

# Clasificación del dióxido de titanio

Leonardo Raúl Macías Betanzos, ININ, Rosa María García Cordova, SHCP,  
Martha Estela Maya Martínez, SHCP, Antonio De Ita De La Torr e UAM-A, Jesús Palacios Gómez, IPN

## Introducción



MX0300178

**E**n el estudio de los materiales, aparecen cada día nuevos productos del avance de la tecnología, tales materiales en general tienen diferentes propiedades por lo cual el interés será de acuerdo a sus aplicaciones. Sobre los materiales cristalinos, se puede decir que sus propiedades son del tipo marcadamente direccionales. Esto se debe al hecho de que el material cristalino tiene ordenación periódica tridimensional del volumen mínimo llamado celda elemental que al repetirse en tres dimensiones genera el llamado cristal. Así, el material cristalino en general es estudiado por medio de las técnicas de difracción pues tiene la posibilidad de difractar los rayos x, neutrones y electrones entre otros. Como es sabido, el fenómeno de difracción, se da en cumplimiento de la bien conocida ley de Bragg [1] (ecuación 1) en materiales cristalinos y que establece que:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

Esta ley, es la base del fenómeno de difracción y permite hacer estudios en materiales cristalinos sobre análisis elemental, determinación de estructuras cristalinas, identificación de fases y texturas entre otros.

Aplicando las diferentes técnicas de difracción, se identifican fases y mezclas de fases. Es simple identificar y obtener toda la información necesaria de un elemento o un compuesto bien definido aplicando este tipo de técnicas, pero como todas, siempre tienen sus limitaciones. En un problema práctico, cuando se desea importar Dióxido de Titanio a nuestro país, existen reglas establecidas por la Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP) a través del Servicio de Administración Tributaria (SAT) y específicamente de la Administración General de Aduanas quien se apoya en la Administración Central de Laboratorio y Servicios Científicos, específicamente La Subadministración de Ensaye, que

aplica la Tarifa de la Ley de Impuesto General de Importación y de Exportación [2]. Las muestras llegan y deben ser objeto de un análisis químico arancelario para verificar si su clasificación es correcta. En este trabajo, se muestra la problemática para diferenciar química y arancelariamente las mercancías sujetas a comercio internacional y consideradas como de difícil reconocimiento en la aduana para lograr su plena identificación y encuadrarlas dentro del marco normativo que es la Tarifa (TLIGIE), publicada en el Diario Oficial [2] correspondiente. Las técnicas analíticas juegan un papel importante antes de aplicar la Tarifa y no se debe olvidar el hecho de que estamos dentro del Tratado de Libre Comercio y que debemos seguir sus lineamientos.

## Metodología

La metodología, consiste en aplicar técnicas analíticas a las muestras y en base a los resultados poder estar en posibilidad de identificarlas. Al analizar una muestra cristalina por medio de difracción de rayos x, se obtiene el tradicional espectro o difractograma del tipo  $(x, \theta)$  que es una gráfica del ángulo  $2\theta$  vs. intensidad y al tomar la consideración de la longitud de onda utilizada, por medio de la Ley de Bragg se encuentran las distancias interplanares presentes en la muestra y al comparar con los patrones del ICDD [3] (International Centre for Diffraction Data) la muestra es identificada. El problema a resolver, consiste en poder diferenciar de una muestra de Dióxido de Titanio de un Pigmento de Dióxido de Titanio. Se utiliza una muestra patrón de Dióxido de Titanio con certificado de NIST que indica una pureza del 99.74% para el  $\text{TiO}_2$ . Haciendo uso de la técnica de difracción, se obtienen los difractogramas tradicionales que se muestran en la Figura 1 y 2, y en estos se puede ver que la identificación por esta vía nos da el mismo resultado, se obtiene Dióxido de Titanio  $\text{TiO}_2$  para ambos casos. Las condiciones utilizadas en el Difractómetro de Rayos-X fueron las mismas, muestras en polvo, tubo de Rayos-X de cobre con una longitud de onda  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , barrido  $2\theta[23, 80]$  y step de  $0.040^\circ$  con la identificación de Rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) con patrón 78-1508 del ICDD.

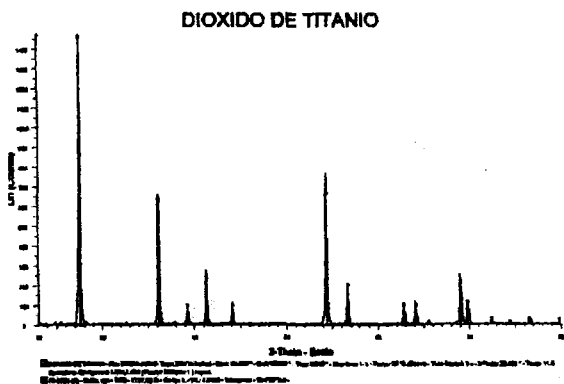


Figura 1.- Diffractograma de Dióxido de Titanio

El Pigmento de Dióxido de Titanio es Dióxido de Titanio recubierto en la superficie con Óxido de Aluminio  $Al_2O_3$  y por eso nuevamente se identifica como Dióxido de Titanio. No se debe olvidar que Dióxido de Titanio, existe en diferentes formas, entre otros se pueden citar Rutilo, Anatasa, Brookita, etc., y en todos estos casos la fórmula sigue siendo  $TiO_2$ , pero en éste caso queda claro que se trabaja con Rutilo y sobre todo Pigmento de Rutilo. La técnica de Difracción de Rayos-X, no es del todo útil en la diferenciación de las muestras dado que por un lado tanto el Aluminio como el Oxígeno resultan ser muy transparentes a los Rayos-X y por otro lado la cantidad de Oxido de Aluminio que contiene el pigmento, debe ser un porcentaje muy bajo y por ello se ha llegado a las limitaciones de los Rayos-X y aquí se debe de recordar que Difracción de Rayos-X aplica para un porcentaje aproximadamente mayor al 3% por lo que en esta ocasión ésta Técnica no puede aportar solución al problema en cuestión. Para resolver el problema, se procede a utilizar otra técnica y se selecciona la de Microscopía Electrónica de Barrido. Las muestras de polvo se analizaron en el microscopio con los siguientes parámetros: amplificación de 10000 aumentos, alto vacío 20KV, spot size SS 44 y distancia de traba-

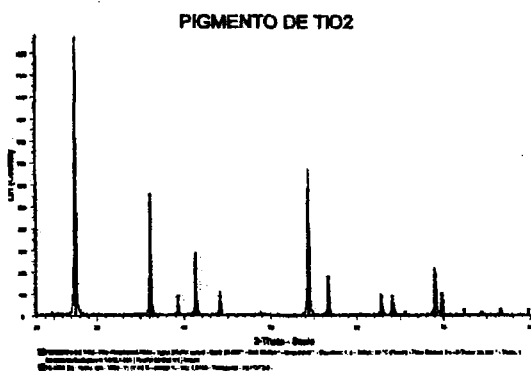


Figura 2.- Diffractograma de Pigmento de Dióxido de Titanio

jo de 11 mm., y las correspondientes imágenes son las que se muestran en las figuras 3 y 4.



Figura 3.- Imagen de Dióxido de Titanio Patrón 1000x

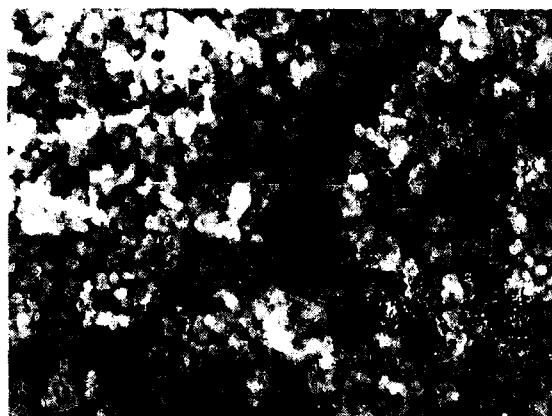


Figura 4.- Imagen de Pigmento de Dióxido de Titanio 1000x

Al comparar las imágenes, no se puede concluir sobre las diferencias del Dióxido de Titanio y del Pigmento, por lo cual se procede a una tercera opción y en esta ocasión se procede a realizar un análisis químico por medio de Espectrometría por dispersión de Energía de Rayos X. Los resultados del análisis realizado con una amplificación de 1500x aumentos, son los siguientes:

Elemento	Dióxido de Titanio		Pigmento de Dióxido de Titanio	
	% en peso	% atómico	% en peso	% atómico
O	51.46+/-0.33	76.00	63.77+/-0.4 4	83.53
Ti	48.43+/-0.33	28.89	34.39+/-0.4 2	15.05
Al	0.12+/-0.03	0.10	1.83+/-0.10	1.42

## Conclusiones

Como puede observarse, la presencia del Aluminio se hace mayor y notoria en el Pigmento, se debe recordar que se trata de un análisis químico de Dióxido de Aluminio en una matriz de Dióxido de Titanio. Vale la pena mencionar que el  $O_2$ , se encuentra tanto en el Dióxido de Titanio como en el Dióxido de Aluminio, pero de los Difractogramas de las figuras 1 y 2, se ve que el Dióxido de Aluminio tiene una muy baja presencia a grado que no es perceptible. Debemos aclarar que para que un compuesto de Dióxido de Titanio se considere Compuesto Inorgánico de Constitución Química Definida, no debe contener más de 1% de impurezas, entre las que la más importante es Oxido de Aluminio, y esta sería una mercancía propia del Capítulo 28 de la TLOGIE [2]. Mientras que si ese mismo compuesto de Dióxido de Titanio está recubierto en la superficie con Oxido de Aluminio en una proporción superior al 1%, lo convierte en Pigmento de Dióxido de Titanio, mercancía propia del Capítulo 32 de la TLOGIE. Como conclusión, se puede citar que para identificar el Pigmento de Dióxido de Titanio, se puede proceder de la siguiente

manera: a) Hacer análisis por medio de la técnica de difracción de rayos x de la muestra Pigmento de Dióxido de Titanio y de un estándar de Dióxido de Titanio esperando no encontrar diferencias. b) Hacer análisis químico vía Espectrometría por Dispersión de Energía de Rayos X en un microscopio aprovechando el alto vacío dado que se trata de analizar Oxígeno y si se concluye que el Oxido de Aluminio aparece en una proporción superior al 1%, se establece que es Pigmento de Dióxido de Titanio, si es menor será solo Dióxido de Titanio.

## Referencias

- 1.- *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Harold P. Klug & Leroy E. Alexander. 2a Ed. John Wiley & Sons. Second Edition (1974).
- 2).- *Tarifa de la Ley de los Impuestos Generales de Importación y de Exportación*. DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN Tercera y Quinta Sección, 1º de Abril del 2002
- 3).- *ICDD International Centre for Diffraction Data Joint Committee on Powder Diffraction Standards (2000)*