

## Efecto de la temperatura de síntesis del $\text{TiO}_2$ en las reacciones fotocatalíticas

May Lozano Marcos\*<sup>1</sup>, Palma Córdova Maritza<sup>1</sup>, Ramírez Santos Paola Jazmín<sup>2</sup>, Medina Mendoza Manuel<sup>2</sup>, Salazar Salazar Rodrigo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

<sup>2</sup>Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología. Av. Emiliano Zapata S/N. Colonia el Tráfico, Estado de México, CP 50400.

\* Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

### Recibido:

13/mayo/2018

### Aceptado:

17/julio/2018

### Palabras clave:

$\text{TiO}_2$ ,  
Fotocatálisis,  
Orange II

### Keywords:

$\text{TiO}_2$ ,  
Photocatalysts,  
Orange II

### RESUMEN

Se prepararon fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  mediante el método sol-gel con una relación molar de agua/alcóxido = 7 y alcohol/alcóxido = 10, y se calcinaron a diferentes temperaturas 300, 450 y 600°C. Las muestras preparadas se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. La actividad fotocatalítica de las muestras de  $\text{TiO}_2$  se evaluó en la decoloración de soluciones acuosas de Orange II bajo irradiación de luz UV. Los resultados indican que la estructura y actividad fotocatalítica cambian, cuando se modifica la temperatura de calcinación de los materiales. A baja temperatura de calcinación se obtuvo la fase anatasa y a alta temperatura se obtuvo la fase rutilo. La mejor actividad se logró obtener a altas temperaturas de calcinación, pues la más alta actividad se obtuvo a 600 °C.

### ABSTRACT

$\text{TiO}_2$  photocatalysts were prepared by the sol-gel method with a molar ratio of water/alkoxide = 7 and alcohol/alkoxide = 10, and calcined at different temperatures 300, 450 and 600 °C. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The photocatalytic activity of the  $\text{TiO}_2$  samples was evaluated in the decoloration of aqueous solutions of Orange II under irradiation of UV light. The results indicate that the structure and photocatalytic activity change when the calcination temperature of the materials is modified. The anatase phase was obtained at low calcination temperature and the rutile phase was obtained at high temperature. The best activity was obtained at high calcination temperatures, since the highest activity was obtained at 600 °C.

## Introducción

La industria textil es una de las principales fuentes de contaminación en el mundo, sus aguas residuales contienen colorantes con estructuras complejas que son resistentes a los procesos convencionales de tratamiento de aguas residuales. La presencia de color en las aguas residuales podría causar serios problemas a la vida acuática. La catálisis heterogénea que utiliza dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) ha sido una opción viable para resolver el problema de la contaminación del agua (Xu et al., 1999).

La fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$  tiene ventajas que incluyen la mineralización completa de contaminantes orgánicos como alifáticos, aromáticos, polímeros, colorantes, surfactantes, pesticidas y herbicidas para  $\text{CO}_2$ , agua y ácidos minerales. Las propiedades fotocatalíticas de  $\text{TiO}_2$  dependen poco del método de síntesis (Xu et al., 1999), y estudios previos han aclarado que las características de  $\text{TiO}_2$  dependen de su microestructura (estructura cristalina, área de superficial y tamaño de partícula) (May-Lozano et al., 2016; Lee et al., 2012; Kim et al., 2009).

El dióxido de titanio se conoce principalmente por tener tres fases cristalinas: brookita, anatasa y rutilo, últimamente se ha determinado que las tres fases pueden ser utilizadas como catalizadores. La brookita y la anatasa son inestables y la fase rutilo es la más estable. Las fases cristalinas de la titania pueden ser sintetizadas por el método sol-gel. El Método sol-gel utiliza principalmente alcóxido de titanio para sintetizar titania a través de la hidrólisis y condensación. La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre un sustrato. Cuando el "sol" se coloca en un recipiente, preferentemente de vidrio, se forma un "gel húmedo" que con un secado y un tratamiento térmico posterior se convierte en un polvo cerámico (Brinker y Scherer, 1990).

En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en la cristalización del  $\text{TiO}_2$ , en la banda prohibida y propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ . Por lo que, el objetivo de este trabajo fue estudiar la correlación entre la temperatura de calcinación de síntesis y la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$ . Mediante esta investigación se puede contribuir en la aplicación del material  $\text{TiO}_2$  en la purificación ambiental del agua.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. El estudio de la degradación de la Orange II se llevó a cabo para determinar sus propiedades fotocatalíticas.

## Metodología

### Método de síntesis

Se sintetizaron una serie de materiales mezclando butanol con isopropóxido de titanio a temperatura ambiente, y agregando agua gota a gota en cada solución. La relación molar  $\text{H}_2\text{O}$ /alcóxido utilizada fue 7 moles, dichas soluciones se mantuvieron en agitación durante 2 horas y se secaron a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  en un horno durante 2 días, finalmente se calcinaron en una mufla a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$  usando una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  durante 3h, respectivamente.

### Caracterización de catalizadores

Las propiedades ópticas de los materiales se determinaron usando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 1 de doble haz) que funcionaba en el modo de reflectancia difusa. El cálculo de la banda prohibida ( $E_g$ ) fue obtenido por extrapolación de la región lineal de la transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción del UV-vis. Las mediciones de Raman de las muestras se realizaron usando un espectrómetro de dispersión Nicolet Almega XR con una línea de excitación de  $514\text{ nm}$  (rango de onda de  $100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ).

Para caracterizar las propiedades estructurales cristalinas de las muestras mediante rayos X, se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de  $4\text{-}80$  ( $2\theta$ ), tamaño de paso =  $0.02$  ( $2\theta$ ), y un tiempo de barrido/scan =  $0.4\text{ s}$ .

### Degradación de Orange II

La degradación del colorante Orange II se estudió mediante reacción fotocatalítica y se colocó una lámpara UV en la parte superior de un reactor discontinuo agitado a temperatura ambiente. El reactor fue irradiado con una lámpara UV de  $365\text{ nm}$  y  $5\text{ W}$  en un reactor con  $25\text{ ml}$  de solución de Orange II se añadieron  $0.3\text{ g}$  del catalizador, con una concentración inicial de  $5\text{ mg/l}$  de colorante. El colorante se filtró a través de un filtro de jeringa acrodisc de  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  para eliminar las partículas. El filtrado se transfirió inmediatamente a un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, el cual determinaba la absorbancia del colorante y así conocer la concentración que disminuía conforme al tiempo, su duración fue de  $120$  minutos, la longitud de onda con la que se trabajó durante todo el estudio fue de  $485\text{ nm}$ .

## Resultados y discusión

### Banda prohibida

Se obtuvieron valores de absorbancia en función de su longitud de onda de cada una de las muestras de los fotocatalizadores y se determinó la banda prohibida utilizando la función Kubelka-Munk.

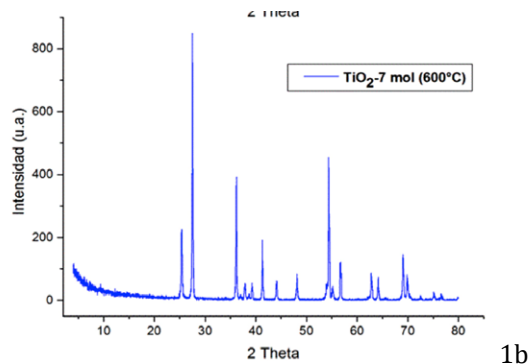
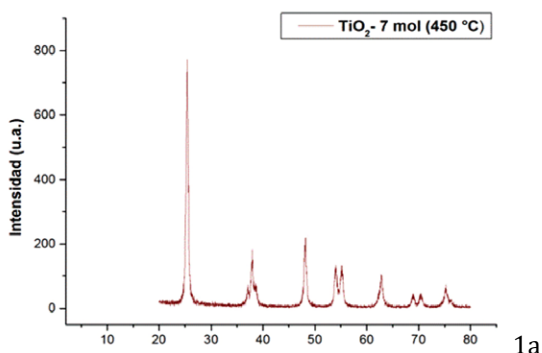
En la tabla 1. Se puede observar la obtención de los espectros de reflectancia difusa obtenidos de las muestras band gap (Eg). Se observa que la magnitud de la banda prohibida disminuye con la temperatura de calcinación del TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 1.** Bandas prohibidas de los materiales.

Muestra	Transición directa permitida	Transición indirecta permitida
7 mol H <sub>2</sub> O 300°C	3.17 e.V	3.38 e.V
7 mol H <sub>2</sub> O @q450°C	3.12 e.V	3.33 e.V
7 mol H <sub>2</sub> O 600°C	2.95 e.V	3.12 e.V

### Difracción de rayos X

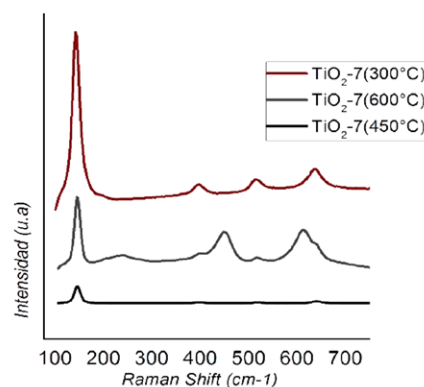
En la figura 1 se muestran los resultados individuales del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores calcinados a 450 y 600 °C. En general, se observa que los materiales son cristalinos y con tamaños de partícula pequeños. En la figura se muestran los picos principales correspondientes a 2θ y son: 25.61°, 38.15°, 48.23°, 54.23°, 63.19°, 69.15° (May-Lozano et al., 2016). Los picos anteriores son observados en la figura 1a de la muestra calcinada a 450 °C los picos corresponden a la fase anatasa. Por otra parte en la figura 1b, la muestra calcinada a 600 °C presenta principalmente la fase rutilo y un poco de la fase anatasa. Se podría asumir que la temperatura determina la estructura cristalina de los materiales sintetizados.



**Figura 1.** Difracción de rayos X de los materiales sintetizados.

### Raman

En el estudio de Raman se observa que la temperatura de calcinación afecta grandemente la estructura de los materiales (Figura 2). El material calcinado a 450 °C muestra los picos característicos de la fase anatasa (May-Lozano et al., 2016), que se observan picos muy definidos lo que indica una alta cristalinidad. El material calcinado a baja temperatura (300 °C) tiene picos de baja intensidad indicando que tiene baja cristalinidad, sus picos son característicos de la fase anatasa (May-Lozano et al., 2016). Por otra parte, el material calcinado a alta temperatura presenta los picos característicos de la fase rutilo (May-Lozano et al., 2016), todo esto en concordancia con los resultados de rayos X.



**Figura 2.** Espectros Raman de TiO<sub>2</sub>-7 (300 °C), TiO<sub>2</sub>-7 (450 °C), TiO<sub>2</sub>-7 (600°C)

### Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se modificada con la temperatura de calcinación, se observa que la actividad fotocatalítica aumenta con el aumento de la temperatura de calcinación de los materiales (Figura 3). En este caso la mejor actividad se obtuvo en el material que contiene principalmente la fase rutilo junto con la fase anatasa (temperatura de calcinación de 600 °C) y con una banda prohibida menor.

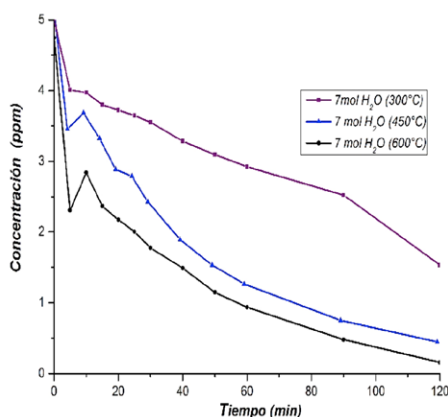


Figura 3. Comparación de la degradación del Orange II

## Conclusiones

Se encontró que la temperatura de calcinación para el  $\text{TiO}_2$  modifica en forma importante las propiedades fotocatalíticas de los materiales. Al calcinar a 300 °C y 450 °C, se obtuvo  $\text{TiO}_2$  con alta cristalinidad en fase anatasa, y a una temperatura de 600 °C se alcanzó la fase rutilo junto con la fase anatasa. Los resultados de Raman concuerdan con los resultados de rayos X, pues el material calcinado a alta temperatura presenta las dos fases (anatasa y rutilo). El material más activo presenta ambas fases cristalinas (rutilo y anatasa). La mejor fotoactividad se obtuvo a 450 °C y 600 °C es decir, temperaturas de calcinación altas. Por otra parte, la mejor actividad se obtuvo cuando se tiene la banda prohibida más baja esto en concordancia con la menor energía necesaria de los electrones de valencia para pasar a la banda de conducción.

## Agradecimientos

Se agradece el valioso apoyo a este trabajo a Diana Karen García Tesillo y a Cristina Zuñiga Sánchez de la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez.

## Referencias

- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (2013). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic press.
- Kim, E. Y., Kim, D. S., & Ahn, B. T. (2009). Synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  and its application to photocatalytic activation of methylene blue and *E. coli*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(1), 193-196.

Lee, H. B., Choi, M. S., Kye, Y. H., An, M. Y., & Lee, I. M. (2012). Control of particle characteristics in the preparation of  $\text{TiO}_2$  nano particles assisted by microwave. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(5), 1699-1702.

May-Lozano, M., López-Medina, R., Rojas-García, E., Hernández-Pérez, I., & Martínez-Delgadillo, S. A. (2016). Characterization of B- $\text{TiO}_2$  Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 19(2), 326-337.

Xu, N., Shi, Z., Fan, Y., Dong, J., Shi, J., & Hu, M. Z. C. (1999). Effects of particle size of  $\text{TiO}_2$  on photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(2), 373-379.