DE ZnO-TiO₂ POR EL MÉTODO DEL COLADO (SLIP CASTING)

El método del colado o slip casting es una técnica de producción de cerámica en masa, en la que se usan moldes de yeso y las piezas resultantes pueden adoptar formas de

geometría compleja, con una distribución uniforme de la materia prima. [1, 2] En el proceso de colado se hace uso de una suspensión cerámica denominada barbotina, en la que se mezcla agua y un sólido, por ejemplo, arcillas u otros materiales de interés como óxidos. La barbotina requerida para el proceso debe ser una mezcla homogénea, con una viscosidad adecuada para verterla en un molde de yeso. Durante el proceso, el molde succionaría el exceso de agua y la pieza adoptaría una forma definida, tal como se ilustra en la figura 4.2. [1]

Entre las ventajas de la técnica del colado, usando barbotinas, se destacan: la versatilidad de formas geométricas que se le puede imprimir a las piezas y su reproducibilidad, mayor homogeneidad microestructural en las mismas, variabilidad en el espesor de las piezas [2], reducción en los costos de producción, por ejemplo, en los moldes empleados ya que son de yeso, entre otras. Además, con este método se pueden obtener piezas con valores de densidad superiores al 70% de la teórica.

No obstante, esta técnica presenta algunas dificultades, siendo la más importante la conformación de una barbotina homogénea, con viscosidad y porcentaje de sólidos adecuados. Su obtención no es fácil debido a la naturaleza de las materias primas y de los aditivos empleados. Por otro lado, la preparación de esta suspensión se debe hacer cuidadosamente, siguiendo los mismos pasos cada vez para garantizar reproducibilidad en los resultados. Otra desventaja de este método está relacionada con los largos tiempos del proceso de secado para obtener la pieza en verde. [1, 2]

Con el objetivo de obtener piezas cerámicas apropiadas, para una cierta funcionalidad, se requiere conocer los principios científico – tecnológicos de cada una de las etapas del proceso de colado. Es necesario, por lo tanto, determinar el comportamiento de los parámetros más importantes del proceso que permitan obtener piezas cerámicas adecuadas. Entre ellos se pueden considerar: la fluidez y densidad de las barbotinas, la permeabilidad y resistencia de la pieza en verde y las condiciones para el sinterizado de las piezas, entre otros. [2]

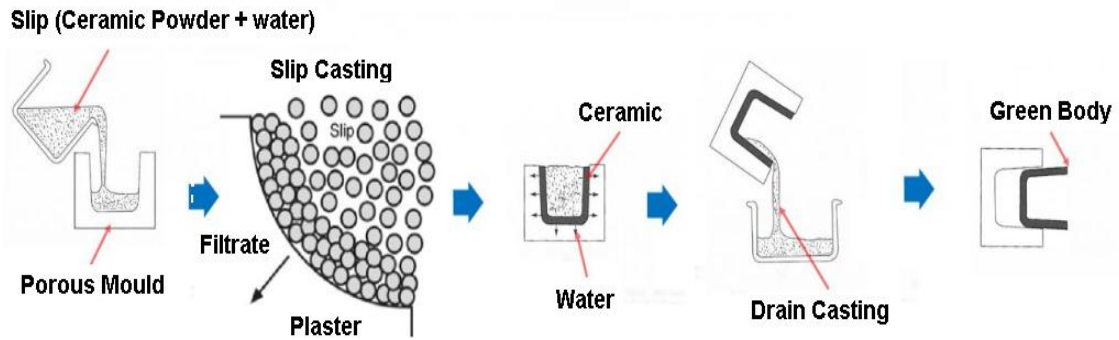


Figura 4.2 Proceso de elaboración de piezas cerámicas empleando el método slip casting [1].

4.2.1. CONFORMADO DE BARBOTINAS ESTABLES

En el proceso de elaboración de piezas cerámica, la materia prima empleada son polvos cerámicos que han sido sometidos a diferentes tratamientos químicos y mecánicos dependiendo de su naturaleza y características, así como de las propiedades que se desean obtener en la pieza final. Específicamente, en el método coloidal de conformado se utiliza una barbotina, mezcla de consistencia líquida de arcilla y agua empleada comúnmente en la fabricación de piezas de alfarería. Por lo tanto, para iniciar esta fase de la investigación fue necesario elaborar suspensiones o barbotinas estables usando los polvos sintetizados. Sin embargo, debido a que el procedimiento de síntesis empleado, método pechini, no permite obtener grandes cantidades de materia prima, se realizaron ensayos preliminares empleando polvos cerámicos comerciales de ZnO Merck con pequeñas cantidades de TiO₂ Marca ALDRICH.

Previamente se realizaron unos cálculos para determinar, desde el punto de vista teórico, el porcentaje de sólidos permitido para conformar barbotinas estables usando los polvos del ZnO comercial. Para esto se utilizó la siguiente expresión: [3]

$$\frac{1}{d} = \frac{[C_1]}{d_1} + \frac{[C_2]}{d_2} + \dots \quad (1)$$

donde

d : Densidad de la barbotina

C_1 : Concentración de la sustancia 1

d_1 : Densidad de la sustancia 1

C_2 : Concentración de la sustancia 2

d_1 : Densidad de la sustancia 2

A partir de datos experimentales, los ceramistas han determinado que una barbotina estable debería presentar una densidad entre 2.1 a 2.3 g/cm^3 . Reemplazando este valor en la ecuación (1), se tendría que:

$$\frac{1}{2,1} = \frac{[H_2O]}{d(H_2O)} + \frac{[ZnO]}{d(ZnO)}$$

Siendo $d(H_2O)$ la densidad del agua y $d(ZnO)$ la densidad del óxido de cinc. Por otro lado, al considerar la concentración de agua, $[H_2O]$, y de polvos cerámicos de ZnO, $[ZnO]$, se debe cumplir la siguiente relación:

$$[H_2O] + [ZnO] = 1$$

Así, si despejamos la concentración del agua, se obtiene que:

$$[H_2O] = 1 - [ZnO]$$

Reemplazando en la igualdad se llegaría a que:

$$\frac{1}{2.1} = \frac{[1 - [ZnO]]}{dH_2O} + \frac{[ZnO]}{dZnO}$$

Tomando el valor de la densidad del ZnO como:

$$dZnO = 5,61 \text{ g/cm}^3$$

reemplazando en la ecuación anterior se obtendría:

$$[ZnO] = 0,64$$

Este resultado indica que, desde el punto de vista teórico, el porcentaje de sólidos adecuado, para obtener una barbotina estable, debía de ser de ~64%. Sin embargo, esta ecuación no considera las características del material, tales como: morfología y tamaño de partícula, grado de aglomeración, entre otros, ni aspectos técnicos relacionados con el tipo de agitador empleado para realizar la mezcla, velocidades de agitación, duración de la agitación, temperatura, el uso o no de algún defloculante u otro aditivo, entre otros. Por lo que este valor se consideró como una aproximación y no se tomó como

definitivo. Para el desarrollo del presente trabajo se consideró un porcentaje de sólidos del 70% para muestras de ZnO y ZnO-TiO₂ de origen comercial.

Al iniciar la experimentación se observó que una suspensión con un contenido de sólidos del 70% de polvos cerámicos de ZnO, no presentaba la estabilidad requerida, por lo que fue necesario el uso de un defloculante para mejorar su estabilidad y reducir su viscosidad. El defloculante empleado fue el poliacrilato de amonio (PAA) y para determinar la cantidad apropiada de este compuesto en la mezcla, se registró la curva de viscosidad de la suspensión en función del volumen de floculante PAA (figura 4.3).

Para obtener la curva de la figura 4.3, se empleó una barbotina de 800 g, con 30% wt de agua (240 g) y un 70% wt de los polvos cerámicos de óxido de cinc comercial (560 g). La barbotina fue elaborada adicionando, lentamente, los polvos cerámicos al agua, mientras la mezcla se mantenía en continua agitación, procedimiento que se realizó hasta que la barbotina se saturó. En ese momento se inició la adición controlada del PAA, de tal manera que cuando la barbotina evidenció una disminución de su viscosidad, se continuó con la adición del polvo de ZnO, restante.

Cuando se incorporaron todos los polvos cerámicos a la mezcla, se procedió a tomar el valor de la viscosidad con un viscosímetro Brookfield serie LV, aguja 3, velocidad 12 rpm, equipo que se presenta en la figura 2.4, y se adicionó, nuevamente, una cantidad controlada de PAA, registrando nuevamente el valor de viscosidad del sistema.

Al continuar con el proceso de adición de PAA y registro del valor de viscosidad, se observó que al inicio el valor de viscosidad fue grande y que iba disminuyendo a medida que se adicionaba el defloculante, hasta que se alcanzó un valor mínimo de este parámetro. Sin embargo, al continuar adicionando PAA se volvió a incrementar la viscosidad del sistema y fue allí donde se finalizó el ensayo.

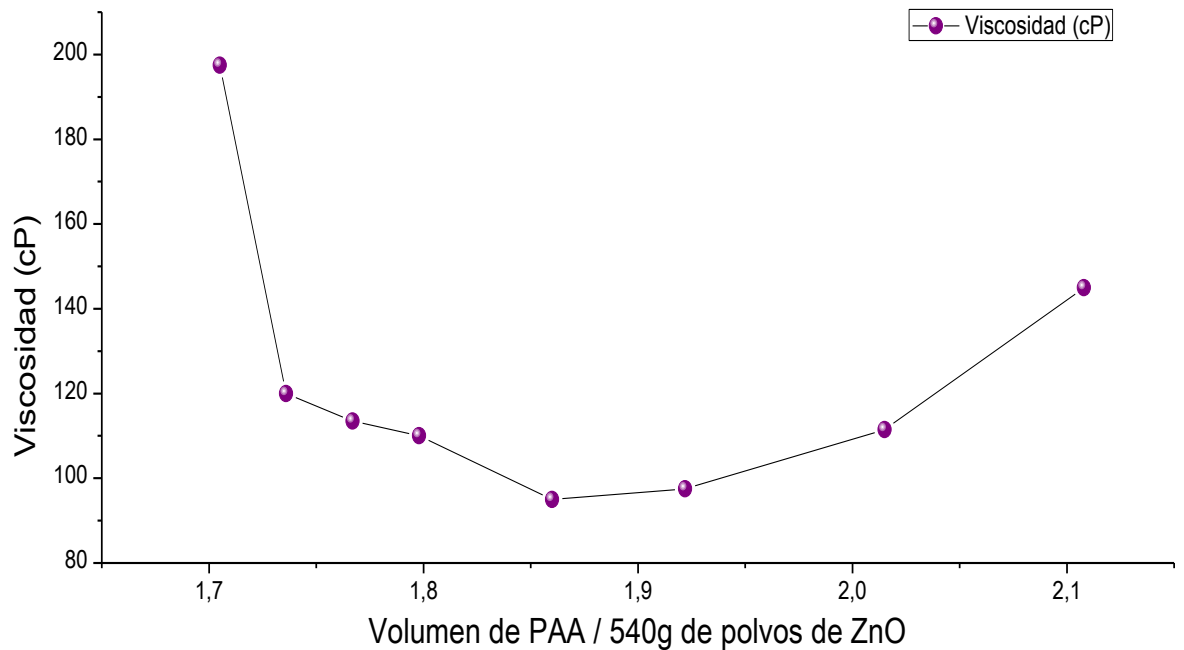


Figura 4.3. Curva de floculación obtenida para el óxido de cinc comercial



Figura 4.4 Equipo usado para medir la variación de la viscosidad de las suspensiones: Viscosímetro Brookfield Serie LV.

La curva de la figura 4.3 era válida únicamente para barbotinas que contenían 560 g de polvos y 240 g de agua, lo que resulta poco práctico. Esto llevo a normalizar la curva empleando una regla de tres para establecer la cantidad de PAA necesaria para trabajar con 100 g de barbotina, mientras se mantenía fijo el valor de la viscosidad, ya que esta no varía con la cantidad de suspensión. Este procedimiento se realizó para que la curva se pudiera utilizar para la elaboración de otras barbotinas (ver figura 4.5). De esta curva

se definió el valor óptimo de viscosidad que garantizaba una buena fluidez de la barbotina. Este valor indicaba la cantidad de defloculante que se debía utilizar para obtener barbotinas estables. En este caso ese valor se encontraba cercano a 0,33 mL de poliacrilato de amonio.

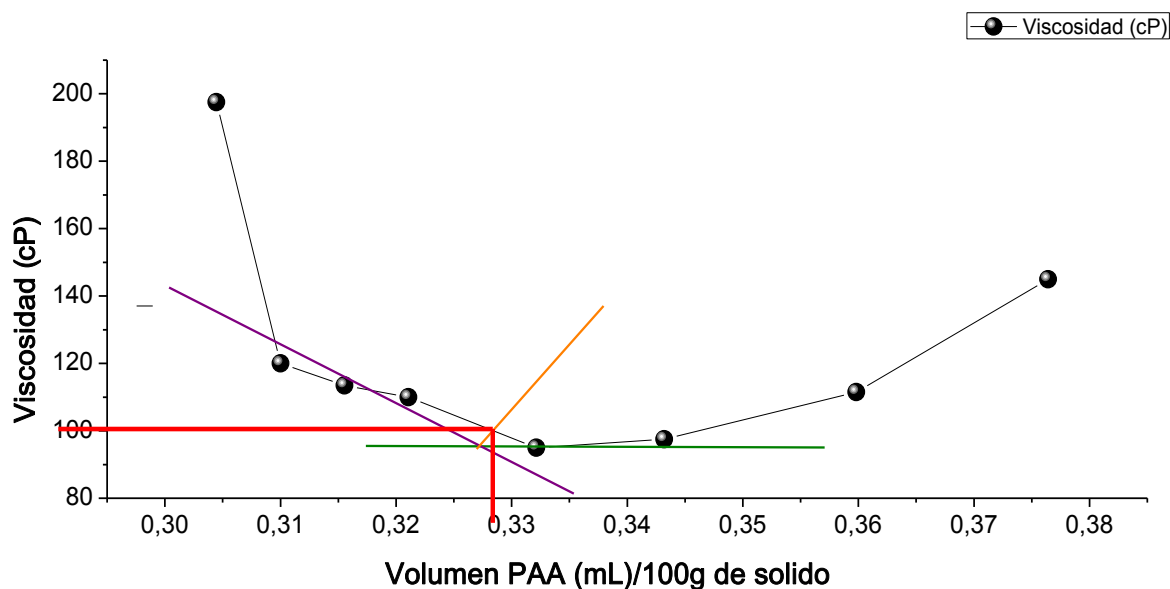


Figura 4.5. Curva de floculación normalizada para el óxido de cinc comercial

Una vez establecida la cantidad de dispersante requerida, para obtener una barbotina estable, se procedió a preparar una suspensión que contenía 70% wt de polvos de ZnO (350 g) comercial y 30% wt de agua (150 g) y 3,5 g de PAA, lo cual corresponde al 1% wt del contenido de sólidos. El agua junto con los polvos y el defloculante fueron vertidos en un recipiente plástico que contenía 450 g de bolas de alúmina. El recipiente fue sellado y dispuesto sobre un molino de rodillos para someter al sistema a un proceso de molienda durante 4 horas, a una velocidad de 125 rpm, hasta que se obtuvo una barbotina estable.

Uno de los objetivos de este proyecto era obtener piezas cerámicas con la materia prima sintetizada, ZnO y ZnO-TiO₂, que cumplieran con dos características específicas: Una relativa alta porosidad y buena resistencia mecánica, condiciones que son antagónicas. Por lo tanto, fue necesario encontrar un balance entre ellas para obtener las piezas requeridas para la funcionalidad de interés (filtro de moléculas orgánicas contaminantes). Para dar cumplimiento a estos requerimientos estructurales, se decidió emplear sustancias que actuarán como agentes porógenos, para tener control sobre las características de los poros del material sinterizado, que fueran de fácil consecución y/o

de uso común. Un agente porogénico es un compuesto que, generalmente, contiene carbono en su estructura, lo que facilita su eliminación al someter el material que lo contiene a un tratamiento térmico a baja temperatura, sin alterar las propiedades químicas del material cerámico de partida. Al eliminar esta sustancia de la pieza cerámica se generan espacios vacíos distribuidos de manera homogénea si el material porogénico se distribuyó uniformemente en la matriz cerámica. [4, 5, 6]

Considerando esta estrategia para controlar las características de los poros, acción de alto interés para el presente trabajo, se probaron diferentes sustancias con este objetivo, entre ellas: Carboximetilcelulosa (CMC), Hidroxietilcelulosa (HEC), dextrina, precalcinado y metilcelulosa (MC). Además, se realizaron pruebas de coagulación de la barbotina, formando una red polimérica, para lo que se empleó hidróxido de amonio. Debido a que no existía una metodología establecida para realizar este proceso y de que no se tenía referencia de las cantidades a usar de los compuestos, se realizaron varios experimentos preliminares para determinar las condiciones apropiadas para el uso de estas sustancias. Cada uno de estos experimentos es presentado con mayor detalle en el anexo B. De todos los ensayos realizados se encontró que los mejores resultados se obtenían usando 1,2% y 3% wt de CMC y dextrina, respectivamente, tomando como referente el peso de los sólidos de ZnO.

Con el material sintetizado se procedió a elaborar una barbotina usando condiciones similares a las establecidas para el material comercial. Sin embargo, el resultado no fue el esperado debido a que las materias primas, óxido de cinc obtenido por métodos diferentes, podrían presentar características diferentes pese a ser el mismo material. Por esta razón, se optó por reducir el contenido de sólidos. Experimentalmente se encontró que la dosificación óptima de la barbotina era de 65% en sólidos, 35% de agua y PAA en una cantidad igual al 1,5% de los sólidos y las cantidades de los agentes porógenos se mantuvieron iguales a las empleadas con el material comercial. En este caso, en un recipiente plástico se dispusieron 6,5 g de ZnO sintetizado, 3,5 g de agua, 100 mg de PAA y el agente porógeno en las cantidades establecidas previamente, 78 mg para CMC o 200 mg cuando se usó dextrina. Además, dentro del recipiente se colocaron 50 gr de bolas de circonia, en cada caso. Con el recipiente bien sellado se procedió a colocar la mezcla en el molino de rodillo a una velocidad de 125 rpm durante 12 horas. Con esta dosificación se obtuvieron suspensiones estables y con buena fluidez.

4.2.2. MOLDES DE YESO Y PROCESO DE COLADO

Para elaborar piezas de cerámicas por el método de colado de barbotinas, es necesario emplear moldes de yeso los cuales tienen la función de darle forma a la pieza y eliminar el exceso de agua. [1] Los moldes de yeso afectan la porosidad final de la pieza. Así, si el molde es muy poroso o poco poroso la pieza también lo será. La porosidad del molde se puede variar considerando la cantidad de yeso y agua empleada en su elaboración. Este parámetro es conocido como consistencia del yeso e indica la cantidad en gramos de agua en 100 gramos de yeso, tal como se presenta en la tabla 4.1.

En el presente trabajo de investigación se emplearon moldes de consistencias 90 y 70. Estos moldes fueron elaborados en un recipiente plástico de volumen 300 cm³. Para determinar las cantidades de yeso y agua que se debían emplear en cada caso, se multiplicó el valor del volumen total por el valor de los factores de agua y yeso, respectivamente así:

Consistencia 70 significa 70 gramos de agua para 100 gramos de yeso.

Cantidad de agua: $300 * 0,62 = 264$ *gramos de agua*

Cantidad de yeso: $300 * 0,88 = 186$ *gramos de yeso*

De igual manera se procedió con los moldes de consistencia 90.

Cuando el yeso fraguó, se realizó el proceso de desmoldado y se dejaron secar las piezas obtenidas al aire libre durante 2 y 4 días para la consistencia 70 y 90 de los moldes, respectivamente.

Tabla 4.1. Consistencia y factores empleados en la elaboración de moldes de yeso.

Consistencia	Densidad de la suspensión	Factor de Agua	Factor para Yeso
60	1,55	0,58	0,96
65	1,52	0,60	0,92
70	1,50	0,62	0,88
75	1,48	0,63	0,84
80	1,46	0,64	0,81
85	1,44	0,66	0,78
90	1,42	0,67	0,74
95	1,41	0,68	0,72

Después de conformar los moldes de yeso y de dejarlos secar, se inició el proceso de elaboración de piezas. Inicialmente se observó que al usar el molde de consistencia 90 algunas piezas se fracturaban, por lo que se decidió trabajar únicamente con el molde de consistencia 70. Para darle forma de disco a las piezas, se empleó una arandela de PVC cuyo diámetro interior era de una pulgada y su altura 0,5 cm.

La arandela se colocó sobre el molde de yeso seco y en su interior se vertió una cantidad suficiente de barbotina de tal manera que el molde iba succionando el exceso de agua mientras la pieza tomaba forma. La pieza obtenida se dejó secar por un tiempo de 2 horas y se procedió a desmoldar. La metodología empleada para obtener las piezas cerámicas en verde se ilustra en la figura 4.6.

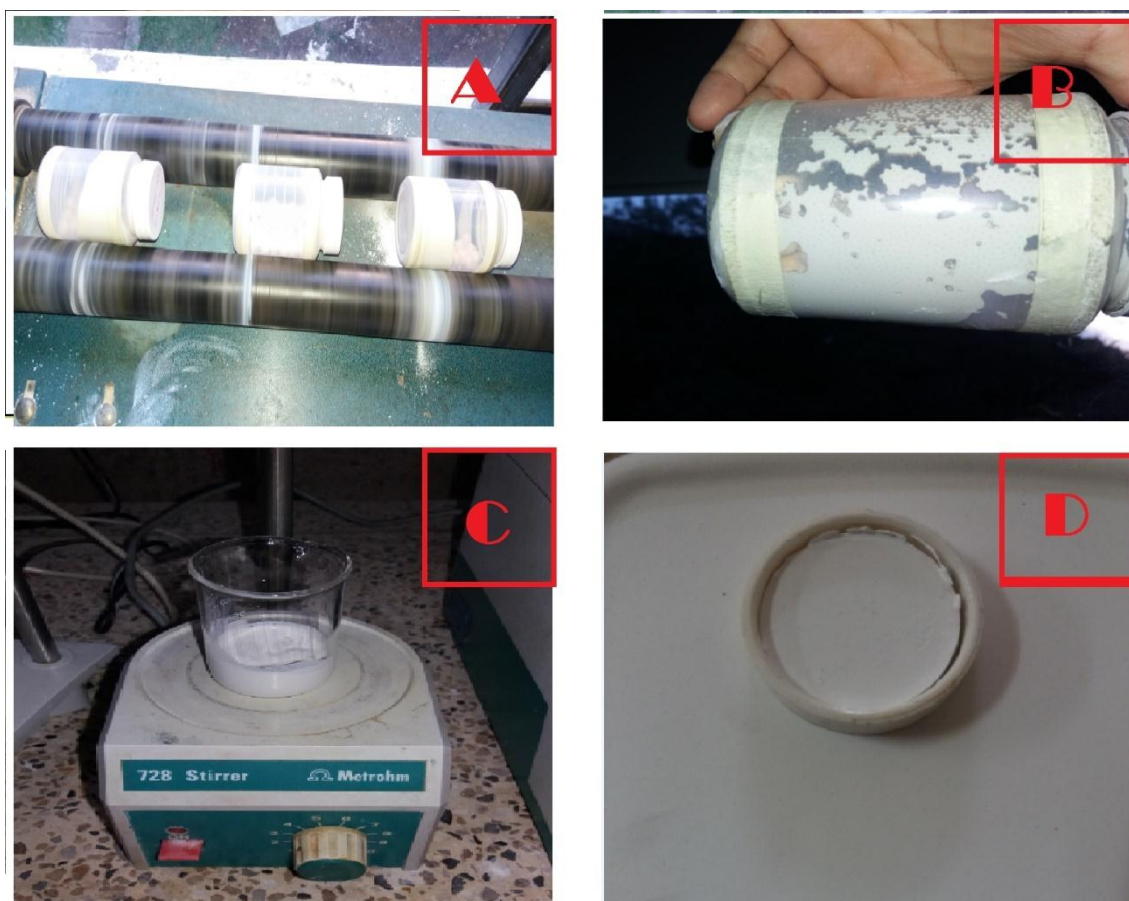


Figura 4.6. Proceso de elaboración de piezas cerámicas en verde de los sistemas ZnO-TiO₂. (a) Mezclado de todos los componentes usando un molino de rodillo. (b) Obtención de barbotinas. (c) Barbotina estable pasadas 2 horas desde su realización. (d) Pieza en verde elaborada con molde de yeso y arandela de PVC.

4.2.3. SECADO Y SINTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS

A través del proceso de fabricación de las piezas cerámicas se establece una importante relación entre las materias primas empleadas, el método de conformado seleccionado, la microestructura que presentarían las piezas con las propiedades finales que estas adquieren. Esto implica que, al realizar modificaciones al proceso de fabricación, se podría cambiar la microestructura de la pieza, lo que afectaría la funcionalidad de estas. [7,8].

Para obtener una pieza cerámica, con la funcionalidad deseada, se debe seguir y respetar un proceso que inicia con el acondicionamiento de la materia prima y la incorporación de aditivos. A continuación, se establece una estrategia para secar la pieza, sin que esta sufra cambios dimensionales abruptos que comprometan la integridad de esta. Finalmente, la pieza se somete a un tratamiento térmico, hasta propiciar su sinterización, durante el cual se eliminan los aditivos que se agregaron al inicio, se propician y desarrollan ciertas reacciones químicas, y se eliminan impurezas, fenómenos que suceden normalmente a temperaturas cuyos valores son, aproximadamente, la mitad de la temperatura de sinterización. Manteniendo la pieza a la temperatura de sinterización se busca aumentar la densificación del material y por esto se sugiere utilizar temperaturas del orden de la mitad de la temperatura absoluta de fundición del material donde ya la sinterización de la pieza se hace evidente. En el presente trabajo, como la temperatura de fundición del ZnO es 1975°C, la temperatura que se utilizó para la sinterización de las piezas fue de 700°C. ya que el interés no era obtener piezas con alta densificación o sea con baja porosidad, considerando la funcionalidad de estas [8].

Las piezas en verde, tanto las elaboradas con materias primas comerciales como con los polvos sintetizados, fueron secadas a temperatura ambiente durante 12 horas, sobre un molde de yeso, y luego se colocaron dentro de un desecador por 1 día. Posteriormente, las piezas cerámicas secas se trataron térmicamente a 700°C siguiendo el programa de calentamiento indicado en la figura 4.7. Este programa fue establecido considerando en cada etapa. Inicialmente, se incrementó la temperatura hasta 400°C, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min, y se mantuvo la pieza a esta temperatura durante 2 horas para eliminar algunas sustancias presentes en el sistema como el defloculante y los porogénicos, CMC o la dextrina. Como estos compuestos contienen fase orgánica, esta

se podría eliminar a temperaturas cercanas a los 400 °C, tal como lo indican los DSC/TG de estos compuestos reportados en la literatura. [9, 10].



Figura 4.7. Programa de calentamiento usado para tratar térmicamente las piezas cerámicas de ZnO comercial.

4.2.4. CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS ELABORADAS CON MATERIA PRIMA SINTETIZADA

En el proceso de fabricación de piezas cerámicas es importante controlar su porosidad, considerando la funcionalidad de interés a evaluar de estos materiales. Sin embargo, en algunos casos, como en aquellas piezas que se emplean como elementos de aislamiento térmico o de filtrado, una alta porosidad es deseable. Pero, la cantidad y el tamaño de poros deben ser controlados con el objetivo de lograr un equilibrio entre estas características y una buena resistencia mecánica. [11]

La medida de la porosidad real de una pieza cerámica es un ensayo complejo que requiere de equipamiento especial. No obstante, es posible, determinar la porosidad de un material midiendo el volumen de los poros abiertos, el cual es llamado volumen aparente. En un material en bloque existen dos tipos de poros: los poros internos o cerrados y los poros abiertos que son los que tienen salida hacia la superficie, como se observa en la figura 4.8. [11]

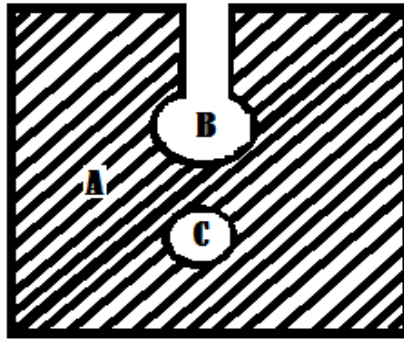


Figura 4.8. Esquema que ilustra la microestructura que puede presentar una pieza cerámica: A: fase sólida; B: poros abiertos y C: poros cerrados [11]

Cuando el volumen aparente de poros es expresado como un porcentaje del volumen del bulk del material, este se denomina porcentaje de porosidad aparente, así:

$$\%P_a = \frac{V_{op}}{V_b} * 100 \quad (2)$$

donde V_{op} corresponde al volumen de los poros abiertos y V_b corresponde al volumen del bulk. [11]

Con base en lo indicado, finalizado el tratamiento térmico, tanto de las piezas elaboradas con materia prima comercial como con polvos sintetizados, se procedió a realizar pruebas para determinar la porosidad aparente y el porcentaje de absorción de agua de estas.

Para determinar la porosidad y la absorción de agua de las piezas sinterizadas, inicialmente se registró el peso de las piezas cerámicas secas (peso seco, P). Luego, las piezas se sumergieron en un recipiente con agua durante 12 horas. Al cumplirse este tiempo, las piezas se sacaron del recipiente y con un paño seco se retiró el exceso de agua de la superficie para, posteriormente, registrar su peso en esta condición (peso húmedo (H)). Además, se registró el peso aparente de las piezas sumergidas (peso sumergido, S). Con estos datos se procedió a calcular la porosidad aparente de las diferentes piezas haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\%P_a = \frac{H - P}{H - S} * 100 \quad \dots \quad (3)$$

Una propiedad relacionada con la porosidad aparente es el porcentaje de absorción de agua. Este parámetro indica la relación del peso húmedo (H) y del peso seco (P) de la pieza y se expresa de la siguiente manera:

$$\%A = \frac{H-P}{P} * 100 \quad (4)$$

Los resultados de estas medidas se presentan con mayor detalle en el anexo B, sin embargo, en la tabla 4.2, se indican los datos más relevantes de las piezas ensayadas. Los resultados de estos experimentos fueron favorables, considerando la funcionalidad deseada de las piezas, con porosidades entre el 40% y el 59%. Con base en esta información, se seleccionaron como piezas más adecuadas, para continuar con el estudio, las que contenían los siguientes agentes porógenos: Dextrina 3% y CMC1,2%.

Los anteriores resultados fueron importantes ya que, con base en ellos, se estableció la metodología para obtener las piezas cerámicas usando las materias primas sintetizadas en el laboratorio CYTEMAC y cuyos resultados se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.2. Resultados de los cálculos de porosidad aparente y de absorción de agua, correspondientes a las piezas cerámicas conformadas con ZnO comercial.

Agente Porógeno	Porcentaje de los sólidos	% Porosidad aparente	% Absorción de agua
Sin aditivos	0%	23,22	20,57
Dextrina	3%	54,00	21,27
CMC	1,20%	59,44	26,97

Tabla 4.3. Resultados del porcentaje de porosidad aparente y de absorción de agua, obtenidos para piezas cerámicas de ZnO conformadas con la materia prima sintetizada.

Agente Porógeno	Porcentaje de los sólidos	% Porosidad aparente	% Absorción de agua
Dextrina	3%	59,08	28,20
CMC	1,2%	55,30	24,90

Con el propósito de observar con mayor detalle la estructura interna y superficial de las piezas cerámicas se tomaron micrografías usando microscopía óptica y de barrido, tanto

de la superficie como de la “fractura fresca” generada en las piezas, fotografías que se presentan en las figuras 4.9 a la 4.13. Para esto se empleó el microscopio óptico confocal LEXT 3D measuring laser microscope OLS4100 OLYMPUS y el microscopio de barrido FEI Inspect 50. Las figuras 4.9 y 4.10 corresponden a una pieza cerámica elaborada con materia prima comercial y 3% de Dextrina mientras que las figuras 4.11 y 4.12 a una pieza elaborada con polvos cerámicos de ZnO sintetizado y 1.2% CMC. En las imágenes se evidencia las características texturales superficiales, así como sus defectos. Se observa que, en la superficie de las piezas, había una distribución uniforme del material tanto para el sólido obtenido con el ZnO comercial (figura 4.9) así como el conformado con el ZnO sintetizado (figura 4.11). Por otro lado, en la superficie “fracturada” se observó que hay mayor irregularidad en las piezas de material conformadas con óxido sintetizado (figura 4.12). En la figura 4.13 se presentan las micrográficas de piezas cerámicas elaboradas con ZnO sintetizado, sin moler con rodillo la barbotina (figuras 4.13(a) y 4.13(b)) y moliéndola, así como adicionándole CMC como agente porógeno (figuras 4.13(c) y 4.13(d)). Estas micrográficas evidencian que el método del colado permite obtener uniformidad en la microestructura de las piezas y que, además, la molienda de la barbotina en rodillo tiene un efecto importante sobre la microestructura de las piezas, propiciando una mejor uniformidad y distribución de las partículas, observándose la presencia de algunos poros distribuidos en la superficie y el bulk del sólido.

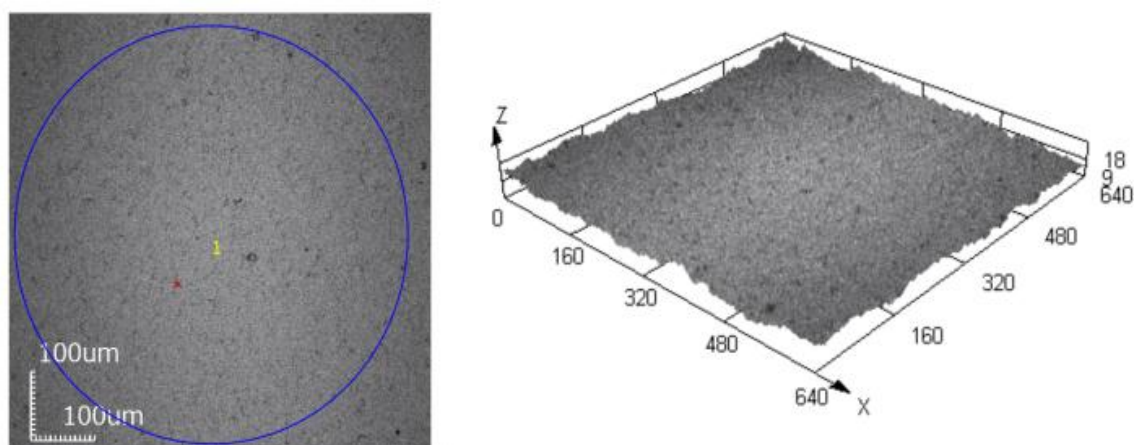


Figura 4.9. Pieza cerámica conformada por colado usando ZnO comercial y 3% de Dextrina. Vista de la superficie del sólido.

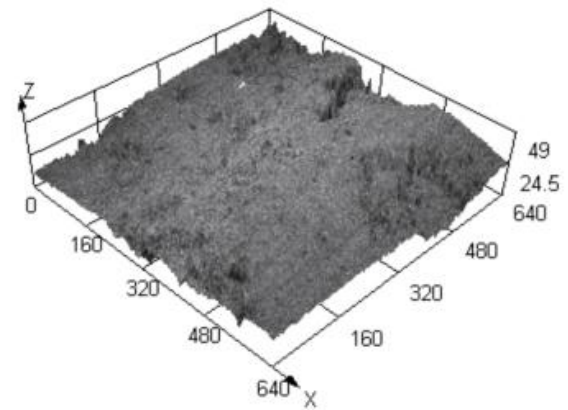
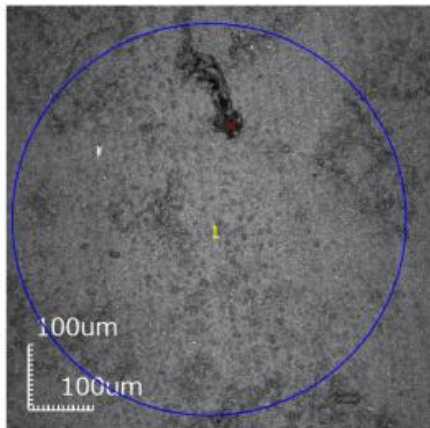


Figura 4.10. Pieza cerámica conformada por colado usando ZnO comercial y 3% de Dextrina. Vista de la fractura “fresca”.

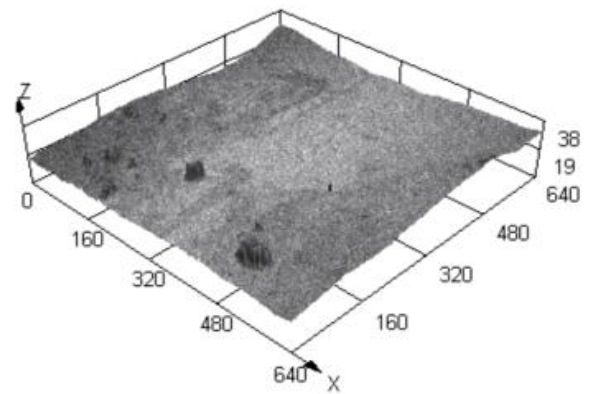
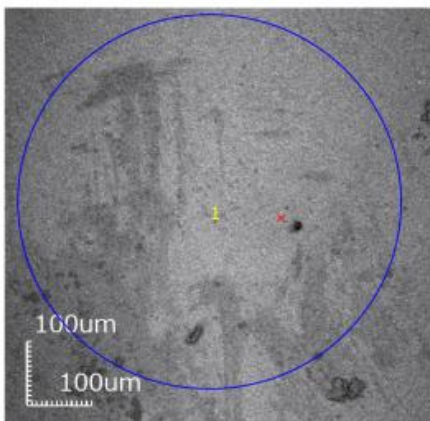


Figura 4.11. Pieza cerámica conformada por colado utilizando ZnO sintetizado y 1,2 % de CMC. Vista de la superficie.

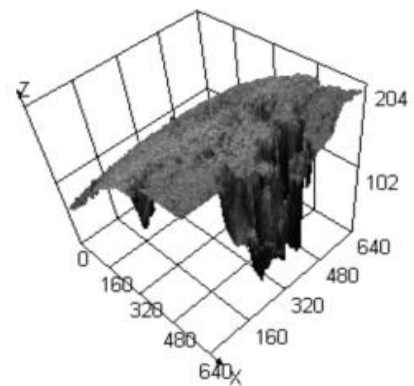
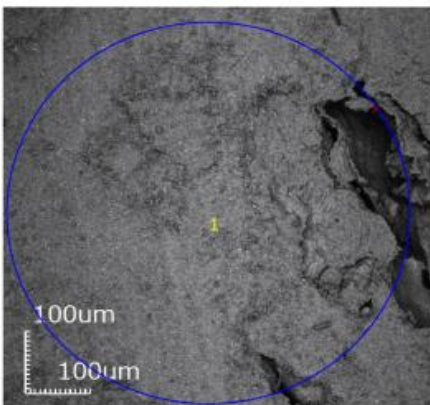


Figura 4.12. Pieza cerámica conformada por colado empleando ZnO sintetizado y 1,2% de CMC. Vista de la fractura “fresca”.

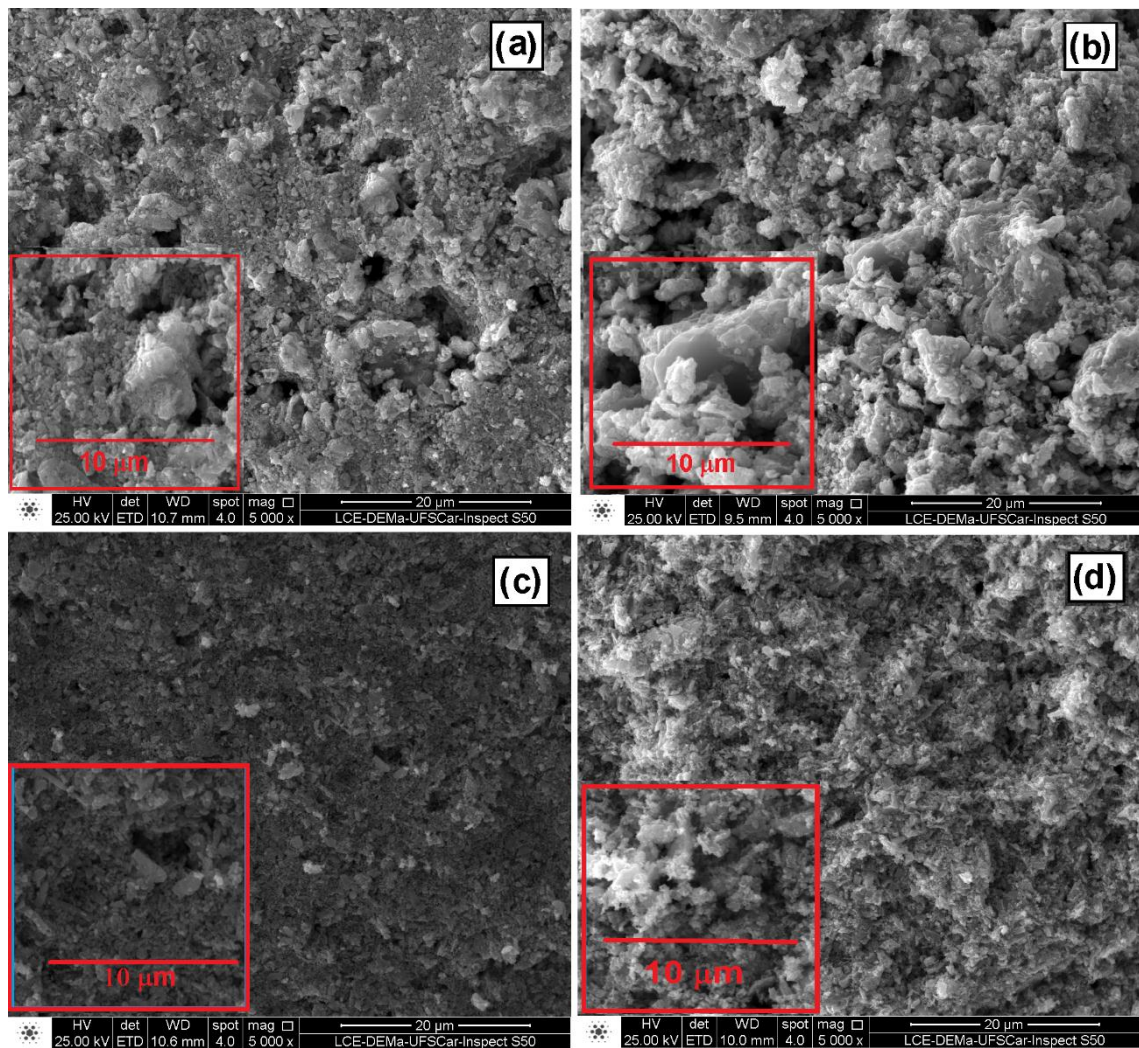


Figura 4.13 Micrografías de piezas cerámicas conformadas por colado utilizando ZnO sintetizado, sin moler con rodillo y sin adición de un agente porógeno: (a) superficie y (b) fractura. Piezas obtenidas a partir de barbotina elaborada usando molino de rodillos y CMC como agente porógeno, (c) superficie y (d) fractura.

En la figura 4.14 se muestra un espectro EDS que indica la composición elemental de una zona de la pieza sinterizada conformada con el ZnO sintetizado. Como lo indica el espectro, el sólido es muy puro porque los elementos que predominan son el Zn (masa atómica 65.38 u) y el oxígeno (masa atómica 15.999 u). Por otro lado, considerando la estequiometría del óxido de cinc, un mol de Zn por un mol de O, es evidente la falta de oxígeno, vacancias de oxígeno, y/o el exceso de cinc, cinc intersticial, en la pieza analizada. Estos serían los dos tipos de defectos más importantes en las piezas de ZnO sinterizadas en este trabajo

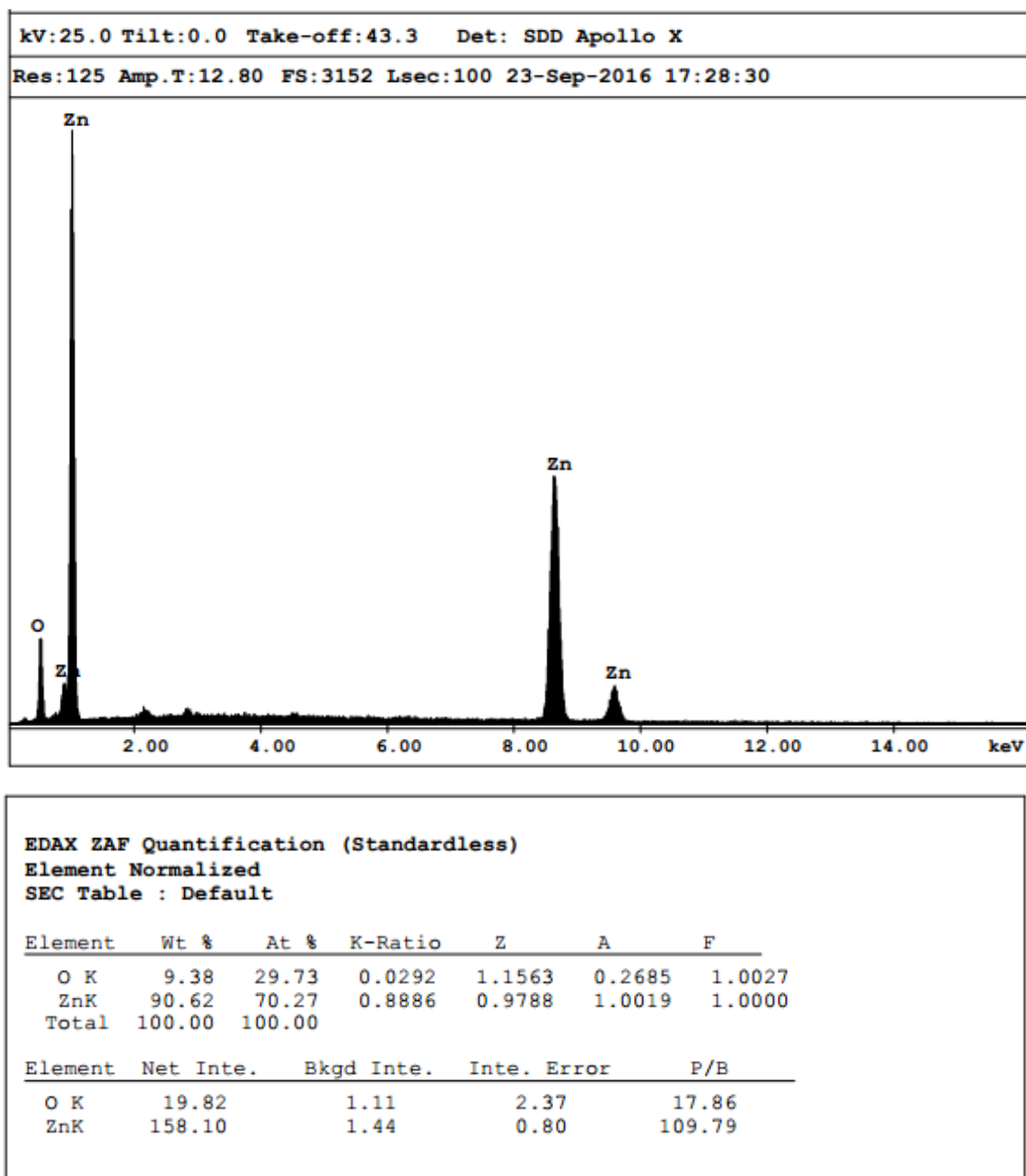


Figura 4.14. Espectro EDS que ilustra la composición química superficial de la pieza de ZnO conformada por el método coloidal usando la materia prima sintetizada en este trabajo.

4.2.5. ELABORACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS APARTIR DE MATERIA PRIMA SINTETIZADA DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO₂

Como fue expresado previamente, una de las dificultades de la realización de esta parte del trabajo de investigación consistía en la poca cantidad de material que se puede obtener mediante rutas químicas, razón por la cual, inicialmente, se experimentó con muestras de ZnO comercial y los mejores resultados fueron considerados como

referente para la experimentación con materia prima sintetizada de ZnO puro. Debido a que algunos ensayos son destructivos, nuevamente se experimentó con polvos cerámicos de ZnO sintetizado a fin de establecer las condiciones óptimas de trabajo y poderlas extender a las muestras de los sistemas ZnO-TiO₂ sintetizadas.

Inicialmente, se trabajó con barbotinas de materia prima comercial, elaboradas siguiendo las condiciones establecidas previamente (70% sólidos, 30% agua, 1% wt de los sólidos de PAA, 3% de los sólidos dextrina como agente porógeno y molienda en molino de rodillo durante 4 horas a 125 rpm). Los polvos considerados en este caso fueron polvos de ZnO marca Merck y TiO₂ Marca Aldrich, en las cantidades presentadas en la tabla 4.4

Tabla 4.4 Valores calculados para preparar 10 g de barbotina para cada uno de los sistemas ZnO-TiO₂ con diferentes contenidos de TiO₂

Sistema	Agua (g)	Dextrina (g)	ZnO (g)	TiO ₂ (g)
99%ZnO-1%TiO ₂	3	0,21	6,93	0,07
97%ZnO-3%TiO ₂	3	0,21	6,79	0,21
95%ZnO-5%TiO ₂	3	0,21	6,65	0,35

En cada caso, la cantidad de agua establecida, junto con los polvos (ZnO y TiO₂), el agente porógeno (3% dextrina) y el defloculante fueron vertidos en un recipiente plástico que contenía 9 g de bolas de circonia. El recipiente fue sellado y dispuesto sobre un molino de rodillos durante 4 horas, a una velocidad de 125 rpm, siguiendo este procedimiento se obtuvieron barbotinas estables con buena fluidez.

Con las barbotinas obtenidas se realizó el proceso de conformado, siguiendo las condiciones establecidas previamente: Uso de arandela de PVC y molde de yeso de consistencia 70. En cada caso, la arandela de PVC fue dispuesta en la superficie del molde de yeso y en su interior fue vertida la barbotina. Se dejó que el molde de yeso retirara el exceso de líquido y pasadas 2 horas se desmoldó la pieza. Acto seguido, se dejó la pieza en verde a temperatura ambiente durante 12 horas, sobre un molde de yeso, y luego se colocó dentro de un desecador por 1 día. A continuación, las piezas secas fueron tratadas térmicamente a 700°C siguiendo el programa de calentamiento presentado en la figura 4.7. A las piezas obtenidas se les realizó el cálculo de porosidad aparente y porcentaje de absorción de agua, cuyos resultados se presentan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Resultados del porcentaje de porosidad aparente y de absorción de agua, obtenidos para piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂ conformadas con materia prima comercial.

Sistema	Agente Porógeno	% Porosidad aparente	% Absorción de agua
99%ZnO-1%TiO ₂	Dextrina (3%)	53,23	22,75
97%ZnO-3%TiO ₂	Dextrina (3%)	52,42	22,39
95%ZnO-5%TiO ₂	Dextrina (3%)	53,74	21,27

Considerando resultados obtenidos con material comercial se procedió a realizar ensayos con muestras sintetizadas de los sistemas ZnO-TiO₂. En cada caso se siguió la misma dosificación que se encontró de manera experimental para las muestras de ZnO puro sintetizado, barbotinas con un contenido de 65% en sólidos, 35% de agua y PAA en una cantidad a 1,5% de los sólidos y la cantidad de agente porógeno se mantuvo igual (Dextrina 3%). Se trabajó con barbotinas de 10 gramos, por lo que en un recipiente plástico se dispusieron 6,5 g de muestra de los sistemas de ZnO-TiO₂ sintetizado, 3,5 g de agua, 100 mg de PAA y 200 mg de dextrina. Además, dentro del recipiente se colocaron 50 gr de bolas de circonia, en cada caso. Con los recipientes bien sellados se procedió a colocar la mezcla en el molino de rodillo a una velocidad de 125 rpm durante 12 horas. Con esto se obtuvieron suspensiones estables, sin burbujas y con buena fluidez. El proceso seguido para la obtención de piezas cerámicas tanto en verde como sinterizadas fue mencionado anteriormente.

Cuando las piezas estuvieron sinterizadas se realizó el proceso para determinar el porcentaje de porosidad aparente y de absorción de agua. Los datos se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Resultados del cálculo del porcentaje de porosidad aparente y de absorción de agua, obtenidos para piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂ conformadas con materia prima sintetizada.

Sistema	Agente Porógeno	% Porosidad aparente	% Absorción de agua
99%ZnO-1%TiO ₂	Dextrina (3%)	58,34	28,45
97%ZnO-3%TiO ₂	Dextrina (3%)	57,39	29,56
95%ZnO-5%TiO ₂	Dextrina (3%)	58,56	28,82

Los resultados presentados en las tablas 4.5 y 4.6 muestran que se obtuvieron piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂ manipulables y con un buen porcentaje de porosidad aparente, lo que indicó que con estas piezas era posible avanzar a la siguiente fase de la investigación, que era realizar las pruebas de funcionalidad.

4.3. CONCLUSIONES

- ❖ Se establecieron las condiciones apropiadas para la elaboración de piezas cerámicas de los sistemas ZnO y ZnO-TiO₂ con variaciones de TiO₂ de 0%,1%,3% y 5%, tanto comercial como sintetizado, así como un tiempo de molienda de 4 horas, en un molino de rodillo. Para el caso de las piezas elaboradas con materiales comerciales (ZnO y TiO₂), se trabajó con un porcentaje de sólidos del 70% y 1% del peso de los sólidos de PAA. Para el caso de la materia prima sintetizada, se trabajó con un porcentaje de sólidos del 65% y una cantidad de PAA equivalente al 1,5% de los sólidos y un tiempo de molienda de 12 horas.
- ❖ Se observa que al preparar barbotinas usando el molino de rodillo y bolas de circonia durante la agitación de la mezcla, este proceso resulta favorable, porque ayuda a mezclar de manera eficiente los elementos que la constituyen. Además, favorece la disminución del tamaño de partícula y homogeniza la mezcla, condiciones que favorecen la conformación de piezas cerámicas más resistentes y con una porosidad adecuada considerando su potencial funcionalidad.
- ❖ En el proceso de obtención de Barbotinas estables, intervienen muchas variables tanto de la naturaleza del material como técnicas, que no están contempladas en el modelo empleado para la determinación del contenido de sólidos. Entre ellos cabe mencionar la temperatura, la densidad, la forma, tamaño y grado de aglomeración de las partículas y la velocidad de agitación, forma del agitador, entre otras; por lo que la inspección y conocimiento del sistema por parte del investigador constituyen un aspecto fundamental para su desarrollo.
- ❖ Debido a que las cantidades de materiales porógenos a utilizar no están establecidas ni teórica ni experimentalmente, su incorporación a la mezcla se debe realizar de manera controlada garantizando, siempre, la estabilidad de las barbotinas. Pero, aun cuando la barbotina sea estable, es importante revisar las piezas durante el proceso de secado y garantizar que este sea lento, porque

pueden presentarse fracturas durante el mismo, lo que lleva a que las cantidades empleadas deben ser reevaluadas.

- ❖ Es importante considerar tanto el espesor de las piezas cerámicas como el proceso de sinterización, ya que si el calentamiento de la pieza, durante la sinterización, no se realiza lentamente ésta se puede fracturar. Es necesario disponer adecuadamente ciertos “plateau”, temperaturas constantes intermedias en el programa de calentamiento, para eliminar de manera eficiente los aditivos incorporados al sistema, principalmente de naturaleza orgánica.
- ❖ La incorporación de agentes porógenos, permitió mejorar la porosidad de las piezas cerámicas, ya que en ausencia de estos los valores obtenidos de porosidad están cercanos al 20%, mientras que con ellos los valores máximos obtenidos tanto para piezas elaboradas con materiales comerciales como sintetizados fue cercana 60%, lo que constituye un importante avance considerando la funcionalidad para la que las piezas son requeridas.
- ❖ De las figuras 4.8 a la 4.13 se puede concluir que el método del colado es apropiado para conformar piezas cerámicas, ya que permite un buen control en la distribución y homogeneidad de las partículas. Esto se hace evidente al observar las imágenes de la fractura “fresca” de las piezas.
- ❖ La observación continua, la experiencia del investigador y conocimiento del sistema son fundamentales en el proceso de elaboración de piezas cerámicas, ya que la inspección visual se convierte en un elemento que permite percibir la eficiencia y buen desarrollo de actividades en cada etapa del proceso hasta llegar a obtener una pieza terminada.
- ❖ De acuerdo con los datos suministrados en la tabla 4.3, se observó que las piezas que fueron elaboradas con material sintetizado y dextrina como agente porógeno, son las que presentaron mayor porcentaje de porosidad aparente, lo que indica que esta fueron las piezas seleccionadas para la siguiente etapa de la investigación.

4.4. REFERENCIAS

[1] A. Bresciani. Shaping in Ceramic Technology – an Overview. In: F. Händle, editor. Extrusion in Ceramics. Mühlacker, Germany 2007. Doi: 10.1007/978-3-540-27102-4

- [2] H. Norsker, J. Danish. 7. Slip Casting. In: *Forming Techniques – for the Self-Reliant Potter*. Primera edición. 1991. Doi: 10.1007/978-3-663-06867-9.
- [3] A. I. Avgustinik. *Cerámica*. Editorial Reverté S.A. Barcelona – España. (1983) 89-93.
- [4] I. Hedfi, N. Hamdi, M. A. Rodriguez, E. Srasra. Development of a low cost microporous ceramic membrane from kaolin and Alumina, using the lignite as porogen agent, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5089–5093.
- [5] S. Mestre, A. Gozalbo, M.M. Lorente-Ayza, E.Sanchez. Low-cost ceramic membranes: a research opportunity for industrial application. *Journal of the European Ceramic Society*. (2016) DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.054
- [6] P. Monash, G. Pugazhenthii, P. Saravanan. Various fabrication methods of porous ceramic supports for membrane applications. *Reviews in Chemical Engineering*, 29(5) (2013). doi:10.1515/revce-2013-0006
- [7] W. E. Lee, M. Rainforth. *Ceramic microstructures, Property control by processing*. Springer 1994
- [8] R. Loehman. *Characterization of Ceramics*. Momentum Press. 2010.
- [9] S. El-Sayed, K.H. Mahmoud, A.A. Fatah, A. Hassen. DSC, TGA and dielectric properties of carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol blends *Physica B* 406 (2011) 4068–4076. Doi: 10.1016/j.physb.2011.07.050
- [10] K. Ba, C. Blecker, S. Danthine, E. Tine, J. Destain, P. Thonart. Physicochemical characterization of dextrans prepared with amylases from sorghum malt. *Starch - Stärke*, 65(11-12), 962–968 (2013). doi:10.1002/star.201200284
- [11] J. T. JONES, M. F. BERARD. “*Ceramics: Industrial Processing and Testing*” Iowa State University Press. **1993**

CAPÍTULO 5

RESPUESTA DE POLVOS Y PIEZAS CERÁMICAS DE LOS SISTEMAS $ZnO-TiO_2$, FRENTE A LA PRESENCIA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN EN MOTOCICLETAS DOS TIEMPOS (2T)



REMOCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS CONTAMINANTES PROVENIENTES DE PROCESOS DE COMBUSTIÓN

5.1. INTRODUCCIÓN

La alteración de las condiciones naturales del medio ambiente, debida a la actividad humana, ha generado una serie de efectos inesperados que amenazan el bienestar de todas las formas de vida del planeta.

Hasta hace algún tiempo se creía que la contaminación del aire, aparte de los efectos ambientales, generaba en la salud de las personas solamente problemas de tipo respiratorio, como la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC), y cardíacos como el fallo congestivo cardíaco. [1-2] Sin embargo, estudios recientes han evidenciado alteraciones en la morfología cerebral, efectos a largo plazo en el comportamiento, problemas en el desarrollo embrionario, en la reproducción humana, reducción de la esperanza de vida, entre otras. [3-8]

Considerando las problemáticas medioambientales generadas por la contaminación del aire en Colombia, el ministerio de medio ambiente desde los años ochenta inició algunos controles que propendían por la vigilancia y mantenimiento de la calidad del aire. Así, por ejemplo, empezaron a monitorear algunos compuestos como el CO, CO₂, hidrocarburos, NO_x y SO_x. Sin embargo, con el tiempo y con el crecimiento poblacional, vehicular e industrial, en algunas zonas del país la contaminación fue aumentando y con ello la disminución de la calidad del aire.

En la actualidad, zonas como el Valle de Aburrá (Antioquia), Bogotá (Cundinamarca) y Yumbo (Valle del Cauca) son algunas de las zonas con mayor índice de contaminación en el país. En el caso del Valle de Aburrá y Bogotá, en varias oportunidades, se ha elevado la alerta a naranja por problemas de contaminación del aire. [9]

En el país, una de las fuentes que mayor aporte hace a la contaminación del aire son las fuentes móviles y dentro de estas se encuentran las motocicletas. Las motocicletas se han convertido en una fuente importante de contaminación debido a su fácil adquisición, pues los precios son más bajos respecto a los vehículos, además de otras ventajas que motivan su adquisición como el menor uso del espacio y su mayor posibilidad de circulación, por lo que se han convertido en un medio de transporte muy

usado. Sin embargo, estas motocicletas, en particular las de dos tiempos, que son demasiadas y considerando su diseño compacto, que genera combustiones incompletas, constituyen una fuente que produce mucha contaminación.

Considerando esta problemática, en el presente trabajo de investigación se sintetizaron y caracterizaron, inicialmente, polvos cerámicos de los sistemas ZnO-TiO₂ y con ellos se elaboraron piezas cerámicas manipulables, con adecuada porosidad. Estas piezas cerámicas fueron, finalmente, puestas en contacto con una atmósfera contaminada y se evaluó su respuesta frente a algunos gases como CO, CO₂ e hidrocarburos.

5.2. POLVOS CERÁMICOS DE ZnO-TiO₂ Y SU CAPACIDAD DE SORCIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN FASE GASEOSA

Para determinar la capacidad de sorción de moléculas orgánicas contaminantes, por las nanopartículas de los sistemas de ZnO-TiO₂, se caracterizó su superficie y se realizaron una serie de ensayos que permitieron conocer su respuesta ante algunas moléculas que se producen durante la quema de combustibles fósiles, como lo son el CO y los hidrocarburos. Debido a que el grupo de los hidrocarburos producidos es abundante e incluye compuestos como el metano y orgánicos volátiles distintos del metano (COVDM, como alcoholes, aldehídos, alcanos, alquenos, aromáticos, cetonas y derivados halogenados, entre otros), [10] para este estudio se escogieron como muestra dos compuestos de bajo peso molecular, etano y eteno.

5.2.1. SUPERFICIE ESPECÍFICA BET (TEORÍA BRUNAUER-EMMETT-TELLER) Y ENSAYOS DE QUIMISORCIÓN DE CO

Con el propósito de tener un conocimiento básico sobre la reactividad de los polvos cerámicos sintetizados y su respuesta frente a la adsorción de monóxido de carbono (CO), se realizaron medidas de superficie específica (área BET) de las muestras de ZnO-TiO₂ tratadas térmicamente a 500°C y pruebas de quimisorción de CO. El equipo empleado para realizar ambos ensayos fue un analizador de flujo ChemBET Pulsar TPR/TPD.

Los resultados obtenidos de superficie específica se indican en la tabla 5.1. En ella se observa que la incorporación de la titania, a la estructura del ZnO, favoreció el aumento de la superficie específica, comportamiento coherente con los resultados de microscopía

electrónica de barrido que indicaron que las partículas de 95%ZnO-5%TiO₂ eran las de menor tamaño.

Tabla 5.1 Superficie específica (BET) o área superficial correspondiente a las muestras de ZnO-TiO₂ tratadas térmicamente a 500°C

Muestra	Superficie específica (m^2/g)
100%ZnO	14,68
99%ZnO-1%TiO ₂	13,65
97%ZnO-3%TiO ₂	35,86
95%ZnO-5%TiO ₂	38,66

Por otro lado, la quimisorción de algunas sustancias como CO₂, H₂ y CO es una técnica que se usa para caracterizar los catalizadores heterogéneos (catalizadores metálicos soportados) usados en la industria, ya que permite medir el tamaño de las partículas metálicas y su dispersión en la superficie. De manera general, cuando un flujo de moléculas en estado líquido o gaseoso entra en contacto con una superficie puede sorberse sobre está, dando lugar a dos mecanismos: que las moléculas sean fisorbidas o quimisorbidas. En el primer caso, las moléculas del fluido se mantienen unidas a la superficie del sólido mediante fuerzas de tipo Van der Waals, es decir, interacciones de naturaleza dipolar, de dispersión y/o inducción. Esto ocasiona que la fisorción sea una interacción débil, donde las moléculas fisorbidas conservan su identidad ya que la energía superficial no es suficiente para romper los enlaces, lo que permite removerlas de la superficie de una manera relativamente fácil, ya que esto dependerá de las especies fisorbidas y de la cantidad de capas que hayan formado.

En el segundo mecanismo, las moléculas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte, lo que implica la ruptura y formación de nuevos enlaces. Por lo tanto, las moléculas quimisorbidas no mantienen la misma estructura electrónica que tenían cuando se encontraban en estado líquido o gaseoso, presentando un cambio en su naturaleza química. Dado que hay formación y ruptura de enlaces, entre el adsorbente y el adsorbato, el proceso se detiene cuando se ha formado la primera capa o monocapa sobre la superficie. Otra característica importante de la quimisorción es que es específica, por ejemplo: el nitrógeno molecular no se quimisorbe sobre partículas

métalicas de Zn, a temperatura ambiente, lo que resulta muy útil en el caso de los catalizadores, ya que una de sus características más relevantes es la selectividad.

Para las pruebas de quimisorción realizadas en este trabajo, las muestras se desorbieron previamente haciendo fluir, a través de ellas, un flujo de He (40 mL/min) a 150°C, durante 1 h, y se inyectaron pulsos de CO (pulso de 250 μL cada 5 min) a la muestra, hasta la saturación.

Los resultados de quimisorción de CO sobre nanopartículas de ZnO-TiO₂ se indican en la tabla 5.2. Se observa que la muestra que presentó mayor quimisorción de CO fue la solución sólida con composición 99%ZnO-1%TiO₂ presentando un volumen adsorbido de 4741.41 $\mu\text{L/g}$, seguida por la de 100%ZnO con 2245.84 $\mu\text{L/g}$. Así mismo, se observa que el volumen de captación de la monocapa fue de 211.54 $\mu\text{mol/g}$ para la primera muestra y de 100.20 $\mu\text{mol/g}$ para la segunda, con una superficie metálica que se estima en 7.81 m^2/g , para la muestra con 1% TiO₂, y 3.70 m^2/g , para el ZnO puro.

Tabla 5.2 Resultado de la quimisorción de CO en la superficie de las nanopartículas de ZnO-TiO₂

Muestra	Volumen específico adsorbido ($\mu\text{L/g}$)	Volumen de captación de monocapa ($\mu\text{mol/g}$)	Superficie metálica (m^2/g)
100%ZnO	2245.84	100.20	3.70
99%ZnO-1%TiO ₂	4741.41	211.54	7.81
97%ZnO-3%TiO ₂	2179.96	97.26	3.59
95%ZnO-5%TiO ₂	2228.98	99.45	4.5

De acuerdo con lo reportado en la literatura, el enlace que se forma entre un metal de transición y el CO es generado por la transferencia de electrones desde el orbital molecular lleno más alto del CO (5σ antienlazante) a los orbitales no ocupados del metal de transición, acompañada de una transferencia electrónica desde los orbitales d del metal de transición al orbital molecular no lleno del CO (2π antienlazante). [11]. Considerando lo anterior y los resultados reportados en la tabla 5.2, podrían justificarse dos comportamientos: (1) Que la muestra que presento mayor capacidad de adsorción de CO fue la que contenía 1% de TiO₂, comportamiento que se podría deber a que esta

muestra presento una gran área superficial metálica (tabla 5.2); su área superficial total fue de 13,65 m²/g (tabla 5.1) y de ella 7,81 m²/g correspondió a la superficie metálica, resultado que se debería a la contribución de los metales Zn y Ti dispuestos en la superficie de las nanopartículas. (2) Por otro lado, podría pensarse que solamente los metales de transición Zn y Ti, presentes en la estructura cristalina y en la superficie de las nanopartículas, serían los responsables de la quimisorción de CO, pero no es así. Si se comparan los valores de superficie específica o área superficial (tabla 5.1) y los de superficie metálica (tabla 5.2) de las nanopartículas, se nota una diferencia considerable entre estos parámetros, exceptuando la muestra con 1%TiO₂, tal como se mencionó previamente. Por ejemplo, la muestra con mayor superficie específica fue la que contenía 5% de TiO₂ (38,66 m²/g), pero su superficie metálica fue solo de 4,5 m²/g. Este resultado indica que deben haber más “especies” que contribuyeron a la quimisorción de CO. Como se vio en el tercer capítulo de este documento, debido al método de síntesis y a parámetros ambientales no controlados, en la estructura de los sólidos se presentaron defectos puntuales, tanto en el bulk como en la superficie de las partículas. Estos defectos eran de dos tipos donores (Zn_i y V_O) y aceptores (O_i y V_{Zn}) y estos podrían contribuir a la quimisorción de CO. Específicamente, la existencia de vacancias de oxígeno generaría iones metálicos coordinativamente no saturados, con acumulación de electrones en exceso [12]y según la teoría del orbital molecular, los átomos metálicos coordinativamente no saturados ofrecerían sus orbitales “d” con electrones para que se enlazaran con los orbitales de moléculas como O₂, N₂, CO₂ y CO. [13]

5.2.2. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TEMPERATURE PROGRAMMED DESORPTION TPD)

Con el propósito de ampliar la información y el conocimiento respecto al proceso de quimisorción de CO sobre muestras de ZnO-TiO₂ se realizaron pruebas de desorción a temperatura programada de CO (CO - TPD). Para esto se empleó un equipo analizador de flujo ChemBET Pulsar TPR/TPD. Las muestras de sólidos (100 mg), que habían sido usadas previamente en el ensayo de quimisorción de CO, se sometieron a un calentamiento programado a una velocidad de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, con el flujo de nitrógeno a 40 mL/min, como gas de arrastre

En la figura 5.1 se muestran los perfiles de desorción de CO en función de la temperatura. En ellos se observa que la mayor desorción se presentó entre los 600°C y 750°C, región en donde se presenta la mayor intensidad de los picos de desorción. En las curvas de algunas muestras se observaron hombros a menores temperaturas, como ocurrió en la curva correspondiente a la muestra de 95% ZnO-5% TiO₂. Para tener una información más detallada de estas curvas, a cada perfil se le realizó un proceso de deconvolución para determinar las temperaturas en las que ocurren los cambios más significativos y poderlas relacionar con el proceso de quimisorción e identificar los centros activos de la superficie de las muestras. Para la deconvolución de las curvas se usó el software FITYK 0.8.6 y como curva de ajuste una función tipo Voigt.

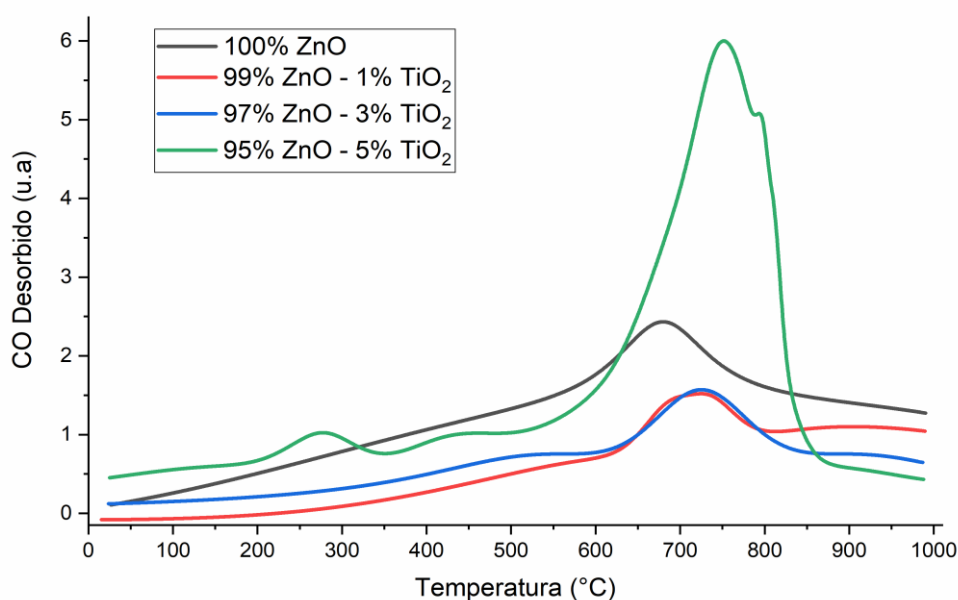
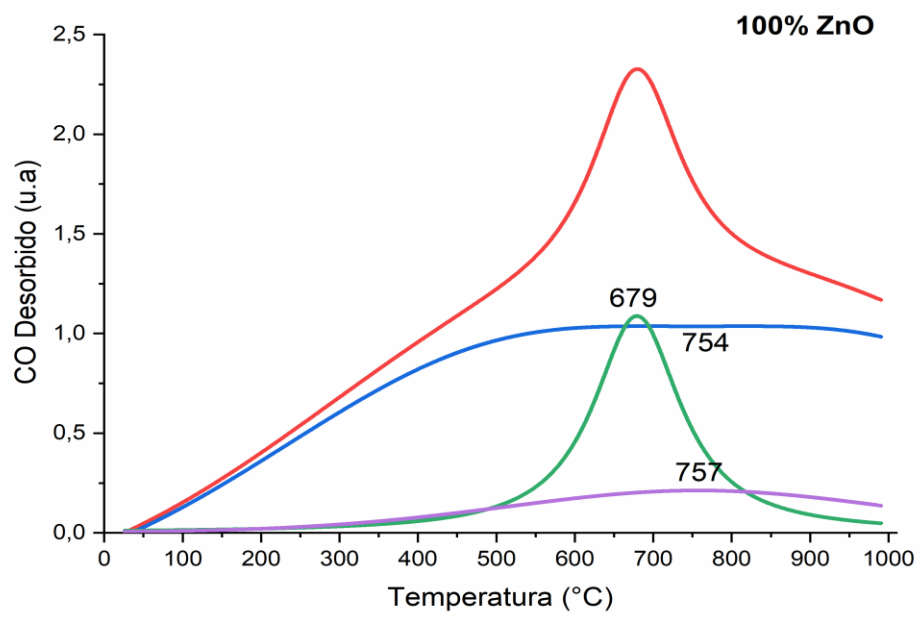
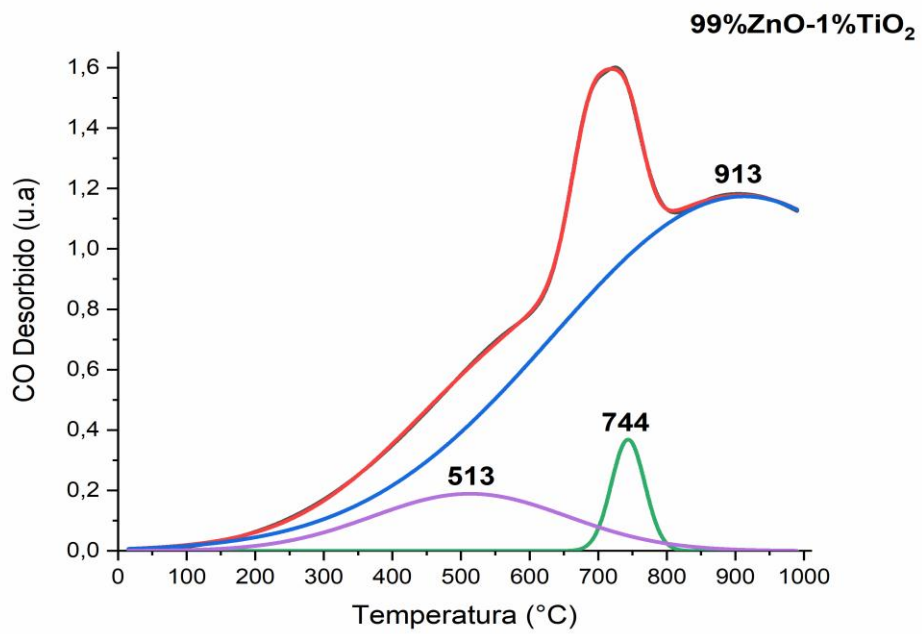


Figura 5.1 *Perfiles de desorción a temperatura programada (TPD) de CO correspondiente a muestras de ZnO-TiO₂ las que, previamente, se habían utilizado en los ensayos de quimisorción de CO*

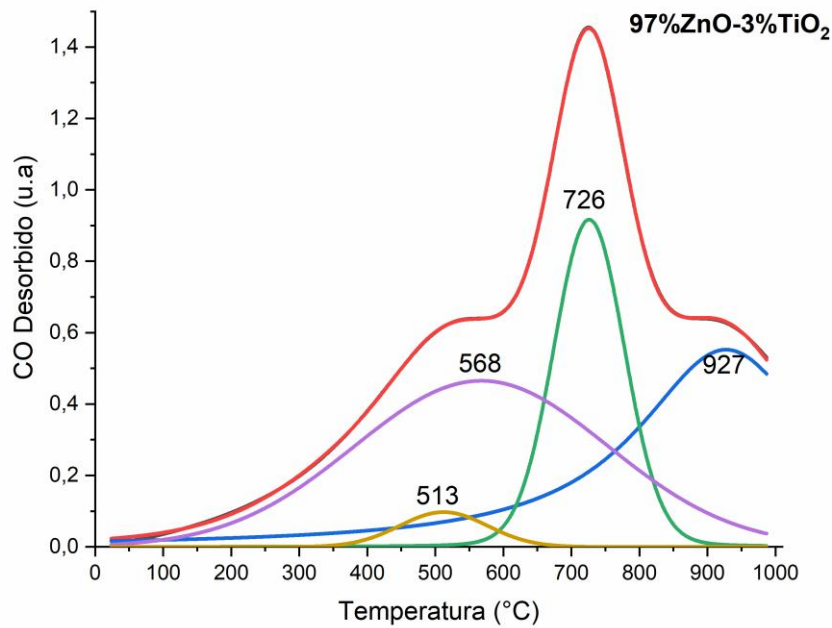
Los resultados del procedimiento matemático de deconvolución, de las curvas de desorción de la figura 5.1, se presentan en la figura 5.2 y en la tabla 5.3 se indica el valor de temperatura al que se observa el pico correspondiente y se proponen las posibles especies que se desorberían a estas temperaturas, que se incorporaron a la superficie del sólido durante el proceso de quimisorción.



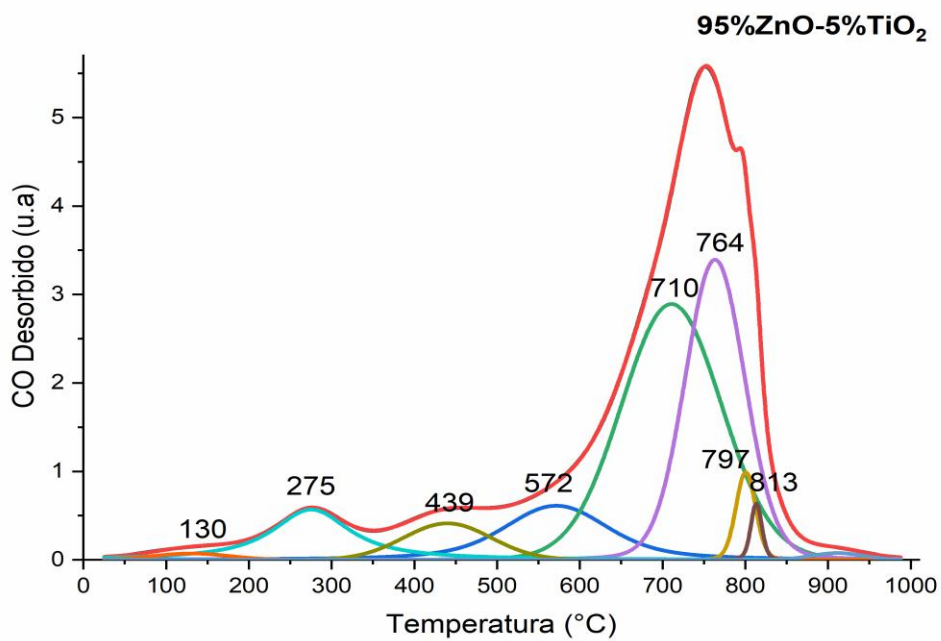
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2. Deconvolución de los perfiles de desorción de CO, de las muestras: a) 100%ZnO, b) 99%ZnO-1%TiO₂, c) 97%ZnO-3%TiO₂ y d) 95%ZnO-5%TiO₂

Para conocer la información que pueden brindar los perfiles de desorción de CO (figuras 5.1 y 5.2) es necesario destacar que las moléculas de CO se adsorben, en las superficies metálicas densamente empaquetadas, con el eje del CO normal a la

superficie y su quimisorción puede ocurrir de manera molecular o de forma disociativa. y en algunos casos pueden coexistir las dos formas, tal como se ilustra en la figura 5.3. [11]

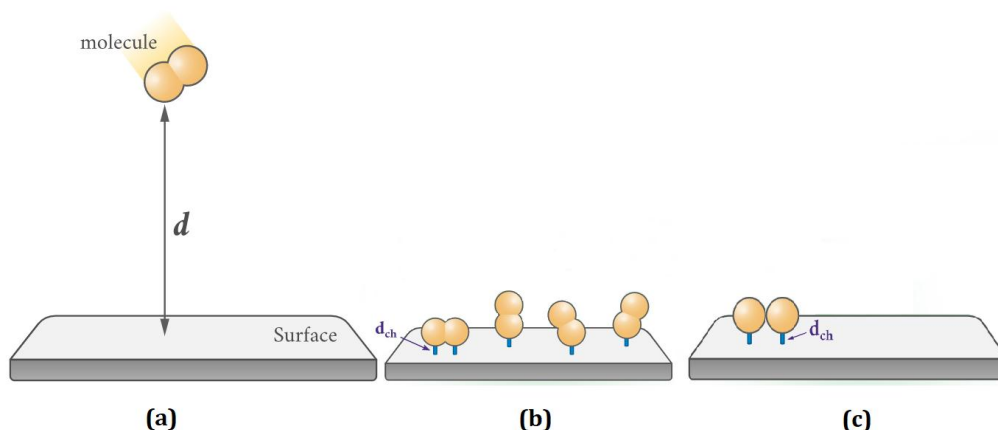


Figura 5.3 (a) molécula aproximándose a una superficie, (b) Quimisorción molecular y (c) Quimisorción disociativa. [14]

Para establecer el tipo de adsorción predominante, se puede considerar la ubicación del metal de transición en la tabla periódica. Así, se ha establecido que, para los metales de transición del lado izquierdo, Zr – Nb - Ti y tierras raras, la adsorción predominante del CO sería la disociativa, mientras que, para los metales de la derecha del bloque d, como Cu – Ag y Zn, predominaría la adsorción molecular. En este último caso, la fuerza de interacción entre las moléculas de CO y el metal es débil, por lo que el enlace $M - CO$ puede romperse al aumentar la temperatura y el CO sería desorbido, sin que se produzca disociación de la molécula. Para los sólidos estudiados en este trabajo, cuya composición presentaría los siguientes centros activos: $ZnO \rightarrow Zn^{+2} O^{-2}$ y $TiO_2 \rightarrow Ti^{+4} O^{-2}$, se podría presentar quimisorción del CO tanto molecular (por la presencia del Zn) como disociativa (por el Ti existente). Según la literatura, [15] dependiendo de la cara cristalina expuesta por el ZnO, se presentaría quimisorción molecular al Zn superficial a través del átomo de C o a sitios superficiales tipo “paso”, cara (0001); quimisorción molecular fuerte con el Zn donde el CO donaría electrones, cara (10-10); quimisorción molecular fuerte sobre el Zn con el CO donando electrones, cara (0001), entre otras posibilidades. Para el caso TiO_2 , considerando su posición en la tabla periódica, es posible que se presente quimisorción del CO molecular débil sobre átomos

de Ti con coordinación quíntuple o un enlace fuerte al Ti adyacente a una vacancia de O.

Por otro lado, cuando el CO interactúa con un átomo metálico de la superficie puede enlazarse con este formando alguna de las interacciones no disociativas que se observan en la figura 5.4.

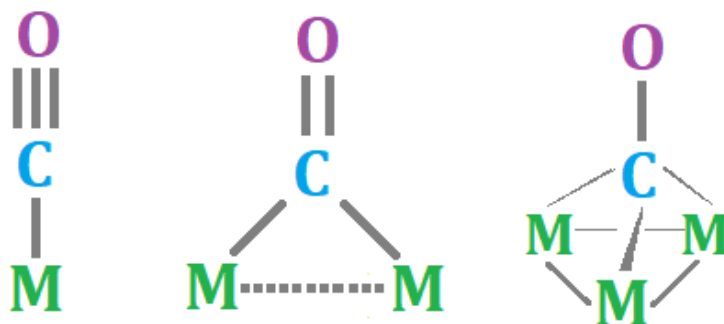


Figura 5.4 Posibles Interacciones de moléculas de CO con átomos de metales [16]

Cuando el CO es quimisorbido molecularmente sobre un átomo metálico existe la posibilidad de que esta lo haga de dos maneras. En la primera, el átomo de carbono se uniría a un solo átomo metálico, $M - CO$, enlazándose de forma lineal (ver figura 5.4). En este trabajo se podría formar, por ejemplo, un enlace entre el $Zn^{+2} - CO$ donde la adsorción sería molecular. La otra forma de quimisorción se presenta cuando el CO se enlaza a más de un átomo metálico: $M - CO - M$, denominándose forma “puenteada”. En este caso la molécula se “deformaría” pero no se disociaría, por lo que se podrían formar los siguientes enlaces: $Zn^{+2} - CO - Zn^{+2}$, $Zn^{+2} - CO - Ti^{+4}$, $Ti^{+4} - CO - Ti^{+4}$ [17].

Como se mencionó anteriormente, no solo los átomos metálicos dispuestos en la superficie de las nanopartículas contribuyen en el proceso de quimisorción de CO. A través de estudios realizados previamente, se ha confirmado la posibilidad de que orbitales localizados, asociados a los defectos puntuales ubicados en la superficie, también se ubiquen en la banda prohibida. Prueba de esto es que las vacancias de oxígeno en el “bulk” y en la superficie provocan una absorción en la misma región espectral, considerando estudios de IR y EPR (Electron Paramagnetic Resonance), lo que indica que los dos defectos son muy similares. [18]. Por lo tanto, como se indicó

previamente, las vacancias de oxígeno generarían iones metálicos coordinativamente no saturados, con acumulación de electrones en exceso, [12] y estos iones metálicos coordinativamente no saturados ofrecerían sus orbitales “d” con electrones para que se enlazaran con los orbitales de moléculas como O₂, N₂, CO₂ y CO. [13]

Cuando especies que involucran el CO interactúan, a temperatura ambiente, con la superficie de las muestras de ZnO-TiO₂, obtenidas a 500°C, en sus correspondientes espectros de FTIR aparece una banda estrecha alrededor de los 2360 a 2350 cm⁻¹, asociada a la absorción de CO a la superficie, y unos picos en el rango 1630-1380 cm⁻¹ que estarían relacionados con el estiramiento asimétrico y simétrico del carboxilato de cinc o a estructuras tipo “puente” de carbonato. [19] De manera general, se puede suponer que estas bandas estarían relacionadas con especies oxidadas de CO en las que, probablemente, 1 o 2 oxígenos superficiales estarían interactuando con estas especies. [18] Por lo tanto, cuando se desgasifica la superficie de estas nanopartículas es probable que algunas de estas especies carbonatadas sean removidas, aunque no se puede garantizar que lo sean en su totalidad.

Por otro lado, cuando el monóxido de carbono es adsorbido por la superficie desgasificada de las nanopartículas ZnO-TiO₂ se pueden formar varios tipos de especies adsorbidas, nuevos defectos y estos, a su vez, podrían interactuar con los ya existentes. De acuerdo con la literatura y a través de los estudios realizados por varios investigadores considerando medidas de FTIR, quimisorción de CO y TPD acoplada a un espectrómetro masas, entre otras técnicas, se han identificado algunas de estas especies, entre ellas: CO₂⁻_(ads), CO₃²⁻_(ads), CO₂⁻_(ads)V_{O(s)}⁺, O⁻_(ads), O⁻_{2(s)}, V_{O(s)}⁰, O_{i(s)}²⁻, O⁻_{i(s)} [18,20,21]. Además, según Nieuwenhuys [11], en el espectro de desorción térmica del CO se podrían presentar estados β de desorción alrededor de 700 °C, dependiendo de la estructura de la superficie y de las condiciones experimentales. Este estado β se produciría del CO disociado que a la temperatura de desorción propiciaría la recombinación del C con el O. Observando la figura 5.2, estos estados β de desorción del CO se presentarían en el ZnO puro (figura 5.2(a)), alrededor de 700 °C, y al ir aumentando el contenido del Ti en las muestras, estos se desplazarían a temperaturas mayores. Además, la presencia del Ti en la muestra favorecería la aparición de los estados α de desorción del CO, por debajo de los 570 °C, y que estarían relacionados con la desorción del CO quimisorbido molecularmente, con retrodonación de electrones

de los orbitales “d” ocupados del átomo metálico al orbital molecular sin llenar más bajo del CO, el orbital fuertemente anti enlazante 2π , figura 5.5 [11].

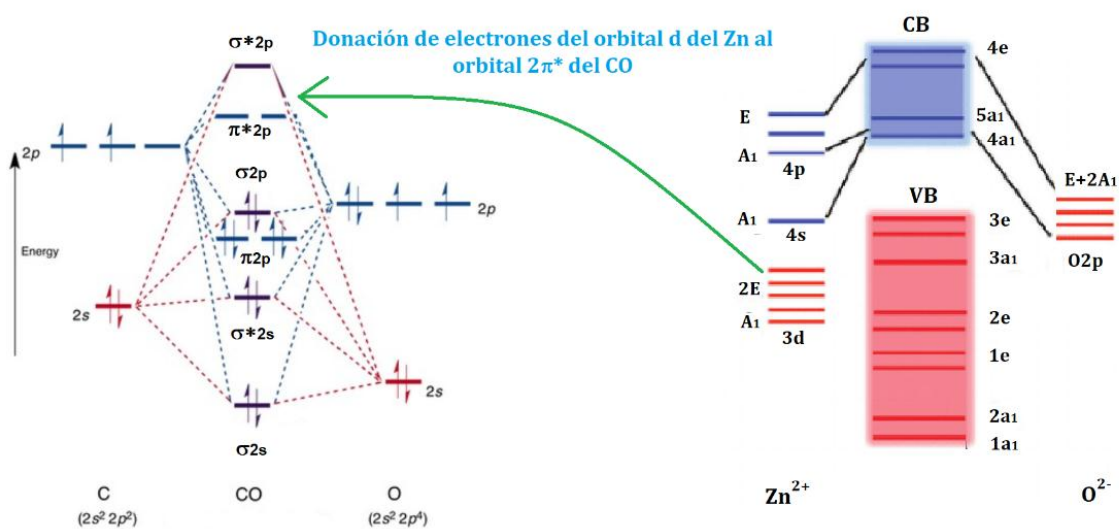


Figura 5.5. Ilustración del CO quimisorbido molecularmente con donación de electrones de los orbitales “d” del átomo metálico (Zn) al orbital molecular antienlazante π^*2p del CO [22].

En la muestra con mayor contenido de TiO_2 fueron más evidentes estos estados α de desorción del CO y esto permitiría justificar la intensidad del perfil de desorción de CO de la muestra de 95%ZnO-5% TiO_2 con relación al de las otras muestras (ver figuras 5.1 y 5.2). Además, al incorporar Ti al ZnO e incrementar su contenido, el número de picos de desorción en el cronograma aumento (ver figura 5.2), comportamiento que indicaría que el número de estados ligantes, sitios activos, en la muestra se incrementó, tal que los estados α , a baja temperatura, serían los “sitios débiles” (débil quimisorción) y los estados β , a alta temperatura, los “sitios fuertes” (fuerte quimisorción). El aumento del número de sitios activos con el incremento del contenido de titanio, que muestran las figura 5.1 y 5.2, es coherente y se corrobora con el aumento correspondiente de su área superficial (tabla 1).

Tabla 5.3 Posibles Especies involucradas en la quimisorción de CO en las muestras de ZnO-TiO₂

Muestra				Posibles Especie involucradas
100%ZnO (°C)	99%ZnO- 1%TiO ₂ (°C)	97%ZnO- 3%TiO ₂ (°C)	95%ZnO- 5%TiO ₂ (°C)	
	913	927		Estado β promovido por la presencia de TiO ₂ , indica la desorción de CO disociado y recombinación de C y O, favorecida por el aumento de la temperatura y la presencia de vacancias de oxígeno en la superficie. lo que implica que el CO está fuertemente quimisorbido en la superficie.
			801-813	
			797	
755	744	726	710	CO quimisorbido en la superficie de Zn ⁺² en forma lineal (Zn-CO)
757			763	Estado β, indica la desorción de CO disociado y recombinación de C y O.
679	693			
		568	571	Estado α debido a la presencia de Ti ⁴⁺ , que indica la desorción de CO quimisorbido de forma molecular + transferencia de electrones del orbital d del átomo metálico al orbital anti enlazante 2π del CO
	513	512	439	CO quimisorbido Zn ⁺² y Ti ⁴⁺ en forma puenteadada (Zn ⁺² - CO - Zn ⁺² ; Zn ⁺² - CO - Ti ⁴⁺ ; Ti ⁴⁺ - CO - Ti ⁴⁺)
			275	CO ₂ Superficie de Ti ⁴⁺
			130	H ₂ O fisisorbida en la superficie

5.2.3. CROMATOGRAFÍA DE GASES

Para observar la respuesta de los materiales obtenidos en este trabajo frente a algunos hidrocarburos que se presentan durante la quema de los combustibles fósiles, inicialmente se realizaron pruebas de cromatografía de gases usando CO, etileno y etano, considerando muestras de polvos cerámicos de 100%ZnO y 99%ZnO-1%TiO₂, debido a que estas muestras fueron las que presentaron mayor cantidad de adsorción de CO, como lo indican los resultados de quimisorción de CO. Para realizar estos ensayos

se usó método de flujo continuo, en lecho fijo, usando como reactor un tubo de cuarzo, tal que en el reactor se colocó, entre lana de vidrio, 100 mg de muestra. La muestra se activó calentándola *in-situ* a 200°C, durante 1 hora, y, posteriormente, se dejó enfriar a 20°C; durante el ensayo se empleó como gas de arrastre N₂. Para la cuantificación de los gases utilizados en los ensayos, se usó un cromatógrafo de gases Clarus 580 (Perkin Elmer, USA), equipado con una columna Carboxen 1010 (30 m, 0.53mm ID, Restek, USA) conectada a un detector de conductividad térmica TCD y a una columna Innowax column (30 m, 0.53 mm ID, Perkin Elmer, USA), que a su vez estaba acoplada a un detector de ionización de llama (FID). Las pruebas se realizaron considerando un tiempo de reacción de 30 minutos.

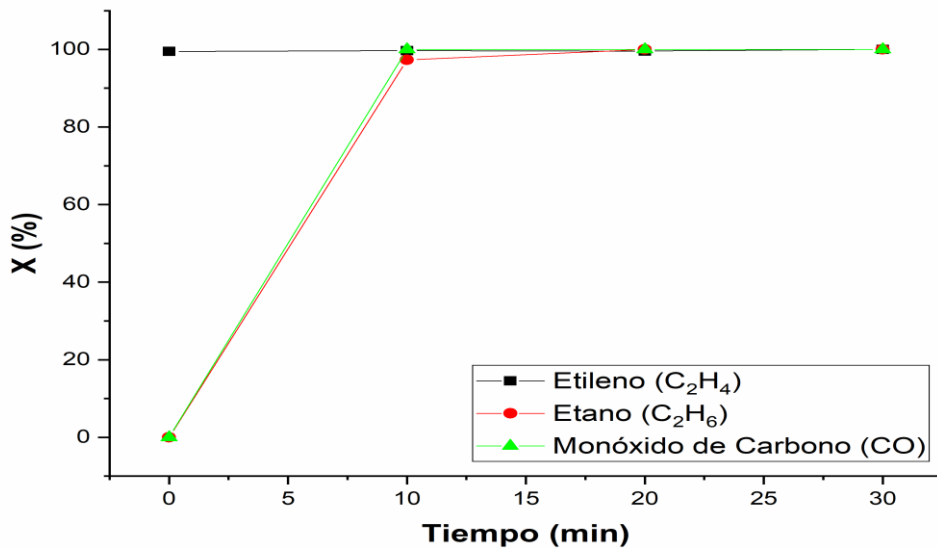
Para realizar la cuantificación de los gases, considerando su interacción con las muestras de interés de ZnO sin y con Ti, se empleó la siguiente ecuación:

$$X(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} * 100$$

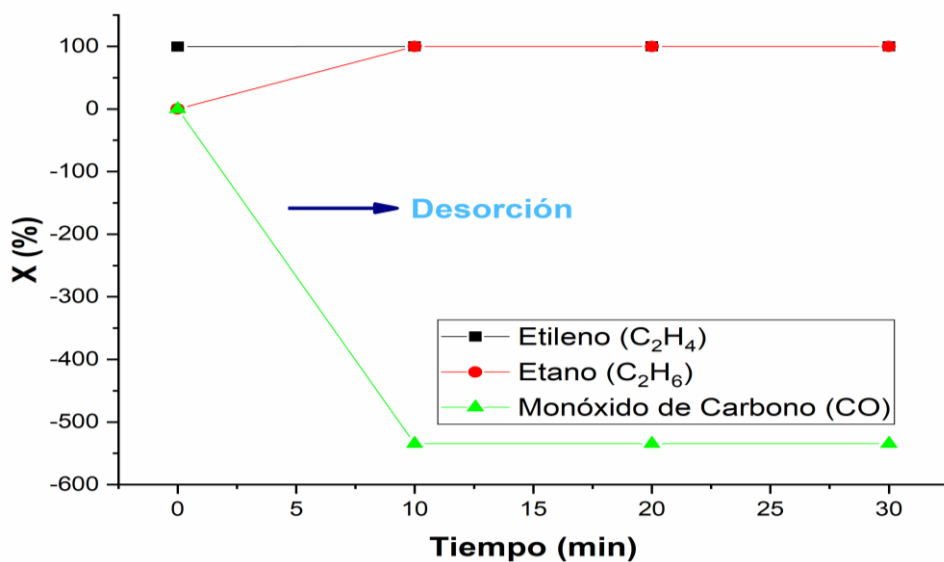
donde: C_{in} : Cantidad del gas de entrada.

C_{out} : Cantidad del gas de salida.

Los resultados obtenidos, al utilizar cromatografía de gases, se indican en la figura 5.6. Se observa que para el caso 100%ZnO, durante los 30 min del ensayo (figura 5.6(a)), la muestra retuvo en su superficie las moléculas de cada uno de los gases. En el caso de la muestra de 100%ZnO, para cada gas empleado se usó una muestra distinta, tratada en las mismas condiciones. Para la muestra de 99%ZnO-1%TiO₂, se observó que hubo retención de etileno y etano, pero se presentó desorción de CO (figura 5.6(b)). Para justificar este comportamiento es necesario indicar que, a diferencia de la muestra de ZnO puro, la muestra de 99%ZnO-1%TiO₂ no se reemplazó y todos los ensayos se llevaron a cabo utilizando la misma muestra. Como primero se realizaron los ensayos con etano y etileno, y finalmente con CO, la superficie de la muestra se saturó. A pesar de este inconveniente, se observó que las muestras eran sensibles a la presencia de las moléculas orgánicas empleadas y eventualmente, como se observó en los resultados de las anteriores técnicas, se podría presentar quimisorción y fisisorción de estas.



(a)



(b)

Figura 5.6. Resultado de las pruebas de cromatografía de gases de CO, C₂H₄ y C₂H₆ correspondientes a las muestras de: (a) 100%ZnO y (b) 99%ZnO-1%TiO₂

5.3. PRUEBAS DE FUNCIONALIDAD DE PIEZAS CERÁMICAS DE ZnO-TiO₂ SINTERIZADAS

En los apartados anteriores se evaluó la exposición de las nanopartículas de los sistemas de ZnO, sin y con Ti, a diferentes gases para establecer la sensibilidad de estos a la presencia de estas moléculas orgánicas. Sin embargo, en las condiciones de operación

real, la exposición de las nanopartículas al flujo de los gases contaminantes emitidos por los vehículos o máquinas, que funcionen con combustibles fósiles, sería bastante complicado. Esto dificultaría el uso directo de las nanopartículas en los procesos de remoción de contaminantes orgánicos presentes en los gases expulsados por fuentes móviles. Por este motivo se conformaron piezas cerámicas, de los sistemas de ZnO sin y con TiO₂, para evaluar la reducción de moléculas orgánicas contaminantes presentes en los gases generados por el proceso de combustión en las motocicletas, durante su normal funcionamiento.

Para hacer uso de la infraestructura de equipos que posee el Centro de Diagnóstico Automotor del Cauca S.A.S, para evaluar la concentración de gases contaminantes emitidos por fuentes móviles, se diseñó un montaje que permitió colocar en contacto la pieza cerámica con la atmósfera contaminada proveniente del tubo de escape de una motocicleta de 2T. Se registro la presencia y concentración de CO, CO₂ e hidrocarburos (HC) en el gas expulsado por una motocicleta 2T marca Yamaha Línea YW100 modelo 2005, utilizando el analizador de gases marca Brain Bee Automivile, Modelo AGS-688, asistido por el software Omnibus s800 para la cuantificación de los gases generados, que posee el Centro de Diagnóstico. Esta parte del trabajo se realizó con la asistencia y colaboración de los ingenieros físicos Jhonny Muñoz y Yeffer Maca.



(a)



(b)

Figura 5.7. Disposición experimental de la motocicleta, pieza cerámica y equipo para realizar los ensayos de registro de la composición de los gases emitidos por el móvil.

En la figura 5.7 se ilustra cómo se dispusieron la motocicleta y el equipo (figura 5.7(a)), así como la pieza cerámica (figura 5.7(b)) para realizar los ensayos. Al interior de un contenedor (filtro de gasolina adecuado - figura 5.5(b)) se colocó la pieza cerámica y dado que la tapa del contenedor contenía dos agujeros, en donde normalmente se insertan las mangueras por donde entra y sale la gasolina durante su funcionamiento, uno de ellos se conectó a la sonda que estaba en contacto directo con la atmósfera contaminada y el otro al ducto que condujo los gases hasta el analizador. Los datos fueron registrados considerando lo dispuesto en la norma técnica NTC 5365, de ICONTEC y avalada por el ministerio de Transporte y de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, que regula la realización de la revisión técnico-mecánica de motocicletas en el país.

Para tomar los datos correspondientes, se puso inicialmente en funcionamiento la motocicleta y se dejó en esta condición durante 15 minutos, antes de iniciar las pruebas, para garantizar una medida confiable de la cantidad de gas contaminante que ella expulsaba. Una vez “calentado” el vehículo, se procedió a tomar una muestra de la atmosfera contaminada, sin la presencia de la pieza cerámica, para tener una referencia y a partir de este registro verificar la funcionalidad de las piezas cerámicas para reducir la expulsión de gases contaminantes.

Para realizar el ensayo se emplearon ocho (8) piezas cerámicas conformadas con polvos de ZnO puro (100%ZnO) y de los sistemas 99%ZnO-1%TiO₂ - 97%ZnO-3%TiO₂ y 95%ZnO-5%TiO₂, tanto comerciales como sintetizados. Las piezas sinterizadas

empleadas en el ensayo fueron las conformadas por el método coloidal usando los polvos cerámicos sintetizados y los comerciales, así como Dextrina como agente porógeno. Cada pieza se colocó en presencia de la atmósfera contaminada por cinco (5) ocasiones, dejando pasar 5 minutos entre medida y medida. Los datos obtenidos se promediaron y este valor medio se utilizó para determinar la disminución en el porcentaje (%) de CO y CO₂ y de las partes por millón (ppm) de HC, para cada muestra, tomando como referencia la composición del gas de la fuente original (4.93% de CO, 5.065% de CO₂ y 14025 ppm de hidrocarburos (HC)). Finalmente, con las piezas elaboradas con los polvos sintetizados, se realizaron más ensayos, bajo las mismas condiciones, para determinar la estabilidad y la saturación de las piezas cerámicas con el tiempo.

En la figura 5.8 se indican los resultados de porcentaje de reducción de gases contaminantes (CO, CO₂ e HC) usando los datos obtenidos en los ensayos de funcionalidad de las piezas cerámicas (figura 5.5(a)). Para ello se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%Disminución = 100 - \frac{C * 100}{Ref}$$

Donde:

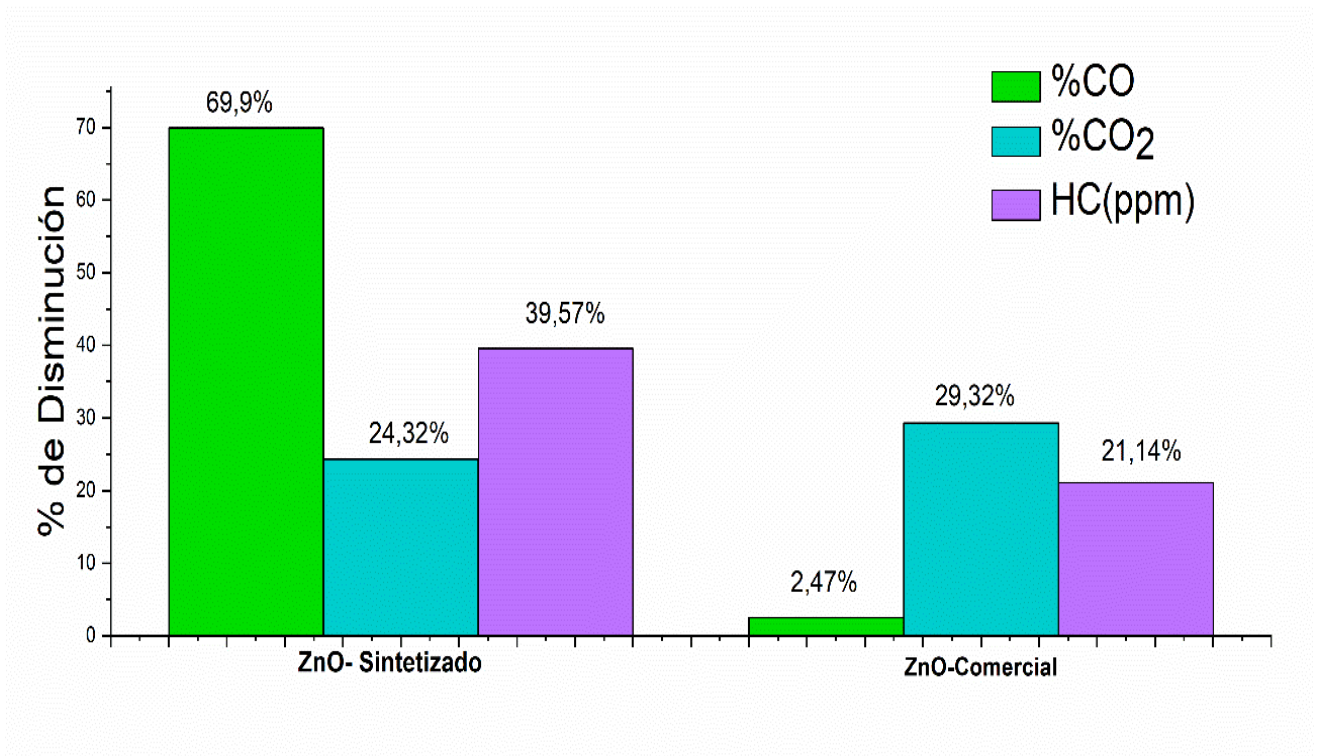
%Disminución: indica la cantidad en porcentaje de remoción de CO, CO₂ o Hidrocarburos, según sea el caso.

C: El valor registrado por el analizador de gases de CO, CO₂ o Hidrocarburos, según sea el caso.

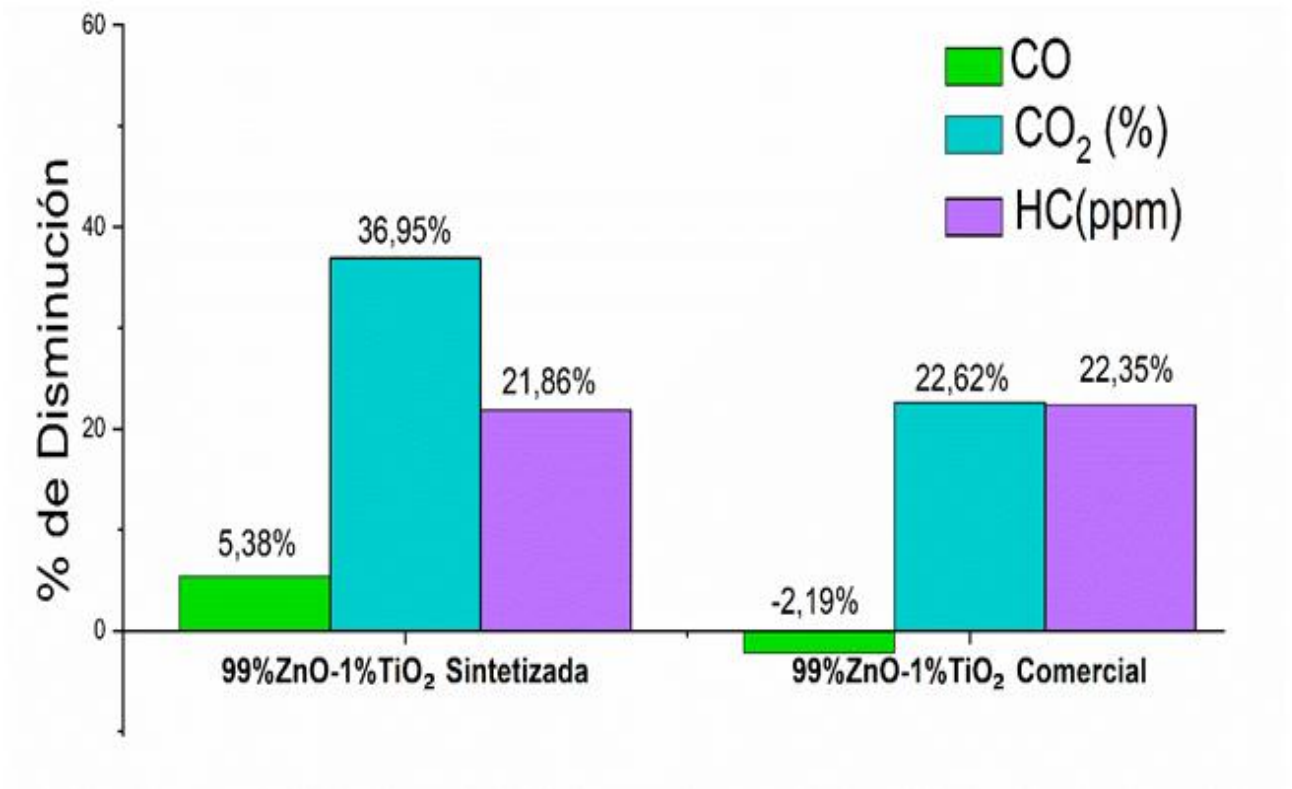
Ref: Valor promedio tomado como referencia de las cantidades de CO, CO₂ o Hidrocarburos, según sea el caso.

encontrándose que la mayor disminución de CO, CO₂ e HC, presentes en el gas expulsado por la motocicleta, se produjo cuando se usaron las piezas cerámicas conformadas con los polvos cerámicos sintetizados (ver figura 5.8(a)). Específicamente, la mayor disminución del CO contenido en el gas expulsado por la motocicleta lo ocasionó la pieza elaborada con ZnO puro (100%ZnO) sintetizado, con un porcentaje (%) de disminución de 69,49% (figura 5.8(a)). Para el caso del CO₂, la mayor reducción

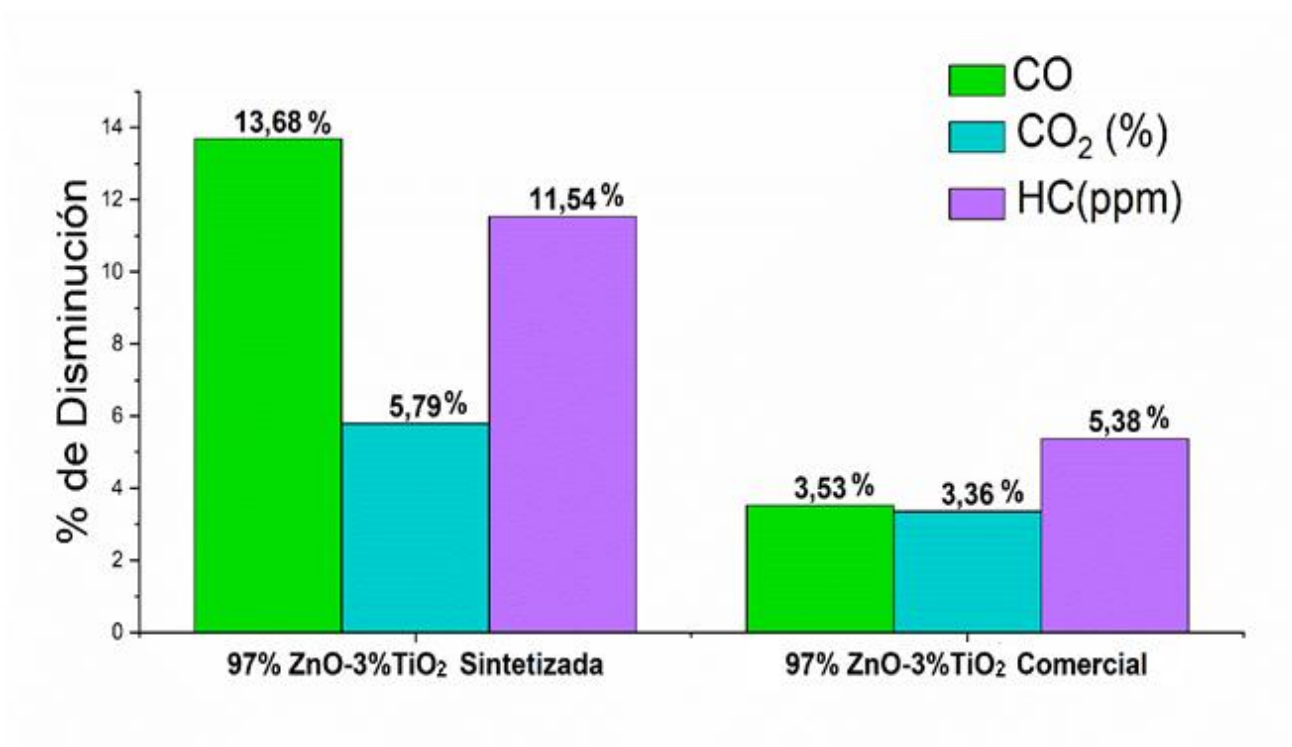
de este gas la propició la pieza del sistema 99%ZnO-1%TiO₂, con un valor de ~ 36% (figura 5.8(b)), mientras que para los hidrocarburos (HC) fue la pieza conformada con ZnO puro (100%ZnO) sintetizado, con una disminución del 49% (figura 5.8(a)). Considerando la reducción de los gases contaminantes evaluados, las piezas que ocasionaron la mayor disminución de estos, en conjunto, fueron las conformadas con el ZnO puro sintetizado (figura 5.8(a)). Estos resultados indicarían que, por la composición de los materiales con los que se fabricaron las piezas, se presentó cierta selectividad de estas hacia las moléculas orgánicas contaminantes. Así, por ejemplo, las piezas que contenían Ti retuvieron más CO₂, excepto la que contenía 3% de Ti, pero no fueron muy afines al CO (figura 5.8). La disminución de moléculas contaminantes en el gas expulsado por las motocicletas sería propiciada, principalmente, por la adsorción de estas sobre la superficie de las piezas cerámicas. Por otro lado, es necesario indicar que las piezas de ZnO-TiO₂ presentaron presencia de agua generada durante el proceso de combustión de los hidrocarburos, mientras que las piezas que contenían 100% de ZnO se mantuvieron siempre secas. Por este comportamiento de las piezas, dados los resultados indicados en la figura 5.8, se concluye que es necesario considerar el efecto de la humedad sobre la funcionalidad descontaminante de las piezas.



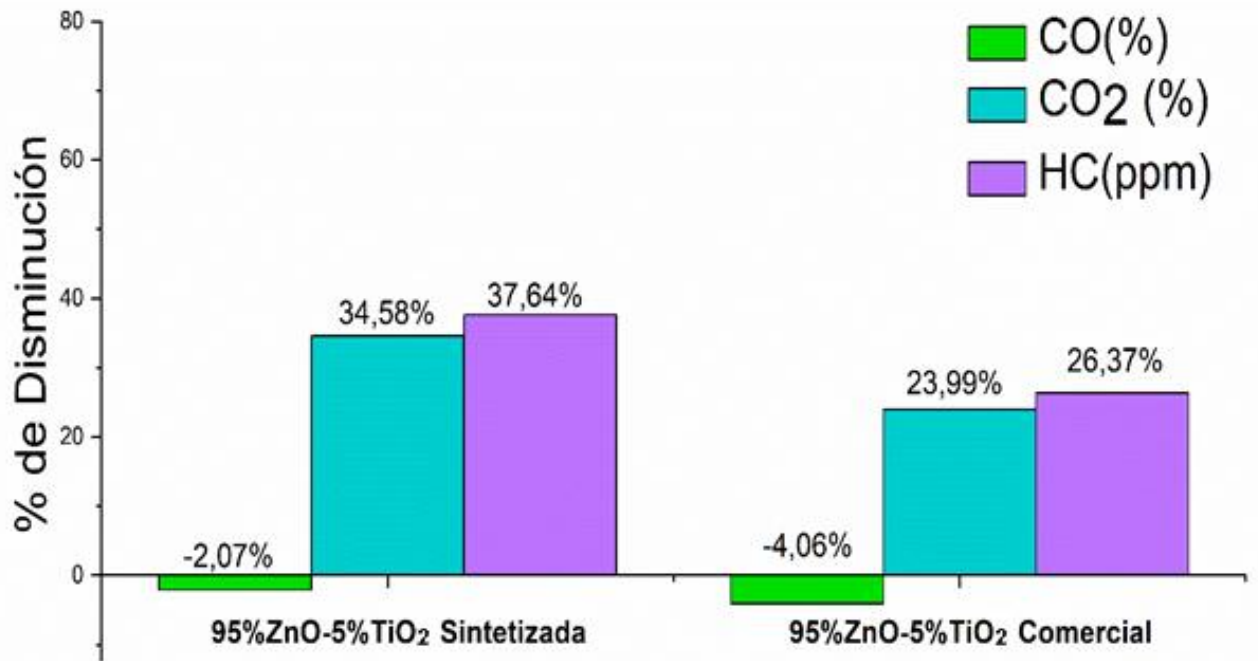
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.8. Porcentaje de disminución del CO, CO₂ e HC presentes en el gas, emitido por una motocicleta 2T, al exponerlo a piezas cerámicas conformadas con polvos de: (a) ZnO (100%ZnO), (b) 99%ZnO-1%TiO₂, (c) 97%ZnO-3%TiO₂ y (d) 95%ZnO-5%TiO₂, sintetizados y comerciales.

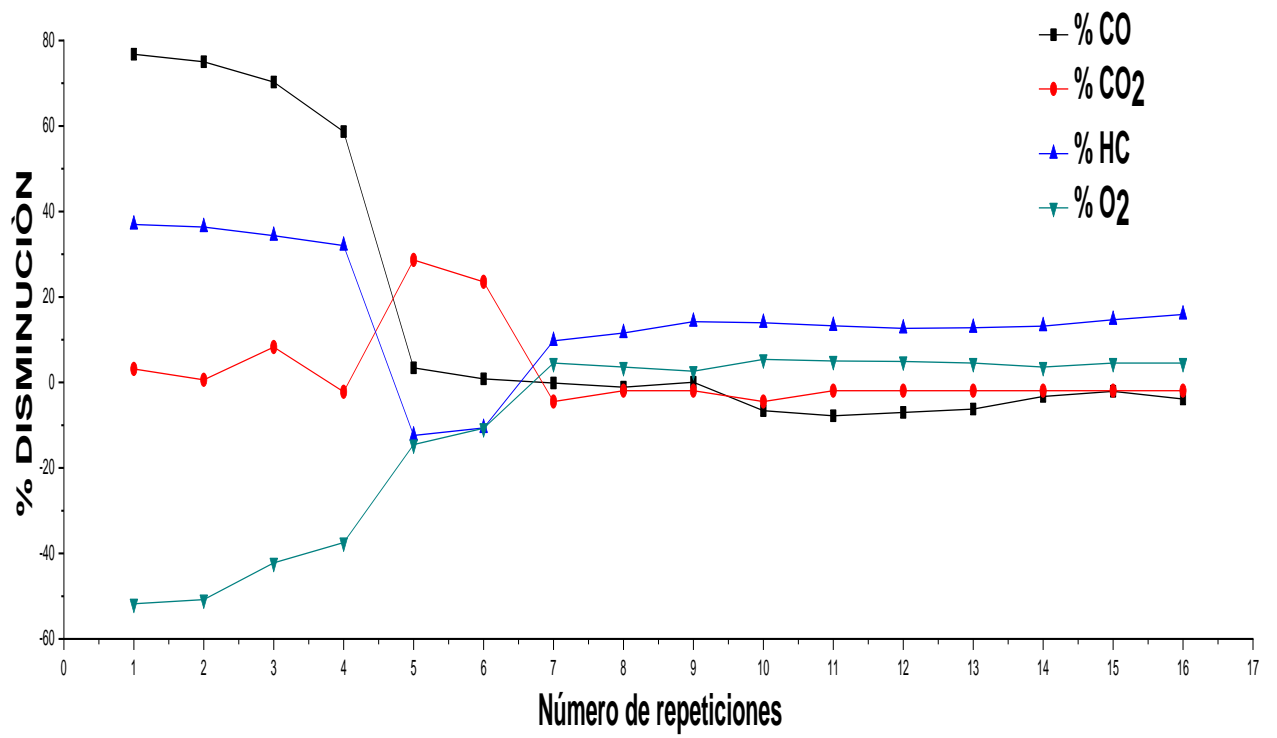
En la figura 5.9 se muestran los resultados obtenidos al realizar ensayos consecutivos de remoción de gases contaminantes con las piezas, conformadas en este trabajo, para evaluar su estabilidad y degradabilidad de su funcionalidad. Se observa que, al avanzar en el desarrollo de los ensayos, las piezas van perdiendo su capacidad para disminuir la presencia de estos gases en el gas expulsado por la motocicleta. En el caso del comportamiento de la pieza 100%ZnO (figura 5.9(a)) se observó que, después de realizar el primer ensayo, su eficiencia con relación al CO empezó a decaer, tal que a partir del quinto ensayo no se observó reducción de su presencia en el gas expulsado. Esta pieza presentó un comportamiento similar para los HCs (figura 5.9(a)) mientras que para el CO₂ mostró un “aumento”, en el % de disminución del gas, en los ensayos cinco y seis. También se consideró la presencia de oxígeno en el gas emitido por el móvil y su registro mostró que, en los primeros ensayos, había una apreciable cantidad de O₂ en él, que se fue reduciendo, tal que a partir del séptimo ensayo se observó un pequeño % de disminución de oxígeno en el gas expulsado por la motocicleta (figura 5.9(a)).

Para la muestra con 99%ZnO-1%TiO₂ se observó que el % de disminución de HCs en el gas expulsado por la motocicleta se mantuvo casi constante, por debajo del 10%, hasta el séptimo ensayo y a partir de ahí se incrementó levemente (figura 5.9(b)). El % de disminución de CO₂ presentó un incremento apreciable entre el tercer y quinto ensayo, mientras que para el CO y el O₂ no se presentaron variaciones apreciables.

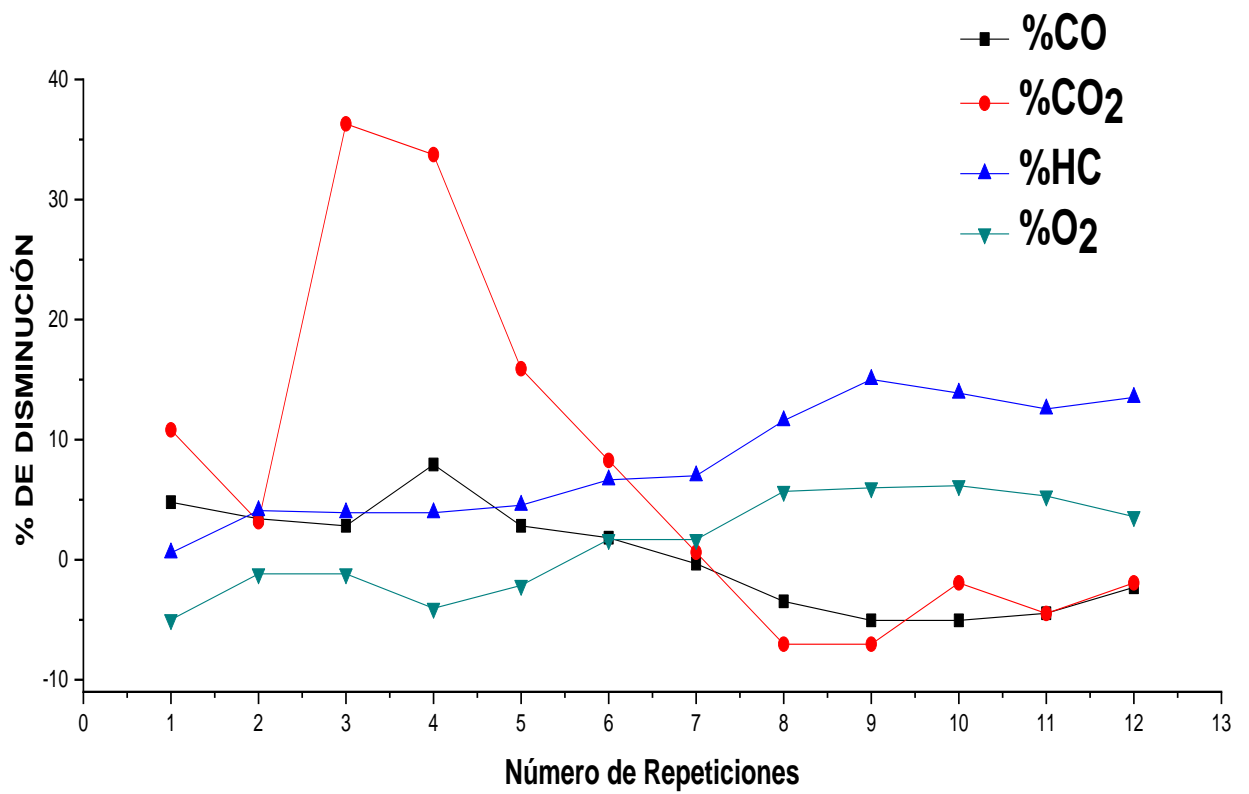
Aunque para la pieza con 97%ZnO-3%TiO₂ solo se le realizaron seis ensayos, se observó que los porcentajes de disminución de los gases contaminantes fueron muy regulares, siendo mayor para los HCs (figura 5.9(c)). Además, se presentó una pequeña reducción de la presencia de O₂ en el gas expulsado por la motocicleta.

Finalmente, la muestra con 95%ZnO-5%TiO₂ presentó un incremento apreciable del % de disminución del CO₂ y los HCs entre el segundo y cuarto ensayo (figura 5.9(d)). Además, para los HCs su disminución se mantuvo prácticamente constante, entre el 10 y 18%, a partir del sexto ensayo. Para el CO y el O₂, el % de disminución fue muy pequeño y se mantuvo aproximadamente constante para todos los ensayos.

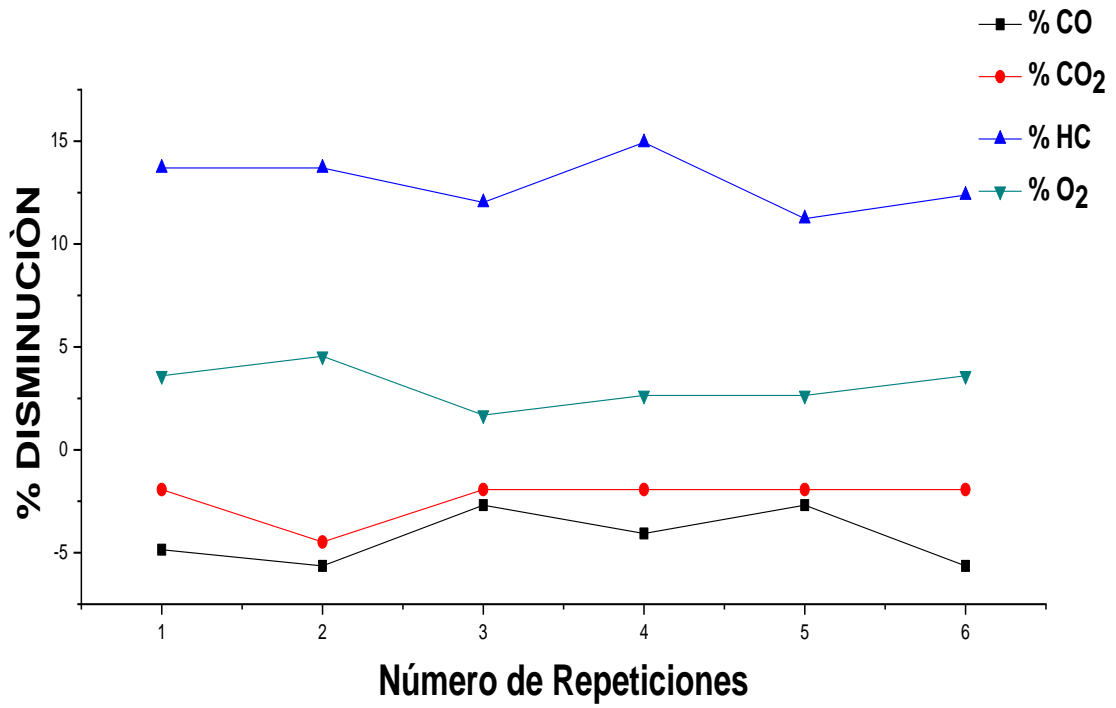
Los comportamientos descritos indican que la superficie y el cuerpo de las piezas cerámicas presentaron selectividad frente a la presencia de los gases contaminantes expulsados por el caño de escape de las motocicletas. Además, si la adsorción de las moléculas contaminantes por las piezas es un proceso importante, en la disminución de la presencia de estas en el gas expulsado por el móvil, los resultados indicarían un fenómeno de saturación de la superficie y por ello los valores bajos de % de disminución de los correspondientes gases, registrados en las curvas de la figura 5.9, para las piezas evaluadas.



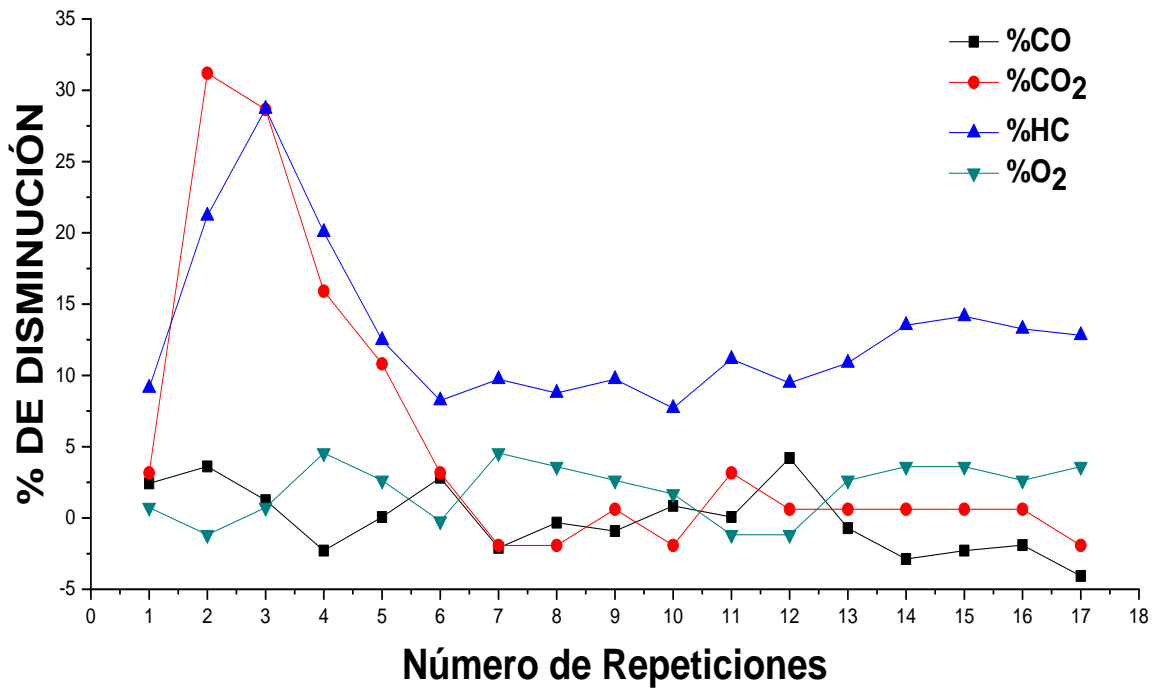
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.9. Respuesta de las piezas cerámicas: (a) 100%ZnO, (b) 99%ZnO-1%TiO₂, (c) 97%ZnO-3%TiO₂ y (d) 95%ZnO-5%TiO₂, cuando fue sometidas a 16 ensayos de sorción de los gases contaminantes de interés.

Otros aspectos para resaltar de los resultados obtenidos:

- Observando la superficie de las piezas que se usaron de manera repetida, en varias ocasiones (figura 5.9), se encontraron gotas de agua, humedad, que se formarían como producto del proceso de combustión, lo que limitaría la operación eficiente de las piezas cerámicas.
- Las piezas cerámicas, con las composiciones estudiadas, resistieron la manipulación y uso sin presentar fracturas o fisuras que pudieran comprometer la integridad de estas, lo que indica que el proceso de conformado fue eficiente. Por otro lado, las piezas evaluadas presentaron una adecuada porosidad, lo que permitió el flujo del gas a través de ellas, así como la rigidez necesaria para utilizarla en condición estática de la motocicleta.

5.4. CONCLUSIONES

- ❖ La presencia de titanio en las muestras de ZnO, además de favorecer un aumento de la superficie específica o área superficial de los polvos sintetizados, modificó apreciablemente el comportamiento de estos frente a la presencia de CO en la atmósfera circundante.
- ❖ La muestra que contenía 1%TiO₂ presentó la mayor cantidad de CO quimisorbido (~4742 μL/g), comportamiento que se podría justificar considerando la alta área superficial metálica de esta muestra (7.81 m²/g).
- ❖ Los resultados de las pruebas de desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés) mostraron que la quimisorción de estos sólidos, para los diferentes contenidos de titanio, involucraría distintos centros activos y por lo tanto diferentes especies. En este trabajo no se identificaron las especies formadas, su concentración y la naturaleza específica de los defectos que podrían intervenir en el proceso de quimisorción. Para obtener esta información es necesario, en un trabajo futuro, realizar un estudio utilizando, por ejemplo, espectrometría de masas, así como las espectroscopías IR, Raman y de fotoelectrones de rayos x (XPS por su sigla en inglés).
- ❖ Los ensayos de cromatografía y TPD permitieron establecer que las nanopartículas de ZnO-TiO₂ eran sensibles a las moléculas orgánicas presentes en los gases resultantes del proceso de combustión, específicamente al CO, y

que podrían sorberse sobre estas nanopartículas dependiendo de su composición, en este caso del contenido de titanio. Además, es posible que sobre la superficie de los sólidos se presente no solo quimisorción de CO sino también fisisorción de CO y quizás oxidación del CO en CO₂, esto debido a la mediación de los defectos puntuales que podrían existir en la superficie.

- ❖ Las piezas cerámicas conformadas con los polvos sintetizados propiciaron disminución en la cantidad de gases contaminantes (CO, CO₂ e hidrocarburos – HC), presentes en el gas expulsado por una motocicleta, dependiendo de la composición de estas. La pieza que ocasiono el mayor porcentaje de disminución de los gases indicados fue la conformada con ZnO puro. Las muestras evaluadas presentaron buenas condiciones mecánicas, aun después de 17 usos, lo que indica que el proceso de conformado y las condiciones establecidas para la fabricación de estas son las adecuadas.
- ❖ Se observa que las piezas cerámicas evaluadas, que contenían diferentes concentraciones de titanio, presentaron mayor sensibilidad y selectividad a unos gases que a otros. Así, la muestra de ZnO puro exhibió el mejor resultado frente al CO con una disminución de su presencia del 70%, en las primeras medidas. Por otro lado, las muestras que contenían titanio respondieron, en general, mejor frente a los hidrocarburos (una disminución entre el 12 y 38%, inicialmente). Cabe anotar que el dopado del ZnO con titanio permitió mantener su respuesta casi constante, estable, durante el tiempo de uso. No sucedió así con la muestra de ZnO puro, la cual redujo su efectividad de remoción de CO e HCs, rápidamente, después de la quinta repetición.
- ❖ Para mejorar la eficiencia de remoción de las piezas de ZnO dopadas con titanio es necesario considerar la humedad procedente del proceso de combustión de hidrocarburos, parámetro que puede alterar la eficiencia de las piezas cerámicas para disminuir la presencia de moléculas contaminantes.

5.5. REFERENCIAS

[1] C. de Keijzera, C. Tonne, S. Sabiad, X. Basagaña, A. Valentín, A. Singh-Manoux, J. M. Antó, J. Alonso, M. J. Nieuwenhuijsen, J. Sunyer, P. Dadvand. Green and blue spaces and physical functioning in older adults. Longitudinal analyses of the Whitehall

II study. *Environment International*. 122 (2019) 346-356. doi: 10.1016/j.envint.2016.11.009.

[2] WJ. Gauderman, et al. Association of Improved Air Quality with Lung Development in Children. *N Engl J Med* 2015; 372 905-913 March 5, DOI:10.1056/NEJMoa1414123

[3] N. Li, J. R. Harkema, R. P. Lewandowski, M. Wang, L. A. Bramble, G. R. Gookin, Z. Ning, M. T. Kleinman, C. Sioutas, A. E. Nel. Ambient Ultrafine Particles Provide a Strong Adjuvant Effect in the Secondary Immune Response: Implication for Traffic-related Asthma Flares. *AJP: Lung Cellular and Molecular Physiology*, 2010; DOI: 10.1152/ajplung.00115.2010

[4] Z. Chen, M. T. Salam, S. P. Eckel, C. V. Breton, F. D. Gilliland. Chronic effects of air pollution on respiratory health in Southern California children: findings from the Southern California Children's Health Study. *J Thorac Dis*. 2015 Jan;7(1):46-58. doi: 10.3978/j.issn.2072-1439.2014.12.20.

[5] M. Wang et al. Association Between Long-term Exposure to Ambient Air Pollution and Change in Quantitatively Assessed Emphysema and Lung Function. *JAMA* (2019) 322 (6): 546 DOI: 10.1001/jama.2019.10255

[6] Air Pollution and Birth Weight New Clues about a Potential Critical Window of Exposure *Dis*. 2015;45(3):75770. *Environ Health Perspect*; DOI:10.1289/ehp.123-A242.

[7] Lepeule J, Litonjua AA, Coull B, Koutrakis P, Sparrow D, Vokonas PS, Schwartz J. Long-term effects of traffic particles on lung function decline in the elderly. *Am J Respir Crit Care Med*. 2014 Sep 1;190(5):542-8. doi: 10.1164/rccm.201402-0350OC.

[8] R. Lafuente, N. G. Blázquez, B. Jacquemin, M. A. Checa, Fertility and Sterility. Outdoor air pollution and sperm quality. *Fertility and Sterility*. (2016) 0015-0282 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fertnstert.2016.08.022>

[9] República de Colombia. Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible Diagnóstico Nacional de Salud Ambiental. Consultoría 543 de 2012. Diciembre 2012. 93-223.

- [10] Grupo Consultivo de Expertos (GCE). Inventarios nacionales de gases de efecto invernadero Sector de la Energía - Quema de Combustibles. Convención Marco De Las Naciones Unidas Sobre El Cambio Climático
- [11] B. E. Nieuwenhuys. Adsorption and Reactions of CO, NO, H₂, AND O₂, on Group VIII Metal Surfaces. *Surf. Sci* (126) 307-336 1983 doi: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90726-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90726-4)
- [12] S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madson, E. Li, J. O. Hansen, J. Matthiesen, A. Blakinge – Ramussen, G. laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of Titania, *Science* 320 (2008) 1755-1759 doi: 10.1126/science.1159846
- [13] N. Zhang, X. Li, H. Ye, S. Chen, H. Ju, D. Liu, Y. Lin, W. Ye, C. Wang, Q. Xu, J. Zhu, L. Song, J. Jiang, Y. Xiong, Oxide defect engineering enables to couple solar energy into oxygen activation, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 8928-8935 doi:10.1021/jacs.6b04629
- [14] Ümit Kaya. 31.6: Atoms and Molecules can Physisorb or Chemisorb to a Surface. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_\(LibreTexts\)/31%3A_Solids_and_Surface_Chemistry/31.06%3A_A_Gas_Molecule_can_Physisorb_or_Chemisorb_to_a_Solid_Surface](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Physical_Chemistry_(LibreTexts)/31%3A_Solids_and_Surface_Chemistry/31.06%3A_A_Gas_Molecule_can_Physisorb_or_Chemisorb_to_a_Solid_Surface)
- [15] V. E. Henrich, P. A. Cox, *The Surface science of metal oxides*, Cambridge University Press, Cambridge (1996) 270. <https://doi.org/10.1002/adma.19950070122>
- [16] M. Kaushika, A. Singhb, M. Kumar. The chemistry of group- VIb metal carbonyls. *European Journal of Chemistry.* 3 (3) (2012) 367- 394. DOI:10.5155/eurjchem.3.3.367- 394.604
- [17] W. A. Pliskin, R. P. Z. Einschens. Infrared Spectra of Hydrogen and Deuterium Chemisorbed on Platinum. *Phys Chem*, 24, 11 1960. https://doi.org/10.1524/zpch.1960.24.1_2.011
- [18] F. Boccuzzi, G. Ghiotti. A. Chiorino. Optical Properties of Microcrystalline Zinc Oxide Influence of Defects Produced by Interaction with Carbon Monoxide. *J. Chem. SOC., Faraday Trans.* 2, 1983,79, 1779-1789. DOI: <https://doi.org/10.1039/F29837901779>

- [19] G. Xiong, U. Pal, J. G. Serrano, K. B. Ucer, R. T. Williams. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. *Phys. Stat. sol. (c)* 3, No. 10, 3577–3581 (2006). doi:10.1002/pssc.200672164
- [20] R. C. Baetzold. A Theoretical Model for Methanol Formation from CO and H, on Zinc Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 89, No. 19, 1985 (4150-4155). <https://doi.org/10.1021/j100272a019>
- [21] C.T. AU, W. HIRSCH, W. HIRSCHWALD. Adsorption of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on annealed and defect Zinc Oxide (0001) Surfaces studied By Photoelectron Spectroscopy (XPS and UPS). *Surface Science* 197 (1988) 391-40. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(88\)90635-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(88)90635-8)
- [22] A. L. Dadlani, O. Trejo, S. Acharya, J. Torgersen, I. Petousis, D. Nordlund, R. Sarangi, P. Schindler, F. B. Prinz. Exploring the local electronic structure and geometric arrangement of ALD Zn (O, S) bufferlayers using X-ray absorption spectroscopy. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 12192—12198. DOI: 10.1039/c5tc02912k

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES

Con el desarrollo de este trabajo de investigación se estableció una metodología que permitió obtener de manera controlada y reproducible nanopartículas de ZnO-TiO₂ (variando la concentración de TiO₂ de 0%, 1%, 3% y 5%, %wt), empleando para ello el método químico denominado complejo polimérico - Pechini. El dopaje del óxido de cinc con TiO₂ generó cambios en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y químicas de las muestras obtenidas, lo que afectó su comportamiento frente a moléculas orgánicas como CO e HC.

De los resultados del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) se determinó el valor de temperatura apropiado para obtener los sólidos de interés, encontrándose esta en un rango entre 500°C y 700°C. Los sólidos obtenidos a 500°C presentaron forma esferoidal, cuyo tamaño de partícula se redujo al aumentar el contenido de titanio, incrementándose su área superficial. Así, para las muestras tratadas a 500°C, el ZnO puro presentó un valor de área superficial de 14,68 m²/g mientras que para la muestra con 5%TiO₂ fue de 38.66 m²/g. Este aumento del área superficial implica una modificación en la superficie, incremento del número de centros activos, por ejemplo, que alteraría el comportamiento de estas muestras frente a la quimisorción de CO, comportamiento validado por los resultados de desorción a temperatura programada (mayor cantidad de centros activos al incrementar el contenido de titanio en la muestra).

Los espectros IR de las nanopartículas de ZnO-TiO₂ presentaron cambios evidentes debido a los diferentes contenidos de TiO₂, así como por los tratamientos térmicos a que fueron sometidas estas muestras. Entre los cambios más relevantes se pueden mencionar: las bandas ubicadas alrededor de los 483 - 490 cm⁻¹, que se podrían asociar al enlace Zn-O-Ti, y la ubicada ~450 cm⁻¹ que sería característica del compuesto Zn₂TiO₄.

El análisis con Difracción de rayos X (DRX) y la realización del correspondiente refinamiento Rietveld, de las muestras sintetizadas en este trabajo, permitió determinar que la fase cristalina predominante en todas las muestras era el ZnO tipo wurtzita. Al

adicionar el TiO_2 al ZnO , en ciertas concentraciones, se favoreció la formación de una solución sólida que se mantuvo entre 500°C y 600°C ; en las muestras dopadas y tratadas a 700°C se evidenció la presencia de una nueva fase, un titanato de cinc tipo espinela inversa Zn_2TiO_4 . La muestra con 5% TiO_2 presentó la mayor cantidad de esta fase secundaria, siendo el porcentaje de fases wurtzita - Zn_2TiO_4 de 85.725% -17.275%, respectivamente. En cuanto al tamaño de cristalito, para las muestras tratadas a 500°C , el mayor tamaño fue de ~ 34.50 nm, para el ZnO puro, y el menor de ~ 14.40 nm para la muestra con 5% TiO_2 , resultado que indica que la adición de TiO_2 restringió el crecimiento del cristalito, haciendo menos cristalinas las muestras. Al aumentar la temperatura de tratamiento a 700°C , el tamaño de cristalito aumento apreciablemente, presentándose el menor valor para la muestra de ZnO puro (~ 75.09 nm), lo que indica que se alcanzó una mejor cristalización en las muestras dopadas.

Los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos sintetizadas mostraron un máximo de absorción alrededor de 375 nm (3.31 eV), relacionado con el valor del gap de ZnO , así como una amplia distribución de pequeños tamaños de las partículas. Además, las muestras que contenían TiO_2 mostraron una mejor absorbancia en el visible, comportamiento que se podría justificar considerando el valor obtenido de la energía para la banda prohibida. Se encontró que este valor fue menor al valor teórico reportado de 3,37eV, siendo las muestras de 100% ZnO y 95% ZnO -5% TiO_2 , tratadas a 500°C , las que presentaron el menor valor (3,19 eV). La disminución en el valor del gap se podría explicar si se tiene en cuenta la presencia de defectos en la estructura a los que se les asociaría orbitales localizados en el gap. El ensayo de fotoluminiscencia de los nanocompuestos de ZnO-TiO_2 mostró emisiones en los colores rojo, naranja y verde, dependiendo de la temperatura de tratamiento y (%) de dopaje, indicando la existencia de varios defectos puntuales, principalmente O_i , Zn_i , V_O y V_{Zn} . Estos resultados reiteran potenciales aplicaciones de estos composites ZnO-TiO_2 como materiales optoelectrónicos y fotodegradantes, y permitirían justificar los mejores resultados de remoción de moléculas contaminantes, contenidos en el gas expulsado por una motocicleta, por las piezas conformadas con 100% ZnO (CO , CO_2 y HCs) y 95% ZnO -5% TiO_2 (CO_2 y HCs).

La exposición de los polvos de ZnO-TiO_2 sintetizados a una atmósfera que contenía el gas contaminante CO mostró que estos exhibían diferente respuesta a la quimisorción

del mismo, dependiendo de su composición. Se observó que la muestra con un 1% TiO₂ era la que presentaba mayor adsorción de CO, esto debido a que en su superficie los átomos metálicos Ti y Zn se encontraban dispersos, propiciando una alta reactividad.

Con los polvos cerámicos de los sistemas ZnO-TiO₂ sintetizados, se elaboraron piezas cerámicas porosas que mostraron buenas propiedades mecánicas, permitiendo su adecuada manipulación. Para conformar estas piezas fue necesario determinar las condiciones apropiadas de molienda, porcentaje de sólidos, cantidad de defloculante, cantidad de agente porógeno, consistencia del yeso, tiempo y temperatura de secado para las piezas en verde y temperatura de sinterización, considerando materia prima tanto comercial como sintetizada. Los resultados experimentales mostraron que al utilizar las materias primas comerciales se requería un tiempo de molienda de 4 horas, en un molino de rodillo; un porcentaje de sólidos del 70% y 1% en peso del defloculante poliacrilato de amonio – PAA. En el caso de la materia prima sintetizada, se trabajó con un porcentaje de sólidos del 65%, con una cantidad de PAA equivalente al 1,5% en peso y un tiempo de molienda de 12 horas. Es aconsejable, para elaborar la barbotina, emplear el molino de rodillo y un medio de molienda con bolas de circonia, proceso que favoreció la mezcla eficiente de los elementos que la constituían, su homogenización, así como el rompimiento de los aglomerados y la disminución del tamaño de partícula.

El método del colado fue apropiado para conformar las piezas cerámicas, favoreciendo una buena distribución y homogeneidad de las partículas, tanto al interior como en la superficie de las piezas. Además, la incorporación del agente porógeno (dextrina) permitió mejorar la porosidad de las piezas cerámicas, sin reducir su consistencia y resistencia mecánica, alcanzándose valores de porosidad aparente cercanas al 60%. Esta característica de la pieza cerámica era importante para facilitar el flujo del gas a través de ella. Las piezas cerámicas presentaron buenas condiciones mecánicas aun después de realizar 17 repeticiones del ensayo.

En cuanto a la funcionalidad para las que fueron conformadas las piezas cerámicas, las elaboradas con la materia prima sintetizada en este trabajo fueron las que propiciaron un mayor porcentaje de disminución de las moléculas orgánicas contaminantes presentes en el gas emitido por una motocicleta. Los ensayos realizados, para evaluar esta funcionalidad, mostraron que las piezas cerámicas elaboradas con las soluciones sólidas

de ZnO-TiO₂ sintetizadas presentaron selectividad frente a presencia de algunos gases. Tanto así que la pieza de 100%ZnO presentó una mayor remoción del CO (hasta del 70%, inicialmente) mientras que las que contenían TiO₂ propiciaron una mayor disminución de hidrocarburos (entre el 12 y 38%, inicialmente). Estas últimas presentaron una mejor estabilidad de su funcionalidad en el tiempo. Por otro lado, la humedad procedente del proceso de combustión de los hidrocarburos es un parámetro que alteraría la eficiencia de las piezas cerámicas, para disminuir la presencia de moléculas contaminantes, por lo que es necesario considerarlo para mejorar la funcionalidad de las piezas.

PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Publicaciones

ZnO-TiO₂ nanocomposites synthesized by wet-chemical route: Study of their structural and optical properties. Alejandra Mazabuel-Collazos, Caterine Daza Gómez, J.E. Rodríguez-Páez. *Materials Chemistry and Physics*. 15 January 2019. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.10.007.

Chemical Synthesis and Characterization of ZnO-TiO₂ Semiconductor Nanocomposites: Tentative Mechanism of Particle Formation. A. Mazabuel-Collazos. J. E. Rodríguez-Páez. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 12 March 2018. DOI: 10.1007/s10904-018-0827-6

Eventos

8va ESCUELA DE SÍNTESIS DE MATERIALES: PROCESO SOL-GEL. Buenos Aires - Argentina, Universidad de Buenos Aires, septiembre 12 al 30 de 2017. Duración 90 horas

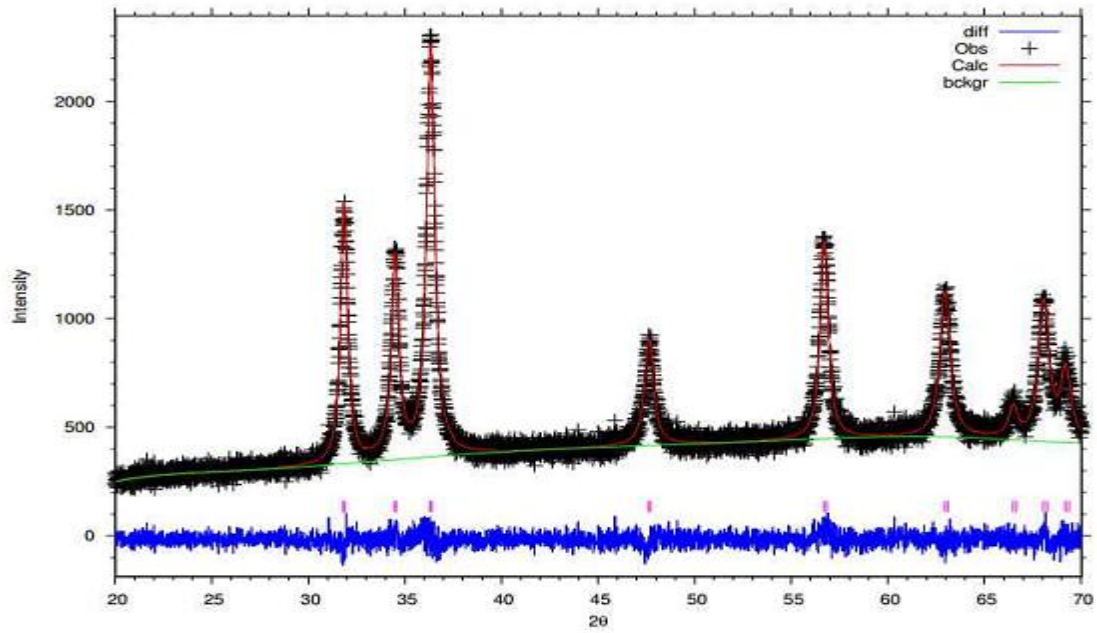
Ponente modalidad Poster en el: 8th WORKSHOP APPLICATIONS OF ADVANCED SOL-GEL AND HYBRID MATERIALS. Buenos Aires - Argentina, Universidad Nacional San Martín - Universidad de Buenos Aires, 29 de septiembre de 2017

Ponente modalidad Poster en: SEXTA ESCUELA NANOANDES. NANOMATERIALES: SÍNTESIS Y TOXICOLOGÍA Santiago de Cali, Universidad del Valle, noviembre 7 al 12 de 2016.

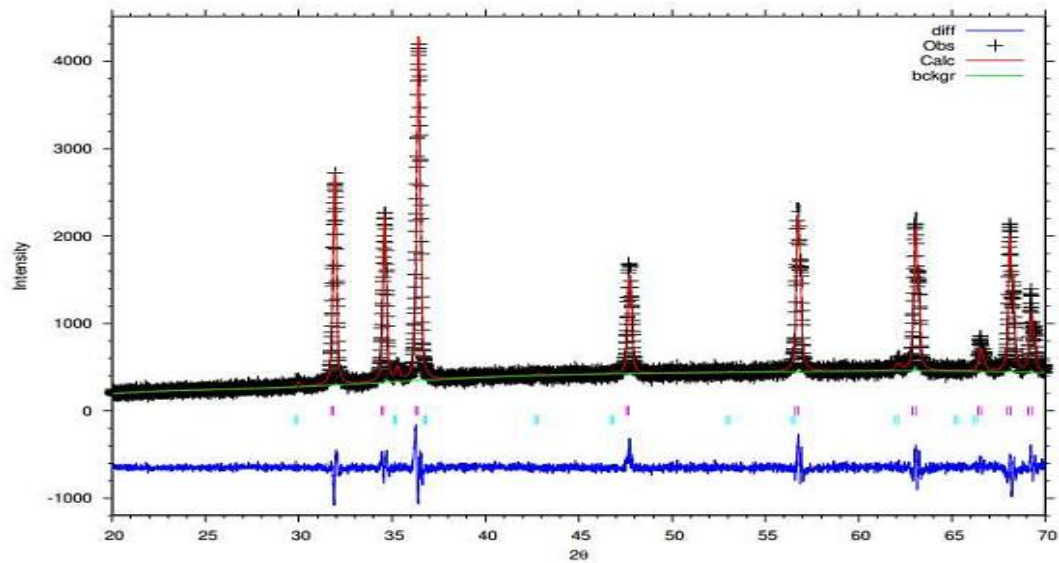
ANEXOS

ANEXO A: COMPLEMENTO DE LAS CARACTERIZACIONES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS (CAPÍTULO 2 Y 3).

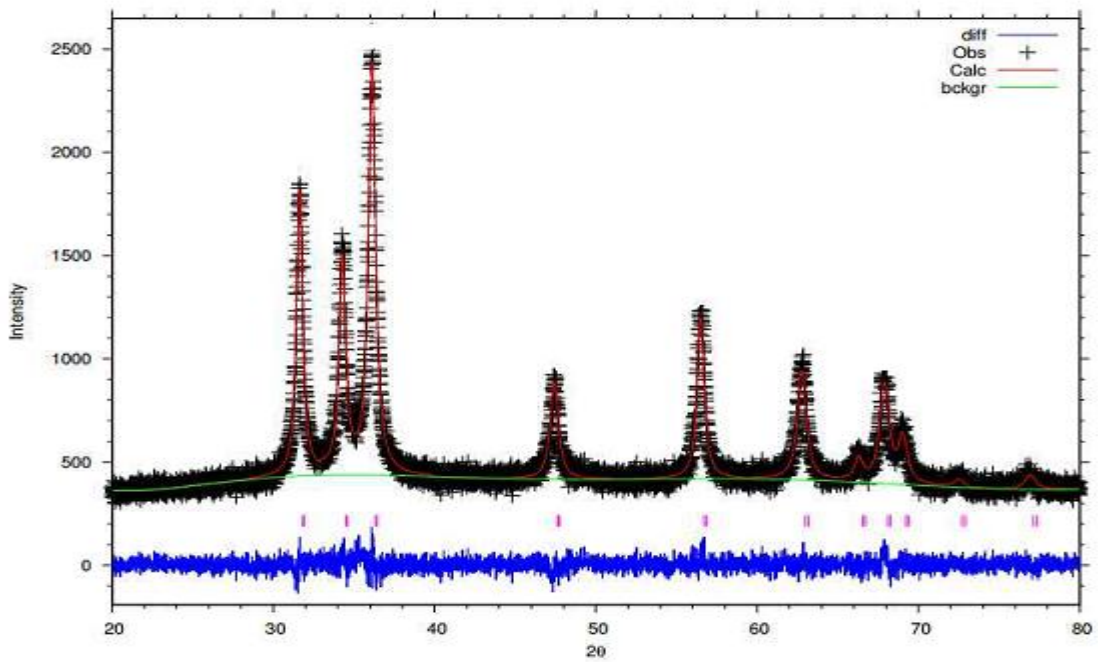
1. Refinamiento Rietveld



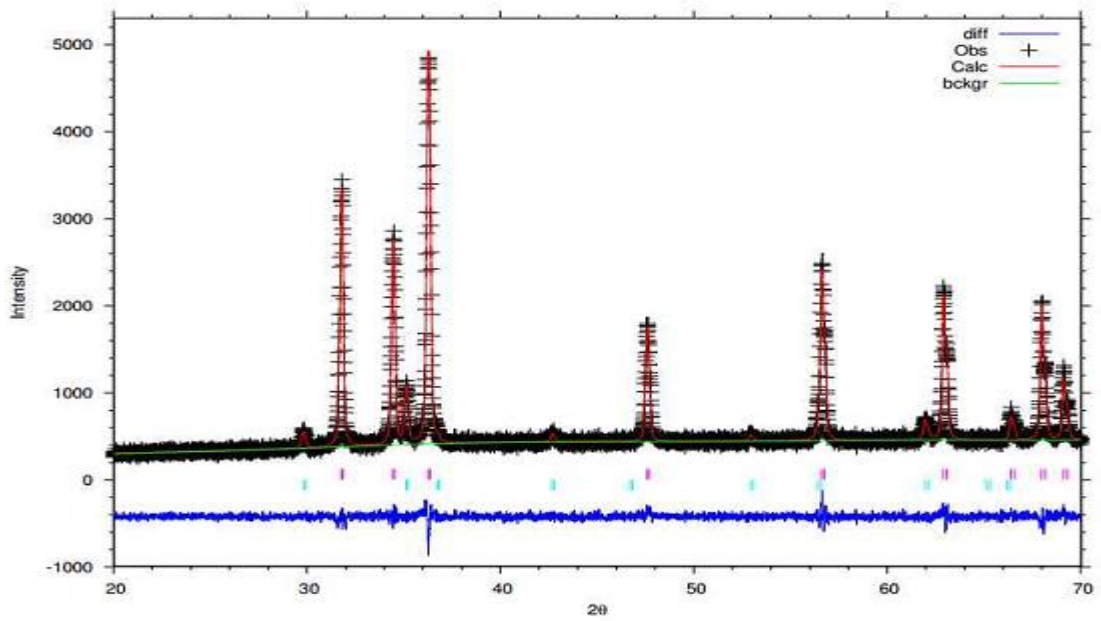
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1. Refinamiento Rietveld muestras: 99%ZnO-1%TiO₂ (a) 500°C, (b) 700°C y 97%ZnO-3%TiO₂ (c) 500°C, (d) 700°C

2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Deconvolución y porcentaje de área integrada)

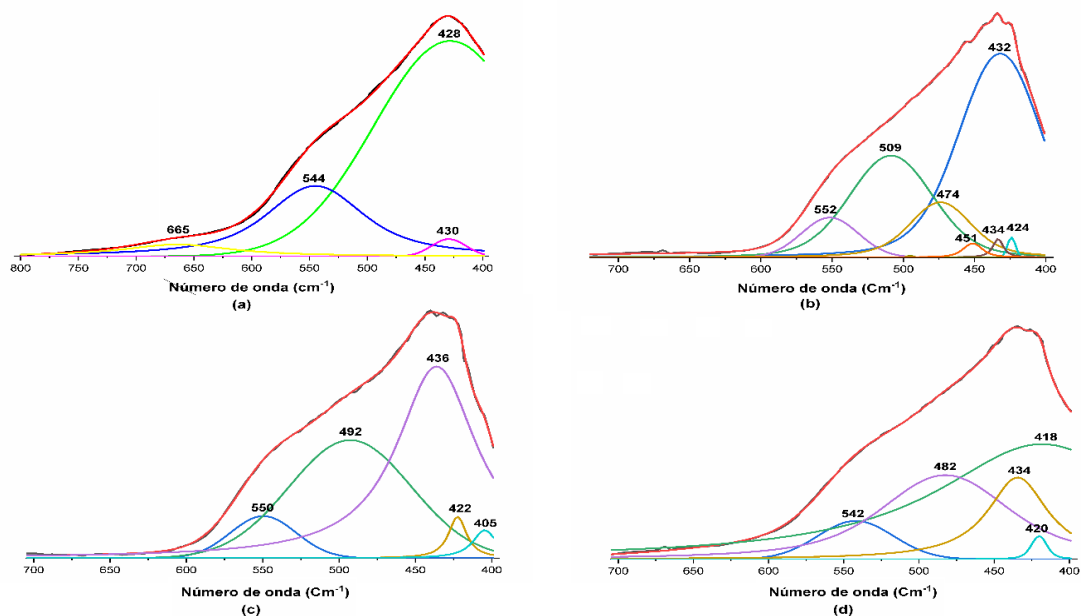


Figura 2 Deconvolución de los espectros IR correspondientes a las muestras: (a) 100% ZnO, (b) 99% ZnO–1% TiO₂, (c) 97% ZnO–3% TiO₂ y (d) 95% ZnO–5% TiO₂, tratadas térmicamente a 600°C, en el rango comprendido entre 700 y 400 cm⁻¹

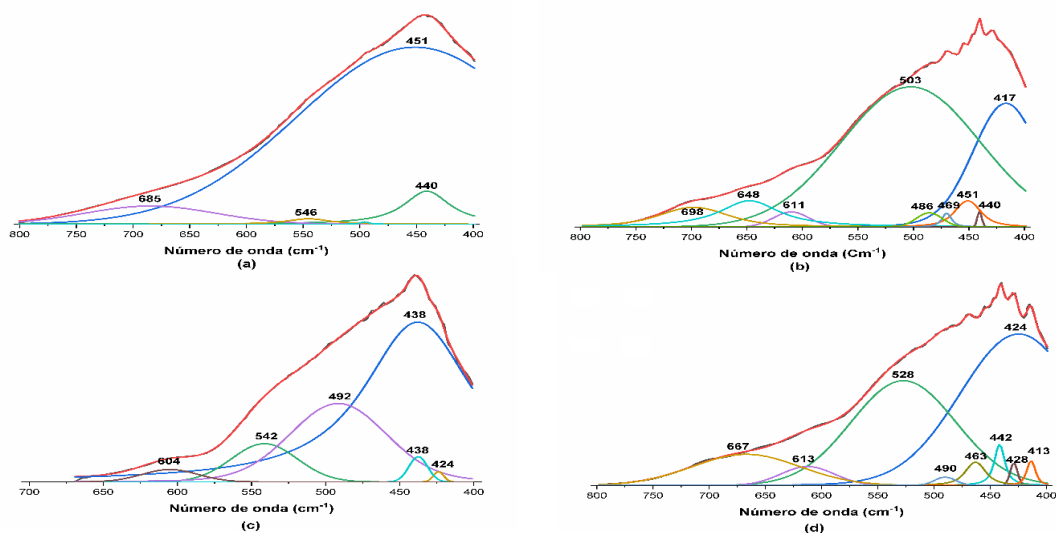


Figura 3 Deconvolución de los espectros IR correspondientes a las muestras: (a) 100% ZnO, (b) 99% ZnO–1% TiO₂, (c) 97% ZnO–3% TiO₂ y (d) 95% ZnO–5% TiO₂, tratadas térmicamente a 700°C, en el rango comprendido entre 700 y 400 cm⁻¹

Tabla 1. Porcentaje de área integrada de la deconvolución de los espectros IR de las nanopartículas de 100% ZnO

500 °C	600 °C	700 °C
--------	--------	--------

Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada
50,4672		100	50,94697		100	20,81909		100
1,449979	558	2,873111	35,49021	428	69,66108	17,99032	451	86,41262
14,67386	515	29,07603	13,07365	544	25,6613	1,153173	440	5,539017
34,6458	425	68,65014	0,937794	430	1,840725	0,204772	546	0,98358
-	-	-	2,550155	665	5,005509	1,452749	685	6,977965

Tabla 2. Porcentaje de área integrada de la deconvolución de los espectros IR de las nanopartículas de 99% ZnO-1% TiO₂

500°C			600°C			700°C		
Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada
127,9884		100	139,4477		100	287,8365		100
12,27817	547	9,59319	67,46498	432	48,38015	59,53223	417	20,68266
80,40612	483	62,82296	0,701123	424	0,502786	0,716268	440	0,248845
35,24586	432	27,53832	1,16572	434	0,835955	8,096519	451	2,812888
-	-	-	1,470637	451	1,054616	1,76109	469	0,611837
-	-	-	16,54918	474	11,86767	3,587287	486	1,246293
-	-	-	39,02177	509	27,9831	180,7787	503	62,80606
-	-	-	9,887824	552	7,090706	5,217346	611	1,812608
-	-	-	-	-	-	20,245	648	7,033506
-	-	-	-	-	-	15,33284	698	5,326928

Tabla 3. Porcentaje de área integrada de la deconvolución de los espectros IR de las nanopartículas de 97% ZnO-3% TiO₂

500°C			600°C			700°C		
Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada
58,3346047		100	76,4190314		100	147,918065		100
2,40722516	552	4,12658177	36,4522371	436	47,7004699	87,9191807	438	59,4377574
35,942502	490	61,6143748	30,5066438	492	39,9202179	0,54804619	424	0,3705066
18,043499	428	30,9310385	1,40814427	405	1,84266177	2,4531248	438	1,65843489
0,74370553	423	1,27489598	2,13030016	422	2,78765659	40,3454507	492	27,2755398
1,19768574	404	2,0531308	5,92169885	550	7,74898444	13,0310962	542	8,80967192
						3,62113975	604	2,44807134

Tabla 4. Porcentaje de área integrada de la deconvolución de los espectros IR de las nanopartículas de 95% ZnO-5% TiO₂

500°C	600°C	700°C
-------	-------	-------

Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada	Área	Centro	%Área integrada
47,2072985		100	75,6202284		100	290,313831		100
8,02706502	543	17,0038644	37,7625563	418	49,9371096	122,77744	424	42,2912817
27,3303515	470	57,8943349	12,384926	434	16,377795	2,59967674	413	0,8954712
3,81513738	449	8,08166851	0,90849702	420	1,20139418	1,66541545	428	0,57366039
7,93597774	420	16,8109127	24,5622311	482	32,4810327	5,79572795	442	1,99636646
-	-	-	6,1656219	542	8,15340291	5,9634607	463	2,05414281
-	-	-	-	-	-	1,77902326	490	0,61279315
-	-	-	-	-	-	108,575696	528	37,3994225
-	-	-	-	-	-	10,0492045	613	3,46149697
-	-	-	-	-	-	33,1409237	667	11,4155511

3. Cálculo del valor del Band gap, usando espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.

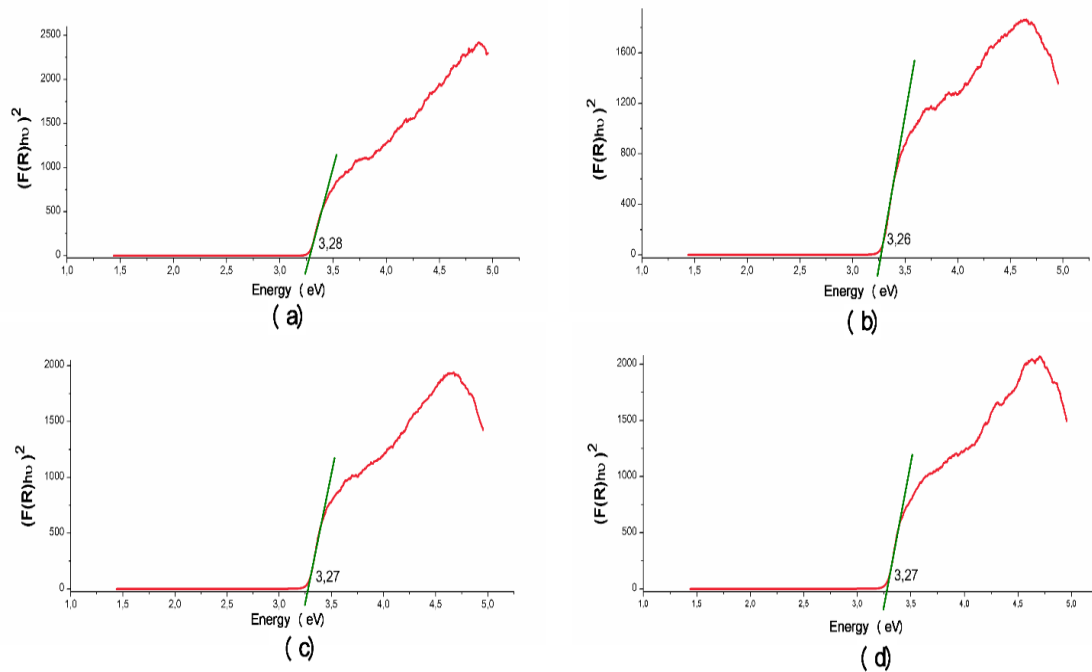


Figura 4 Determinación de las energías de transición interbandas de las muestras: (a) ZnO, (b) 99% ZnO-1%TiO₂, (c) 97% ZnO-3%TiO₂ y (d) 95% ZnO-5%TiO₂, tratadas térmicamente a 600 °C, usando el modelo de Kubelka-Munk

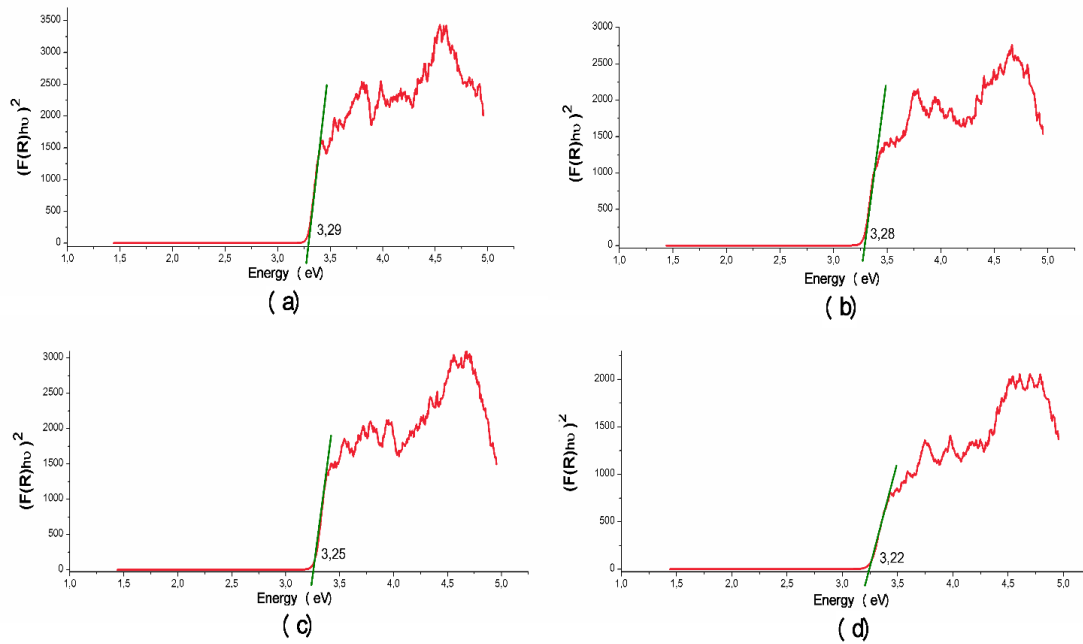


Figura 5 Determinación de las energías de transición interbandas de las muestras: (a) ZnO, (b) 99% ZnO-1%TiO₂, (c) 97% ZnO-3%TiO₂ y (d) 95% ZnO-5%TiO₂, tratadas térmicamente a 700 °C, usando el modelo de Kubelka-Munk

ANEXO B: COMPLEMENTO DEL PROCESO DE ELABORACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DE LOS SISTEMAS ZnO-TiO₂.

Para la obtención de piezas cerámicas de los sistemas ZnO-TiO₂ con materia prima sintetizada se exploraron métodos y procesos que contribuyeran al control de la porosidad, garantizando la resistencia mecánica de las piezas cerámicas elaboradas, condiciones que constituyen la esencia del desarrollo del este trabajo de investigación. A continuación, se presenta una descripción de las actividades realizadas y algunos de los resultados obtenidos durante este proceso de experimentación.

ELABORACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS CON MATERIAS PRIMAS COMERCIALES

MÉTODO DEL COLADO “SLIP CASTING”

Inicialmente se realizaron los cálculos y experimentos que permitieron determinar el porcentaje de sólidos adecuado para conformar barbotinas estables, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2.

Como se mencionó en el capítulo 2 del presente trabajo, uno de los objetivos de este proyecto fue obtener piezas cerámicas que cumplieran con dos requerimientos especiales:

- Porosidad adecuada.
- Buena resistencia mecánica.

condiciones contrarias entre sí. Por lo tanto, fue necesario experimentar hasta encontrar una manera de equilibrar estas características. Para ello se decidió emplear sustancias que actuaran como agentes porógenos y se experimentó con materia prima comercial.

Considerando esto, se probaron diferentes sustancias que fuesen fácilmente eliminables y que fueran de uso común, así se probó con: Carboximetil celulosa (CMC), Hidroxietil celulosa (HEC), dextrina y metil celulosa (MC). Además, se probó coagulando la barbotina, formando una red polimérica, para lo que se empleó hidróxido de amonio. Debido a que no había un método exacto para ejecutar estos procesos, ni se conocían las cantidades requeridas, se procedió a realizar varios experimentos para determinar las condiciones óptimas para su respectivo uso.

Experimento 1. *Incorporación de hidróxido de amonio a la barbotina de ZnO comercial.*

En este caso se tomó una barbotina estable de 40 g, elaborada siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2, (70% wt sólidos, 30% wt agua y 1% de los sólidos PAA). A esta barbotina se mantuvo en agitación constante mientras se adicionaba hidróxido de amonio, hasta completar una cantidad de 0,58 mL. De manera que se obtuvo una barbotina totalmente coagulada como se muestra en la figura 1.



Figura 1 Barbotina de ZnO comercial coagulada con hidróxido de amonio

Con la barbotina coagulada se realizaron dos experimentos: En el primer caso, se dispuso una arandela de PVC en la superficie de un embudo de Büchner, con este ensayo se pretendía obtener una pieza cerámica por filtrado. El segundo experimento, consistió para obtener las piezas cerámicas usando un molde de yeso, siguiendo el procedimiento habitual. Estas situaciones son presentadas en la figura 2.

Las piezas en verde fueron secadas a temperatura ambiente, durante 7 horas, y luego colocadas en una estufa a 60°C, durante 1 día. Posteriormente, las piezas cerámicas se trataron térmicamente a 700°C siguiendo el programa de calentamiento indicado en la figura 3.



Figura 2. Barbotina coagulada con hidróxido de amonio: (a) filtrando y (b) colocado sobre el molde (método slip casting).

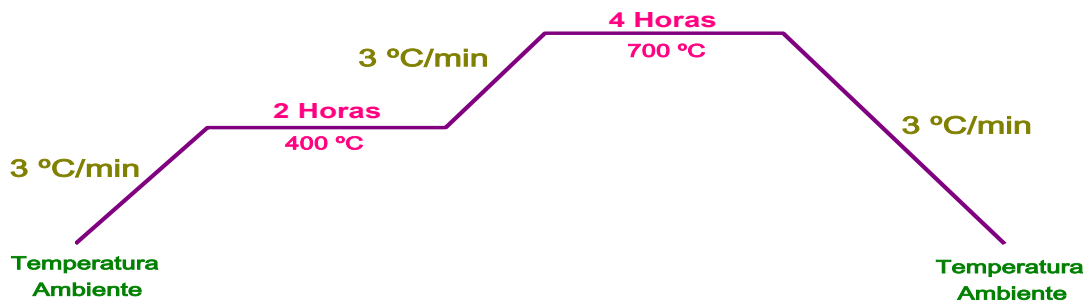


Figura 3. Programa de calentamiento usado para tratar térmicamente las piezas cerámicas de ZnO comercial.

Experimento 2. *Incorporación de Hidroxietilcelulosa (HEC) y Metilcelulosa (MC) a la barbotina de ZnO comercial.*

La hidroxietilcelulosa, es un compuesto químico derivado de la celulosa, empleado como espesante, agente protector, adhesivo, estabilizador, gel hidrófilo, material de refuerzo, entre otros. Por otra parte, la metilcelulosa es un derivado de la celulosa que se encuentra en distintas plantas verdes y algas. Es ampliamente usada en la cocina para cambiar de textura a los alimentos, ya que es un potente gelificante, espesante y emulsionante. Se disuelve fácilmente en agua fría pero no en agua caliente y según se varíe las temperaturas, se conseguirán efectos distintos.

Para este experimento se usó una barbotina estable, con las características descritas en el capítulo 2, que pesaba 21,8600 g, a la que se le adicionó celulosa. Inicialmente se probó con HEC, la cual se incorporó en pequeñas cantidades (0.0032 g) hasta observar que la barbotina se saturaba. La cantidad de HEC que finalmente, se empleó fue 0,0221 g, correspondiente a un 0,144% de los sólidos; luego se vertió la barbotina de manera habitual, sobre una arandela de PVC dispuesta sobre un molde de yeso. De igual manera se procedió con la MC, donde se empleó una barbotina de 18.1382g con 0,0502 g de

MC correspondiente al 0,4% de los sólidos. En ambos casos se siguió, para el secado y sinterización de las piezas, la misma metodología empleada en el experimento 1. Las piezas obtenidas son presentadas en la figura 4.

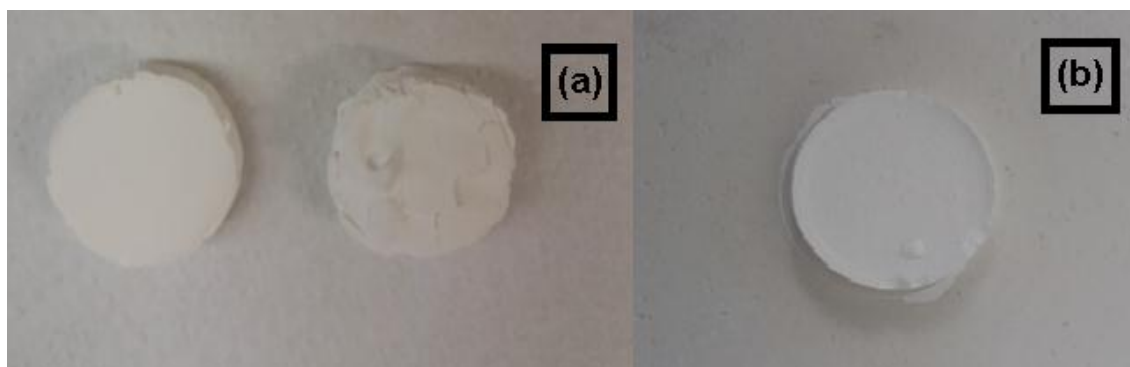


Figura 4. Piezas cerámicas de ZnO con: (a) HEC y (b) MC

Experimento 3. *Incorporación de hidróxido de amonio a las barbotinas elaboradas con HEC y MC.*

Para este experimento se elaboraron barbotinas con el contenido de HEC Y MC establecidas en el experimento 2 y a estas se les adicionó hidróxido de amonio a fin de coagular las barbotinas. Para secar las piezas en verde, que posteriormente fueron tratadas térmicamente, se procedió de la forma descrita en el experimento 1. Aunque las barbotinas presentaron un comportamiento estable, al ser vertidas sobre el molde, las piezas que se fueron consolidando se fracturaron tal como se observa en la figura 5.

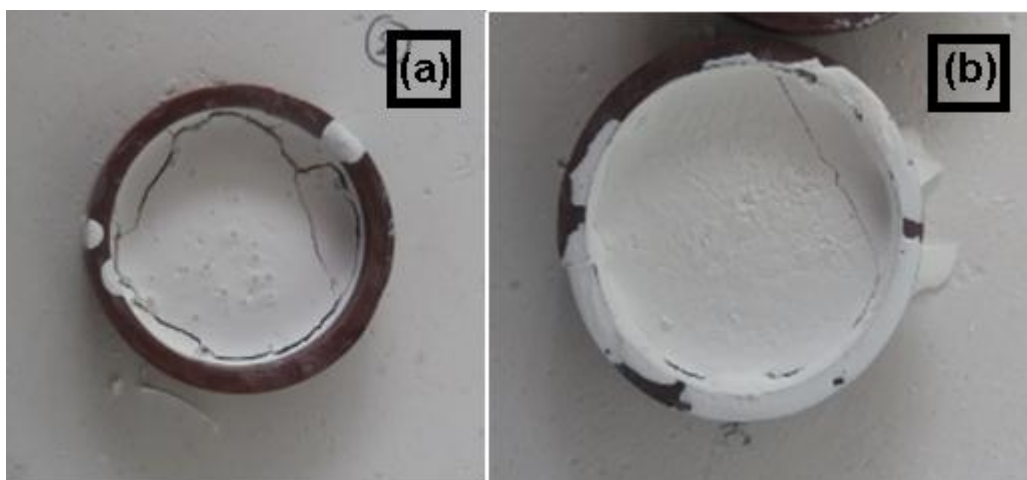


Figura 5. Piezas cerámicas de ZnO con: (a) MC y (b) HEC, e hidróxido de amonio

Experimento 4. *Incorporación de dextrina y CMC*

La carboximetilcelulosa es un éter derivado de la celulosa, de gran importancia para la industria debido a su carácter higroscópico, alta viscosidad en soluciones diluidas, buenas propiedades para formar películas y buen comportamiento como coloide protector y adhesivo. Por lo que es empleada como agente hidrofílico, espesante,

absorbente de humedad, estabilizador, agente suspensor entre otros. La dextrina es un polímero intermedio entre el almidón y la dextrosa, se presenta como un sólido amorfo color crema, según su composición, soluble en agua fría e insoluble en alcohol. Es ampliamente usada en la industria, debido a su falta de toxicidad y bajo precio. Se usa como pegamento soluble en agua, como agente espesante en alimentos y como agente aglutinante en productos farmacéuticos, entre otros usos.

Al igual que en los casos anteriores, se emplearon barbotinas estables con las condiciones especificadas en el capítulo 2. inicialmente se establecieron las cantidades apropiadas de cada una de las sustancias que conforman el sistema. Se hicieron experimentos con 10%, 5% y 3% de los sólidos, para el caso de la dextrina, por cuanto la barbotina presentó una textura de condición óptima. Sin embargo, todas las piezas que contenían 10% de sólidos se fracturaron durante el secado y, en menor medida, algo similar ocurrió con las que contenían 5%; estos resultados llevaron, finalmente, a trabajar con un porcentaje de 3% de los sólidos.

De la misma forma, se probó con CMC, sin embargo, las barbotinas se saturaban rápidamente, por lo que se trabajó con el 5% hasta 1,2%, pero de manera experimental se vio que el valor más apropiado fue el de 0,17% en sólidos. Con estas muestras se siguieron los mismos procesos de secado y tratamiento térmico descritos anteriormente. En la figura 6 se presentan los resultados obtenidos de estos experimentos.

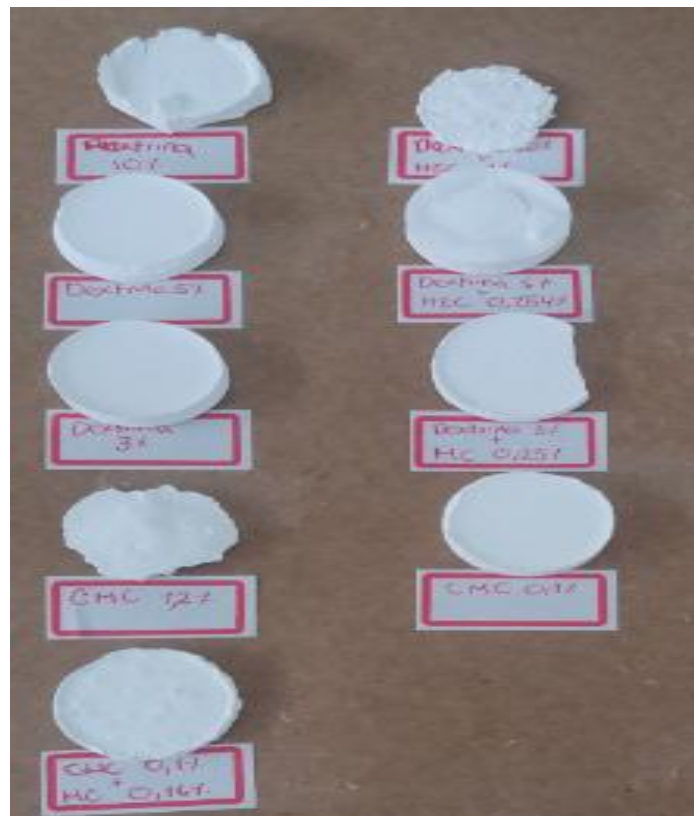


Figura 6. Piezas cerámicas de ZnO con distintos porcentajes de Dextrina, CMC, HEC y MC

MÉTODO DE PRENSADO UNIAXIAL

Otra metodología que frecuentemente se utiliza para obtener piezas cerámicas es la de prensado uniaxial, que en este trabajo también se empleó. Como uno de los objetivos es el control de la porosidad del material, dado el interés de su aplicación, durante la realización del trabajo se hicieron pruebas con distintas sustancias que hicieron las veces de agentes porógenos, destacándose entre ellas:

1. Alcohol polivinílico PVA.
2. Gelatina sin sabor
3. Estearato de aluminio
4. Teflón nanométrico
5. Dextrina
6. CMC
7. Grafito
8. Precalcinado

Experimento 5. *Piezas obtenidas por prensado uniaxial empleando diferentes agentes porógenos*

Para elaborar estas piezas se procedió de la siguiente manera:

Primero, se pesaron y tamizaron (en tres oportunidades) polvos cerámicos de ZnO comercial. A continuación, se pesó un gramo de dextrina, para todos los casos, lo que correspondía al 10% de sólidos totales en cada una de las muestras estudiadas; posteriormente, se pesó el agente porógeno. Para esta metodología se realizaron dos experimentos: uno donde el agente porógeno constituía el 30% de los sólidos totales y en otro solo el 10%. Los polvos pesados, correspondientes a las materias primas empleadas, se mezclaron y se tamizaron para homogenizar la mezcla

En cada caso se adicionó una cierta cantidad de agua destilada, cuyo peso correspondió a un 6% de los sólidos totales. Se volvió a tamizar y se vertió la mezcla en el molde cilíndrico de la prensa uniaxial y se aplicaron presiones de 3 a 5 MPa. Usando este proceso se obtuvieron piezas cerámicas como las que muestran en la figura 7. Las cantidades de material empleada se indican en la tabla 1.

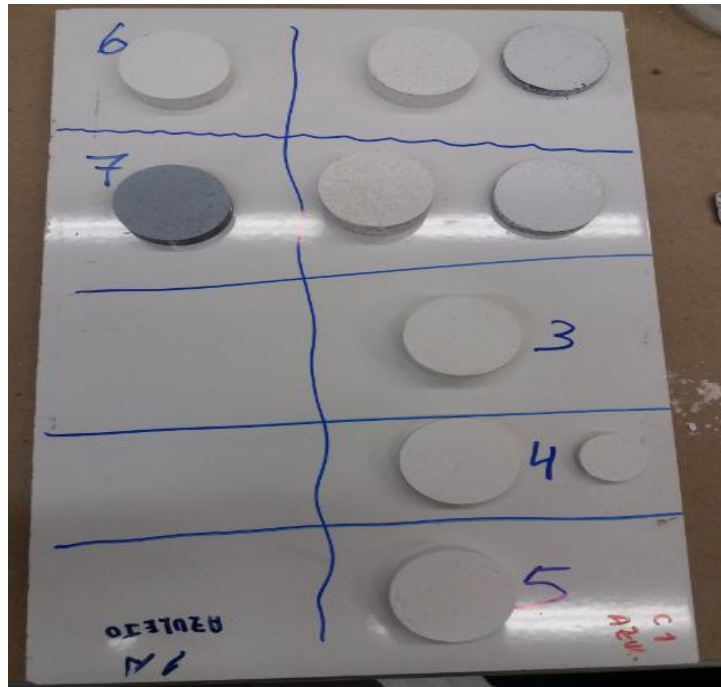


Figura 7. Piezas cerámicas de ZnO comercial, Izquierda: piezas con un contenido del 30% de agente porógeno; Derecha: piezas con un contenido del 10% de agente porógeno.

Tabla 1. Cantidades de material empleado (Agua, agente porogénico, dextrina y polvos cerámicos) para la elaboración de piezas cerámicas de ZnO usando prensado uniaxial.

Componentes	Sustancias empleadas	Cantidades (gramos)	
		Experimento 1	Experimento 2
Materia prima	Polvos cerámicos de ZnO Comercial	10	10
Agente Porógeno	1. Alcohol polivinílico PVA.	3	1
	2. Gelatina sin sabor	3	1
	3. Estearato de aluminio	3	1
	4. Teflón nanométrico	3	1
	5. Dextrina	3	1
	6. CMC	3	1
	7. Grafito	3	1
	8. Precalcinado	3	1
Aditivos	Dextrina	1	1
	Agua	0,84	0,72

Las piezas cerámicas se dejaron secar a temperatura ambiente, durante 5 horas, y luego se trataron térmicamente siguiendo el programa de calentamiento descrito en la figura 8.

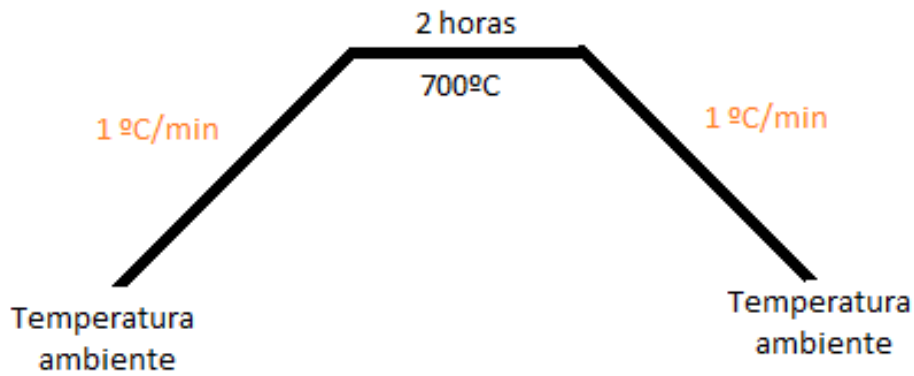


Figura 8. Programa de calentamiento para las piezas conformadas por prensado.

ENSAYOS DE POROSIDAD

Finalizado el tratamiento térmico, tanto de las piezas elaboradas por el método de colado como de las obtenidas por prensado, se procedió a realizar las pruebas que permitieron determinar la porosidad aparente de las mismas.

Estas pruebas fueron realizadas considerando las ecuaciones 3 y 4 y el procedimiento descrito en el capítulo 2.

Los resultados se presentan en las tablas 2 y 3. En ellas se puede observar que hay algunas piezas a las que no fue posible asignarles valores de porosidad, ni de absorción de agua debido a que eran demasiado frágiles y se desmoronaron, ya sea durante el tratamiento térmico o durante las pruebas de porosidad. Los resultados de estos experimentos fueron favorables, considerando la funcionalidad deseada de las piezas, encontrándose porosidades que oscilaban entre el 40% y el 60%: Con rojo se notaron los mejores resultados, teniendo en cuenta los siguientes criterios: porosidad, estabilidad de la pieza, facilidad para conseguir el agente porógeno y estabilidad de las barbotinas. Con base en estas consideraciones, se seleccionaron como piezas más adecuadas, para continuar con el estudio, las que contenían los siguientes agentes porógenos:

Método del Colado: Dextrina 3%, hidróxido de amonio y CMC 1,2%

Prensado uniaxial: Teflón 10%.

Estos resultados fueron importantes porque, con en ellos se estableció la metodología a seguir para obtener las piezas cerámicas usando las materias primas sintetizadas en el laboratorio.

Tabla 2. Porcentaje de porosidad aparente y absorción de agua, de piezas cerámicas de ZnO comercial, obtenidas por el método del colado.

Pieza Cerámica		Porcentaje de porosidad aparente	Porcentaje absorción de agua
P ₁ : Barbotina sin aditivos	vertida sobre yeso	43,22	20,57
P ₂ : Barbotina con Hidróxido de Amonio	vertida sobre yeso	76,31	24,19
P ₃ : Barbotina con Hidróxido de Amonio	Obtenida por filtrado	59,50	26,18
P ₄ : MC	0,40%	50,84	18,44
P ₅ : MC + Hidróxido de amonio	0,4%+2 gotas HA	NA	NA
P ₆ : HEC	0,14%	48,39	17,43
P ₇ : HEC + Hidróxido de amonio	0,14%+ 2gotas HA	65,35	28,86
P ₈ : Dextrina	10%	48,10	17,04
P ₉ : Dextrina	10% + HEC 2%	64,22	34,25
P ₁₀ : Dextrina	5%	52,42	20,51
P ₁₁ : Dextrina	10% + HEC 0,254%	53,35	23,00
P ₁₂ : Dextrina	3%	54,00	21,27
P ₁₃ : Dextrina	3% + MC 0,25%	54,36	22,11
P ₁₄ : CMC	1,20%	59,44	26,97
P ₁₅ : CMC	0,1%	53,21	22,16
P ₁₆ : CMC	0,1% + MC 0,16%	63,90	32,80

Tabla 3. Porcentaje de porosidad aparente y absorción de agua de piezas cerámicas de ZnO comercial, obtenidas por el método del prensado uniaxial.

Pieza cerámica		Porcentaje de porosidad aparente	Porcentaje de absorción de agua
P ₁ : PVA	30%	NA	NA
	10%	NA	NA
P ₂ : Gelatina sin sabor	30%	NA	NA
	10%	NA	NA
P ₃ : Estearato de Aluminio	30%	62,52	31,86
	10%	59,83	28,50
P ₄ : Teflón	30%	NA	NA
	10%	63,49	32,06
	10%	59,98	27,30
P ₅ : Dextrina	30%	NA	NA
	10%	54,27	25,04
P ₆ : CMC	30%	40,21	19,81
	10%	50,06	24,18
P ₇ : Grafito	30%	58,58	27,36
	10%	55,13	24,11
P ₈ : Precalcinado	NA	NA	NA

ELABORACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS CON MATERIAS PRIMAS SINTETIZADAS

Con el material sintetizado se conformaron piezas cerámicas usando tanto el método de colado como el de prensado uniaxial.

Para obtener piezas por el método de colado “slip casting”, se elaboró una barbotina en las condiciones presentadas en el capítulo 2, de la presente monografía.

Cuando se obtuvo la barbotina estable, con ella se elaboraron piezas cerámicas que contenían dextrina y CMC como compuestos porógenos. Estas piezas fueron secadas y

tratadas térmicamente tal como se hizo con las piezas obtenidas con el óxido de cinc comercial.

Por otro lado, se conformaron piezas usando el método de presado uniaxial, usando como agente porógeno teflón nanométrico.

Con las piezas conformadas se realizaron los ensayos para determinar los valores de porosidad aparente, empleando la metodología descrita en el capítulo 2. Los valores obtenidos de este parámetro se indican en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de porosidad aparente obtenidos para piezas cerámicas de ZnO conformadas con la materia prima sintetizada, usando tanto el método del colado como el de prensado uniaxial.

Método de Conformado	Pieza cerámica		Porcentaje de porosidad aparente	Porcentaje de absorción de agua
COLADO	P ₁ : Dextrina	3%	59,08	28,20
	P ₂ : CMC	0,12%	55,30	24,90
PRENSADO UNIAxIAL	P ₃ : Teflón	10%	60,20	29,23

Al finalizar la realización de estos ensayos, algunas de las piezas se observaron usando un microscopio óptico confocal LEXT 3D measuring laser microscope OLS4100 OLYMPUS; se observó tanto la superficie como la fractura “fresca” de las piezas. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 8 hasta la 12 evidenciándose sus características texturales superficiales, así como sus defectos.

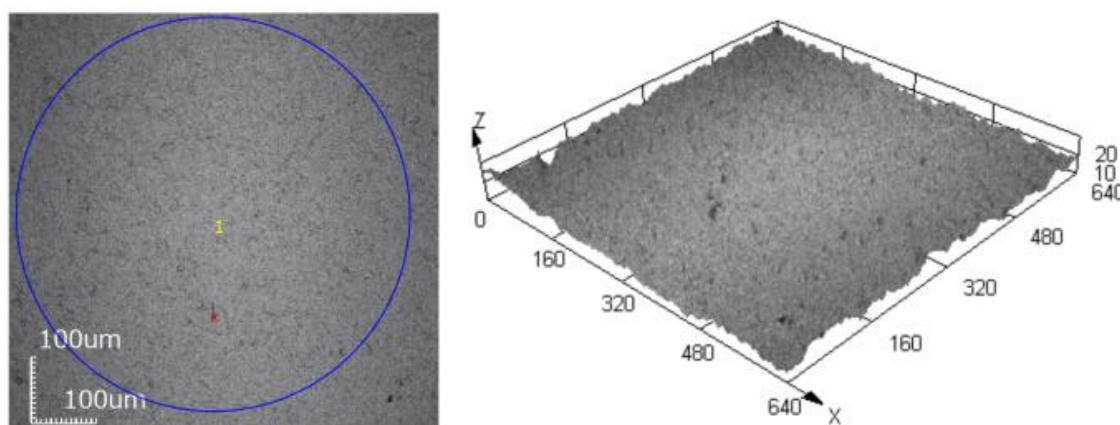


Figura 8. Pieza cerámica conformada con el ZnO comercial, coagulada con hidróxido de amonio y obtenida por Colado. Vista de la superficie.

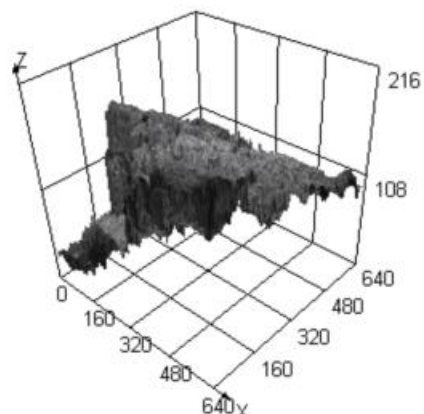
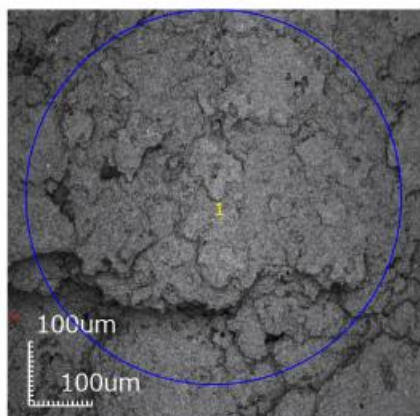


Figura 9. Pieza cerámica conformada con el de ZnO comercial y Teflón, obtenida por prensado uniaxial. Vista de la superficie.

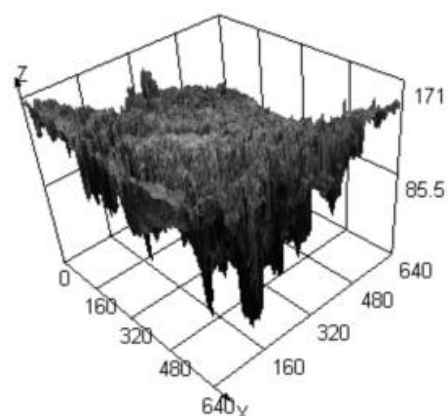
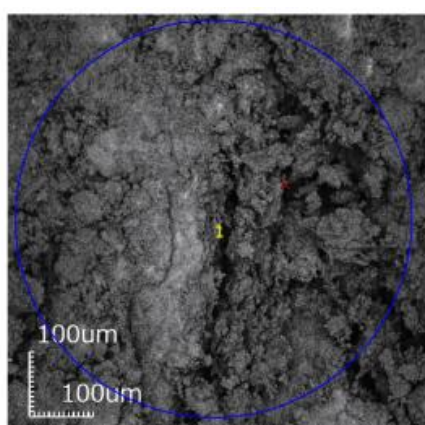


Figura 10. Pieza cerámica conformada con el ZnO comercial y Teflón, obtenida por prensado uniaxial. Vista de la fractura “fresca”.

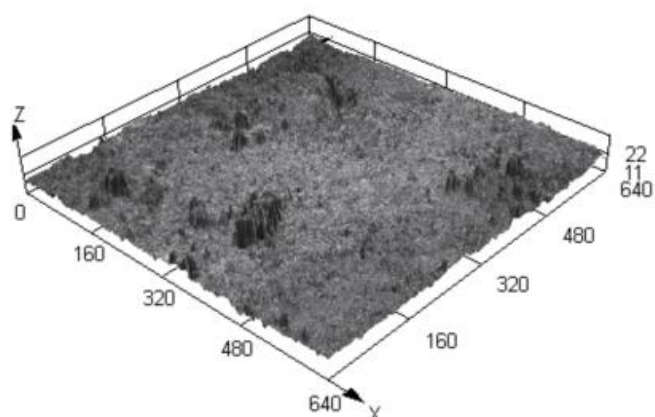
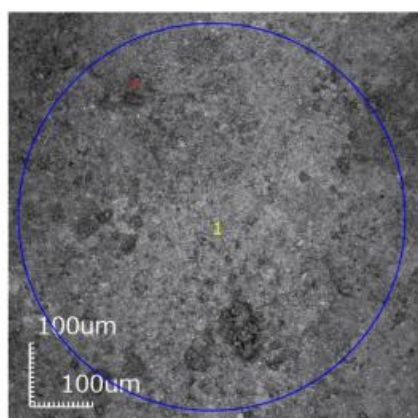


Figura 11. Pieza cerámica conformada con el ZnO sintetizado y Teflón, obtenida por prensado. Vista de la superficie

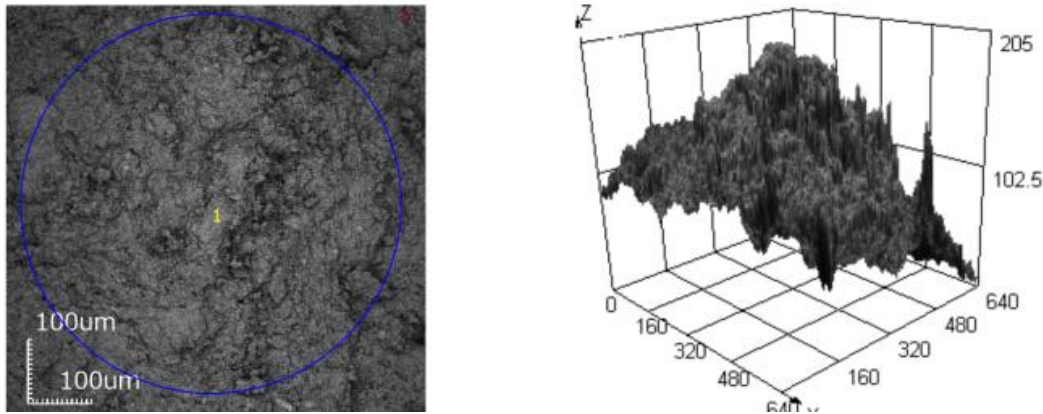


Figura 12. Pieza cerámica conformada con el ZnO sintetizado y Teflón, obtenida por prensado. Vista de la fractura “fresca”

Con todos los experimentos realizados se establecieron las condiciones óptimas de trabajo con polvos de los sistemas ZnO-TiO₂ para la obtención de piezas cerámicas. Se descartó el uso del método de prensado uniaxial, por cuanto este generaba piezas no homogéneas en su estructura. Además, se presenta mayor dificultad a la hora de variar el tamaño y forma de las piezas, ya que las piezas obtenidas median, aproximadamente, 3 cm de diámetro y 1 cm de espesor, lo que dificultaba su uso posterior y algunas piezas durante el proceso de sinterización se fracturaban justo a la mitad. Con esto se estableció que el programa de calentamiento es muy importante por lo que debe realizarse lentamente y hay que mantenerse la muestra a temperatura constante durante un cierto tiempo, para eliminar la materia orgánica proveniente de los aditivos incorporados durante el proceso de elaboración con la finalidad de que las piezas no se fracturen durante la sinterización.

Con esto se estableció que las piezas debían fabricarse con el método del colado ‘slip casting’ y se determinó que el agente porógeno que debía usarse debía ser dextrina o CMC. Pese a que el CMC para las muestras elaboradas con ZnO comercial presentaban mayor porosidad, para el caso de las piezas elaboradas con ZnO sintetizado, el mayor porcentaje de porosidad se obtuvo para la dextrina, además la barbotina era más estable y fluida con este agente porógeno.

ANEXO C: PRUEBAS DE DEGRADACIÓN DE RODAMINA (Rh6G)

Estas pruebas fueron realizadas usando polvos cerámicos de ZnO-TiO₂. El proceso de degradación y/o absorción de la rodamina 6G fue realizado en un reactor tipo batch. Donde se tuvieron en consideración parámetros como concentración inicial de Rodamina 6G, concentración óptima de nanopartículas, pH de las soluciones y concentración del dopante Ti.

Actividad adsorbente y fotodegradante de los sólidos sintetizados

En la figura.6 se muestra la curva de calibración para las suspensiones de rodamina. Los valores obtenidos de la absorbancia se graficaron en función de la concentración y con esto se obtuvo la ecuación de la recta que permitió calcular las concentraciones rodamina en los experimentos de degradación. Las gráficas y cálculos estadísticos se realizaron empleando el programa Origin Pro-8 (OriginLab Corporation). Con la curva de calibración se procedió a realizar los experimentos para determinar la capacidad para absorber o degradar Rh6G de las muestras.

En una reacción catalítica se presentan tres etapas, la primera de ellas la adsorción del reactante por parte del catalizador. A continuación, ocurre la reacción en la superficie y finalmente, la desorción. Estas reacciones incluyen difusión de reactantes y productos desde y hacia el catalizador. En este caso, para verificar que estas etapas ocurrieran los experimentos fueron realizados en principio en ausencia de luz (absorción y desorción) y posteriormente, bajo radiación UV.

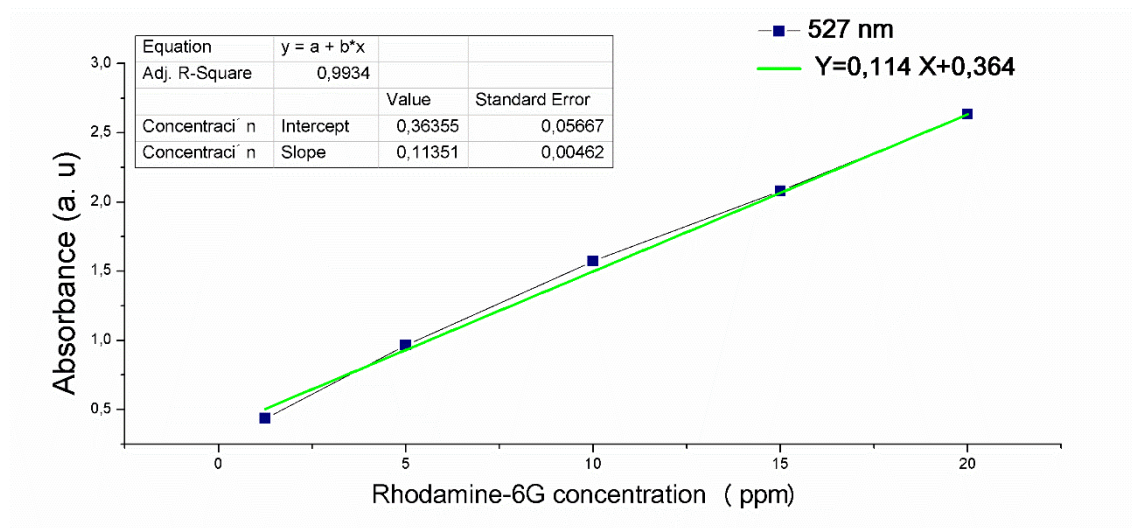


Fig. 6. Curva de calibración para diferentes concentraciones de Rodamina 6G en agua.

Variación de la cantidad del catalizador

Con el propósito de determinar la cantidad de apropiada de catalizador se realizaron pruebas considerando soluciones de 20ppm de Rh6G en un volumen de 100mL y se varió la concentración de nanopartículas de ZnO sintetizado 20mg, 50mg y 100mg. Los resultados se presentan en la figura 7.

En la figura 7 se observa que al incrementar la cantidad de catalizador aumenta la capacidad de remoción del colorante tanto en el proceso de absorción (oscuras) como en el proceso de radiación. Así se obtuvo que la relación q_t/q_0 para 100 mg de catalizador luego de 80 min a oscuras era $\sim 0,73$ y bajo radiación el mínimo se obtuvo en $\sim 0,4$, para esta misma cantidad de nanopartículas, lo que constituye el mejor resultado para este experimento.

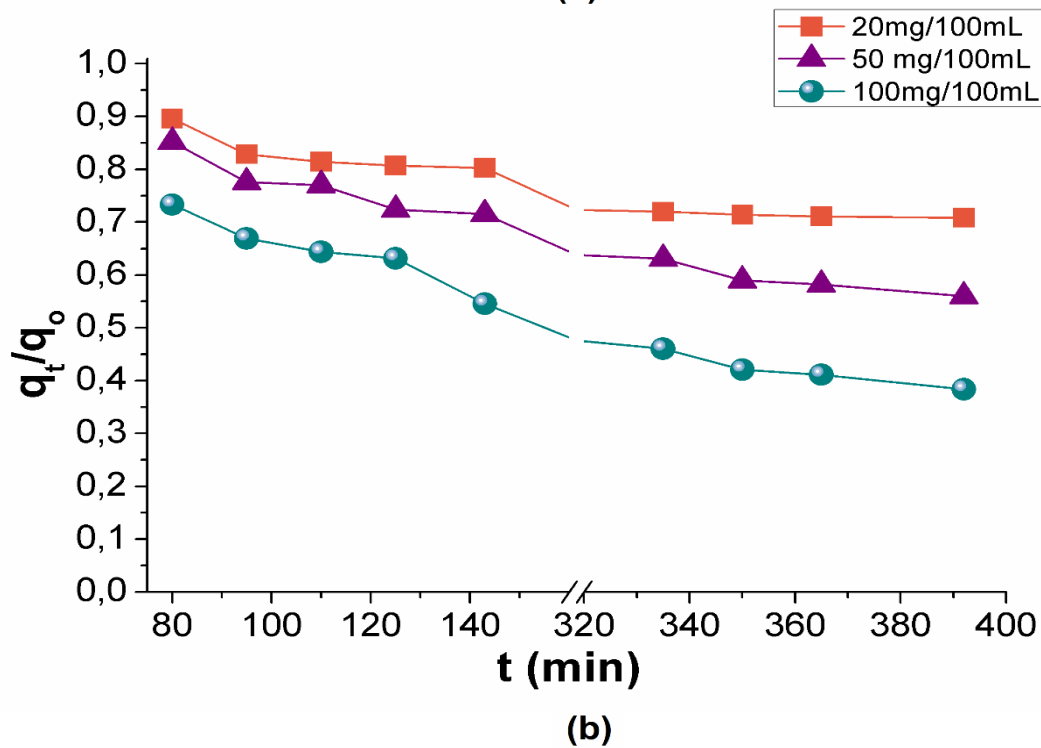
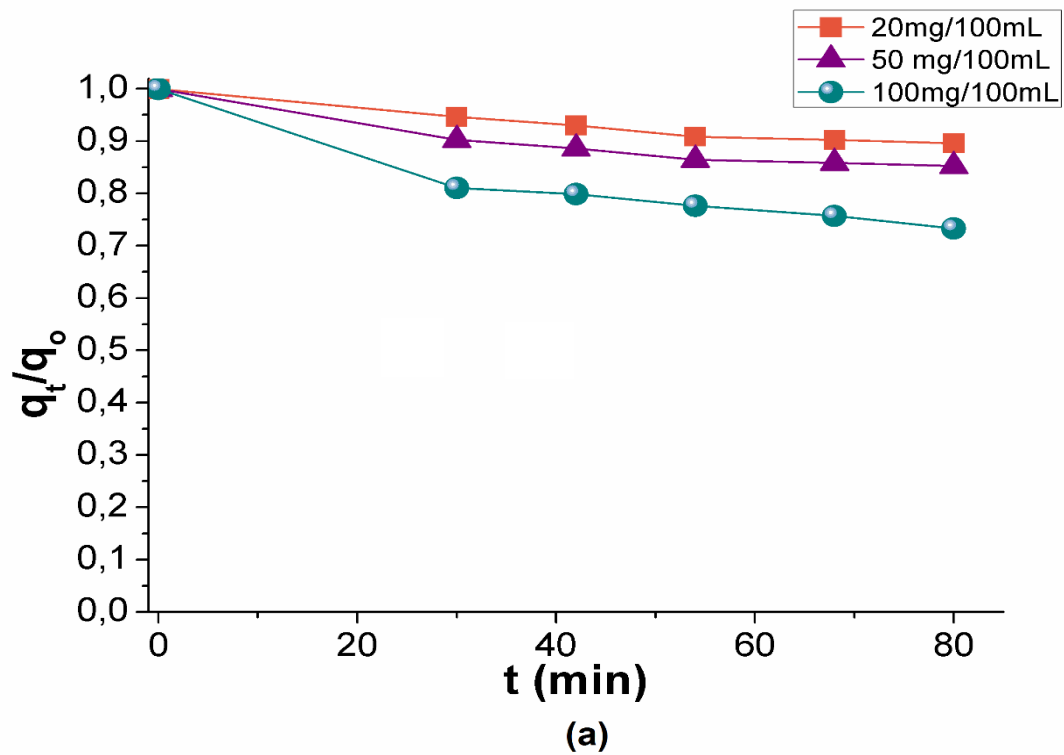


Fig. 7. Proceso de degradación de Rh6G considerando la variación de la cantidad de nanopartículas de ZnO puro sintetizado (a) sin radiación y (b) con radiación

Variación del pH de las soluciones

Considerando el resultado anterior, se procedió a determinar el efecto del pH en el proceso de remoción del colorante Rh6G, para esto se consideraron tres valores de pH, 2.5, 5.5 y 10. El pH de 2.5 se obtuvo adicionando a la solución ácido nítrico. El pH 5.5

es el que presenta la solución que contiene el colorante con las nanopartículas de ZnO y el pH de 10 se obtuvo adicionando a la solución hidróxido de amonio. El resultado de este experimento es presentado en la figura 8.

En este caso observamos que el mejor resultado se presenta a pH básico, tanto el proceso de absorción y desorción (proceso sin radiación), como en el proceso fotocatalítico. Se observa que bajo esta condición se consigue una relación q_t/q_0 de $\sim 0,54$ sin radiación y $\sim 0,211$ bajo radiación

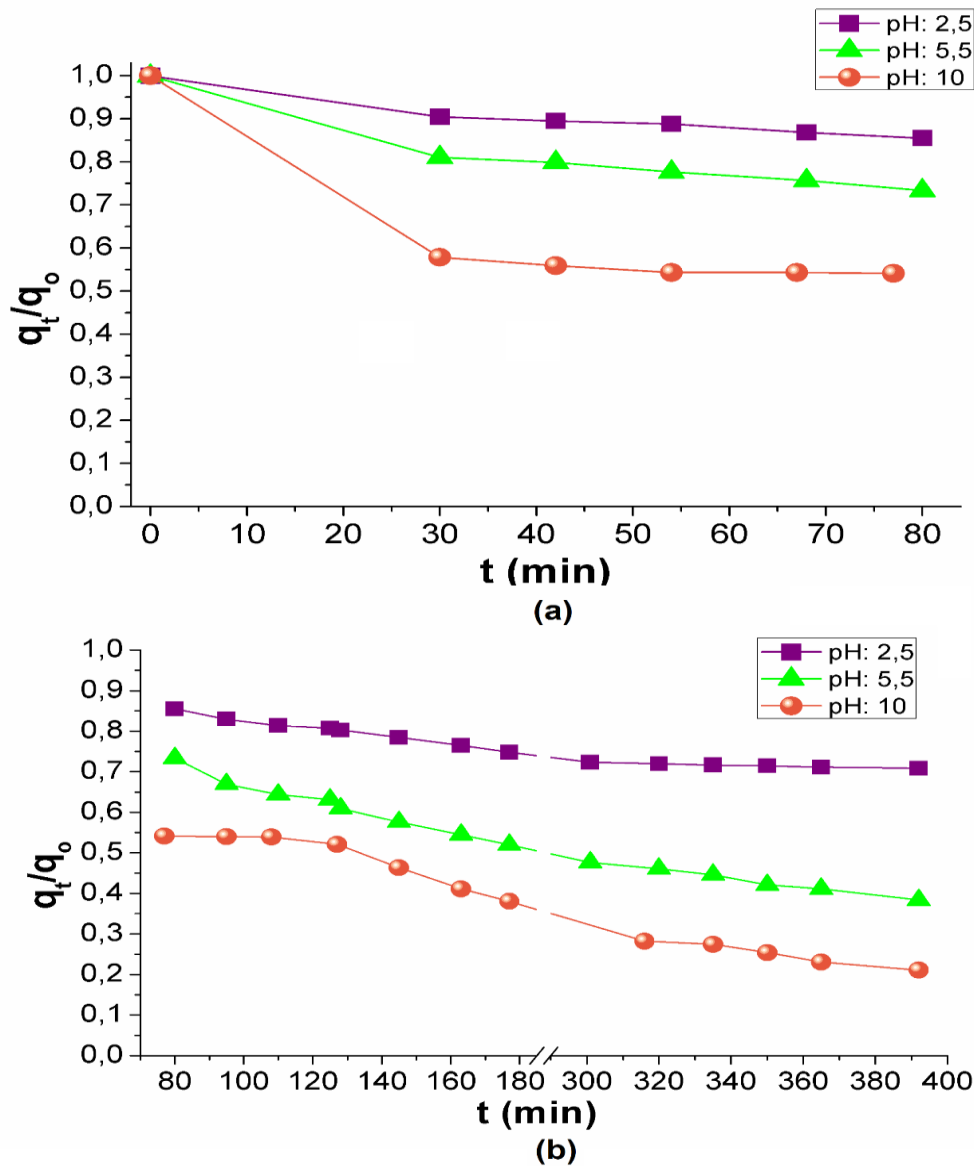


Fig. 8. Proceso de degradación de Rh6G considerando la variación del pH de la solución (a) sin radiación y (b) con radiación Uv-Vis

Variando la concentración de Ti^{4+}

Con los experimentos anteriores se estableció que la concentración apropiada de nanopartículas era 100 mg en un volumen de 100mL de solución y pH básico.

Considerando los resultados que arrojaron los espectros UV-vis de reflectancia difusa, en los que el menor valor de gap de energía lo presentó el ZnO puro y la muestra de 95%ZnO-5%Ti⁴⁺ con un valor de 3,19 eV, en este experimento se comparó la respuesta del ZnO puro frente a las muestras que contenía Ti⁴⁺. Los resultados se presentan en la figura 9.

En la figura se observa que en ausencia de luz el óxido de cinc puro presenta una mejor absorción del colorante, aunque esta diferencia no es significativa, ya que la relación q_t/q_0 es de $\sim 0,52$ para ZnO puro y $\sim 0,55$ para la muestra con 5%Ti⁴⁺. Bajo irradiación UV se observa que la muestra que contiene 5%Ti⁴⁺ presenta una mejor capacidad fotocatalítica, en este caso si se observa un cambio significativo en la relación q_t/q_0 , ya que el mínimo se consigue en $\sim 0,21$ para ZnO y $\sim 0,012$ para la muestra con mayor contenido de titanio.

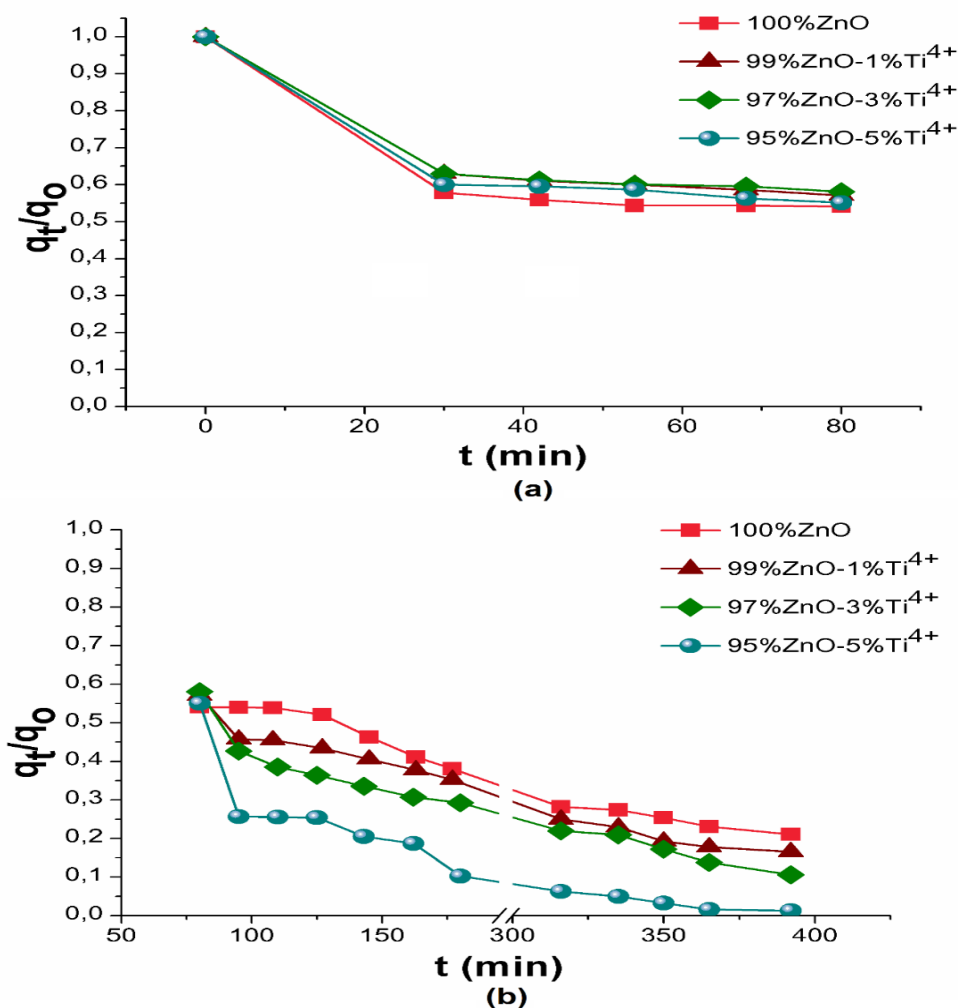


Fig. 9. Proceso de degradación de Rh6G considerando la variación del dopante (a) sin radiación y (b) con radiación Uv-Vis

Para comprender los procesos involucrados en la remoción del colorante se estableció el valor de la constante k de la cinética de reacción, para las muestras de ZnO y 95%ZnO-5%Ti⁴⁺ tanto en presencia de radiación como sin radiación UV. Inicialmente se obtuvo

la gráfica de $t/(q_0 - q_t)$ vs el tiempo, que corresponde a una cinética de segundo orden (proceso de absorción), para las muestras en ausencia de radiación UV, las gráficas son presentadas en la figura 10 y el valor de la pendiente y los errores se presentan en la tabla 5

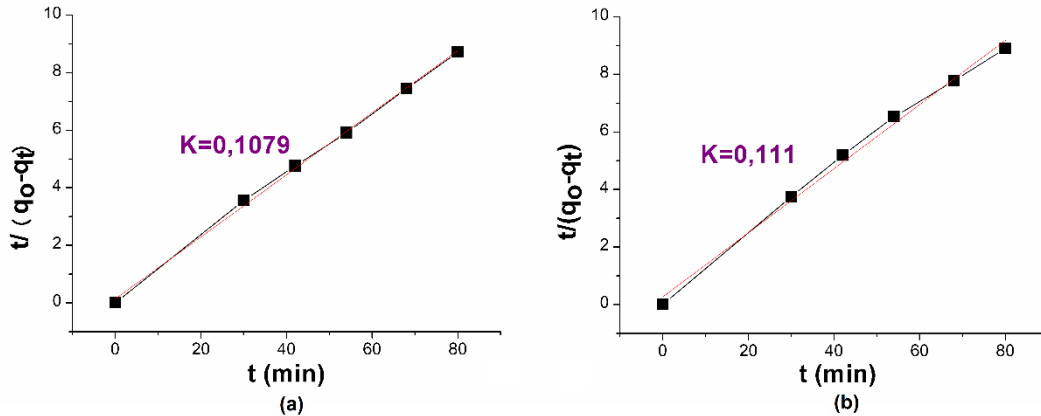


Fig. 10. Gráfica del proceso de absorción (cinética de reacción de segundo orden), muestras de (a) 100%ZnO y (b) 95%ZnO-5%Ti⁴⁺, en ausencia de radiación UV

Tabla 1. Valor de la constante k, cinética de segundo orden para las muestras de 100%ZnO y 95%ZnO-5%Ti⁴⁺, sin radiación UV.

100%ZnO			95%ZnO-5%Ti ⁴⁺		
K	R ²	SSE%	k	R ²	SSE%
0,1079	0,9982	0,00205	0,111	0,99291	0,0421

De acuerdo con la figura 10 y los datos de la tabla 1 en ausencia de luz, el proceso de remoción del colorante se da por absorción en la superficie del material, en ambos casos.

Para establecer qué ocurre en el caso de las muestras cuando son irradiadas, se procedió a realizar las gráficas $\log(q_0 - q_t)$ vs t correspondiente a un proceso de primer orden, $t/(q_0 - q_t)$ vs t proceso de segundo orden y $(q_0 - q_t)$ vs $t^{1/2}$ proceso de difusión, las cuales son presentadas en la figura 11 y figura 12, muestras de ZnO y 95%ZnO-5%Ti⁴⁺, respectivamente. El valor de la constante k, halladas son presentadas en las tablas 2 y 3, respectivamente. De acuerdo a los datos del valor de k y los errores estadísticos obtenidos, en el caso de las muestras de ZnO se observa que una vez que la muestra es irradiada con luz UV, aun predomina el proceso de adsorción. Posteriormente, se presenta un proceso cuya cinética corresponde a una de primer orden con transferencia de masa. Finalmente, para tiempos largos hay tendencia a que el sistema presente absorción con contribución de las etapas consideradas y con transferencia de masa.

En la muestra de 95%ZnO-5%Ti⁴⁺ al igual que en el caso anterior se encontró que el proceso de remoción del colorante no ocurría de una única forma, en la figura 12 (a, b y c) se pueden identificar tres zonas bien definidas, que corresponden a distintas etapas del proceso. Inicialmente, de acuerdo a los datos consignados en la tabla 3 y al ajuste de los mismos, en la Zona I se presentan las tres etapas, es decir que hay quimisorción de

las moléculas de rodamina en la superficie del material y que este proceso está controlado por la transferencia de masa. En la zona II, se observa que el ajuste no está dentro de los valores óptimos, en ninguno de los tres casos, la razón de esto es que los estudios de velocidad determinan los efectos de las diversas variables como temperatura, presión, concentraciones de los reactivos, fuerza iónica, disolvente, pH, efectos de las superficies, entre otras, en las reacciones y en este caso habría que establecer además cuál es el efecto del dopado con Ti^{4+} y cómo este modifica la superficie de las partículas, ya que las reacciones dependen fuertemente de la superficie de contacto. Finalmente, en la Zona III, se observa que la fase predominante es la absorción en la superficie.

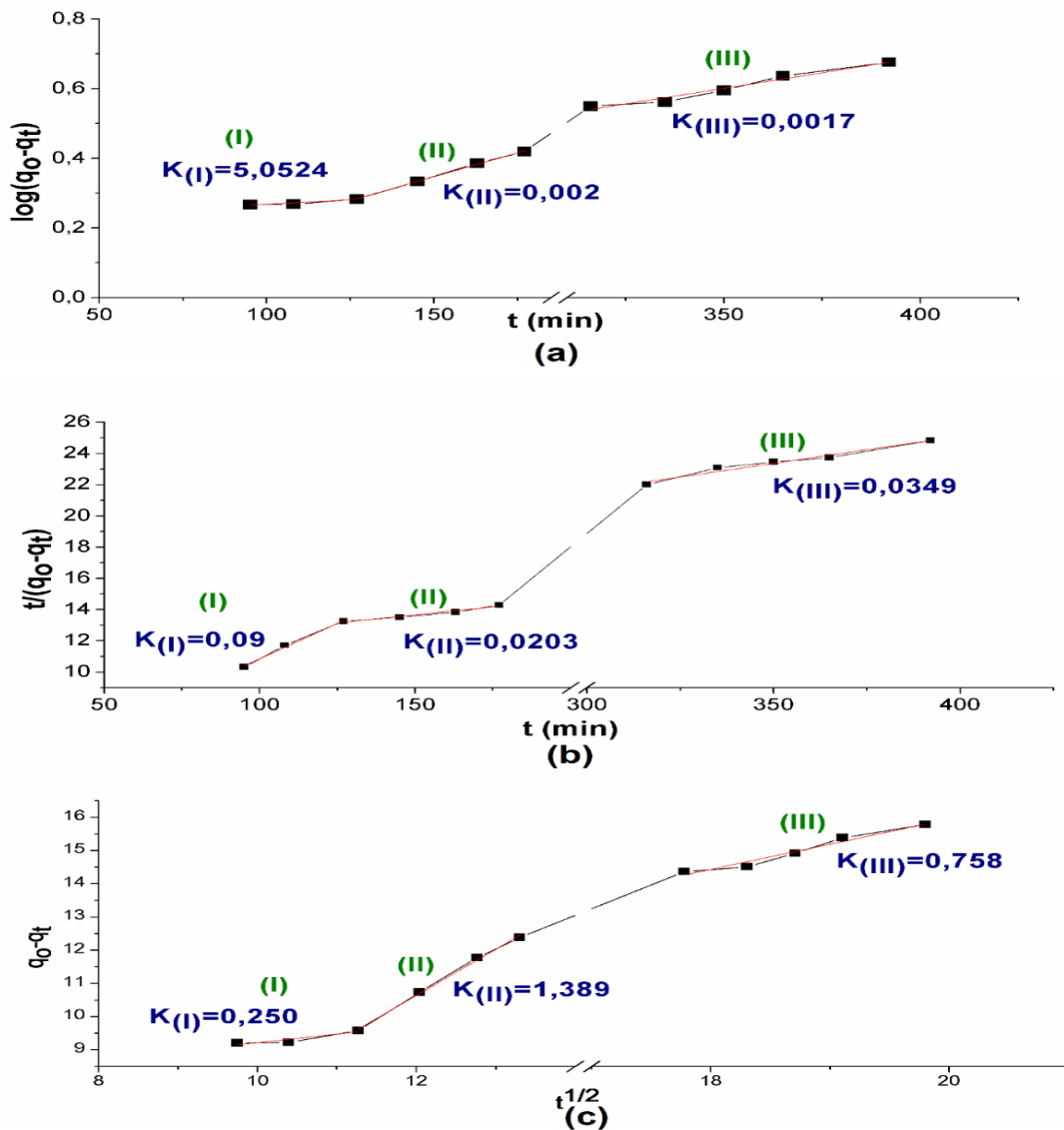


Fig. 11. (a) Cinética de primer orden, (b) segundo orden y (c) proceso de difusión, muestra 100% ZnO, en presencia de radiación UV

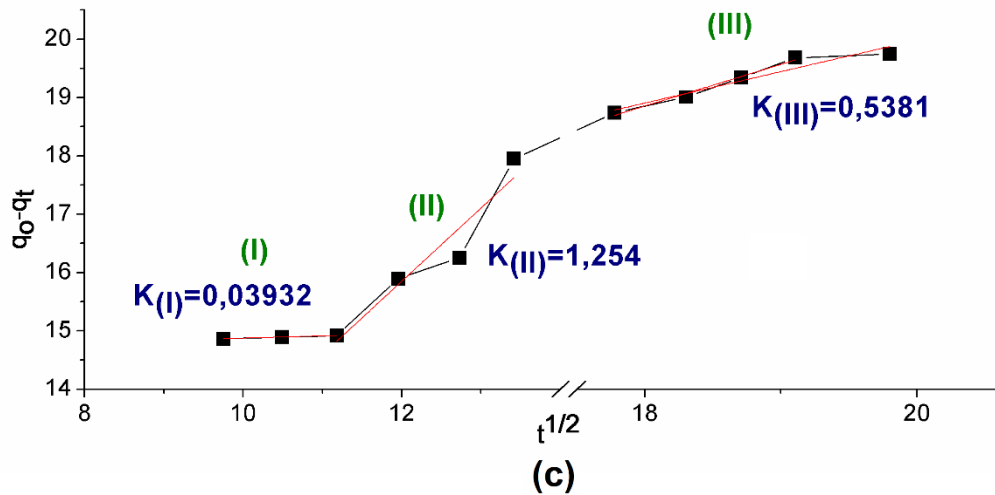
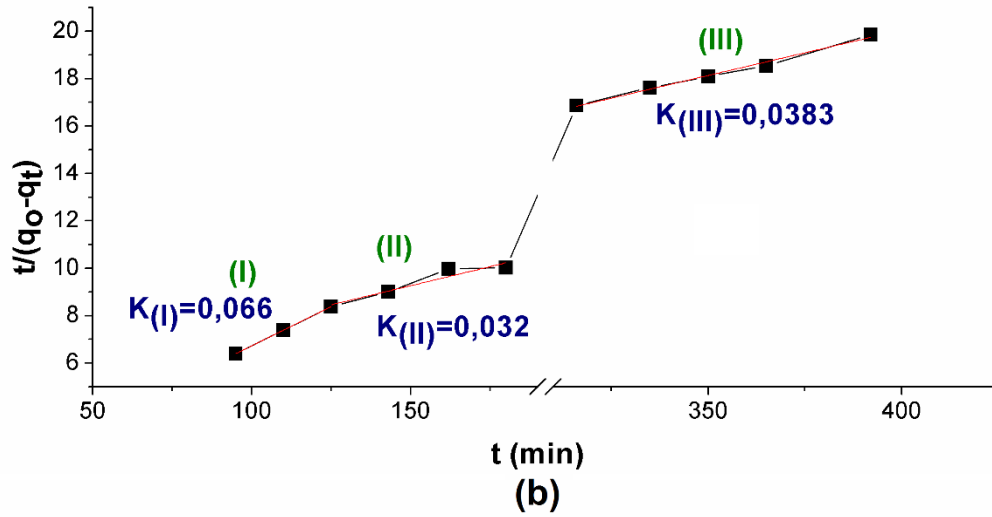
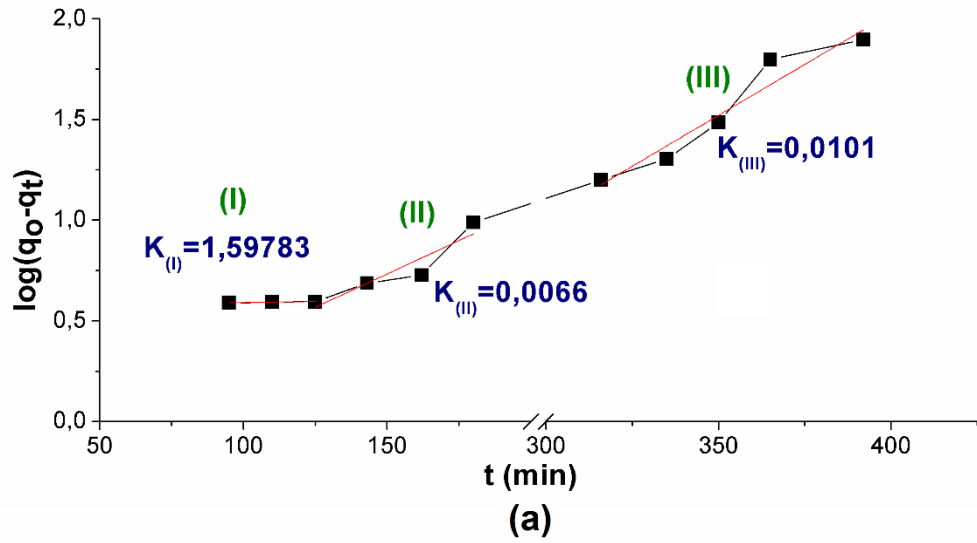


Fig. 12. (a) Cinética de primer orden, (b) segundo orden y (c) proceso de difusión, muestra 95%ZnO-5%Ti⁴⁺, en presencia de radiación UV

Tabla 2. Valor de la constante k, cinética de primer y segundo orden y proceso de difusión, para la muestra de 100%ZnO, con radiación UV.

Zona	Primer orden			Segundo orden			Difusión		
	K	R ²	SSE%	K	R ²	SSE%	K	R ²	SSE%
I	5,50524	0,7283	2,00E-04	0,09	0,987	0,00713	0,25	0,701	0,108082
II	0,002	0,997	7,11E-05	0,0203	0,9506	0,00265	1,3891	0,99584	0,05183
III	0,0017	0,95614	1,90E-04	0,0349	0,96064	0,00352	0,758	0,9549	0,081187

Tabla 3. Valor de la constante k, cinética de primer y segundo orden y proceso de difusión, para la muestra de 95%ZnO-5%Ti⁴⁺, con radiación UV.

Zona	Primer orden			Segundo orden			Difusión		
	K	R ²	SSE%	K	R ²	SSE%	K	R ²	SSE%
I	1,5978	0,999	2,55E-07	0,066	1	7,24E-05	0,0393	0,9992	7,77E-04
II	0,0066	0,80131	0,00183	0,032	0,8822	0,00665	1,254	0,8797	0,26197
III	0,01	0,912	0,00155	0,0383	0,98781	0,00213	0,5381	0,89568	0,09052

Electroning structural