

2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“LA TITANIA, ( $TiO_2$ ) SU IMPORTANCIA  
Y SUS APLICACIONES”

TRABAJO MONOGRÁFICO  
DE ACTUALIZACIÓN  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
PRESENTA:  
MANUEL AGUILAR FRANCO



MÉXICO, D.F.

2000

REGISTRO PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

285956



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

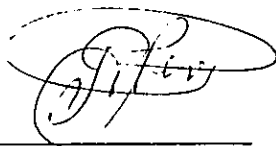
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado:

<b>Presidente</b>	Prof. María Asunción Castellanos Román
<b>Vocal</b>	Prof. María del Pilar Gutiérrez Amador
<b>Secretario</b>	Prof. José Guadalupe Pérez Ramírez
<b>1<sup>er</sup> Suplente</b>	Prof. Baldomero Gómez Reyes
<b>2<sup>do</sup> Suplente</b>	Prof. David Enrique Ruiz Trejo

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto de Física.



---

Asesor

Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez



---

Sustentante

Manuel Aguilar Franco

*En la escuela y en la vida, no basta desear, hace falta querer, no basta seguir, es necesario saber comenzar a querer de nuevo, cada vez que uno se ha parado por pereza, fracasos o caídas, la mayor desgracia que nos puede pasar, más que la poca memoria, es una voluntad débil, y nuestra mayor fortuna, más que un gran talento, es una voluntad firme y tenaz. Pero esta solo se temple al sol de un gran ideal, y solo se modela al fuego de los grandes ejemplos.*

## AGRADECIMENTOS

Agradezco a la UNAM y todos los profesores que tuve en la carrera, a las Maestras; Mary Castellanos y Ma. del Pilar Gutiérrez, por sus consejos y la paciencia en la revisión de mi tesis, y en especial al Dr. Bokhimi, por su paciencia, por brindarme la oportunidad de ser parte de su grupo y por la formación que me ha inculcado.

A mi familia, porque en ella adquirí noción de derechos y obligaciones, de valores, de conceptos y significados ante la vida, en su abrigo modelé mi carácter y los rasgos de mi personalidad.

A mis padres por su apoyo y la confianza.  
A mis tías y Marga por el apoyo y paciencia.  
A mis abuelos, por sus consejos y compañía.  
A mis hermanos; Juan Carlos, Oscar y Aarón.

Dedico también este trabajo a mis amigos y todos los compañeros con quienes compartí una clase, fiestas, quema de batas, fútbol, etc.

Pero de manera especial al Clan Jauría (Capi, Mike, Gabo, Erick, Benny, Reno, Sadapi, Abraham, †Daniel Romo, Adriana, Raquel, Rosa, Sara, Isela, Goretti y Jessica), por que los amigos son para siempre y las.....

También a Gabo Navarrete, la araña, Patty, Blanca, Marco, Santillán, Melo, Rosario, Iliana, Adrianita, Maricruz, Alfredo, Greys, Marina, Sonia, Apuleyo y Marta, Sandfn, chino y Macías.

A Rafael Pérez, Miguel Esquedas, Jorge García, Polo González, Ana Iglesias, Jazmin Torres, Mirna Pérez, Benjamín Riquelme, Abraham Valdovinos, Brenda Bonilla, Edgar Arévalo y Citlali Fuentes.

A Toño Morales, Dr. Amado y María Luisa.

*Seria bueno entender que la educación prepara, no solamente para satisfacer exigencias individuales, sino también motivos sociales, deberes ciudadanos y responsabilidades políticas. En general la educación verdadera es; reflexión y acción del hombre sobre el mundo para transformarlo.*

*Cuando uno ama lo que hace no es difícil obtener logros.*

A ti que apareciste en mi vida , en quien las virtudes se vuelven defectos y sus defectos virtudes, no todos ehí, por incondicional, por los momentos, las pláticas, tu amistad, por que crees que confío en ti aunque no lo exprese, por que apareces y desapareces y todo sigue igual, por compartir tus experiencias, por tu mentalidad, por que no te conozco, por los recorridos turísticos y culturales, siempre te recordaré.

A ti que volví a ver después de tantos años , por las llamadas, por el entusiasmo y apoyo.

A la persona con quien compartí mis aventuras, conversaciones, paseos, y en quien el mentalizarse en cierta forma de vida no le funciona, pero siempre le echa ganas.

A quien se convirtió en una gran amiga , por la confianza y porque tenia las amigas más guapas y por soportar mis burlas y bromas.

A ti que conocí en la prepa , por tu amistad y cariño, por escucharme Analight.

A ti amibita, por tus consejos, aunque lo sientas por los tres, por soportar mis bromas y burlas, por acabar con el mito de un amigo.

A ti por tu cariño, tus mensajes con encarguitos, y porque contigo me encuentro a plenitud, por ser tan aliviada, por aceptarme como soy, sin duda eres lo que buscaba, te extraño Nina.

A ustedes que me sacaron adelante, por los regaños, la formación, y la educación. Siempre estaré agradecido tías.

A ti papá por darme las bases y la ideología a si como el apoyo y creer siempre en mí.

A ti mamá por tus consejos, por tu amor y tu fe a prueba de todo.

A ti abuelito por tu cariño, tus consejos, tips y experiencias.

Y a ti abuelita por tu apoyo, cariño , por que te preocupaste demasiado por mí, por hacer que siempre tuviera los pies en la tierra con tus dichos, por adaptarte a mi época, por ser un ejemplo, alguien que jamás se cansa y a pesar de lo que pase siempre tienes una sonrisa, por inculcarme tu vanidad y orgullo, por mantenernos unidos a todos, gracias abue. Sin tu ayuda no hubiera sido tan fácil.

*Para saber que camino se ha de seguir, es necesario, saber donde se quiere llegar. El secreto de la energía y el nervio de todas nuestras acciones consiste en eso, pues esta firmeza de objetivo, hace imposible las vacilaciones en los momentos decisivos en que van a fijarse rumbos trascendentales.*

<b>Indice</b>	<b>Pag.</b>
1.- Introducción	6
2.- Estudio de mercado	10
3.- Propiedades Físicas y Químicas de la titania	20
3.1.- Polimorfismo del óxido de titanio	20
3.2.- Propiedades físicas de los polimorfos de $\text{TiO}_2$	23
3.3.- Propiedades químicas de los polimorfos de $\text{TiO}_2$	24
3.4.- Características cristaloquímicas de $\text{TiO}_2$	24
4.- Minería de extracción de la titania	30
5.- Síntesis de titania	36
5.1.- Procesos tradicionales	36
5.2.- Métodos recientes para la obtención de titania	40
6.- Aplicaciones de la titania	48
6.1.- Titania como catalizador	48
6.2.- Sensores	52
6.3.- Titania usada como pigmento en la industria de plásticos	56
6.4.- Titania en la industria del papel	58
7.- Conclusiones	61
8.- Bibliografía	65

## 1. Introducción

El elemento titanio fue descubierto en 1791 por William Gregor y cuatro años más tarde recibió su nombre en honor a los titanes de la mitología griega. Berzelius, en sus cartas menciona muchas veces a Gregor, haciendo referencia a su descubrimiento, los análisis que realizó y las propiedades que midió del mineral de donde dedujo la existencia del titanio. Gregor determinó de sus análisis que el mineral de titanio contenía 51% en peso de óxido de Hierro, 42.25 % de óxido de titanio, 3.50% de óxidos de silicio y 0.25% de óxido de manganeso, composición que corresponde al mineral de ilmenita. El titanio ocupa el noveno lugar en abundancia de los elementos que componen la corteza terrestre (litósfera), contribuyendo con el 0.63 % en peso del total, es superado en cantidad sólo por oxígeno, silicio, aluminio, hierro, magnesio, calcio, sodio, y potasio; además, es más abundante en orden de cinco a diez veces en comparación con los sulfuros y fosfuros, es un constituyente persistente de prácticamente todas las rocas cristalinas y los sedimentos derivados de ellas, está presente como óxido en la mayoría de los minerales y es el principal componente metálico de un grupo en el que los más comunes son: ilmenita, rutilo, arizonita, perovskita, leucoxeno, y esfeno o titanita, al mismo tiempo forma parte de la pirita, cuarzo, diatomita, y fluorita. Se ha encontrado dióxido de titanio como componente de caolines, arcillas, glauconitas, cemento portland, minerales de carbón, en cenizas volcánicas y meteoritos.

El titanio metálico se obtuvo en forma pura por la reducción del tetracloruro de titanio con sodio en 1910, pero no se usó sino hasta 1950 cuando se le nombró el metal maravilloso de la época, el uso de mayor importancia industrial del titanio es en forma de dióxido. Los primeros pigmentos blancos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se produjeron comercialmente en 1915; y en 1997 más del 50% de los minerales de titanio producidos en el mundo, se usaban en la manufactura de pigmentos blancos, 20 % para plásticos, 13 % para papel y 8 % para los demás aplicaciones tales como: tintas, refractarios, cosméticos, soldaduras etc.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) a presiones normales tiene tres formas cristalinas (polimorfos); anatasa, rutilo y brookita, estos materiales poseen propiedades químicas, dispersivas, ópticas, eléctricas, gran estabilidad química y carecen de toxicidad, características que lo hacen un material muy atractivo para diferentes aplicaciones de alta tecnología en áreas como catálisis,<sup>1,3</sup> donde se emplea como soporte<sup>1,4,5</sup> para catalizadores. La anatasa actúa como un soporte óptimo para catalizadores base en el hidrotratamiento de fracciones de petróleo, como son los de tungsteno y sulfuro de molibdeno. La mezcla de fases anatasa-rutilo es el mejor fotocatalizador para la oxidación de compuestos orgánicos y material inorgánico cuando la titania se utiliza para el tratamiento de agua. En electroquímica<sup>1,5</sup>, como fotoelectrodo en celdas electrolíticas fotovoltaicas<sup>6</sup>. En electrónica<sup>1,6</sup> es usado como material dieléctrico<sup>4,7</sup> en capacitores<sup>2</sup> ultra-delgados debido a su alta constante dieléctrica, en sensores<sup>2,4,5</sup> de gas y humedad, en recubrimientos, fibras y filtros ópticos<sup>2,3</sup> y es un material básico para integrar guías de onda<sup>2</sup> y celdas solares fotovoltaicas<sup>1</sup>.

\* <sup>1,2</sup> referencias bibliográficas



Además de las anteriores , sus aplicaciones industriales <sup>8-16</sup> a gran escala abarcan los siguientes rubros, como se especifica en la **tabla 1**

**Tabla 1**

<b>Campo de aplicación</b>	<b>Polimorfo de TiO<sub>2</sub></b>
Pigmentos	Anatasa y rutilo
Pintura y recubrimiento de materiales.	Rutilo
Plásticos.	Rutilo
Papel.	Anatasa y rutilo
Fibras y textiles.	Anatasa y rutilo
Tintas para impresión.	Rutilo
Refractarios, cerámicos y barnices.	Rutilo
Manufactura de cemento blanco.	Anatasa y rutilo
Conservadores y colorantes en alimentos	Anatasa
Jabones y productos farmacéuticos.	Anatasa
Cosméticos	Rutilo

Debido a su gran compatibilidad con la piel y membranas mucosas además de su buena dispersibilidad en soluciones orgánicas e inorgánicas se utilizan como absorbedores de luz ultra violeta, productos de protección solar, polvos cosméticos, cremas, dentríficos y desodorantes entre otros.

Las aplicaciones de este material son muy amplias abarcando diferentes sectores e industrias, al mismo tiempo, como se verá más adelante, la producción en México es prácticamente nula, esta situación motivó que mi asesor el Dr. José Gpe. Pérez Ramírez y un servidor decidiéramos llevar a cabo un trabajo en el que se reuniera la información conocida hasta el momento sobre el  $TiO_2$ , la cual debería abarcar desde su descubrimiento, aplicaciones, demanda, propiedades, procesos de fabricación, materias primas y sobre todo, como parte fundamental del trabajo, la información de lo que se hace actualmente en el mundo sobre este material, contenida en revistas internacionales de prestigio publicadas recientemente, el objetivo implícito dentro del presente trabajo es el de servir como base y referencia para todos aquellos que se interesen en el tema, y permita en un futuro desarrollar algún proyecto que tenga la finalidad de producir titania o alguno de sus precursores mediante procesos nuevos.

El trabajo consta en su parte inicial de un estudio de mercado, el cual permitirá situar la importancia, demanda, crecimiento de la producción, compañías productoras y dentro de ellas una relación de las que controlan el mercado hasta el año de 1997. Posteriormente se describen las propiedades físicas y químicas de la titania, así como los minerales utilizados en su producción, los procesos tradicionales y recientes utilizados para su fabricación, también se hace un desarrollo de sus principales aplicaciones, después se dan las conclusiones del trabajo y finalmente se reporta la bibliografía consultada.

## 2. Estudio de mercado.

La producción de titanio que se tenía en 1997 era aproximadamente 3 veces más que en 1965. En los últimos años el aumento se refleja en la producción por el método de cloro, el único que se está utilizando en las nuevas plantas. En la **Tabla 2** se muestra la producción mundial, y en la **Tabla 2.1** se detalla la producción de óxido de titanio en 1996.

**Tabla 2.-** Producción mundial de óxido de titanio de 1965 a 1997

Año	Proceso De Sulfato (ton/año)	%	Proceso De Cloro (ton/año)	%	Total (ton/año)
1965	1254000	90.3	135000	9.7	1389000
1970	1499000	77.4	437000	22.6	1936000
1972	1632000	78.7	441000	21.3	2073000
1974	1810000	77.1	538000	22.9	2348000
1976	1922000	74.5	657000	25.5	2579000
1977	1873000	72.3	716000	27.7	2589000
1978	1819000	71.4	729000	28.6	2548000
1980	1157000	42.5	964000	57.5	2721000
1985	1635000	63.4	945000	36.6	2580000
1988	1781000	60.2	1178000	39.8	2959000
1995	1450000	44.1	1840000	55.9	3290000
1996	1320000	39.1	2030000	60.9	3380000
1997	1664000	41.8	2322000	58.2	3986000

8.9. 17

Fuente

Tabla 2.1 .- Detalle de la producción de óxido de titanio en 1996

País	Compañía	Capacidad Mil Ton Met/Año	Proceso
América del Norte			
EUA	DUPONT		
	De Lisle, MS	280	Cloro
	Edge Moor, DE	128	Cloro
	Antioch, Ca	38	Cloro
	New Johnsonville, TN	320	Cloro
	MILLENIUM INORGANICS		
	Ashtabula, OH	104	Cloro
		86	Cloro
	Baltimore	51	Cloro
		44	Sulfato
	KEMIRA		
	Savannah, GA	54	Sulfato
	KERR-MCGEE		
	Hamilton, MS	145	Cloro
	LOUISIANA PIGMENT		
	Lake CHARles, LA	110	Cloro
CANADA			
	KRONOS		
	Varenes, PQ	20	Sulfato
		55	Cloro
MEXICO			
	DUPONT		
	Altamira	100	Cloro
América del Sur			
BRASIL			
	TIBRAS	55	Sulfato
Europa			
BELGICA			
	KRONOS		
	Gent	55	Cloro
	BAYER		
	Antwerp	24	Sulfato
FRANCIA			
	THANN ET MULHOUSE		
	Le Havre	110	Sulfato
	Thann	35	Sulfato
	TIOXIDE		
	Calais	110	Sulfato
FINLANDIA			
	KEMIRA		
	Pori	90	Sulfato

ALEMANIA			
	KRONOS		
	Leverkusen	35	Sulfato
		105	Cloro
	Nordenham	60	Sulfato
	BAYER		
	Uerdingen	105	Sulfato
	SACHTLEBEN CMEMIE		
	Duisburg-Hamborn	80	Sulfato
ITALIA			
	TIOXIDE		
	Scarlino	81	Sulfato
HOLANDA			
	KEMIRA		
	Rotterdam-Botlek	56	Cloro
NORUEGA			
	KRONOS		
	Fredrikstad	31	Sulfato
ESPAÑA			
	TIOXIDE		
	Huelva	80	Sulfato
REINO UNIDO			
	TIOXIDE		
	Grynsby	80	Sulfato
	Greatham	80	Cloro
	MILLENIUM INORGANICS		
	Stallingborough	109	Cloro
ARABIA SAUDITA		65	Cloro
SUDAFRICA			
	TIOXIDE		
	Johannesburg	45	Sulfato
ESTE DE EUROPA		217	Sulfato
ASIA/PACIFICO			
AUSTRALIA			
	TIWEST		
	Kwinana	80	Cloro
	MILLENIUM INORGANICS		
	Bunbury	79	Cloro
JAPON			
	ISHIHARA SANGYO		
	Yokkaichi	100	Sulfato
		55	Cloro
	Otras	166	Sulfato
KOREA			
	HANKOOK TITANIUM		
	Inchon	36	Sulfato
MALASIA			
	TIOXIDE		
	Telok Kalung	50	Sulfato

SINGAPUR			
	ISHIHARA SANGYO		
	Jurong	42	Cloro
TAIWAN			
	DUPONT		
	Kuan Yin	88	Cloro
INDIA		40	Cloro

Fuente <sup>9,17</sup>

En México hasta 1997 únicamente se producía titania en la planta de Dupont en Altamira, <sup>8,9,17</sup> Tamaulipas, con materias primas que se importaban de la matriz de Dupont en E.U.A. y en muy pequeña proporción en Oaxaca lo beneficiaba la planta de Rutilo S.A utilizando como materia prima el mineral de rutilo obtenido de yacimientos de la región de Pluma Hidalgo, Oaxaca.

En la **Tabla 2.2** se pueden ver los movimientos de importación por razón social y en dólares que México realizó de enero a noviembre de 1997.

En la **Tabla 2.3** se detalla la exportación de EUA de diciembre de 1996 a diciembre de 1997.

En la **Tabla 2.4** se muestra la importación de EUA para consumo de diciembre de 1996 .

En la **Tabla 2.5** se listan las empresas que controlan el mercado en la producción de titania detalladas en orden alfabético

Tabla 2.2.- Importación de óxido de titanio

Origen	Razón Social	Dólares Ene-Nov 97
EUA		
	Ge Plastics S.A de C.V	580880
	Dulces Arbor S.A de C.V	212307
	Pinturas Doal S.A de C.V	116380
	Warner Jenkinson S. A de C.V	107966
	Química Rana de Monterrey S.A	107040
	Degussa México S.A de C.V	95444
	Polimar S.A de C. V (Resinas)	94955
	Empresa sin descripción	88020
	EMP. AGA S.A	81945
	Electrpdos Monterrey S.A de C.V	80418
	Du pont S.A de C.V	61012
	Dulces de Calidad de México S.A	45334
	Empresa sin descripción	32305
	Industrial Fulmex S.A de C. V	28341
	Esvimex S.A de C.V	27405
	Nova Productos Químicos S.A	17800
	Biosafety de México S.A de C.V	14162
	The West Company México S.A	12503
	Compañía Hulera Goodyear Mex	9411
	Química Industrial Norte S.A	8385
	Procter and Gamble México S.A	4056
	Fordath S.A de C.V	2614
	Industrias Sandelos S.A de C.V	2300
	Productos Coqueta S.A de C.V	2178
	Productos y diseños de Mármol	2100
	Laminados de Barro S.A de C.V	1800
TOTAL		1837061
ALEMANIA		
	Fibras químicas S.A	756099
	Celanese Mexicana S.A	382722
	Fibras nacionales de Acrílico	338075
	Nylon de México S.A	336582
	Chemiplastica S.A de C.V	35600
	B D F México S.A de C.V	21653
	Merck México S.A	8065
	Nyltek S.A de C.V	1679
	Empresa sin descripción	1476
TOTAL		1881951
BELGICA		
	Ferro Mexicana	108000
	Esvimex S.A de C.V	100000
	Bayer de México S.A de C.V	16830
	Empresa sin descripción	146
TOTAL		224976
CANADA		
	Degussa de México S.A de	179481
	Procter and Gamble México	147349
	Empresa sin descripción	1740
TOTAL		328570

JAPON		
	Nyltek S.A de C.V	132165
	Herberts México S.A de C.V	5772
TOTAL		137937
CHINA		
	Ferro Mexicana S.A de C.V	70950
	Esvimex S.A de C.V	55036
TOTAL		125986
SUDAFRICA		
	Lincoln Electric Mexicana S.A	95400
INDONESIA		
	Niltek S.A de C.V	63904
REINO UNIDO		
	Recubrimientos Plásticos S.A	60809
HONG KONG		
	Esvimex S.A de C.V	53336
R. F. CHECA		
	Industrias fulmes S.A de C.V	36721
COREA DEL SUR		
	Dong Nam México S.A de C.V	7889
ESPAÑA		
	Empresa sin descripción	2708
ITALIA		
	Empresa sin descripción	642
FRANCIA		
	Empresa sin descripción	357
IRLANDA		
	Empresa sin descripción	253
COMUNIDAD ECONOMICA		
	Empresa sin descripción	117

Fuente<sup>10</sup>

Importación total de México 4,858,617 dólares durante el periodo de enero-noviembre de 1997.



Tabla 2.3.- Exportación de EUA durante el periodo Dic.1996-Dic. 1997.

País	Cantidad (kilogramos)	Dólares
MEXICO	16450362	2701000
BELGICA	6935748	1034900
JAPON	522339	882100
TAIWAN	3566716	620600
KOREA SUR	1972715	381900
TAILANDIA	13000853	219600
SINGAPURE	1298180	198900
CANADA	501970	104200
U.K	558681	84000
HOLANDA	326592	55000
CHILE	215843	42000
ISRAEL	29645	39700
H. KONG	160450	32100
VENEZUELA	96077	31900
BRASIL	125608	28500
AUSTRALIA	144231	24100
SURINAM	75824	18000
CHINA	102797	17500
HAITI	59253	17200
BERMUDA	55279	12400
FRANCIA	45829	10900
ALEMANIA	53474	10800
FILIPINAS	38803	10600
INDONESIA	37693	8900
N. ZELANDA	51072	8400
INDIA	51123	8000
NIGERIA	40020	7700
R. DOMINICA	29030	6000
MALASIA	31447	5200
IVORY COAST	29256	5200
ITALIA	23962	5000
AUSTRIA	24638	3600
CAMERUN	16511	3500
VIETNAM	19687	3300
COLOMBIA	11921	2700
IRLANDA	16242	2600
LUXEMBURGO	8847	2600
SWITZERLAND	16663	2400
JAMAICA	9717	2200
BOLIVIA	10000	1900
SUDAN	10523	1900
COSTA R.	5627	1500
ESPAÑA	2588	1400
SUECIA	9894	1400
GUATEMALA	5582	1400
GUYANA	3999	1300
PERU	2679	1200
ARGENTINA	1159	800
OMAN	5794	800
ANTIGUA	1720	400
BELICE	3215	300
FINLANDIA	1751	300
RUMANIA	1895	300

Fuente<sup>19</sup>

Exportación total de EUA 6,670,100 dólares para 46,821,524 kilogramos

Durante el período comprendido entre diciembre de 1996 a diciembre de 1997 México fue el país que mayor cantidad de titanio compró a E.U. A.

Tabla 2.4.- Importación de EUA para consumo periodo dic. 96 – dic. 97.

País	Cantidad (kilogramos)	Dólares
FRANCIA	7964269	1002900
JAPON	445044	460800
ALEMANIA	2226164	395000
BELGICA	1767926	267200
CZECH REP.	1061136	159500
U. K.	801836	120400
CHINA	1049438	108000
POLONIA	551500	80900
UCRANIA	470000	62600
FINLANDIA	8200	22800
SWITZERLAND	1841	20400
ESPAÑA	19000	14400
ESLOVAKIA	49986	7600
BRASIL	37000	6800
H. KONG	68000	6300
HOLANDA	20412	4200
CANADA	14044	3400
TOTAL		2743200

Fuente<sup>19</sup>

Importación total de USA 2,743,200 dólares para 16,553,955 kilogramos.

**Tabla 2.5.- Empresas que controlan el mercado en la producción de titanio detalladas en orden alfabético:**

<b>Empresa</b>	<b>Localización</b>
Ashland Chemical Inc	(EUA)
Bayer AG	(ALEMANIA)
China Metal & Chemical Co Ltd	(TAIWAN)
Cinkarna Metallurgical & Chemical Industry	(ESLOVENIA)
Degussa AG	(ALEMANIA)
E I Du Pont de Nemours & Co	(EUA)
Fuji Titanium Industry Co Ltd	(JAPON)
Furokawa Co Ltd	(JAPON)
Hankook Titanium Ind Co Ltd	(KOREA)
Hanson Plc	(REINO UNIDO)
Hindustan Chemical Industries	(INDIA)
Imperial Chemical Industries Plc	(REINO UNIDO)
Ishihara Sangyo Kaisha Ltd	(JAPON)
Kemira OY	(FINLANDIA)
Kerr-McGee Chemical Corp	(EUA)
NL Industries Inc	(EUA)
Oregon Metallurgical Corp	(EUA)
Precheza AS	(REPUBLICA CHECA)
Rhone-Poulenc SA	(FRANCIA)
Sachtleben Chemie GmbH	(ALEMANIA)
Sakai Chemical Industry Co Ltd	(JAPON)
Shanghai Pacific Chemical group Corp	(CHINA)
Sigma-Aldrich Chimie Sarl	(FRANCIA)
Tayca Corporation	(JAPON)
Tibras- Titanio Do Brasil SA	(BRASIL)
Ticor Ltd	(AUSTRALIA)
Titan Kogyo Kabushiki Kaisha	(JAPON)
Tohkem products Corporation	(JAPON)

Fuente<sup>20</sup>

De ellas las de mayor importancia son: Du pont, Bayer, NL industries (Kronos), Rhone-Poulenc, Kemira, Degussa y Kerr-Mcgee.

## **Comentarios con respecto al estudio de mercado**

Mediante el análisis del estudio de mercado podemos observar que la producción de titania por el método de cloro se ha incrementado en los últimos años, y en las nuevas plantas que se están fabricando es el único que se utiliza.

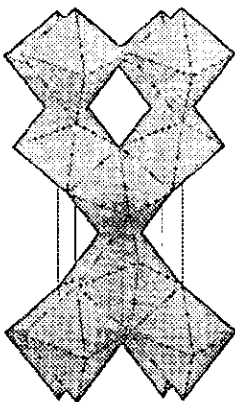
Durante 1997 México fue el principal importador de óxido de titanio de EE. UU y la escasa cantidad de titania que nuestro país producía se realizaba en la planta de Altamira , Tamaulipas y en menor cantidad aún, al grado que en los reportes internacionales de ese año no lo toman en cuenta, lo beneficiaba la planta de Rutilo S.A en Pluma Hidalgo, Oaxaca.

### 3. Propiedades físicas y químicas de la titania.

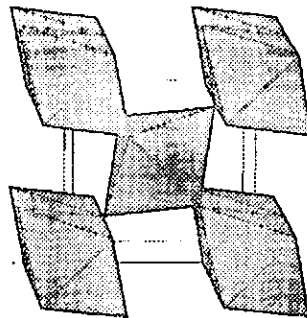
#### 3.1.- Polimorfismo del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

A presiones normales puede tener tres diferentes fases cristalinas (polimorfos): brookita, anatasa, y rutilo <sup>6,8,9,21,22</sup>. En todas las fases se tiene un átomo de titanio en el centro de un octaedro deformado con átomos de oxígeno en las esquinas ( $\text{TiO}_6$ ), las diferentes fases cristalinas se distinguen por el número aristas que comparten de ese octaedro, en la red tetragonal de anatasa **fig 3.1.1**, cada uno de los octaedros  $\text{TiO}_6$  comparte cuatro aristas con sus vecinos. En la red tetragonal de rutilo **fig 3.1.2** cada  $\text{TiO}_6$  comparte dos aristas opuestas formando una cadena de octaedros y en el caso de la red ortorrómbica de brookita **fig 3.1.3** tres octaedros están conectados en las esquinas y uno más se une por tres aristas a los otros tres, lo anterior, causa una densidad de masa diferente para cada fase.<sup>1,9</sup>

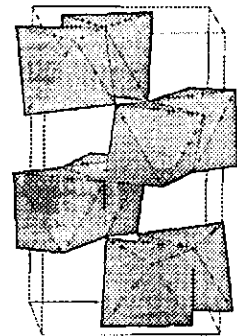
**Fig.- 3.1.1 Anatasa**



**Fig.- 3.1.2 Rutilo**



**Fig.- 3.1.3 Brookita**



Rutilo es la única fase estable, mientras que anatasa y brookita son ambas metaestables y mediante tratamiento térmico se convierten exotérmicamente a rutilo, la temperatura de transformación, tamaño de cristal y morfología de la fase dependen en gran parte de la historia de la muestra, la naturaleza y estructura del precursor, las condiciones y método de preparación.

La mayoría de los métodos químicos de preparación dan como producto la fase metaestable de anatasa, la cual, se transforma exotérmica e irreversiblemente a la fase estable de rutilo mediante tratamiento térmico en el rango de temperaturas de 400 a 1200° C<sup>21,23</sup>. De estos tres polimorfos, rutilo y anatasa son los de mayor importancia industrial, económica y por tanto de investigación como se observó en el estudio de mercado.

Se conoce<sup>24</sup> que a altas presiones el TiO<sub>2</sub> tiene dos polimorfos más, la fase rutilo es estable hasta 12 Gpa, en donde inicia la transición a la fase tipo baddeleyita monoclinica, misma estructura de la fase estable a temperatura ambiente de ZrO<sub>2</sub>, la cual se forma a 20 Gpa y 1043 K, esta fase bajo descompresión se convierte a la fase tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> ortorrómbica a 7 Gpa, las fases tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> ortorrómbica y la monoclinica tipo baddeleyita pueden también ser producidas por compresión o descompresión de anatasa.

### Diagramas de fases de TiO<sub>2</sub>

fig 3.1.4 a bajas presiones

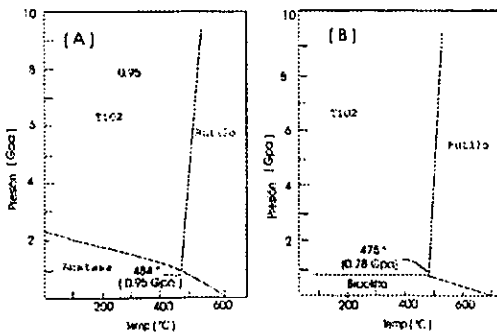
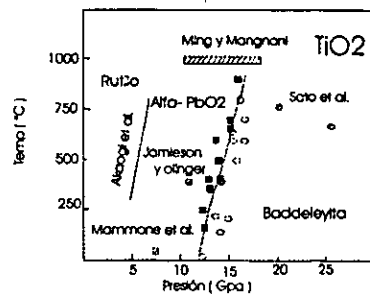


fig 3.1.5 a altas presiones



Estas fases polimórficas de la titania a altas presiones y en general las de los diferentes óxidos cerámicos son de gran interés en áreas como la geofísica, pues proveen una analogía con el sistema de SiO<sub>2</sub>.

De los tres polimorfos a presiones normales, el rutilo es la fase más estable termodinámicamente, aunque la anatasa y la brookita pueden ser estables por largos periodos. Arriba de 700° C la conversión de anatasa a rutilo toma lugar muy rápidamente, si se fabrica por métodos tradicionales, la brookita es difícil de producir. En la tabla 3 se presentan los datos cristalográficos de la titania Fig.- 3.1.1

**Tabla 3.1.1-** Datos cristalográficos para polimorfos de TiO<sub>2</sub>

Fase	Rutilo	Anatasa	Brookita
Símbolo	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Peso molecular	79.890	79.890	79.890
Z	2	4	8
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómico
Grupo puntual	4/mmm	4/mmm	Mmm
Grupo espacial	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Celda Unitaria			
A(Å)	4.5845	3.7842	9.184
B(Å)			5.447
C(Å)	2.9533	9.5146	5.145
Volumen de celda	62.07	136.25	257.38
Vol. Molar	18.693	20.156	19.377

La estabilidad de la red disminuye con el incremento en el número de aristas compartidas en la cadena de rutilo a anatasa, para los cuales el calor estandar de formación son  $944.5 \times 10^3$  y  $939.3 \times 10^3$  kJ/kmol, respectivamente.

### 3.2.- Propiedades Físicas de los polimorfos de TiO<sub>2</sub>

El punto de fusión del TiO<sub>2</sub> es de 1800° C. Arriba de 1000° C la presión parcial del oxígeno se incrementa continuamente hasta que se libera y se forman óxidos de titanio de baja valencia (Ti<sup>3+,2+,0,-1,-2</sup>) lo cual se acompaña por cambios en el color y conductividad eléctrica, el punto de ebullición es de 2500° C

De la tabla 3.2.1 se observa que el rutilo tiene la más alta densidad y la estructura más compacta, y por consiguiente presenta mayor dureza que la anatasa y la brookita:

Tabla 3.2.1.- Dureza de los Polimorfos de TiO<sub>2</sub>

Nombre	Rutilo	Anatasa	Brookita
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	4.2143	3.8995	4.123
Dureza de Mohs	6.5-7.0	5.5-6.0	5.5

En la siguiente tabla 3.2.2 se muestran parámetros estructurales de las fases de TiO<sub>2</sub>, así como un parámetro  $\sigma^2$  como una medida de la distorsión octaédrica.

Tabla 3.2.3.- Parámetros estructurales de TiO<sub>2</sub>

Fase	Longitud de enlace Ti - O (Å)	Angulo de enlace O - Ti - O	$\sigma^2$ (° <sup>2</sup> )
Anatasa	4 - 1.934 2 - 1.980	4 - (92.4°), 4 - (78.1°) 4 - (101.9°)	105
Brookite	2 - 1.99 1.87, 1.92, 1.94, 1.95	77.2°, 80.1°, 80.1°, 85.3°, 87.1°, 89.2°, 93.7°, 93.8°, 95.1°, 96.1°, 97.3°, 104.8°	68.6
Rutilo	4 - 1.949, 2 - 1.980	2 - (98.8°), 2 - (81.2°), 8 - (90.0°)	28.16



El dióxido de titanio es un material semiconductor altamente sensible y absorbe radiación electromagnética en la región de UV cercano, la diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción en el estado sólido es de 3.05 eV para rutilo y 3.29 para anatasa, correspondiente a una banda de absorción a 415 nm para rutilo y 385 nm para anatasa.

### **3.3.- Propiedades Químicas del TiO<sub>2</sub>**

La titania es anfótero con muchos ácidos y bases con características débiles, bajo hidrólisis los titanatos metálicos y ácidos titánicos forman oxohidróxidos de titanio amorfos, es químicamente muy estable y no lo atacan muchos reactivos orgánicos e inorgánicos, el óxido de titanio se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico, es atacado y disuelto por mezclas de materiales alcalinos y ácidos, reacciona a altas temperaturas con agentes reductores como monóxido de carbono, hidrógeno y amoníaco para formar óxidos de titanio de baja valencia, pero no se forma titanio metálico, también reacciona con cloro en presencia de carbono arriba de 500° C para formar tetracloruro de titanio, precursor de gran cantidad de alcóxidos.

### **3.4.- Características Cristaloquímicas de TiO<sub>2</sub>**

El área específica de superficie de pigmentos de titania pura puede variar ente 0.5 y 300 m<sup>2</sup>/g dependiendo de la aplicación, dicha superficie está saturada por enlaces coordinados de agua, la cual forma iones hidroxilo con el titanio y de acuerdo al tipo de enlace entre estos iones, estos grupos tendrán carácter ácido o básico, de este modo la superficie de la titania siempre es polar y tiene una influencia decisiva en las propiedades de pigmento como dispersibilidad y resistencia al ambiente.

La presencia de los grupos hidroxilo produce reacciones posibles inducidas fotoquímicamente, es decir la descomposición de agua hacia hidrógeno y oxígeno y la reducción de nitrógeno hacia amoníaco e hidrazina.

Estudios previos <sup>25,26</sup> han demostrado que las propiedades de la titania pueden ser influenciadas por sus fases polimorfas, las cuales dependen fuertemente del método de síntesis<sup>27</sup>, tratamiento térmico <sup>28</sup>, la composición, cinética de cristalización y estructura del precursor <sup>29</sup>, pH, crecimiento de grano, impurezas (dopantes) <sup>30-33</sup>, además del tamaño del radio atómico <sup>34</sup> y la valencia de las impurezas.

Cuando la titania es sometida a tratamientos térmicos, dichos tratamientos causan una relajación en la red y con ello la transición a la fase rutilo que es la más estable termodinámicamente.

Se ha observado que cuando el  $\text{TiO}_2$  es preparado por el método de sol – gel las fases presentes dependen también del catalizador de hidrólisis utilizado. <sup>35</sup> Si bien la anatasa puede existir entre 70 y 900° C, brookita existe solamente a temperaturas menores de 500 °C y el rutilo entre 70 y 1800 ° C. <sup>36</sup> Se conoce que la temperatura de transformación y por lo tanto las propiedades, se <sup>37</sup> modifican de manera importante por la naturaleza y la cantidad de las impurezas presentes en el sistema. Se ha visto que la adición a la anatasa de cationes de  $\text{Li}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{V}^{+3}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  como óxidos o fluoruros y los metales Pb, Pt, Ag, Au, Cr, Ru y Rh<sup>38</sup> como impregnantes, favorecen la transformación promoviendo y acelerando la transformación a rutilo, mientras que la presencia de impurezas en la anatasa como:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PO}_3^{4-}$ ,  $\text{SO}_2^{4-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{P}^{+5}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Na}_x$ , inhiben y retardan la transformación.

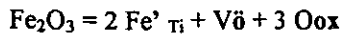
Un análisis de las estructuras cristalinas de anatasa (A) y <sup>38</sup>rutilo (R) muestran que la transformación involucra un colapso de la estructura abierta de la (A) y la estructura cerrada del ( R ) con un cambio de volumen de alrededor de 8 %, ocasionado por la ruptura de dos de los seis enlaces Ti – O de la coordinación octaédrica del titanio en la fase anatasa para formar nuevos enlaces en el rutilo <sup>39</sup> .

El mecanismo acelerador o inhibidor de la transición A –R por aditivos no está completamente entendido, pero para interpretar el cambio de vacancias de oxígeno en la estructura de anatasa por la presencia de iones dopantes se ha propuesto el mecanismo de defectos de estructura , sustitucional o intersticial , y de acuerdo a este concepto el efecto acelerador de los iones promotores se considera que se lleva a cabo por que dichos iones sustituyen al Ti <sup>4+</sup> en la estructura de la anatasa creando vacancias de oxígeno, y por el contrario el efecto de lo iones inhibidores se explica suponiendo que con la sustitución de los iones por el Ti <sup>4+</sup> se reduce el número de vacancias de oxígeno. Un material con mayor número de defectos (vacancias, intersticios, etc.) es termodinámicamente mas estable .

Se ha propuesto que la formación de vacancias de oxígeno favorece la nucleación de rutilo <sup>40</sup> y en base a esas hipótesis el efecto promotor en el caso particular de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la transición de fase, puede explicarse asumiendo que el Fe<sup>3+</sup> difunde en la red de Titania formando vacancias de oxígeno, con lo cual se favorece la nucleación de rutilo. La difusión de Fe<sup>3+</sup> probablemente inicia en el punto en el que tienen contacto partículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en el calentamiento de la anatasa en presencia de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los datos de la literatura sustentan este mecanismo porque el Fe<sup>3+</sup> es soluble tanto en anatasa como rutilo, <sup>41,42</sup>el límite de solubilidad de Fe<sup>3+</sup> en rutilo varía entre 0.5 y 0.9 % mientras que para anatasa es mayor de 1%. Más aún la solubilidad de Fe<sup>3+</sup> es favorecida por el hecho de que el radio iónico del Fe<sup>3+</sup> (0.0645nm) y el de Ti<sup>4+</sup> (0.0685nm) son muy parecidos.

De acuerdo con lo anterior es razonable asumir que  $\text{Fe}^{3+}$  sustituye a  $\text{Ti}^{4+}$ , situación confirmada por D. L. Carter <sup>43</sup> y A. Amorelli,<sup>44</sup> quienes usaron técnicas de resonancia paramagnética electrónica.

Las vacancias de oxígeno debido a la disolución de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red de la anatasa se forman en la superficie de titanio de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde:

$\text{Fe}'_{\text{Ti}}$  : es un hierro cargado o un sitio de titanio

$\text{V}\ddot{\text{O}}$  : es una vacancia de oxígeno cargada doblemente

$\text{ox}$  : es un anión neutral o sitio de anión

Como ocurre en  $\text{TiO}_2$  reducido las vacancias de la superficie pueden migrar rápidamente hacia el interior de  $\text{TiO}_2$ , así la movilidad de las vacancias favorecen la nucleación de rutilo tanto en la superficie como en el interior de las partículas de anatasa.

La difusión de  $\text{Fe}^{3+}$  en el interior de  $\text{TiO}_2$ , aumenta la temperatura e incrementa la concentración de vacancias de oxígeno para conservar la neutralidad de la carga.

Adicionalmente un incremento en el nivel de concentración del contenido de hierro disuelto favorecerá una gran difusividad, porque el transporte de masa en  $\text{TiO}_2$  está controlado por la difusión de oxígeno.

A  $850^\circ \text{C}$  el  $\text{Fe}^{3+}$  difunde más rápido en la red de  $\text{TiO}_{2-x}$  que en  $\text{TiO}_2$  estequiométrico lo que comprueba que los defectos atómicos de estructura de  $\text{TiO}_2$  influyen significativamente en el transporte de masa de las impurezas. <sup>45</sup>

Las impurezas que aumentan la concentración de vacancias de oxígeno aceleran la transformación anatasa- rutilo y cuando sus valencias son mayores de 4, la retardan. Esto no se cumple para  $V^{5+}$  y  $Mo^{6+}$  quienes aceleran la transición cuando se esperaría que fuera más lenta.

También se ha visto que la cinética de transformación de la fase cristalina depende fuertemente de las características de los dopantes, es decir de los radios y las cargas eléctricas (valencias) de los iones dopantes, como se mencionó anteriormente un ion dopante puede introducirse en una red por sustitución o intersticialmente, lo cual dependerá de la relación entre el radio iónico del dopante y los elementos que forman la red, o si su tamaño es mayor que el de oxígeno, se intercala en la matriz, deformándola.

Cuando los iones se introducen sustitucionalmente en la red, debido a su propia estequiometría, se producen deficiencias de oxígeno en el cristal, liberando un poco de espacio en el cristal útil para promover la transición de fase anatasa – rutilo, pues ambos, los aniones y cationes en la titania necesitan espacio para moverse e iniciar la transición de fase. Al final de la misma, la estructura se contrae produciendo la fase rutilo.

Existen muchos caminos para producir ese espacio extra, pero uno de los más utilizados es el método de Sol – Gel. Mediante este método se agregan las deficiencias locales de la matriz producidas por la presencia de especies de  $Ti^{3+}$  a las deficiencias de oxígeno parcialmente inducidas por la presencia de iones dopantes produciendo vacancias en la estructura de la titania.

## Comentarios a las propiedades físicas y químicas de TiO<sub>2</sub>

Las propiedades de los fases polimorfas y por tanto sus aplicaciones se ven afectadas por la historia de la muestra, tratamiento térmico, crecimiento de grano, las condiciones y método de preparación. La mayoría de ellos dan como producto el polimorfo de anatasa. Si el material se dopa con algún otro óxido, las características del ion dopante, tales como; tamaño, radio iónico y valencia, también afectarán la transformación de fase y determinarán la presencia o ausencia de los diferentes polimorfos. El efecto promotor o inhibidor de la transformación de fase por aditivos se interpreta proponiendo un mecanismo de defectos de estructura, sustitucional o intersticial, el cual explica el cambio en las vacancias de oxígeno en la estructura cristalina.

#### 4. Minería de extracción de la titania <sup>8-10,46-51</sup>

El titanio es un constituyente característico de rocas ígneas y metamórficas y los sedimentos derivados de ellas, aparece en más de 45 minerales diferentes, principalmente como óxidos, titanatos, y silicotitanatos; sin embargo también se encuentra en silicatos y en pequeña proporción en niobatos y tantalatos.

Los minerales mas comunes utilizados como materias primas <sup>8-10</sup> naturales para la producción de titania son: ilmenita, rutilo, leucóxeno o pseudorutilo, titanomagnetita y, algunos materiales sintéticos como escorias de titanio y rutilo sintético. Actualmente se está usando anatasa brasileña en lugar de los metales titaníferos tradicionales. En la tabla 4.1 se muestra el contenido de  $TiO_2$  en los diferentes minerales.

Tabla 4.1.- Minerales más representativos de titania en función del contenido

Mineral	Fórmula	Contenido de $TiO_2$ (%)
Brookita	$TiO_2$	90-100
Rutilo	$TiO_2$	92-98
Anatasa	$TiO_2$	90-95
Leucóxeno	$Fe_2O_3 \cdot TiO_2$	60-90
Perovskita	$CaTiO_3$	40-60
Ilmenita	$FeTiO_3$	35-60
Titanita	$CaTiSiO_5$	30-42
Titanomagnetita	$Fe(Ti)Fe_2O_4$	2-20

De los minerales naturales de titanio, solamente el rutilo, anatasa, leucóxeno, e ilmenita son de importancia económica, por ello sólo se dan detalles de estos cuatro.

Las grandes reservas mundiales de titanio se encuentran en forma de anatasa y titanomagnetita.

## Rutilo

El rutilo está formado principalmente por la cristalización de magma con contenidos altos de titanio y bajos de hierro, o por la metamorfosis de titanio en sedimentos o magnetitas, la concentración de rutilo en rocas primarias no se utiliza, por ello solamente pueden considerarse como reservas las sales en las que el rutilo aparece acompañado por el circón y/o ilmenita y otros minerales pesados.

Las reservas mundiales de rutilo están estimadas en  $28 \times 10^6$  toneladas incluyendo el macizo Pampialudo de la reserva mineral en Italia.

Como en el caso de la ilmenita, los grandes productores son Australia, Sudáfrica, USA en Arkansas, Virginia y Florida, Brasil e India, Camerún, Canadá, México en Pluma Hidalgo, Sierra Leona, Noruega, Senegal, República de Sudáfrica y Egipto.

En la **tabla 4.2** se detallan las concentraciones de un rutilo típico:

**Tabla 4.2.-** Composición en % en peso del mineral de rutilo en yacimientos

Componentes De rutilo	Australia	Sierra leona	Sudáfrica	Pluma Hidalgo Oaxaca *
TiO <sub>2</sub>	96.00	95.70	94.40	92.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	0.90	0.70	1.72
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.23	0.10	-
MnO	0.02	-	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.45	0.21	0.32	0.25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.50	1.00	0.65	-
ZrO <sub>2</sub>	0.50	0.67	0.46	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.20	0.65	0.43
CaO	0.02	0.04	0.02	1.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.04	0.02	0.37
SiO <sub>2</sub>	1.00	0.70	1.75	2.13
K <sub>2</sub> O	-	-	-	0.09
Cl	-	-	-	0.19

\* Donado por el Consejo de recursos minerales a cargo del Ing. Jesús Soberón Mobarak y la muestra fue analizada mediante espectroscopia de rayos X en la facultad de Química.



## **Anatasa**

Aún cuando anatasa ocurre en la naturaleza como uno de los tres polimorfos de  $\text{TiO}_2$ , también aparece generalmente como producto final del proceso de alteración de la ilmenita en las playas de arena.

Los depósitos más grandes de anatasa están en carbonatitas en Tapira y Salitre al sureste de Araxa en Minas Gerais, Brasil, aquí aparece como pseudomorfo, frecuentemente octaedros, con intercrecimientos de cuarzo fino. En los depósitos de sal en la playa los granos de anatasa secundaria son ligeramente translúcidos y de color amarillento a gris, con índices de refracción arriba de 2.5.

## **Leucoxeno (pseudo rutilo)**

A medida que el proceso de alteración de la ilmenita continúa, los granos aclaran su color, a este punto el color de los granos es amarillento o gris y tienen un pulido brillante, los colores pueden ser aumentados para identificarse exactamente por calentamiento a  $1000^\circ \text{C}$  por diez minutos en atmósfera oxidante, hasta esta etapa de alteración, el contenido de  $\text{TiO}_2$  de los granos alterados ha aumentado de 80 a 90 %; son parcialmente solubles en ácidos, y ligeramente paramagnéticos. Por muchos años estos granos fueron llamados leucoxeno. Temple en 1966 propuso el nombre de pseudorutilo para estos minerales. Fleischer (1987) determinó la fórmula química del pseudorutilo como  $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ , pero aún continúa utilizándose, el nombre de leucoxeno, en referencia a ilmenita fuertemente alterada.

Los principales productores de leucoxeno son Canadá, África del Sur, Japón y Noruega.

## Ilmenita

La ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) forma una serie incompleta de soluciones sólidas con geikielita ( $\text{MgTiO}_2$ ), y pirofanita ( $\text{MnTiO}_2$ ). Ilmenita y sus productos alterados son uno de los más abundantes minerales precursores de  $\text{TiO}_2$  en la tierra, sólo superados por los de anatasa; hay diferentes tipos de ilmenita que se beneficia para  $\text{TiO}_2$ ; el primero comprende depósitos primarios de rocas duras asociadas con gabros, dioritas y anortositas, que se usan principalmente en la producción de escoria de  $\text{TiO}_2$ , y el segundo tipo como depósitos secundarios (arenas). La ilmenita es muy resistente al ataque químico y se concentra por el desgaste de la acción atmosférica, los análisis químicos de diferentes minerales de ilmenita se muestran en la **tabla 4.3**, en ella se observa que este mineral tiene altas concentraciones de hierro en forma de hematita segregada o magnetita, lo cual hace que se reduzca el contenido de titania en la concentración.

Las rocas duras de ilmenita pueden ser fuertemente magnéticas (en asociación con magnetita) pero también pueden ser débilmente magnéticas o paramagnéticas, la ilmenita fresca e inalterada es negra con brillo metálico a submetálico.

Este mineral cambia muy lentamente de  $\text{FeTiO}_3$  cristalina a una mezcla amorfa de  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , y  $\text{TiO}_2$ , durante este proceso una parte de los óxidos de hierro son lixiviados de los granos para aumentar el contenido de  $\text{TiO}_2$ , el producto final de esta alteración puede ser tanto rutilo como anatasa.

La ilmenita fresca sin alterar es soluble en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ , pero conforme se altera, su solubilidad disminuye proporcionalmente, es decir los productos finales son insolubles en ácidos.

Tabla 4.3.- Análisis Químico de Ilmenitas comerciales en % en peso

Constituyente	AMC Capel Australia	WSL Australia	Tiwist Australia	CRL* Rusia	India	Ceylan Sudáfrica	Tellness Noruega	Brasil	Florida	Beenup Australia
TiO <sub>2</sub>	55.3	55-58	62.1	50.7	59.2	52.4	44.0	54.3	65.0	51.0
Fe Total	29.4	25-33	32.0	33.6	24.0	28.5	34.4	25.3	16.9	35.4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.6	10-16	0	29.2	0	0	13.1	24.6	24.1	13.8
FeO	18.4	23-28	0	17.0	0	0	32.4	10.4	33.0	0
SiO <sub>2</sub>	0.8	0.6	1.10	0.39	1.7	1.6	3.2	2.28	0.60	0.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35	0.6	1.20	0.47	1.6	1.2	0.76	2.45	1.2	0.12
ZrO <sub>2</sub>	0.17	0.20	0.20	0.13	0.3	1.1	0	1.13	0.2	0.04
MnO	1.31	1.40	1.10	1.20	0.4	0.9	0.30	1.53	1.1	1.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.05	0.11	0.06	0.2	0.2	<0.023	0.1	0.15	0.05
MgO	0.18	0.20	0.25	0.91	0.8	0.7	4.48	0	0.21	0.16
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.10	0.28	0.15	0.12	0.09	0.09	0.07	0.02
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	0.20	0.20	0.18	0.21	0.23	0.23	0.09	0.18	0.10
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.19	0.16	0.18	0.06	0.2	<0.1	<0.014	0.15	0.17	0.17
Th (ppm)	0	35	120	140	<20	218	224	0	33	8
U (ppm)	20	0	<10	<10	13	13	0	0	10	6

Dos terceras partes de las reservas conocidas de ilmenita que pueden ser beneficiadas económicamente, se encuentran en China, Noruega (ambos en forma de depósitos masivos) y la anterior Unión Soviética (arenas). En base a las capacidades comunes promedio, estos países pueden cubrir todos los requerimientos por 150 años. No obstante los países con la mayor producción son Australia (arenas), Canadá (depósitos masivos), Sudáfrica (arenas), y la ex Unión Soviética (arenas y depósitos masivos), otros países productores son EUA (arenas), India (arenas), Sri Lanka (arenas), Brasil (depósitos masivos), Madagascar, Malasia, Egipto, Argentina, Rumania, Suiza, Italia, Portugal, Yugoslavia, Finlandia, Sierra Leona, Mozambique, Corea, Vietnam, el desierto de Arabia, Japón, Filipinas, Senegal y México en la región de Huitzo y Telixlahuaca en Etlá, Oaxaca<sup>46-51</sup>, Tamaulipas, Sonora y Michoacán.

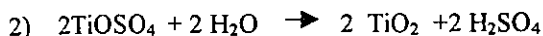
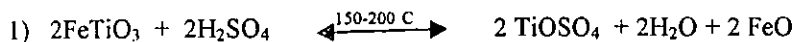
## 5. Síntesis de titania (TiO<sub>2</sub>)

### 5.1 Procesos tradicionales.

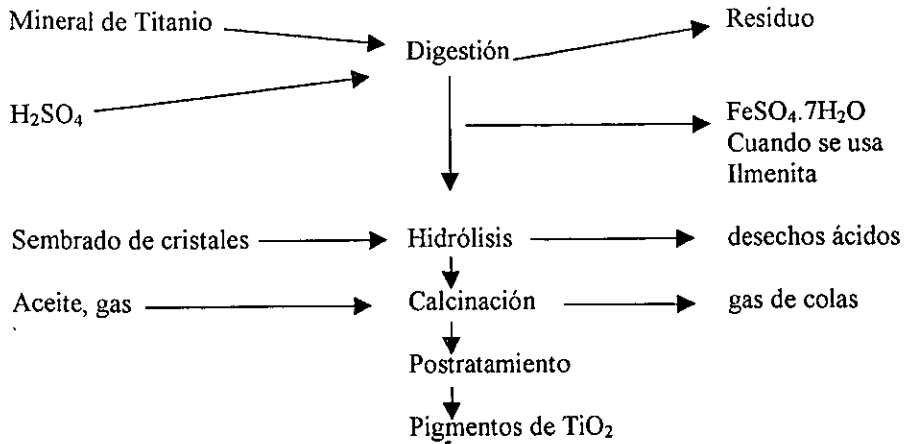
La producción de la titania industrialmente se realiza por dos procesos: Método del sulfato y método del cloro <sup>10,11,46,51</sup> ambos son procesos de dos etapas, la primera consiste en la purificación del mineral (ilmenita para el de sulfato y rutilo o ilmenita para el de cloro), en la que se obtiene un precursor del TiO<sub>2</sub>. En la segunda etapa se obtiene el TiO<sub>2</sub> al que se le da un tratamiento con óxidos orgánicos o inorgánicos para desarrollar las propiedades y calidad del material, como tamaño de partícula, características superficiales, entre otras, las cuales dependerán del tipo de aplicación.

En el proceso con el método de sulfato, se usa ácido sulfúrico como agente liberante, dicho método produce TiO<sub>2</sub> en fase anatasa y rutilo, fases que son controladas por nucleación y calcinación en la segunda etapa del proceso.

Reacciones:



## Diagrama de Proceso de sulfato para producir Titania

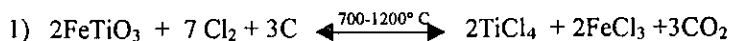


El proceso de sulfato inicia disolviendo el mineral de titanio en ácido sulfúrico, produciéndose una solución de titanio, hierro y otros sulfatos metálicos, posteriormente se llevan a cabo una serie de etapas que incluyen:

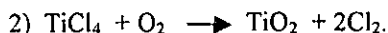
Reducción química, purificación, precipitación, lavado y calcinación, produciendo al final un pigmento de TiO<sub>2</sub>, la estructura cristalina de anatasa o rutilo, se controla por nucleación y calcinación.

Mediante el método de cloro se obtiene  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo, aquí el agente liberante es el cloro, en este proceso se tienen menor cantidad de subproductos, y uno de ellos ( $\text{TiCl}_4$ ) es de gran importancia para la producción de alcóxidos<sup>51</sup>, titanatos, y Ti metálico.

Reacciones:

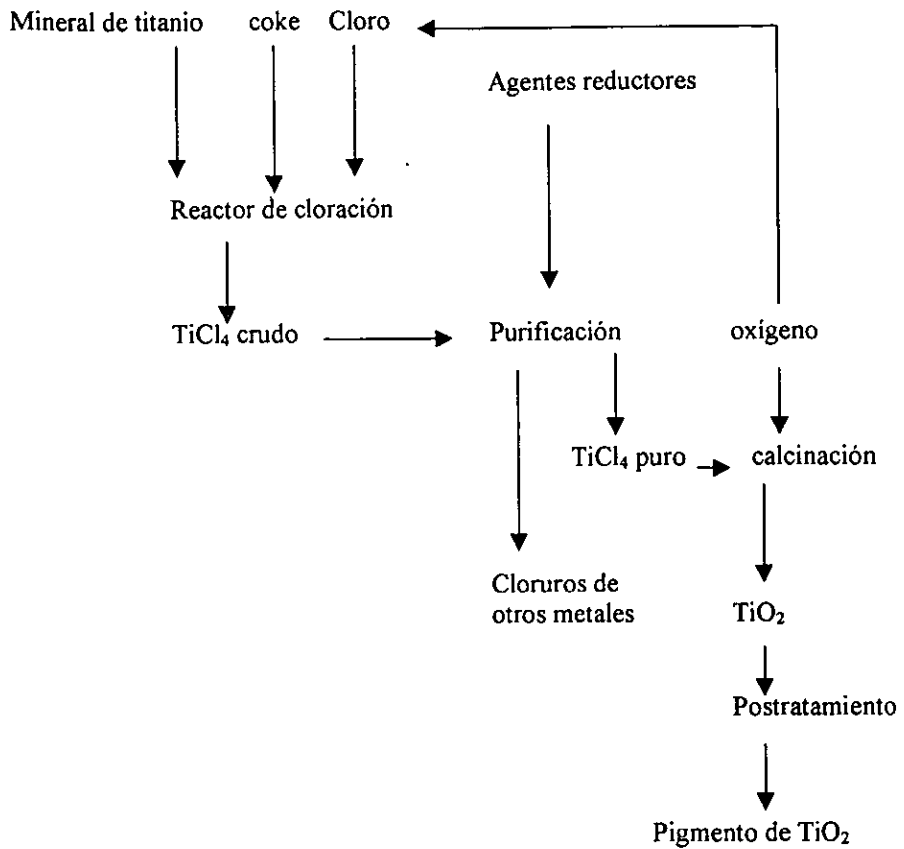


ó



Este proceso incluye reacciones a temperatura elevada y reacciones anhidras en fase vapor. Inicia cuando el mineral de titanio se hace reaccionar con cloro gaseoso bajo condiciones reductoras para obtener tetracloruro de titanio e impurezas de cloruros metálicos, las cuales son removidas para obtener un tetracloruro de alta pureza, que posteriormente se oxida a alta temperatura para producir  $\text{TiO}_2$ . La etapa de oxidación en el proceso de cloro, permite tener el control del tipo de cristal y la distribución del tamaño de partícula, produciendo titania con un alto poder de recubrimiento.

## Diagrama del Proceso de cloruros para producir titania





## 5.2.- Métodos recientes para la obtención de titania pura y en mezclas con otros óxidos.

En los últimos años se han utilizado diferentes métodos para la producción de materiales nanoestructurados de titania los cuales dan como producto  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa , y en algunos casos  $\text{TiO}_2$  en fase amorfa, a continuación mencionaré algunos métodos:

Producción de nanofases de titania usando el proceso de **condensación en fase gas**. El  $\text{TiO}_2$  fue el primer material cerámico producido por este método, pues es una de las nanofases más estudiadas<sup>52</sup> . Este proceso ofrece la ventaja de obtener una gran variedad de materiales extremadamente limpios, con poco o ningún contaminante en la superficie, en comparación con otras técnicas, como las que involucran solución química.<sup>53</sup> Las propiedades reportadas en la nanofase de  $\text{TiO}_2$  comparadas con las obtenidas por métodos convencionales, incluyen sinterizado a menor temperatura, incrementan su forma y sensibilidad de compresión, poseen una difusión mayor y su comportamiento catalítico aumenta.

Se han preparado partículas finas de titania por la **reacción en fase gas**<sup>54</sup> de  $\text{TiCl}_4$  y  $\text{O}_2$  . Los monómeros de  $\text{TiO}_2$  generados por la oxidación de  $\text{TiCl}_4$  inicialmente tienen forma de núcleos metaestables de anatasa, pero cuando estos crecen por el mecanismo de fusión-coagulación algunos de ellos se convierten en partículas de anatasa y otros se transforman hacia partículas de rutilo, fase termodinámicamente estable.

Se observa que el tamaño de partícula disminuye con el incremento de la temperatura de reacción y se incrementa con el aumento de la concentración de tetracloruro a 1273 K. El tamaño de partícula regularmente es de 55 a 65 nm.

También se ha preparado titania ultrafina amorfa usando hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio por **síntesis de deposición química en fase vapor (CVD)**. En este proceso se depositan sólidos de componentes gaseosos, y se ha reportado<sup>55</sup> que se producen las formas cristalinas (anatasa, rutilo) y amorfa de titania, dependiendo de las condiciones de reacción, temperaturas y concentraciones. Bajo este método se obtienen diámetros promedio de partícula primaria de 17 a 60 nm.

Entre los métodos de preparación de polvos, las **técnicas de fase vapor** son las más idóneas para la síntesis de muchas partículas finas sin agregados, en este caso **la pirólisis inducida con láser de CO<sub>2</sub>** en alcóxido de titanio ofrece la ventaja de tener una coherencia espacial capaz de proveer una zona de calentamiento muy pequeña y definida, tal que las partículas nucleadas y crecidas todas ellas bajo una historia idéntica de temperatura contra tiempo, lo cual se refleja en el pequeño tamaño de partícula y la distribución muy estrecha.

Este método está gobernado por muchos parámetros relacionados con los reactivos líquidos, cargas y el gas sensor, fuente láser y el diseño de la celda de reacción. Pese a ello los polvos de titania producidos muestran características ideales para soportes de catalizadores, es decir, las partículas son nanocristalinas con diámetros inferiores a 60 °A . Están monodispersados, son porosos y no contienen agregados. La estructura cristalizada generalmente es anatasa.<sup>56</sup>

También se han fabricado películas<sup>57</sup> microporosas de titania usando un proceso de dos etapas de repetición en el que utilizan alúmina porosa anódica como modelo. Las películas preparadas a partir de una suspensión de sol de TiO<sub>2</sub> presentan microporos de gran tensión y de alta proporción.

Se reporta<sup>58</sup> que se han preparado fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  por la **técnica de recubrimiento por inmersión**, método que tiene la ventaja de que se pueden fabricar soportes en formas complicadas y los recubrimientos delgados cristalizan en fase rutilo a relativa baja temperatura sin ningún cambio en la microestructura.

Otro método<sup>59</sup> utilizado en la preparación de polvos finos de  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  es la **hidrólisis de isopropóxido de titanio** bajo varias condiciones controladas, tales como cambio de pH, mediante reflujo de las especies hidrolizadas y por la incorporación de urea, obteniéndose anatasa, que posteriormente se trata térmicamente para obtener rutilo. La anatasa es estable hasta  $600^\circ\text{C}$  y a  $700^\circ\text{C}$  toma lugar la transición anatasa-rutilo. El área superficial de la anatasa es del orden de  $200\text{ m}^2/\text{g}$  a  $840\text{ m}^2/\text{g}$  y el volumen de poro de  $0.073$  a  $0.219\text{ cc/g}$ .

Las condiciones de preparación son particularmente decisivas en la temperatura de transformación de anatasa a rutilo y se ha encontrado que el **método de coprecipitación** produce anatasa, sin importar si se usan sulfatos o cloruros de titanio como precursores.

En los últimos años<sup>23</sup> se incrementó el interés en el diseño y desarrollo de materiales nanoestructurados porosos, químicamente estables, para separaciones a altas temperaturas en campos de separación, catálisis y sensores.

Las membranas de titania se proyectan como uno de los posibles candidatos para este tipo de aplicaciones, pues permiten ser empleadas directamente en la línea de proceso químico, lo cual es una ventaja muy importante para el proceso desde el punto de vista económico. Se ha observado<sup>23</sup> que membranas de titania sin soporte, pierden completamente su porosidad y área superficial cuando se calcinan a  $500^\circ\text{C}$  durante 8 hrs y se han identificado dos causas:

1).- El crecimiento de los cristales en anatasa antes de la transformación de fase a rutilo.

2).- El elevado sinterizado y crecimiento de grano en la fase rutilo como resultado de la transformación de fase.

Por lo tanto para mejorar la estabilidad del sistema, en las membranas de titania se debe buscar la forma de retardar el crecimiento de cristal en la fase anatasa, así como la velocidad de transformación, con lo cual, se retarda el aumento de sinterizado. Es importante notar que la transformación de fase por sí misma no causa la reducción de porosidad, pero sí el aumento de sinterizado como resultado del proceso de transformación y el crecimiento de grano en la fase transformada de rutilo, por lo que retardando la transformación se mejorará la estabilidad de la textura del poro con el consecuente retardamiento de la velocidad de sinterizado. Para enfrentar este problema se ha propuesto la síntesis directa de rutilo evitando la transformación de anatasa a rutilo en la formación de la membrana, lo cuál se ha realizado **mediante precipitación y crecimiento de partículas de rutilo formado "in situ"** durante la cohidrólisis de isopropóxido de titanio y  $\text{SnCl}_4$  bajo condiciones básicas<sup>23</sup> en donde se obtiene titania nanoestructurada estable a  $800^\circ\text{C}$ .

Otra alternativa es utilizar la técnica de **oxidación directa de  $\text{TiCl}_3$** , método que ha demostrado ser un camino para obtener rutilo con propiedades catalíticas muy atractivas, el procedimiento de síntesis utiliza como precursor tricloruro de titanio, se observó<sup>60</sup> que la cristalinidad del rutilo aumenta, pero sin cambio de fase, a medida que la temperatura de tratamiento es mayor, los cristales tienen tamaño entre 5 a 85 nm y el área superficial disminuye inversamente con el incremento de temperatura de tratamiento, en el intervalo comprendido de 180 a  $15\text{ m}^2/\text{g}$ . El proceso anterior además de ser relativamente simple es muy barato si se compara con los otros métodos.

Sin embargo en la última década el método que más se ha utilizado es la técnica de sol-gel.

Sol-gel es el nombre dado a un gran número de procesos que involucran una suspensión o sol, el cual se transforma en un gel. El sol es una suspensión coloidal que puede describirse como una dispersión de partículas que tienen un diámetro generalmente de 1000 Å en medio líquido. El gel es un sistema polimérico, que ha sido formado por una policondensación química. Existen dos métodos para formar un gel: El método coloidal y el método de los alcóxidos, este último consta de una hidrólisis, y polimerización de compuestos organometálicos (alcóxidos) que se disuelven en alcoholes en una cantidad limitada de agua

La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua se mezclan utilizando como disolvente un alcohol, el cual también se obtiene como producto. Se tendrán diferentes tipos de intermediarios:

Los oligómeros del ácido correspondiente y los oligómeros del éter que finalmente se transforman en geles con una considerable cantidad de agua en su estructura y una microestructura cristalina no homogénea dentro del sólido amorfo.

En la reacción de polimerización reaccionan los grupos etoxi con los grupos hidroxilo para formar metaloxanos y ésta disociación determina la estructura primaria de los geles y sus propiedades.

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:

Hidrólisis:



### Condensación:



donde R es un grupo alquil cualquiera y M un metal. Las reacciones ocurren casi simultáneamente y generalmente no se complementan. Es importante hacer notar que la condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de reacción se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro a la formación del gel.

Posteriormente se presenta una etapa de postgelación, la cual incluye todos los fenómenos ocurridos durante el secado y calcinación del gel, evaporación de agua y del disolvente, desaparición de los residuos orgánicos, deshidroxilación y cambios estructurales y microestructurales.

Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia que se transforma en un sólido poroso.

El método sol- gel presenta grandes ventajas<sup>61-68</sup> sobre los métodos tradicionales en la síntesis de vidrios, cerámicas, soportes y catalizadores metálicos; en la **tabla 5.2.1** se muestran algunas:

Tabla 5.2.1.- Ventajas del método sol – gel

Los precursores alcóxidos son fáciles de purificar
Los materiales obtenidos tienen una gran homogeneidad
Es fácil introducir nuevos elementos en la red (dopar)
Permite el control químico de las reacciones
La velocidad de reacción y el tipo de sólido final pueden ser controlados en la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos
La densificación de sólidos inorgánicos se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas
La viscosidad del producto puede ser controlada
Existe una alta pureza en el producto final
Se puede obtener una distribución de poro bien definida
Habilidad para formar materiales de gran área superficial a bajas temperaturas, y esta se puede variar dependiendo de las condiciones de reacción
Permite el control del grado de hidroxilación de la superficie del sólido
Se puede preparar en una sola etapa catalizadores con soportes metálicos, lo cual permite economizar en su preparación
El soporte determina la dispersión y estabilización del metal activo y tiene un área superficial específica que se puede regular controlando su tamaño de partícula y porosidad

Mediante este método se han preparado polvos de:  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ <sup>69-72</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ <sup>71-73</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ <sup>74</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-Rh}$ <sup>75</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ <sup>76</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ <sup>77</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>78</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ <sup>79</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$ <sup>80</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ <sup>81</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ <sup>82</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ <sup>36</sup> y muchos otros sistemas que no incluyen titanía, los anteriores tienen un gran rango de aplicaciones, algunas se verán con detalle en la siguiente sección.

### **Comentarios acerca de los métodos de síntesis de la titanía.**

Además de los dos procesos tradicionales para la obtención de titanía: el de sulfatos y el de cloruros, en los últimos años se ha experimentado con métodos nuevos, pero ninguno de ellos se ha implementado a nivel industrial. Estas técnicas recientes incluyen deposición en fase vapor, oxidación directa de  $\text{TiCl}_3$ , condensación en fase gas y sol-gel. La mayoría provee materiales nanoestructurados, es decir con tamaños de partícula del orden de nanómetros y características especiales para aplicaciones catalíticas, de sensores y pigmentos.

Los mejores resultados se han obtenido en materiales sintetizados por el método de sol-gel, esta técnica ofrece muchas ventajas con respecto a las técnicas tradicionales de alta temperatura, permite el dopado del material con una gran variedad de cationes, seleccionando la sal apropiada, y después se elimina el anión por tratamiento térmico. Los materiales preparados por este método son materiales muy porosos, estos microporos y nanoporos están interconectados e incrementan significativamente el área superficial de los materiales; actúan como defectos locales produciendo un poco de espacio libre que afecta las temperaturas de transición de fase. Se ha observado que las fases presentes en titanía preparada por este método dependen también del catalizador de hidrólisis utilizado.



## 6. Aplicaciones de la titanía

Como se mencionó al inicio del trabajo la titanía tiene una gran variedad de aplicaciones, y en esta sección se hará un desarrollo de las más importantes.

### 6.1.-Titanía como Catalizador o soporte para catalizadores sólidos heterogéneos.

Esta área es una de las que más se investiga en los últimos años, debido a que soportes y catalizadores de  $\text{TiO}_2$  puro, en mezclas con otros óxidos o dopado con cationes metálicos, se emplean en muchos procesos de la industria química, en la **tabla 6.1.1** se dan los ejemplos:

**Tabla 6.1.1.-**Procesos que utilizan titanía pura o en mezcla con otros óxidos

Proceso	Catalizador o Soporte
Fotodegradación de hidrocarburos clorados <sup>83</sup>	$\text{TiO}_2$ anatasa
Hidratación de ácido fórmico <sup>84</sup>	$\text{TiO}_2$ anatasa
Aldolización de acetaldehído <sup>85</sup>	$\text{TiO}_2$ anatasa
Síntesis de $\text{H}_2$ y $\text{CH}_4$ <sup>86</sup>	$\text{TiO}_2$ rutilo y anatasa
Producción de anhídrido Ptálico <sup>87</sup>	$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$
Oxidación parcial de O-Xileno <sup>87</sup>	$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$
Oxidación selectiva y reducción de $\text{NO}_x$ <sup>88</sup> con amoníaco	$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2 - \text{WO}_3, \text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2 - \text{Cu}$
Hidrodesulfuración de tiofeno <sup>89</sup>	$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$
Oxidación de $\text{SO}_2$ <sup>90</sup>	$\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3, \text{TiO}_2 - \text{Co}_3\text{O}_4$

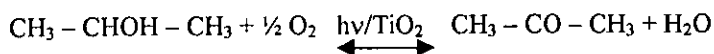
Degradación de $C_2HCl_3$ y $CH_2ClCOOH$ <sup>91</sup>	TiO <sub>2</sub> rutilo y anatasa
Oxidación catalítica de tolueno <sup>92,93</sup>	TiO <sub>2</sub> anatasa
Degradación fotosintetizada de colorantes textiles <sup>94</sup>	TiO <sub>2</sub> - SnO <sub>2</sub>
Hidrogenación de 4-metilbenzaldehído <sup>95</sup>	TiO <sub>2</sub> -Pd
Fotodescomposición de rodamina-GG <sup>96,97</sup>	TiO <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> anatasa
Oxidación fotocatalítica de acetona en aire <sup>98,99</sup>	TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>
Oxidación de 1- buteno <sup>100</sup>	TiO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub>
Descomposición de ácido acético acuoso <sup>84</sup>	TiO <sub>2</sub>

Desde el punto de vista de su habilidad como oxidante, se han realizado muchos estudios de la fotocatalisis desde que descubrieron en 1969 la oxidación electrolítica fotosensitizada de agua en la superficie de un cristal simple de rutilo bajo irradiación de luz<sup>101</sup> y a partir de esa fecha las investigaciones se han extendido hacia aplicaciones potenciales en tratamientos de purificación de agua subterránea<sup>102</sup> y aire<sup>103</sup>, en los últimos años se han incrementado los experimentos hacia la transición del uso de titania para desinfectar efluentes de aguas residuales de las plantas de tratamiento, motivados por la búsqueda de una alternativa a la cloración y concretamente para evitar la formación potencial de subproductos clorados tóxicos.<sup>104</sup> A la par se ha desarrollado un área prominente de investigación mediante la oxidación simultánea de contaminantes orgánicos y la reducción de metales en agua subterránea por TiO<sub>2</sub>.<sup>105</sup>

El uso de esta tecnología emergente puede proveer de un efectivo tratamiento de los múltiples contaminantes y residuos peligrosos.

El proceso de fotocatalisis mediante el cual se lleva a cabo es muy simple; como se sabe, un átomo consiste de un núcleo, el cual contiene neutrones, protones y electrones en los orbitales alrededor del núcleo, así, con una ligera energía de radiación ultravioleta (luz) en forma de fotones pueden excitarse los electrones que se encuentran en la superficie de los átomos de titanio moviéndolos de la banda de valencia a la banda de conducción <sup>106</sup> el resultado de estos cambios de energía dan lugar a la formación de agujeros electrónicos en la superficie de la titania (anatasa), y electrones libres que están ahora disponibles para la formación de radicales (OH<sup>•</sup>), radicales (O<sup>2•</sup>) u otros, los que pueden oxidar compuestos orgánicos o reducir especies metálicas.

Por lo tanto, la titania sirve como catalizador junto con la luz, y puede realizar la oxidación fotocatalítica y también la deshidrogenación.



A la fecha existen dos tecnologías dominantes en el tratamiento de residuos, que usan la fotocatalisis de titania: son las técnicas de reacción en fase de lecho fluidizado y reacción en fase fija.

En la fase de lecho fluidizado, se agregan los polvos de TiO<sub>2</sub> a la corriente de tratamiento y se expone a la luz ultravioleta, que puede ser de luz natural del sol o cualquier lámpara comercial.

En la fase fija, el  $\text{TiO}_2$  se impregna a la superficie del sustrato soporte, generalmente silica o vidrio.

Ambas técnicas ofrecen diferentes ventajas; la de fase de lecho fluidizado, por ejemplo, reduce las concentraciones del contaminante de manera más rápida que el sistema de fase fija, pero requiere de un tratamiento posterior para remover el  $\text{TiO}_2$  de la solución acuosa.

En ambas técnicas se destruye la bacteria mediante la ruptura de la pared de la celda, causando que salga agua del citoplasma o por difusión directa de la pared de la celda para oxidar ácidos nucleicos y proteínas, de manera similar se pueden destruir los virus, mediante la oxidación de la cápside. Los responsables de este proceso de oxidación son los radicales hidroxilo formados durante la oxidación fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ , gracias a que bajo la luz y en un medio electrolítico acuoso dado, la superficie de la titania tiene ciertas características electrónicas y posee un número distinto de sitios de adsorción en los cuales, pueden quimisorber o fisorber reversible o irreversiblemente, aniones, cationes orgánicos, y otras especies presentes. Existen dos tipos de radicales  $\text{OH}^\cdot$  superficiales; un grupo  $\text{OH}^\cdot$  que une dos iones vecinos de  $\text{Ti}^{4+}$  superficiales, (un centro ácido de Bronsted) y otro grupo  $\text{Ti}^{4+} - \text{OH}^\cdot$  terminal, el cual posee características básicas. La superficie también contiene agua de hidratación absorbida química o físicamente. El número de aproximado de grupos  $\text{OH}^\cdot$  superficiales es de  $7-10 \text{ OH}^\cdot / \text{nm}^2$  para titania a temperatura ambiente. Y las moléculas de agua están en cantidades de  $2-3 / \text{nm}^2$  para rutilo y son más si no están ocupados todos los sitios de  $\text{Ti}^{4+}$ .

La no estequiometría de la titania crea sitios de  $\text{Ti}^{3+}$  superficiales, en los que los electrones aceptores, tales como oxígeno molecular puede absorberse. Los pretratamientos

entre 400 y 600 ° C de la titania en una atmósfera oxidante ( $O_2$ ) reduce el número de esos sitios reductivos; y el pretratamiento en un atmósfera reductora ( $H_2$ ) lo incrementan.

Se ha encontrado que el tamaño de cristal y la microestructura, así como el área superficial específica de los polvos de  $TiO_2$  afectan las propiedades fotocatalíticas y también se ha notado que los polvos de  $TiO_2$  que se transforman a rutilo a altas temperaturas tienen tamaño de cristal grandes y su microestructura consiste en aglomerados de partículas por lo cual no muestran buenas propiedades fotocatalíticas.

## 6.2.- Sensores

Algunos óxidos metálicos, sales inorgánicas y electrolitos poliméricos, son conocidos por exhibir conductividades iónicas significativas arriba de rangos de temperatura normales, cuando sus conductividades electrónicas pueden ser despreciadas, estos conductores iónicos son llamados electrolitos sólidos<sup>107</sup>. Una gran variedad de electrolitos sólidos con iones conductores como  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ , y  $O^{2-}$  se han examinado y desarrollado, particularmente para aplicaciones electroquímicas.

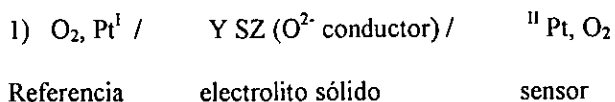
Las características requeridas de los electrolitos sólidos dependen de la naturaleza de la aplicación y del tipo de dispositivo utilizado; Por ejemplo para dispositivos de conversión de energía tales como baterías y celdas electrolíticas, una de las más importantes características es la de poseer una alta conductividad iónica, con el fin de conseguir eficiencia y potencia.

De tal manera que para sensores que convierten información química en cantidades físicas, la conductividad iónica alta no es siempre importante.

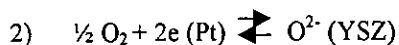
En un sensor de gas el potencial-equilibrio ( fuerza electromotriz) es la cantidad medida y la conductividad iónica debe ser la mínima necesaria para guardarla, sin que se perturbe por la pérdida de flujo de corriente a través del circuito.

La sensación del gas consiste en reconocer un gas de una interacción química o electroquímica (reconocimiento del gas) y traducir la interacción a una señal física (regularmente eléctrica).

Para entenderlo consideraremos el siguiente sistema potenciométrico de un sensor de oxígeno.



El oxígeno es reconocido por una reacción electroquímica tomando lugar vía tres fases de contacto , con YSZ, el electrodo de Pt y la fase gaseosa como sigue:



Reacciones idénticas en los lados de referencia y sensores causan que el sensor genere un fem de la siguiente forma Nernstiana:

$$E = ( RT/4F) \ln ( P^{II}_{O_2} / P^I_{O_2} )$$

Los sensores de gas deben tener:

- Capacidad sensitiva
- Selectividad
- Gran estabilidad térmica
- Tamaño apropiado
- Reversibilidad.

En la literatura se han reportado como materiales sensores de oxígeno a:  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , etc. De ellos el rutilo es el que se prefiere, cuando este material se dopa con impurezas de iones pentavalentes<sup>108</sup> su sensibilidad aumenta considerablemente y por ejemplo cuando se usa el ion  $\text{Nb}^{5+}$  su sensibilidad se incrementa hasta 65 veces la de  $\text{TiO}_2$  puro. En algunos reportes<sup>109</sup> se menciona que en el rutilo puro se tienen vacancias de oxígeno cargadas doblemente, y están presentes  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$  intersticiales, para lograr la electroneutralidad de carga se incorporan iones de Nb metálico ( $\text{Nb}^{5+}$ ) lo cual se refleja en un aumento en la sensibilidad y el tiempo de respuesta del sensor.

Los materiales en diversas composiciones de  $\text{TiO}_2$ -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se han preparado utilizando los siguientes métodos: Método de reacción química en estado sólido con sinterizado a  $1300^\circ\text{C}$ , con la finalidad de obtener sensores de gas eficientes, para controlar los procesos industriales y monitorear los niveles de gases peligrosos, y el método de sol-gel para aplicaciones como sensor de oxígeno, bajo este método se ha observado<sup>110,111</sup> que con el dopado de  $\text{Nb}^{5+}$  se incrementa 40 % la sensibilidad de gas oxígeno de las películas delgadas a una temperatura de operación de hasta  $190^\circ\text{C}$ .

Los sensores de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{SnO}_2$  puros son muy sensibles para gases reducidos, y la mezcla de ambos, además de su solución sólida en la estructura tipo rutilo, obtenidos por el método de coprecipitación se usan como sensor de gases de hidrocarburos<sup>5,112</sup> en forma de películas delgadas (dopadas con Sb, Pt) pues ofrecen una gran porosidad, se observa que la adición de  $\text{TiO}_2$  a la película tiene una influencia notoria en las características de la misma.

La sensibilidad de las películas con los gases de hidrocarburos se aumenta cuando las concentraciones de  $\text{TiO}_2$  caen en un rango de comprendido entre 3 y 5 % mol, debido

al dopado las muestras se transforman de la fase amorfa a la anatasa y de anatasa a rutilo, dicha transformación de fase afecta la sensibilidad de la película hacia el gas.

Si estas películas son fabricadas por pulverización catódica (sputtering) de haces de iones reactivos<sup>113</sup> se utiliza como sensor de oxígeno al igual que el que se produce mediante la técnica de pirólisis ultrasónica<sup>114,115</sup>, pero además se utilizan como sensores de gases inflamables<sup>116</sup>.

Las soluciones sólidas de  $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$  con estructura de rutilo pueden usarse como sensores estables de humedad, lo cual se debe al incremento de conductividad inducida por el exceso de protones en la conducción en una multicapa de fisiorción.<sup>112</sup>

Películas semiconductoras nanoestructuradas de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  se han empleado como asistentes electroquímicos en la degradación fotocatalítica de colorantes textiles como el Naphthol azul negro (NBB por sus siglas en inglés), se ha comprobado que la velocidad de degradación es mayor en películas de  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  que en películas compuestas únicamente de  $\text{SnO}_2$  o  $\text{TiO}_2$ ; este aumento de la velocidad de degradación se atribuye al incremento en la separación de cargas en esos sistemas.<sup>117</sup>

También los sistemas de titania casiterita se utilizan para integrar sistemas químicos para la conversión de energía solar.<sup>118</sup>

Además actualmente se están fabricando materiales con matriz de titania como los siguientes:

$\text{TiO}_{2(x)} - \text{Fe}_2\text{O}_3_{(1-x)}$  se usan y son de gran importancia en la conservación de energía y en el control de la temperatura, luz de edificios, automóviles etc.<sup>97,119</sup> También se utilizan como fotocatalizadores para algunas reacciones oxidantes y reductoras, son muy útiles para la protección ambiental.<sup>120</sup>



### 6.3.-Titania usada como pigmento en la industria de plásticos.<sup>8,9,16</sup>

El  $\text{TiO}_2$  es a la fecha el pigmento blanco más importante utilizado a gran escala en la industria de plásticos, por su eficiente dispersión de la luz, por ser insoluble, químicamente inerte y estable térmicamente bajo condiciones de proceso severas, proporcionando blancura, brillo y opacidad cuando se incorpora al producto plástico. De las variedades disponibles comercialmente, se prefieren los pigmentos de rutilo sobre los de anatasa por su mayor estabilidad, poca fotoreactividad y dispersión de la luz más eficiente.

Cuando se selecciona un pigmento de titania, el poder de recubrimiento, resistencia a la tinta, color y tono son propiedades ópticas fundamentales que deben considerarse. El poder de recubrimiento y resistencia a la tinta de un pigmento blanco, son indicadores de su eficiencia dispersión- luz, el primero describe la habilidad del pigmento para opacar el sistema plástico en el cual es dispersado, mientras que el segundo describe la habilidad de proporcionar blancura y brillo a un sistema plástico coloreado. El tono de fondo es la contribución de la titania al color del tinte, está en función del tamaño de partícula.

Como se mencionó anteriormente los pigmentos de titania se utilizan primariamente para impartir opacidad o color, su efectividad depende no solamente de su habilidad inherente para dispersar o absorber luz, sino también de su tamaño de partícula. Los procesos de manufactura de pigmentos generalmente son operados para producir tamaños de partícula que tendrán características espectrales óptimas, aproximadamente  $0.1 \mu\text{m}$  de diámetro.

Para la dispersión son necesarios tres elementos, considerando el proceso, condición de uso y calidad deseada.

1.- Humedad inicial - Formación de un pigmento idóneo / preparar vehículo, como mínimo se requiere que el pigmento y el vehículo sean bien mezclados y tengan suficiente afinidad para evitar que se separen cuando se le aplique un trabajo al sistema.

2.- Reducción de tamaño - Fractura de pigmento agregado y aglomerados.

3.- Humedad profunda – Desplazamiento de aire de la superficie del pigmento.

La titania es un buen aislante, con alta resistividad, alta resistencia dieléctrica, alta constante dieléctrica a, por ello los problemas de propiedades aislantes deficientes son resultado generalmente de una inadecuada dispersión del pigmento de  $TiO_2$  en la resina plástica.

Es muy común utilizar pigmentos de titania en poliolefinas, en cloruro de polivinilo (PVC), y en poliestireno.

Los plásticos pigmentados se degradan cuando se exponen al medio ambiente, calor, luz solar, y al agua. La mayoría de los polímeros orgánicos están sujetos a la degradación fotoquímica cuando se exponen a los rayos de luz ultravioleta presente en la luz solar. Los diferentes grados de titania ( rutilo ) absorben la luz UV destructiva convirtiéndola en energía en forma de calor, sirviendo de escudo a los polímeros ante la degradación.

Por ello los plásticos pigmentados proyectados para uso exterior normalmente contienen altos niveles de rutilo para aumentar la opacidad. Por ejemplo, el vinilo blanco rígido debe contener mínimo 12 partes en peso de rutilo por 100 partes de resina para proteger el polímero de cloruro de polivinilo de la degradación de UV, cuatro veces más que el requerido para opacar y darle blancura al producto.

La titania por sí misma es fotorreactiva y puede catalizar oxidando algunas resinas orgánicas cuando son expuestas a la luz solar y el medio ambiente, esta degradación da como resultado la pérdida de resistencia física y formación de capas de  $\text{TiO}_2$  suelto y resina descompuesta que se quita lijando la superficie. Para minimizar esta forma de degradación se aplican tratamientos inorgánicos a la superficie, que consisten en agregar alúmina o sílica, así la superficie de tratamiento actúa como barrera entre las partículas de titania y la resina.

#### 6.4.- Titania en la industria del papel <sup>8,9,16</sup>

Comúnmente se agregan pigmentos minerales a la pulpa para rellenar y colmarla, dichos pigmentos se usan en diversas cantidades, dependiendo del grado del papel, y pueden comprender entre 2 – 40 % en peso de la hoja final. Estos rellenos proporcionan, a las hojas de papel brillo, opacidad, suavidad, uniformidad y resistencia a la tinta.

La brillantez, el tamaño de partícula y el índice de refracción de estos aditivos tienen gran influencia en las propiedades ópticas de la hoja final, además el tamaño de partícula y la gravedad específica son muy importantes y deben tomarse en cuenta en la retención del aditivo durante la formación de la hoja.

Los aditivos más comerciales son insolubles en agua bajo las condiciones de uso, de ellos los más comunes son el caolín o arcilla china, el carbonato de calcio, este último utilizado particularmente en papel para libros y cigarrillos, y el de mayor uso por su gran opacidad, la titania en ambas variedades anatasa y rutilo.

A continuación se muestra en la **tabla 6.4.1** un comparativo de los aditivos utilizados en la industria de papel.

**Tabla 6.4.1.- Propiedades de aditivos para papel.**

Aditivo	gravedad Específica	índice de refracción	tamaño de partícula	% brillantez
Arcilla	2.5-2.8	1.55	0.5-1.0	80-85
Anatasa	3.9	2.55	0.3	98-99
Rutilo	4.2	2.70	0.3	98-99
Carbonato de Calcio	2.6-2.8	1.56	0.2-0.4	95-97
Sulfuro de Zinc	4.0	2.37	0.3	96-98
Talco	2.8	1.57	1-10	70-90
Silicatos sintéticos	2.1	1.55	0.1-4.0	93-94

Comparación entre anatasa y rutilo comercial en grado Rps vantage, de Dupont.

Propiedad	Anatasa	rutilo Rps vantage
Coefficiente de luz-dispersión $m^2/g$	0.35-0.5	0.60
Índice de refracción	2.55	2.72
Tamaño de partícula $\mu m$	0.45-0.6	0.35
% de sólidos	70-73	71.5
Viscosidad de Brookfield cP	400-1000	110
Brillo TAPPI	94-97	97

Se ha confirmado que el rutilo comercial grado Rps vantage de Dupont es al menos 20 % más efectivo en proporcionar brillo y opacidad que la anatasa, porque tiene mayor índice de refracción, menor tamaño de partícula y una mejor distribución de ellas.

La opacidad y el brillo de una hoja de papel están determinados por su habilidad para dispersar y absorber luz.

Un mecanismo de dispersión de la luz se da mediante la refracción; la desviación de la luz cuando pasa de un medio a otro, como aire, a otro medio, una arcilla por ejemplo, la magnitud de desviación de luz por refracción es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción de los dos medios, el del aire y la arcilla en este caso. La diferencia más grande entre los índices y con ello la mayor dispersión de luz por refracción darán como resultado una opacidad y brillantez más grande en la hoja final.

El otro mecanismo de dispersión de luz es mediante difracción, desviación de la luz que ocurre al pasar a través de partículas muy pequeñas, por ello el tamaño de partícula y su distribución son muy importantes. Si las partículas son demasiado grandes, habrá pocas partículas por unidad de peso y su influencia en los fonones será despreciable, pero si son muy pequeñas, las ondas de luz pasaran por ellas sin desviarse significativamente, como ocurre en suspensiones coloidales.

## 7. Conclusiones

A lo largo del trabajo se ha constatado la importancia del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), mejor conocido como titania, haciendo especial énfasis en sus variedades de rutilo y anatasa, polimorfos de mayor aplicación en diversas áreas entre las que destacan; catálisis, fotocatalisis, electroquímica, recubrimientos y pigmentos en la industria de papel y plásticos.

Mediante la revisión bibliográfica podemos conocer que las investigaciones recientes se enfocan, en el área de catálisis a la producción de catalizadores y soportes utilizando la matriz de titania, favoreciendo o inhibiendo alguno de sus polimorfos, estudiando y experimentando con mezclas de ambos por diferentes métodos, con la finalidad de mejorar propiedades superficiales, tamaño de partícula, área superficial, entre otras, para optimizar las características específicas que cada aplicación requiera del material. En el área de papel y plásticos, la titania se utiliza con pigmento, proporcionando, blancura, brillo, y opacidad y de ella se buscan características de brillantez, tamaño de partícula pequeño e índice de refracción grande, buen poder de recubrimiento, resistencia a la tinta, pues serán de gran influencia en las propiedades ópticas y estructurales del material.

En lo que se refiere a catálisis, los soportes o catalizadores de titania pura, o en mezclas con otros óxidos, en fase anatasa y rutilo, o mezclas de ambas fases son objeto de estudio, caracterización y desarrollo debido a su gran campo de aplicación en los procesos químicos de fotodegradación de hidrocarburos clorados, hidratación de ácido fórmico, aldolización de acetaldehído, síntesis de  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ , producción de anhídrido ftálico, oxidación parcial de O-Xileno. oxidación selectiva y reducción de  $\text{NO}_x$  con amoníaco,

hidrodesulfuración de tiofeno, oxidación de  $\text{SO}_2$ , degradación de  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  y  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ , oxidación catalítica de tolueno, degradación fotosintetizada de colorantes textiles, hidrogenación de 4-metilbenzaldehido, oxidación fotocatalítica de acetona en aire, oxidación de 1-buteno y descomposición de ácido acético acuoso.

En relación con la fotocatalisis, la titanía sirve como catalizador junto con la luz, y puede realizar la oxidación fotocatalítica y también la deshidrogenación.

A la fecha apenas se está implementando la fotocatalisis de titanía en las plantas de tratamiento de agua. Este sistema tiene la ventaja de que en costo es equivalente a un sistema granular de carbón activado para tratamiento de agua subterránea.

En lo que toca a los sensores, para que un sensor de gas sea eficiente debe tener alta sensibilidad, tiempo de respuesta corto y una buena y razonable selectividad a bajas temperaturas de operación.

La sensibilidad y selectividad de los sensores de gas puede mejorarse si se impurifican con dopantes catalíticamente activos, pues el dopante toma parte en la detección del gas, directa o indirectamente, modificando la interacción de la interface sólido-gas del semiconductor.

Pero además para que la detención se lleve de una mejor manera dependerá de la calidad de las películas, del tamaño y la distribución de poros. Aquí es necesario hacer notar que el método de sol-gel ha tenido una atención considerable por su capacidad para producir películas de gran área superficial, a muy bajo costo de producción y un rango flexible de componentes químicos.

Así la técnica de sol-gel resulta ser la mejor para preparar materiales nanoestructurados y en especial para aplicaciones en catálisis, sensores y pigmentos.

En la mayoría de los artículos que se revisaron, se utilizan las siguientes técnicas para caracterizar los diferentes materiales de titanía: Análisis térmico diferencial (DTA), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja (IR), Microscopía electrónica de barrido y transmisión.

Mediante el estudio de mercado se observó que la producción de titanía a nivel mundial es muy grande, ocasionada por la gran demanda que tiene en diversas industrias; papel, plásticos, textiles, pigmentos, cosméticos etc. Nuestro país en el año de 1997 fue el principal importador de titanía de EUA, lo cual indica que la demanda es muy grande, y la producción por tanto insuficiente, lo anterior es una gran ventaja, pues en el país se cuenta con minerales de ilmenita y rutilo (del estudio comparativo de minerales de rutilo de diferentes países, incluido el de Pluma Hidalgo, se observa que la composición de este último tiene un contenido de  $\text{TiO}_2$  arriba del 90 % en peso), principales materias primas para la producción de titanía o alguno de sus precursores, también se cuenta con el conocimiento e información de los procesos, por ello considero que la construcción de una planta de titanía es viable, de inicio esto se tiene que demostrar, e implica actualizar el estudio de mercado, analizar con detalle los procesos y equipos que en ellos se emplean, la disponibilidad de materia prima se tiene y en su defecto, si no es suficiente se puede importar. Mi propuesta consiste en obtener por métodos tradicionales el tetracloruro de titanio, el cual es el principal precursor de los alcóxidos de titanio y muchos compuestos orgánicos, mediante los alcóxidos implementar el método sol gel para obtener titanía nanoestructurada con características y propiedades que dependerán de la aplicación que se tenga. De inicio se realizará en el laboratorio y posteriormente a pequeña escala.



En una forma de contribuir a la independencia económica del país, la cual radica en su capacidad de producción para satisfacer las necesidades fundamentales del pueblo y el desarrollo constante de las diferentes ramas de la economía y de los servicios con capitales y medios científicos y técnicos propios.

Se espera que este trabajo contribuya como un antecedente fundamental para un trabajo experimental de investigación en el que se analizará el efecto de los dopantes en las fases de titania.

## 8. Bibliografía

- 1.- X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, and R. Gómez, *J. Mater. Res.* **10**, 2788 (1995).
- 2.- A. Bernasik, M. Radecka, M. Rekas, M. Sloma, *Appl. Surf. Sci.* **65/66**, 240 (1993).
- 3.- G. Schrauzer, and T. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7189 (1997).
- 4.- D. Bersani, G. Antonioli, P. Lucci, T. López, *Materials Science Forum.* **87**, 239-241 (1997).
- 5.- K. Zakrzewska, M. Radecka, M. Rekas, *Thin Solid Films.* **310**, 161 (1997).
- 6.- H. Berger, H. Tang, and F. Lévy, *J. Crystal Growth.* **130**, 108 (1993).
- 7.- R. De Biasi, A. Fernandes, and M. Grillo, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 223 (1993).
- 8.- J. Kruschwitz, M. Howe-grant, *Encyclopedia of Chemical Technology*, KIRTOHMER fourth edition Wiley-interscience publication, John Wiley and sons United States of America. **1,3,5,6,19,20,21** (1998).
- 9.- J. Maketta, W. Cunningham Marcel Dekker Inc. *Encyclopedia of Chemical processing and Design*, United States of America, *Pigments Inorganic A20*, 271 (1995).
- 10.- D. Carr, *Industrial minerals and Rocks senior editor*, cap. **Titanium minerals**, 1071 (1994).
- 11.- <http://www.globind.com/gia/1154.htm>.
- 12.- <http://geology.wright.edu/geology/cgwm/waterline/page9.htm>.
- 13.- <http://www.cmrc.sri.com/cin/jan-feb95/article12.htm>.

- 14.- <http://nl-ind.com/kronos/>.
- 15.- <http://www.kemira.com/>.
- 16.- <http://www.dupont.com/tipure/>.
- 17.- <http://www.chemweek.com/marketplace/product-focus/1997/tios.htm>.
- 18.- SECOFI- Secretaria de Comercio y Fomento Industrial. Subsecretaría de negociaciones comerciales internacionales, importaciones de México, reporte por empresa.
- 19.- 282300.html en <http://www.ita.doc.gov>.
- 20.- <http://www.globind.com/1154.htm>.
- 21.- F. Gennari, D. Pasquevich, *J. Mater. Sci.* **33**, 1571 (1998).
- 22.- T. Kundu, M. Mukherjee, D. Chakravorty, T. Sinha, *J. Mater. Sci.* **33**, 1557 (1998).
- 23.- K. Kumar, K. Keiser, A. Burggraaf, *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 59 (1994).
- 24.- L. Gerward, and J. Staun, *J. Appl. Cryst.* **30**, 259 (1997).
- 25.- D. Beck, and R. Siegel, *J. Mater. Res.* **7**, 2840 (1992).
- 26.- G. Deo, A. Turek, I. Wachs, T. Mashej, J. Haber, N. Das, H. Eckert, and A. Hirt, *Appl. Catal. A91*, 27 (1992).
- 27.- U. Selvaraj, A. Prasadarao, S. Komarneni, and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 1167 (1992).
- 28.- B. Yoldas, *J. Sol – Gel Science and Technology* **1**, 65 (1993).
- 29.- C. Terwilliger, Y. Chiang, *Acta Metall. Mater.* **43**, 319 (1995).
- 30.- W. Sullivan, and J. Collman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 645 (1962).
- 31.- Y. Lida, and S. Osaki, *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 120 (1961).

- 32.- R. Shannon, and Pask, *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 391 (1965).
- 33.- R. Rodriguez- Talavera, S. Vargas, R. Arroyo- Murillo, R. Montiel-Campos, E. Haro Poniatoski, *J. Mater. Res.* **12**, 439 (1997).
- 35.- X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, R. Gómez, *J. Mater. Res.* **10**, 11 (1995).
- 36.- E. Sánchez, T. López, R. Gómez, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, *J. Sol. State. Chem.* **122**, 309(1999).
- 37.- R. Debnath, J. Chaudhuri, *J. Mater. Res.* **7**, 3348 (1992).
- 38.- K. Mackenzie *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74**, 29 (1975).
- 39.- E. Heald and C. Weiss, *Am. Minneal.* **57**, 10 (1972).
- 40.- J. Andrade and D. Pasquevich, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 2934 (1992).
- 41.- D. Cordischi, N. Burriesci, F. D'alba, M. Petrerá, G. Polizzoti and M. Schiavello, *J. solid State Chem.* **56**, 182 (1985).
- 42.- R. Bickley, J. Lees, R. Tilley, L. Palmisano and M. Schiavello, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **88**, 337 (1992).
- 43.- D. Carter and a. Okaya, *Phys. Rev.* **118**, 1485 (1960).
- 44.- A. Amorelli, J. Evans and C. Rowlands, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **183**, 3541 (1987).
- 45.- I. Sasaki, N. Peterson. K. Hoshino, *J. Phys. Chem. of Solids* . **46**, 1267 (1985).
- 46.- J. Barksdale. *Titanium its occurrence, Chemistry and Technology* ,second edition Ronald press. New York, cap 1,2,3,4,5,6, 3 (1951).

- 47.- J. González , Monografías industriales del Banco de México S.A. *Riqueza minera y yacimientos minerales de México*. (1947).
- 48.- G. Salas, *Geología económica de México*, 426 (1988).
- 49.- F. Diaz Tapia, *Informe técnico sobre la ilmenita de Huitzo*, San Pablo Huitzo, Etlá, Oaxaca, (1983). Biblioteca del Consejo de Recursos Minerales.
- 50.- J. Soberón , *Boletín técnico COREMI*, SECOFI. **21**, 16 (1997).
- 51.- R. Clark, "*The chemistry of titanium and vanadium*", Elsevier publishing company, **8, 9, 10**, 223 (1968).
- 52.- R. Sieger, S. Ramasamy, H. Hahn, L. Zongquan, L.Ting, and R. Gransky. *J. Mater. Res.* **3**, 1367 (1988).
- 53.- J. Eastman. *J. Appl. Phys.* **75**, 770 (1994).
- 54.- S. Morooka, A. Kobata, and K. Kusakabe. *Ceramic powder Sci.* **4**, 109 (1995).
- 55.- H. Shimakawa, F. Sakamoto and Y. Tsuchida. *Ceramic Powder Sci.* 115 (1995).
- 56.- F. Curcio, M. Musci, N. Notaro and G. de Michele. *Appl. Surf. Sci.* **46**, 225 (1990).
- 57.- H. Masuda, K. Nishio and N. Babe. *J. Appl. Phys.* **31**, 1775 (1992).
- 58.- A, Tsuzuki, A. Murakami, K. Kan, K. Watari and Y, Torii. *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 624 (1990).
- 59.- G. Anilkumar, A. Damodaran and K. Warriier. *Catalyst Materials for High-temperature Process.* **1**, 93 (1997).
- 60.- F. Pedraza, A. Vázquez. *J. of Phys, Chem. of Sol.* **60**, 445 (1999).
- 61.- M. Azomoza, T. López, R. Gómez, R. González, *Catal. Today* **15**, 547 (1992).

- 62.- T. López, P. Bosch, M. Azomoza, and R. Gómez, *J. Catal.* **133**, 247 (1992).
- 63.- T. López, L. Herrera, R. Gómez, W. Zou, K. Robinson, and R. González, *J. Catal.* **136**, 621 (1992).
- 64.- T. López, and R. Gómez, *React. Kinet. Catal. Lett.* **49**, 95 (1993).
- 65.- T. López, M. Villa, and R. Gómez, *J. Phys. Chem.* **95**, 1690 (1991).
- 66.- T. López, J. Mendez-Vivar, and R. Juárez, *J. Non-Cryst. Solids* **147 & 148**, 778 (1992).
- 67.- T. López, R. Gómez, O. Novaro, A. Ramírez-Solís, E. Sánchez-Mora, S. Castillo, E. Poulain, and J. Martínez-Magadán, *J. Catal.* **141**, 114 (1993).
- 68.- R. González, T. López, and R. Gómez, *Catal. Today.* **35**, 293 (1997).
- 69.- X. Bokhimi, A. Aceves, O. Novaro, T. López, and R. Gómez, *J. Phys. Chem.* **99**, 14403 (1995).
- 70.- J. Yang and J. Ferreira. *Mater. Res. Bull.* **33**, 389 (1998).
- 71.- N. Economidis, D. Peña, P. Smirniotis, *Appl. Catal B: Environ.* **23**, 123 (1999).
- 72.- J. Nogier, A. De Kersabiec, J. Fraissard, *Appl. Catal A. General.* **185**, 109 (1999).
- 73.- M. Turco, G. Bagnasco, L. Lisi and P. Ciambelli. *J. of Thermal Analysis*, **38**, 2631 (1992).
- 74.- J. Engweiler, J. Nickl, A. Baiker, K. Kuhler, C. Schlapter, and A. Von Zelewsky. *J. of Catal.* **145**, 141 (1994), and *J. of Catal.* **143**, 201 (1993).
- 75.- M. Holgado, A. Inigo, V. Rives. *Appl. Catal. A General.* **175**, 33 (1998).

- 76.- A. Vasudevan, P. Prabhakar , S. Ghosh, G. Anilkumar, A. Damodaran, K.Warrier. *J. Of Mater. Sci. Lett.* **16**, 8 (1997).
- 77.- K. Bruckman and B. Grzybowska, M. Che and J.Tatabouet. *Appl. Catal A. General* **96**, 279 (1993).
- 78.- N. Sepone, D. Lawless, *Langmuir* **10**, 643 (1994).
- 79.- W. Chung, D. Lee and B. Sohn. *Thin Solid Films* **221**, 304 (1992).
- 80.- U. Khan and J. Akikusa. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 89 (1998).
- 81.- X. Bokhimi, J. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro, T. López, J. Hernández, R. Gómez, A. García-Ruiz. *Chem. Mater.* **11**, 2716 (1999).
- 82.- V. Panic, A. Dekanski, S. Milonjic, R. Atanasoski, B. Nikolic. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **157**, 269 (1999).
- 83.- J. Tanguay, R. Coughlin, L. Suib, *J. Am . Chem. Soc.* Miami Beach Meeting sep 10 (1989).
- 84.- G. Monuera, *J. of Catal.* **18**, 19 (1970).
- 85.- H. Idnss, K. Kim, M. Barteau, *J. of Catal.* **139**, 119 (1993).
- 86.- W. Slinkard, P. Groot, *J. of Catal* **68**, 423 (1981).
- 87.- G. Oliveri, Ramis, G. Busca, and V. Sánchez , *J. Mater. Chem.* **3**, 1239 (1993).
- 88.- V. Nikolov and A. Inastasov, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 80 (1992).
- 89.- J. Ramirez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M. Breyse. *Appl. Catal A: General.* **93**, 163 (1993).
- 90.- P. Forzatti and L. Lietti, *Heter. Chem. Rev.* **3**, 33 (1996).

- 91.- K. Tanaka, M. Capule, and T. Hisanaga. *Chem. Phys. Lett.* **187**, 73 (1991).
- 92.- G. Martra, S. Couccia, L. Marchese, V. Augugliano, V. Loddo, L. Palmisano, M. Schiavello. *Catal. Today* **53**, 695 (1999).
- 93.- V. Auglugiono, S. Coluccia, et al. *Appl. Catal. B Environ.* **20**,15 (1999).
- 94.- K. Vinodgopal, D. Winkoop, P. Kamat. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1660 (1996).
- 95.- M. Schneider, M. Wildberger, M. Maciejewski, D. Duff, T. Mallát, and A. Baiker. *J. of Catal.* **148**, 625 (1994).
- 96.- C. Anderson and A. Bard. *J. Phys. Chem.* **99**,9882 (1995).
- 97.- G. Dagan, M. Tomkiewicz. *J. Phys. Chem.* **97**, 12651 (1993).
- 98.- M. Daturi, A. Cremona, F. Milella, G. Busca and E. Vogna. *J. Of the European Ceram. Soc.* **18**, 1079 (1998).
- 99.- J. Yu, J. Lin, and R. Kwok. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5094 (1998).
- 100.- I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall'acqua, E. Giamello, and P. Forzatti. *Appl. Catal. B Environ.* **17**, 245 (1998).
- 101.- K. Kato, A. Tsuzuki, H. Taoda, Y. Torii, T. Kato, Y. Butsugan. *J. of Mat. Sci.* **29**, 5911 (1994).
- 102.- E. Wilson. *Chemical and Engeeniering News.* **1**, 23 (1996).
- 103.- E. Pelizetti and C. Minero. *Electrochim. Acta* **38**, 47 (1993).
- 104.- R. Watts et al. *Water Resources* **29**, 95 (1995).
- 105.- M. Prairie, et al. *Science and Technology* **27**, 1776 (1993).



- 106.- R. Venkatadri and R. Peters. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*. **10**, 107 (1993).
- 107.- N. Yamazoe and N. Miura. *MRS Bull.* **1**, 37 (1999).
- 108.- R. Sharma, M. Bhatnagar, G. Sharma. *Sensors and Actuators B* **46**,194 (1998).
- 109.- S. Hasegawa, Y. Susaki, S. Matasuri, *Sensors and Actuators B*, 509 (1993).
- 110.- M. Atashbar, H. Sun, B.Gong, W. Wlodarski, R. Lamb. *Thin Solid Films*. **326**, 238 (1998)
- 111.- T. Takeuchi. *Sens. Actuators* **14**, 109 (1988).
- 112.- W. Chung, D. Lee and B. Sohn. *Thin Solid Films*. **221**, 304 (1992).
- 113.- T. Okamura, Y. Seki and N. Sagawa., *J. Appl. Phys.* **31**, 2233(1992).
- 114.- J. Lee, S. Park, *J. Mat. Sci. Mater. Elec.* **4**, 254 (1993).
- 115.- T. Bastow, L. Murgaski, M. Smith, H. Whitfield, *Mater. Lett.* **23**, 117 (1995).
- 116.- A. Nakajima. *J. Of Mater. Sci. Lett.* **12**,1778 (1993).
- 117.- K. Vinodgopal, I. Bedja, P. Kamat. *Chem. Mater.* **8**, 2180 (1996).
- 118.- I. Bedja, P. Kamat. *J. Phys. Chem.* **99**, 9182 (1995).
- 119.- Y. Wu, L. Hu, Z. Jiang, Q. Ke. *J. Electrochem. Soc.* **144**,5 (1997).
- 120.- J. Navio, G. Colon *J. Mol. Catal.* **106**, 237 (1996), *J. Mol. Catal.* **87**, 67 (1994), and *Appl. Catal. B* **16**, 187 (1988).

Los hombres auténticos viven  
como piensan, los que quieren  
engañarse piensan como viven.