

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
A R T I C U L O**TiO₂ sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini):
estructura de la resina intermedia**

M. A. VARGAS, Y. FRANCO, Y. OCHOA, Y. ORTEGÓN, J. E. RODRIGUEZ PAEZ

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

En este trabajo se ha utilizado el método de precursor polimérico (método de Pechini) para sintetizar dióxido de titanio, proceso que ha permitido tener un mayor control sobre la pureza del óxido y el tipo de fase que ha presentado el material obtenido, fase anatasa en el presente caso. Durante el proceso de síntesis se ha obtenido una resina que se ha caracterizado utilizando la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para determinar su estructura y con base en ella se ha propuesto un modelo para la conformación de la misma. Posteriormente esta resina se ha sometido a un tratamiento térmico para obtener los polvos cerámicos que se han caracterizado empleando diferentes técnicas, principalmente, difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica (MET y MEB). Los resultados indican que se puede obtener TiO₂ fase anatasa a los 450°C con un tamaño de partícula <100nm.

Palabras claves: Óxido de titanio; anatasa; método de Pechini; caracterización.

TiO₂ synthesized by the method of polymeric precursor (Pechini): structure of the intermediate resine

In this work, the polymeric precursor method (Pechini method) was used to synthesize titanium dioxide. This process allowed a bigger control on the purity of the oxide and the crystalline phase present in the material. In this case, the principal phase was anatase. The resine obtained in this process was characterized using NMR and IR spectroscopy to determine their structure. With this information we proposed a resine structure model. To finish the process, the resin was thermally treated to obtain TiO₂. This oxide was characterized using different techniques: ray-X diffraction (RDX) and electron microscopy (TEM and SEM). The results indicated that the TiO₂ anatase phase can be obtained at 450°C with a particle size <100nm.

Keywords: Titanium dioxide; anatase; Pechini method; characterization.

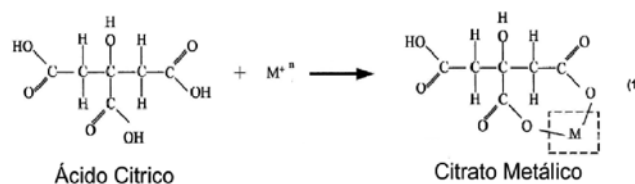
1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio, TiO₂, es un compuesto de gran interés tecnológico. El TiO₂ presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una de alta presión tipo α-PbO₂ [1]. El dióxido de titanio, especialmente en la variedad de anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida (~3eV). Además es utilizado como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica [2]. También es muy utilizado para fotodegradar moléculas orgánicas presentes en el agua y en el aire.

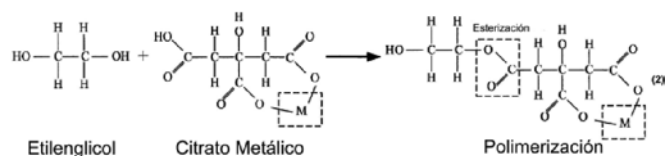
El polvo cerámico de dióxido de titanio puede ser obtenido utilizando métodos como: Sol-Gel [3], Hidrotermal [4], Precipitación Controlada [5] y el denominado Precursor Polimérico (Pechini) [6], entre otros. En el método Pechini, la sal que contiene el catión de interés, en el presente caso titanio, se adiciona a una disolución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol. Esta mezcla, en agitación continua, permite

obtener una disolución líquida transparente. Como en el sistema se encuentran presentes cationes es posible que se conformen quelatos polibásicos, ácidos, que posteriormente, por calentamiento, se polimerizan dando origen a una resina viscosa [6,7].

Comúnmente, en el proceso Pechini, se utiliza una disolución de ácido cítrico y etilenglicol de tal manera que la quelación del catión, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede resumir de la siguiente manera [8]:



Por otro lado, la poliesterificación del citrato metálico conformado, con el etilenglicol, ocurre también por acción de la temperatura y se puede representar así [8]:



En la práctica no se ha determinado si las reacciones (1) y (2) ocurren simultánea o secuencialmente. El calentamiento de la disolución se debe realizar continuamente hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero. Aparentemente, la presencia del grupo hidróxido α del ácido carboxílico, en el ácido cítrico, es muy importante porque permite la reacción del ion metálico con el grupo ácido de manera completa. Si esta reacción no ocurriera de manera completa, se produciría la precipitación del ion metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza calcinándola a temperaturas inferiores a 350°C (material precalcinado).

En este trabajo se ha sintetizado TiO_2 , fase anatasa, utilizando el método de precursor polimérico (método de Pechini). Se ha realizado una adecuada descripción del proceso para garantizar su control y por lo tanto la reproducibilidad del mismo. Utilizando técnicas espectroscópicas, RMN e IR, se ha determinado la estructura de la resina y con base en estos resultados se ha propuesto un mecanismo para la conformación de la misma. Los polvos cerámicos sintetizados se han caracterizado utilizando diferentes técnicas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Conformación de la resina

Se ha mezclado 20.9 g de etilenglicol (Mallinckrodt 99.8%) y 17.5 g de ácido cítrico (Merck 99.5%) para obtener una relación 4:1, a 70°C. Después de que se ha enfriado la mezcla, a temperatura ambiente, se ha adicionado el precursor de titanio, el Tetrabutoxido de Titanio (Aldrich 98%) mezclado con etanol (Mallinckrodt 99%), en cantidades determinadas por la concentración del sistema a estudiar.

Se debe garantizar que la solución que resulte del proceso anterior sea totalmente transparente, condición que indica una mezcla uniforme de los diferentes reactivos lo que favorece la formación del citrato (ecuación 1). La mezcla se ha sometido a la acción de un equipo de alta cizalla (ultraturax T50) para eliminar la presencia de los precipitados que se hayan podido conformar durante el proceso. Posteriormente, a la mezcla obtenida, se le ha adicionado una solución de hidróxido de amonio, NH_4OH -Merck, a una baja velocidad de suministro, 5.200 l/min, garantizando que la solución siga siendo transparente, es decir que no se formen precipitados. Después de la adición del hidróxido de amonio, el sistema se ha tratado térmicamente a una temperatura a 80°C para favorecer las reacciones de poliesterificación (ecuación 2) y por lo tanto la conformación de la resina.

La conformación de la resina se ha analizado utilizando resonancia magnética nuclear (RMN - Bruker Analytik GmbH

-400) y Espectroscopia infrarroja (FTIR- utilizando el equipo Termo Nicolet IR200 Spectrometer).

2.2 Obtención de los polvos cerámicos

Después de obtener la resina, se ha realizado el precalcinado de la misma tratándola a una temperatura entre 250°C y 300°C en un horno (HACEB modelo HL40) durante veinticuatro (24) horas, obteniéndose un sólido negro y fino, con alto contenido de carbono. El tratamiento térmico final se ha realizado a temperaturas de 350°C, durante 3 horas, 450°C, durante tiempos de 3, 5 y 7 horas, y a 500, 600 y 700°C durante 3 horas.

2.3 Caracterización del TiO_2

Los polvos cerámicos sintetizados se caracterizaron con difracción de rayos X (DRX) (utilizando el equipo Philips PW1710 y la radiación K_α del Cu, $\lambda = 1.54\text{\AA}$, en el intervalo 2θ entre 10° y 70° a una velocidad de barrido de 0.04°s^{-1}).

Para determinar el tamaño y la morfología de las partículas sintetizadas se ha utilizado microscopia electrónica de transmisión (Jeol-Jem 1200 EX) y de barrido (Philips XL-30 Scanning Electron Microscope).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evolución de la resina

Utilizando espectroscopias IR y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), se ha estudiado la conformación de la resina en el sistema de titanio. En la figura 1 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras obtenidas, en diferentes instantes, durante el calentamiento de la solución a 80 °C para obtener la resina. En estos espectros están presentes las bandas provenientes de los reactivos de partida como son las bandas, a $\sim 1040 - 1090 \text{ cm}^{-1}$, del etilenglicol, y que corresponden al (O-H) de un alcohol secundario en el modo vibracional de torsión. Adicionalmente, están presentes en los

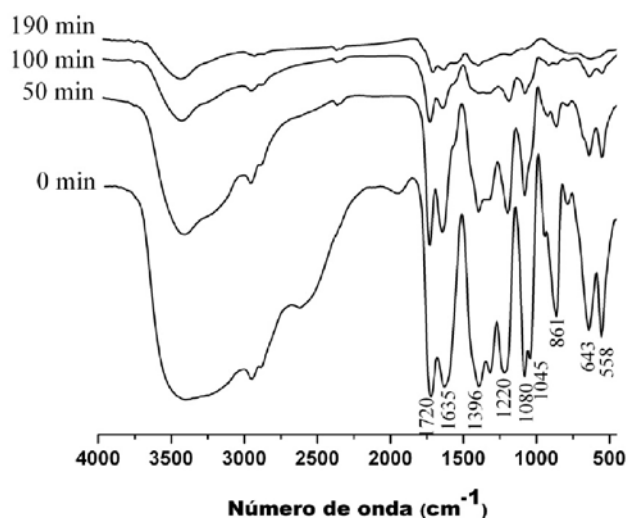


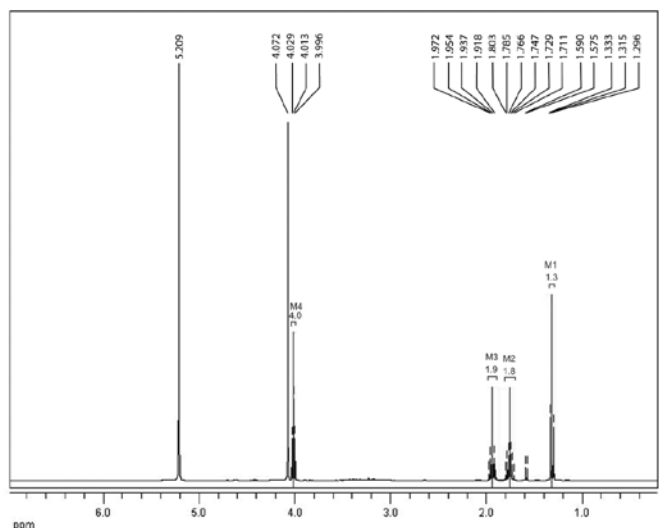
Figura 1. Espectros IR correspondientes a muestras obtenidas del sistema de titanio a diferentes tiempos durante el calentamiento del sistema, a 80 °C, para conformar la resina.

espectros bandas que indican el avance de las reacciones de poliesterificación del sistema, tal como la ubicada a ~1720 cm⁻¹ que corresponde al modo vibracional de tensión del grupo éster.

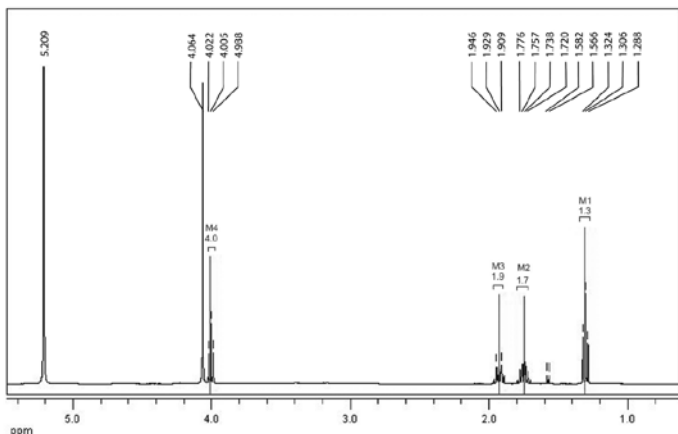
Otras bandas de interés, en los espectros de la figura 1, son las que se asocian al enlace C-O, modo vibracional de tensión, ubicadas a 855 y 861 cm⁻¹. Las bandas a 1220 cm⁻¹ y ~1400 cm⁻¹ corresponden al O-H de un alcohol, modo vibracional de torsión, y al CH₃-C de un metilo en el modo de torsión, respectivamente [9]. Las bandas a 558 cm⁻¹ y 643 cm⁻¹ corresponden a los enlaces formados entre el oxígeno y el titanio, O-Ti-O [9].

Otra técnica utilizada fue la de espectroscopia RMN, protónica y de carbono 13, para obtener información relacionada con la formación del éster, así como para determinar si la relación molar utilizada de ácido cítrico y etilenglicol era la adecuada; los trabajos previos indicaban, sin ninguna justificación más que la observación, que se logra una buena dispersión, y disolución, del ácido cítrico en el etilenglicol, tomando una relación molar 4:1 [9].

M. Vargas et al.



(a)



(b)

Figura 2. Espectros de RMN H¹ para la solución inicial del sistema de titanio, sin calentamiento: (a) parte sólida y (b) parte líquida.

Para ello se analizaron muestras similares a las que se utilizaron para obtener los espectros IR mostrados en la figura 1. En la figura 2 se muestran los espectros obtenidos para la mezcla inicial sin tratamiento térmico, la cual presentó separación de fases: un precipitado sólido blanco (figura 2 (a)) y un líquido incoloro (figura 2(b)). Los espectros muestran un triplete a 1.3 ppm que corresponde a un (CH₂); el ligero desplazamiento que ocurre, hacia campo bajo, se explica por la presencia del titanio. El espectro de la figura 2(a) presenta un multiplete para un (O-H) a 1.9 ppm, que tiene su origen en el ácido cítrico, y otro multiplete a 1.7 ppm que corresponde a un (CH₂). Como el butóxido se hidroliza, formando el precipitado blanco, un (CH₂) terminal en la estructura se ha convertido en una especie (CH₂-OH) por las reacciones que ocurren en el sistema; este (CH₂) ha presentado como señal un multiplete a 4.0 ppm.

En el espectro de RMN correspondiente a la fase líquida e incolora (figura 2(b)), del sistema sin calentamiento, presentó tanto las señales del TBT como las del éster que se formó durante la mezcla inicial (etilenglicol + ácido cítrico); esto indica que algo del TBT se ligo al éster, aunque la mayoría del alcóxido se hidrolizó y precipitó. La señal que indica la formación del éster es el triplete de la especie CH₂ α-O a 4.0 ppm. La estructura que se ha formado en la solución, de acuerdo a los resultados de RMN, debería ser simétrica por lo que la señal a 4.0 ppm se debería asociar a cada uno de los tres puntos de esterificación correspondientes a los tres ácidos carboxílicos presentes en el ácido cítrico. La señal a 5.209 ppm corresponde a la especie CH₂ del ácido cítrico que, al no tener hidrógenos vecinos, no presenta multiplicidad. Por último, también aparece la señal de multiplete a 1.9 ppm que corresponde al hidroxilo (OH) del ácido cítrico.

Con base en los resultados de las espectroscopias IR, figura 1, y RMN, figura 2, se propone las reacciones que se indican en la figura 3, tanto para la formación del éster como para la incorporación del TBT a este compuesto. La formación del éster estaría catalizada por el medio ácido existente, pH 3.0, al cual se realizó el trabajo. Otro aspecto que se verifica con este estudio es que la relación molar utilizada, 4:1, entre el ácido cítrico y el etilenglicol, es la más adecuada ya que en

M. Vargas et al.

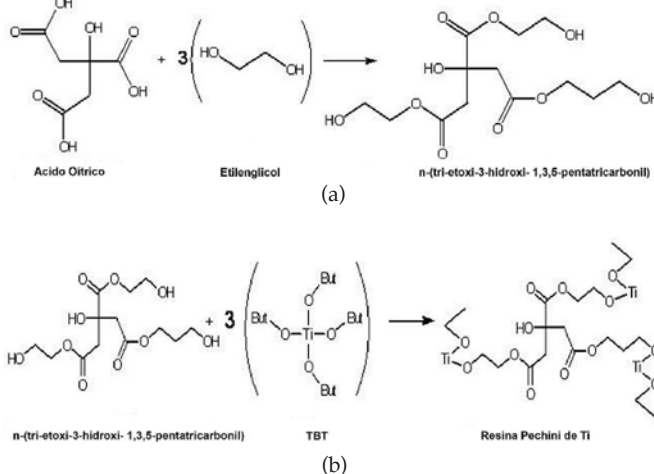
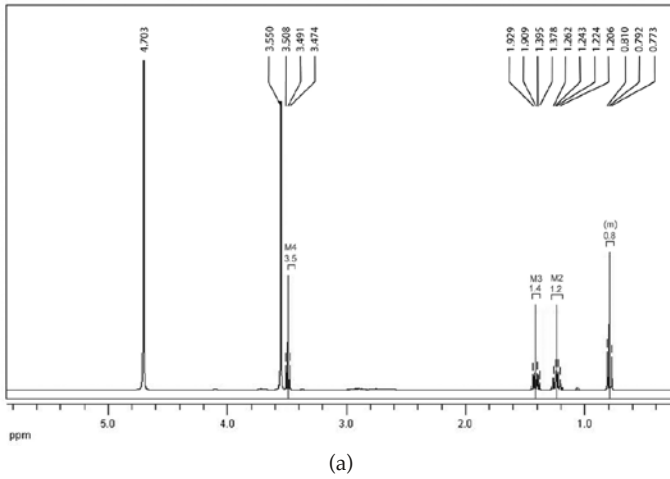


Figura 3. Esquema General de las principales reacciones, propuestas, que ocurren cuando se forma la resina, en el proceso Pechini, durante la síntesis del TiO₂: (a) formación del éster y (b); incorporación del TBT.

M. Vargas et al.



M. Vargas et al.

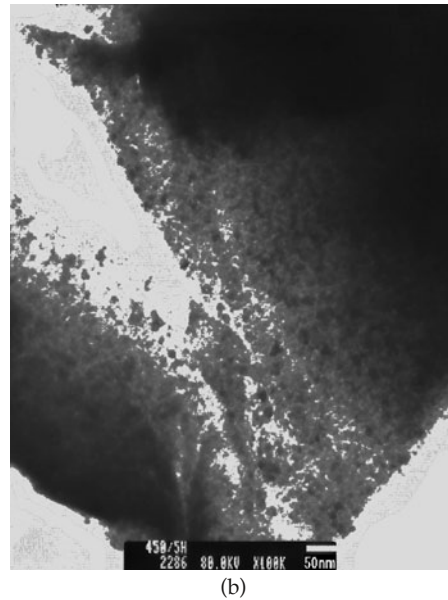
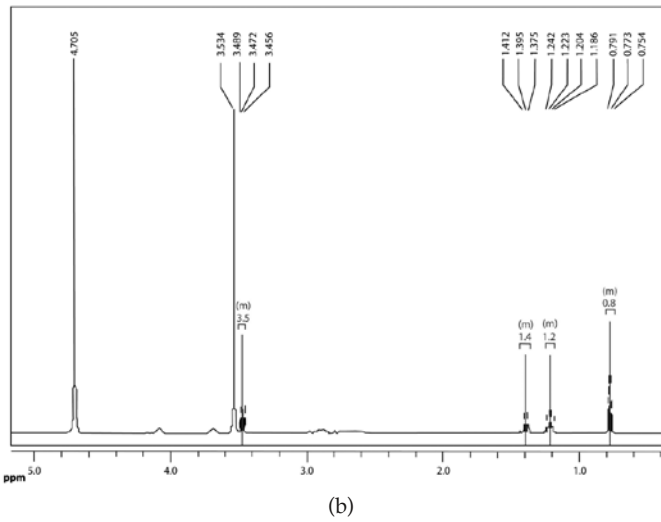
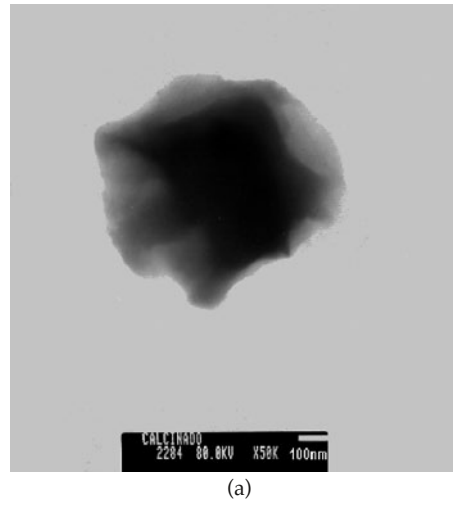


Figura 4. Espectros de RMN H^1 de la solución de titanio sometida a calentamiento, a 80 °C, durante: (a) 60 min y (b) 120 min (186).

M. Vargas et al.

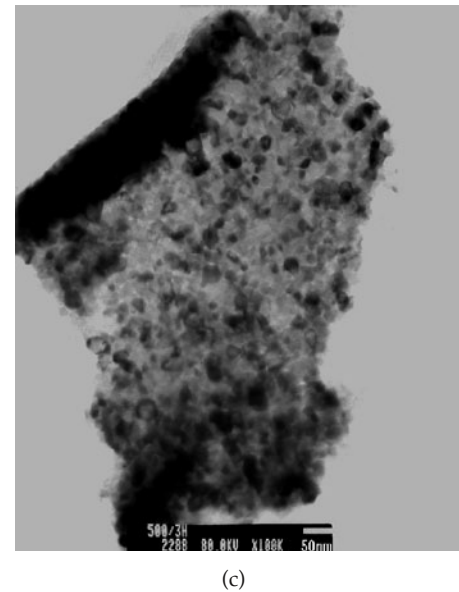
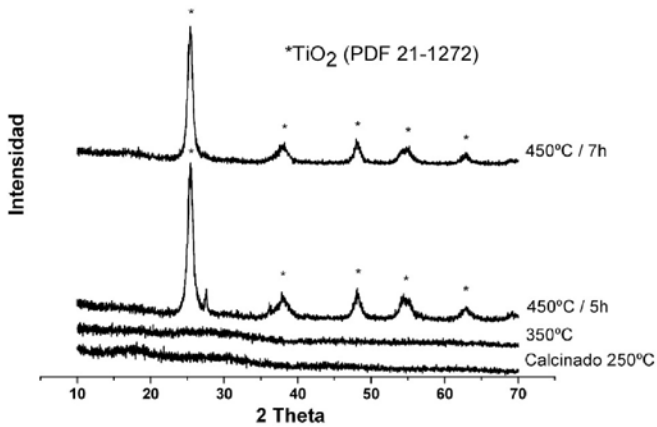


Figura 5. Difractogramas del sistema TiO_2 pH 9, tratadas a 450° C durante 5 y 7 horas y las muestras precalcinadas a 250° C. y 350°C.

Figura 6. Placas fotográficas obtenidas con MET de muestras sólidas de TiO_2 , obtenidas por el método de Pechini, y tratadas a: (a) 250°C, (b) 450°C/3h y (c) 500°C/3h.

los espectros no se encontraron evidencias de grupos ácidos protonados, lo que indica que la esterificación está ocurriendo en los tres COOH del ácido cítrico: dos grupos terminales y un grupo intermedio [9].

En la figura 4 se muestran los espectros de RMN correspondientes a muestras tomadas, a diferentes tiempos, durante el calentamiento a 80 °C de la solución de titanio sin presencia de precipitado. En los espectros se observa un señal, alrededor ~0.7 ppm, que correspondería a la especie C-CH₃ del grupo metilo del TBT que se une al ester formado previamente. Los multipletes que aparecían en los espectros RMN de la figura 2 se mantienen, presentando un desplazamiento a campo alto ocasionado por la presencia del titanio, el cual tiene una considerable densidad electrónica. La señal a ~4.7 ppm corresponde a la especie CH₂ presente en la estructura original del ácido cítrico.

Para complementar el estudio con RMN se utilizó ¹³C. Los resultados que se obtuvieron, cuyos espectros no se muestran en el trabajo, confirmaron, principalmente, lo enunciado anteriormente.

3.2 Obtención del TiO₂ fase anatasa.

Los difractogramas de rayos X de la figura 5 corresponden a sólidos obtenidos por el método Pechini y sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Ellos indican que las muestras eran amorfas aún a 350°C y que a 450°C cristalizaron, obteniéndose como única fase cristalina la anatasa (PDF 21-1272). Al tratar la muestra a 450°C, durante diferente tiempo 5 y 7 horas, se ha observado que la anatasa se mantuvo como principal fase cristalina en el sólido.

Para conocer el tamaño y la morfología de las partículas, presentes en las muestras, se ha utilizado Microscopia electrónica. Las fotografías tomadas a las muestras, que fueron tratadas a diferentes temperaturas, se muestran en la figura 6. En la figura 6(a), sólido tratado a 250°C, se observan partículas con forma irregular y bordes suaves, con tamaños superiores a los 100 nm. Por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento, figuras 6(b) y 6(c), se forman aglomerados de forma irregular y que contienen partículas primarias con un tamaño aproximado de 10nm [10].

M. Vargas et al.

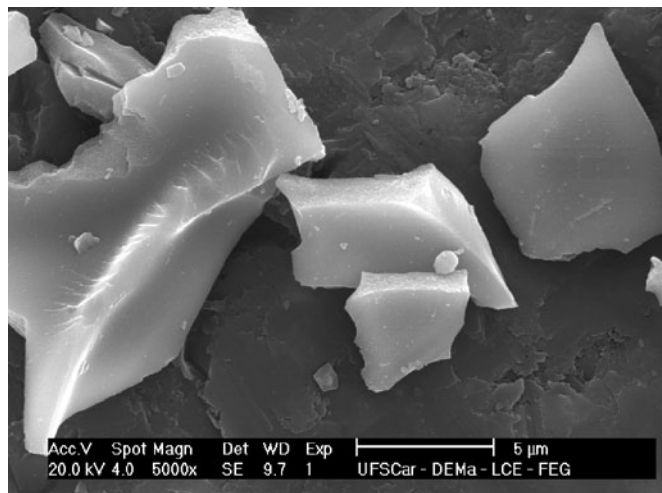


Figura 7. Micrografías obtenidas con MEB del sólido sintetizado por Pechini, y tratado térmicamente a 450 °C durante 3 horas, [5000X].

En la figura 7 se observa una fotografía obtenida con MEB de la muestra sintetizada y tratada a 450°C, durante 3 horas. En esta fotografía se observan partículas secundarias, agregados entre 5 y 15 μm, con una textura superficial muy fina. El método de Pechini favorece la obtención de agregados debido a la gran sinterabilidad de las partículas primarias [10].

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo, y lo anunciado durante el análisis de los mismos, se puede concluir lo siguiente:

- Utilizando técnicas espectroscópicas, RMN y FTIR, se estudio la conformación de la resina durante el proceso de síntesis. En él se identificaron las especies químicas que conformaban el sistema y se propuso un modelo de estructura para la resina polimérica.
- El sólido obtenido por el método de precursor polimérico era amorfo, aún para tratamientos a 350°C, y presento como principal fase cristalina la anatasa para tratamientos a 450°C.
- Su tamaño de partícula primaria fue de aproximadamente 100 nm y presentó muchos aglomerados. Este método, reproducible, garantizaría características predeterminadas del producto, pequeño tamaño de partícula y buena pureza química, que lo hacen muy adecuado para diversas aplicaciones tecnológicas que actualmente se estudian al interior del grupo CYTEMAC.

AGRADECIMIENTOS

A Colciencias por la financiación del proyecto contrato RC.N°512-2009 y a la VRI-Unicacua por el apoyo administrativo y logístico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) U. Müller. «Inorganic Structural Chemistry ». 2a ed. Ed. John Wiley & Sons Ltda. England, pp. 57-58 (2007).
- (2) N. Serpone. «Solar Energy Mater». Solar Cells, 38, 369 (1995).
- (3) A. Fernández, A. Guzmán. «Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel». Trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca, pp. 19 (2007).
- (4) A. J. Moulson and J. M. Herbert. «Electroceramics, Materials, properties, applications». Chapman & Hall, (1990).
- (5) H. R. Clauser. «The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes». Editorial Labor S. A. Barcelona, pp. 806-807 (1990).
- (6) M. P. Pechini, US Patent No. 3,330,697 (11 July 1967).
- (7) H. J. Fecht. «Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications». Edited by A.S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 89-110 (1996).
- (8) M. S. Thompson, G. H. Wiseman. «Synthesis and microstructure of gel derived varistor precursor powders». Ceram. Int.; 15: 281-288 (1989).
- (9) Y. Franco. «Obtención y caracterización de recubrimientos de dióxido de titanio por el método de precursor polimérico (Pechini) y estudio preliminar de su uso como agente oxidante». Trabajo de Grado programa Química. Universidad del Cauca, pp. 80-90 (2009).
- (10) M. Vargas. «Síntesis por rutas químicas y caracterización del dióxido de titanio: estudio preliminar de sus acción fotocatalítica sobre células cancerígenas». Trabajo de Grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca (2010).

Recibido: 01/04/2011
Aceptado: 15/9/2011

NOVEDAD NOVEDAD

NOVEDAD NOVEDAD NOVEDAD



El presente libro aparece por la necesidad actual de fomentar y difundir el conocimiento de los Biomateriales, debido a su gran importancia económica y sanitaria, así como por su gran repercusión social.

Su contenido está basado en los cursos internacionales impartidos por la Red CYTED VIII.J, para estudiantes de Ciencia de Materiales, Ingeniería, Biología, Odontología, Medicina, etc., así como para profesionales de dichas disciplinas. El libro cubre, de una manera condensada y didáctica y con amplia bibliografía, las principales familias de los materiales actualmente empleados como Biomateriales así como aquellas aplicaciones más representativas de los mismos.

El carácter multidisciplinar de los Biomateriales justifica que en su elaboración hayan participado destacados especialistas: (físicos, químicos, biólogos, ingenieros, traumatólogos, odontólogos, patólogos, etc.), lo que contribuye a una visión amplia y actual de la problemática de dichos materiales.

PROMOCIÓN ESPECIAL

P.V.P. 47€



CYTED
CIENCIA Y TECNOLOGÍA PARA EL DESARROLLO



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

AS Adesign

www.asadesign.com
libros@asadesign.com

tel. 964 34 09 36
fax. 964 25 65 83