

INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA



**FACULTAD DE
CIENCIAS FORESTALES**
Ing. Néstor René Ledesma



**Facultad de Ciencias
Exactas y Tecnologías**



Universidad Nacional de Salta
**FACULTAD DE
INGENIERIA**



**Facultad de
Agronomía y
Agroindustrias**
Universidad Nacional de Santiago del Estero



**FACULTAD DE
INGENIERIA**
UNIVERSIDAD NACIONAL DE JUJUY

Síntesis de TiO₂. Efecto de las variables de síntesis en la actividad fotocatalítica.

Cornejo, Rosario^{1,2}, Farfán Torres, Mónica^{2,3}, Sham, Edgardo^{1,2}

(1) *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*
rochicornejo22@gmail.com, edgardosham@gmail.com

(2) *INIQUI-CONICET, CIUNSa, Universidad Nacional de Salta.*

(3) *Facultad de Cs. Exactas, Universidad Nacional de Salta.*

RESUMEN

Las propiedades fotocatalíticas del óxido de titanio sintetizado por la técnica sol-gel, fueron evaluadas en la reacción fotoasistida de degradación de un colorante artificial (tartrazina). Se estudió el efecto del orden de agregado de los reactivos en la síntesis: 1_ medio hidrolizante acidulado con ac. 4-hidroxibenzoico sobre el precursor de Ti y 2_ precursor de Ti sobre el medio hidrolizante acidulado con ac. 4-hidroxibenzoico. Los sólidos fueron calcinados a 300, 500 y 700 °C. y fueron caracterizadas por análisis térmico diferencial, difracción de rayos X y microscopía electrónica. El estudio de la influencia del orden de agregado de los reactivos y el tratamiento térmico sobre el comportamiento catalítico de los sólidos obtenidos, muestra que la mejor actividad catalítica se obtiene agregando el medio hidrolizante acidulado sobre el precursor y calcinando a 500 °C. La explicación para esta reactividad puede atribuirse a las especies formadas inicialmente, que influyen en las reacciones de policondensación secundarias, que a su vez afectan la morfología y la estructura cristalina de los sólidos resultantes.

ABSTRACT

The photocatalytic properties of titanium oxide synthesized by sol - gel, were evaluated in the photo assisted reaction of an artificial dye's (tartrazine) degradation. The reagent's order of addition effect in the synthesis was studied: 1_ hydrolyzing medium on precursor and 2_ precursor on the hydrolyzing medium. Solids were calcined at 300, 500 and 700 °C and were characterized by differential thermal analysis, X-ray diffraction and electronic microscopy. The study on the influence of reagent's order of addition and thermal treatment on the catalytic behavior of the solid, show that the best catalytic activity is obtained by adding the hydrolyzing medium on the precursor and calcining at 500 °C. The explanation to this reactivity can be attributed to the species formed initially which have an influence on the secondary polycondensation reactions, which in turn affect morphology and the crystal structure of the resulting solids.

Palabras claves: TiO₂ - Sol- gel - Fotocatálisis.

Keywords: TiO₂ - Sol- gel - Photocatalysis.

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO₂) es un compuesto de gran interés tecnológico debido a sus propiedades ópticas, dieléctricas y catalíticas, con potencial uso en diferentes aplicaciones industriales, tales como pigmentos, recubrimientos anticorrosivos, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y en general en la industria de materiales cerámicos (Serpone 1995). En

particular está probada su capacidad para funcionar como fotocatalizador y facilitar reacciones de degradación de compuestos orgánicos con impacto ambiental beneficioso, tanto en la descontaminación de aire como de agua (Hanaor 2011).

Se ha demostrado que las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ dependen del tamaño, la morfología y la fase cristalina de sus partículas (Mahshid 2007), por lo tanto el método de

preparación del fotocatalizador tiene una gran importancia. En particular el método Sol-gel, es una de las técnicas más exitosas para la preparación de materiales de óxidos metálicos de tamaño y morfología controlada lo que permite conseguir elevadas actividades fotocatalíticas (Sonawane 2002). Por lo general, los precipitados obtenidos por éste método son de naturaleza amorfa y requieren un tratamiento térmico adicional para inducir la cristalización.

Se ha demostrado que la concentración del precursor de alcóxido de titanio afecta en gran medida el comportamiento de cristalización y las características finales del sólido (Bischoff 1995). Por otro lado, el tamaño, la estabilidad, y la morfología del sol producido a partir de alcóxidos se ven fuertemente afectados por la relación molar de agua/titanio ($r = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$) (Vorkapic 1998, Ding 1995). También, el pH de la disolución tiene una gran influencia en el tamaño final de las nanopartículas de TiO_2 (Sugimoto 2003, Zeng 1998). El control de las variables de síntesis permite obtener fase anatasa la que presenta excelente actividad fotocatalítica (Liu 2003).

En el presente trabajo se analizó el efecto que tiene el orden de agregado de los reactivos en el proceso de síntesis y la temperatura de calcinación, sobre la estructura cristalina, la morfología y la actividad fotocatalítica de la titania obtenida utilizando el método Sol-gel.

2. EXPERIMENTAL

1.1 Preparación de catalizadores

A fin de evaluar el comportamiento de la titania en función del orden de agregado de los reactivos durante la síntesis, fueron preparados por medio de la técnica Sol-gel dos catalizadores. Como precursor del TiO_2 se utilizó isopropóxido de titanio (IPT) (Aldrich 97%) disuelto en alcohol isopropílico (Cicarelli P.A) con una concentración 1 M y agua de ósmosis acidulada con ácido 4-hidroxibenzoico (Aldrich 99%) hasta alcanzar un pH 2,5 como agente hidrolizante. Se utilizaron dos procedimientos de preparación (H₂O-IPT y IPT-H₂O). En el procedimiento H₂O-IPT se fue agregando el agua de ósmosis acidulada gota a gota sobre la disolución de IPT, y en el procedimiento IPT-H₂O, se fue agregando la disolución IPT gota a gota sobre

agua de ósmosis acidulada. La relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ fijada fue de 4 y la velocidad de agregado de 1 mL/min bajo agitación permanente en ambos casos. La mezcla del IPT con el agua acidulada, provocó en el medio de reacción, una turbidez producto de la formación del oxohidróxido de titanio generando una dispersión de partículas sólidas finamente divididas. Las suspensiones fueron mantenidas bajo agitación 24 horas. Las fases sólidas obtenidas fueron separadas y lavadas con agua de ósmosis varias veces por centrifugación, secadas en estufa a 60 °C y finalmente calcinadas en aire estático a 300 °C, 500 °C y 700°C durante 1 hora, empleando una velocidad de calentamiento en todos los casos de 10 °C/min.

Para los estudios de actividad fotocatalítica se preparó una disolución de tartrazina (Aldrich 99 %) utilizando agua de ósmosis, para obtener una concentración de 2.10^{-5} M. La disolución acuosa se reservó en un recipiente oscuro, para evitar el contacto con luz.

1.2 Caracterización

Los termoanálisis se realizaron en aire estático a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, sobre una muestra compactada en tres capas con un peso total de 20 mg. El equipo utilizado fue un Rigaku TAS 1100. La morfología se obtuvo a partir de micrografías de microscopía electrónica de Barrido (MEB) empleando un equipo JEOL JSM6480LV. Las fases cristalinas de los catalizadores fueron caracterizadas por difracción de Rayos X en equipo un Phillips PW-1140/00 utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha$.

La degradación del colorante fue seguida por Espectrofotometría UV-Visible utilizando un equipo GBC 918 doble haz.

1.3 Estudios fotocatalíticos

Las pruebas fotocatalíticas fueron realizadas en un reactor de cuarzo de geometría cilíndrica de 150 cm³ de capacidad, agitado mecánicamente a 600 rpm e iluminado lateralmente con una lámpara Osram Ultra Vitalux de 300 W. Para determinar el efecto de la adsorción por parte del fotocatalizador y el de la fotorradiación, fueron realizados dos tipos de experimentos en blanco, uno sin iluminación con el agregado de 0,1 g/L de TiO_2 y otro en ausencia de TiO_2 y, solamente con iluminación, midiendo en ambos casos los cambios de concentración de la disolución de

tartrazina. Alícuotas de disolución coloreada fueron retiradas del fotorreactor, a diferentes intervalos de tiempo y filtradas con membranas de acetato de celulosa de 0,2 micras (Sartorius). El líquido filtrado se analizó por espectrofotometría UV/VIS a 427,25 nm. Antes de la exposición a la luz UV, se mantuvo el fotocatalizador-disolución coloreada en agitación durante 10 minutos en oscuridad.

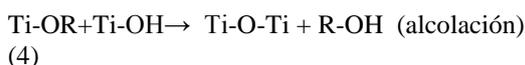
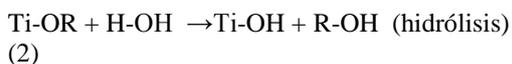
Se eligió como única respuesta del sistema al grado de degradación X que experimenta el reactivo orgánico con respecto a la concentración inicial del mismo, C_0 , y se la definió como:

$$X = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración inicial del reactivo orgánico disuelto en solución y C_f es la concentración del reactivo orgánico disuelto en la solución a un tiempo determinado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las reacciones de hidrólisis y condensación que tienen lugar cuando el isopropóxido de titanio se pone en contacto con el agua son las siguientes:



El orden de agregado del medio hidrolizante y del precursor, determina el tipo de especies formadas inicialmente, influyendo así en las reacciones de policondensación secundarias que implican la polimerización del alcóxido metálico hidrolizado en solución alcohólica. Esto a su vez afecta la composición química y la estructura de las moléculas poliméricas resultantes (Ding 1995).

En la figura 1 se muestran los análisis termogravimétricos de los sólidos H₂O-IPT y IPT-H₂O. Se distingue claramente una única pérdida de peso relacionada con la eliminación del agua de hidratación y los grupos OH de la superficie del óxido de titanio en un rango de temperatura que se extiende hasta los 400 °C.

La menor pérdida de peso ocurre en la síntesis IPT-H₂O y puede atribuirse a que cuando se coloca el precursor sobre el medio hidrolizante, se favorece la reacción de hidrólisis, con lo cual la cantidad de grupos alquilo sin hidrolizar residual disminuye (Yu 2003). Por otro lado, se sabe que los grupos orgánicos son más difíciles de eliminar cuando se realiza la hidrólisis agregando el precursor sobre el medio hidrolizante. En la década de 1950, Boyd (1951) mostró que cuando la relación de hidrólisis (H₂O/Ti) es baja (0-1) se forman esencialmente polímeros lineales. Por lo tanto, se puede esperar que cuando se agrega el medio hidrolizante sobre el precursor, la polimerización lineal de lugar a una red débilmente reticulada. Por el contrario, cuando la síntesis se realiza agregando el precursor sobre el medio hidrolizante, la polimerización podría tener lugar en tres dimensiones y la red resultante es altamente reticulada. Durante el tratamiento térmico, la eliminación de agua y de compuestos orgánicos, se produce a través de un mecanismo de flujo viscoso que se produce más fácilmente en la red débilmente reticulada (Ding 1995), con lo cual los componentes orgánicos de las muestras obtenidas agregando el medio hidrolizante sobre el precursor son más fáciles de eliminar.

Los estudios de microscopía electrónica de barrido para los sólidos calcinados a 300 °C muestran en la figura 2. Se puede observar que el sólido obtenido en la primera síntesis, realizada agregando el medio hidrolizante acidulado sobre el precursor, presenta mayor distribución de tamaño de partícula. Esto sucede debido a que el tamaño de partícula y su distribución se ven afectados por las tasas de nucleación y crecimiento (Yu 2003). Cuando se agrega el precursor sobre el medio de hidrólisis, la

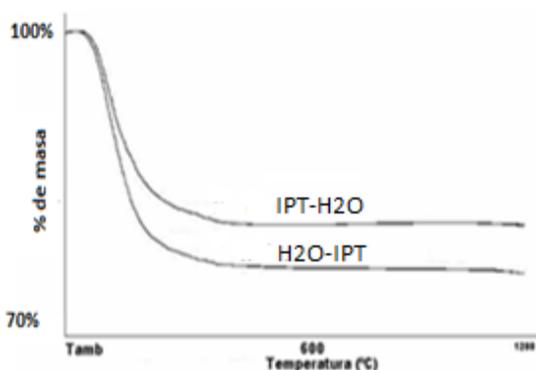


Figura 1: Análisis termogravimétricos: a) Síntesis H2O-IPT y b) Síntesis IPT-H2O

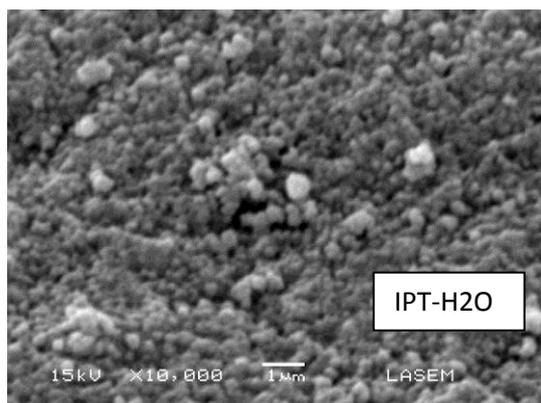
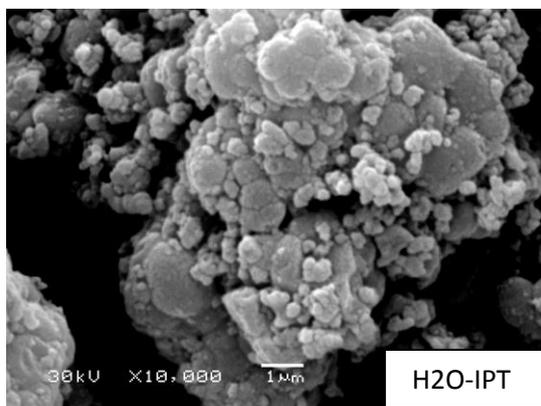


Figura 2: Micrografías de las síntesis de TiO_2 calcinadas a 300°C : a) Síntesis H2O-IPT y b) Síntesis IPT-H2O

velocidad de nucleación es mucho más grande que la velocidad de crecimiento debido a la baja concentración del precursor. En consecuencia nucleación y crecimiento no ocurren

simultáneamente, y se obtienen partículas con una distribución de tamaño más estrecha. Por el contrario, cuando se agrega el medio hidrolizante sobre el precursor, al ser la concentración del precursor mucho más grande que la concentración límite, la velocidad de nucleación no es suficientemente alta comparada con la velocidad de crecimiento de las partículas (Yu 2003). Por lo tanto, los núcleos iniciales crecen más rápido que los núcleos más nuevos, lo que lleva a una mayor amplitud en la distribución y tamaño de partícula.

Los estudios de difracción de rayos X para las síntesis calcinadas a 300 , 500 y 700°C se muestran en la figura 3. A 300°C , ambas síntesis muestran fundamentalmente la fase titania anatasa, caracterizada por una línea de difracción (101) poco intensa y ancha, indicando baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula. A medida que aumenta la temperatura de calcinación de 300°C a 500°C , se mantiene la estructura anatasa pero la línea (101) es más aguda, indicando mayor cristalinidad y tamaño de partícula, y definiéndose aún más las líneas (103), (004) y (112) de esta fase cristalina. A 700°C , se observa la presencia mayoritaria de fase rutilo, y en cambio para la síntesis IPT-H2O a esta temperatura todavía es detectada la fase anatasa.

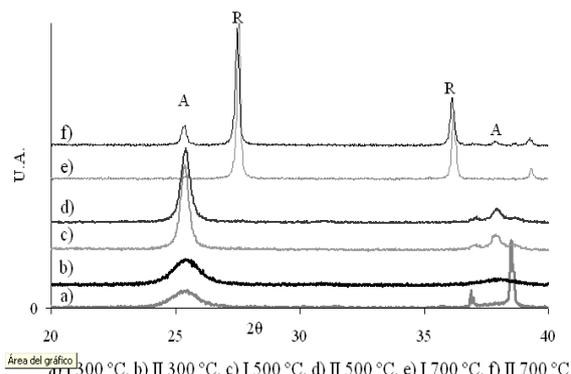


Figura 3: Estudios de difracción de rayos X de las síntesis calcinadas a 300 , 500 y 700°C , donde I:H2O-IPT, II:IPT-H2O, A: Anatasa, R:Rutilo.

En el proceso Sol-gel, el orden de agregado de los reactivos determina el grado de hidrólisis y el tipo de especies iniciales formadas, influyendo así en las reacciones de policondensación secundarias que

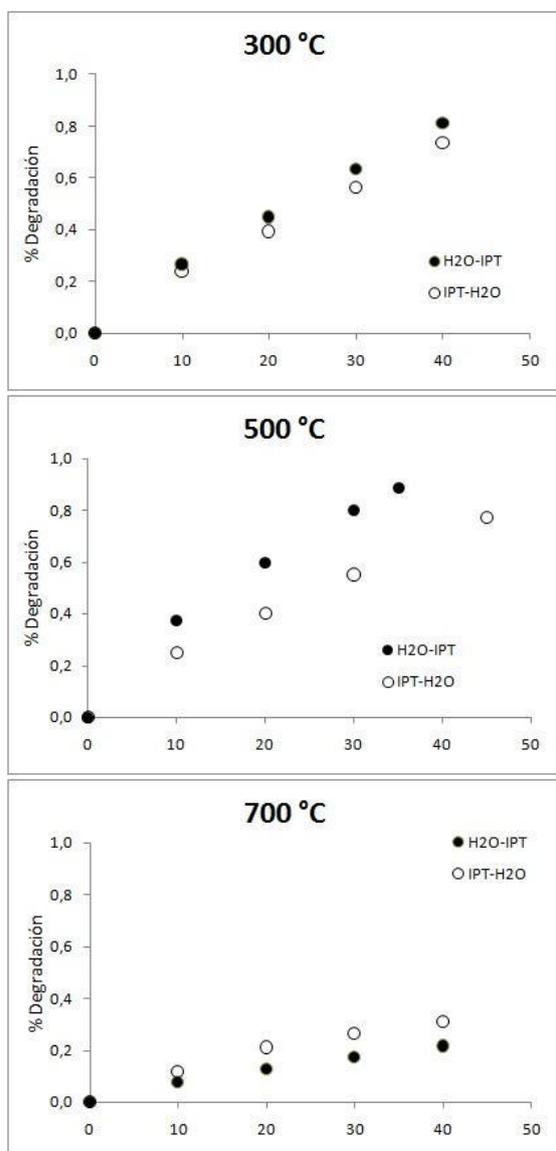


Figura 4: Efecto del orden de agregado en la síntesis de TiO_2 sobre la degradación de tartrazina para los sólidos calcinados a 300, 500 y 700 °C.

implican la polimerización del alcóxido del metal hidrolizado en solución alcohólica (Li 2004). Esto a su vez afecta a la estructura de los sólidos resultantes y puede ser responsable de la disminución en la temperatura de inicio de la transformación de fases de anatasa a rutilo.

En la figura 4 se presentan los datos experimentales de la variación de la concentración de tartrazina para las síntesis calcinadas a diferentes temperaturas. Se observa que el efecto de sintetizar el sólido agregando

H_2O acidulada sobre IPT y calcinando a 500 °C produce un sólido más activo. Así por ejemplo, cuando se utiliza la síntesis IPT- H_2O , la degradación de tartrazina a los 30 min es de 0,5, mientras que para la síntesis H_2O -IPT la degradación de tartrazina aumenta a 0,8. Los sólidos calcinados a 300 °C muestran un comportamiento similar, aunque el % de degradación es marcadamente menor. De acuerdo a los resultados de DRX, se observa que con el aumento de la temperatura de calcinación (de 300 a 500 °C), las intensidades de los picos de anatasa aumentan y disminuye el ancho a la altura media de la línea (101). Esto indica que a 300 °C hay todavía fase amorfa, mientras que a 500 °C el proceso de cristalización es mayor, obteniéndose fase anatasa altamente cristalina.

La actividad fotocatalítica de los sólidos calcinados a 700 °C es mucho menor que la de los sólidos calcinados a temperaturas más bajas. Se observa también, que los catalizadores obtenidos por la síntesis IPT- H_2O presentan mayor actividad fotocatalítica que los obtenidos por la síntesis H_2O -IPT. A esta temperatura de calcinación, la fase rutilo favorecida termodinámicamente, comienza a formarse y se convierte en la fase principal. Sin embargo, cuando se agrega el precursor sobre el medio hidrolizante, se estabiliza la fase anatasa que tiene mayor actividad fotocatalítica.

4. CONCLUSIONES

El orden de agregado de los reactivos en el proceso de síntesis Sol- gel conduce, luego del tratamiento térmico, a sólidos con reactividades fotocatalíticas diferentes. En el sistema estudiado, la mejor performance fotocatalítica se obtiene cuando se agrega el medio hidrolizante sobre el precursor con un tratamiento térmico de 500 °C. La explicación para esta reactividad puede atribuirse a las especies formadas inicialmente, que influyen en las reacciones de policondensación secundarias, que a su vez afectan la morfología y la estructura cristalina de los sólidos resultantes.

5. REFERENCIAS

- Bischoff B.L., Anderson M.A., Chemistry of Materials, 7- 1772, 1995.
 Boyd T., Journal of Polymer Science, 7- 591, 1951.

- DingX.-Z., QiZ.-Z., HeY.-Z., Journal of Materials Science Letters, 14- 21, 1995.
- Hanaor, D., SorrellC., Journal of Materials Science, 46- 855, 2011.
- LiY., WhiteT.J., LimS.H., Journal of Solid State Chemistry, 177- 1372, 2004.
- LiuH., YangW., MaY., CaoY., YaoJ., ZhangJ., HuT., Langmuir, 19- 3001, 2003.
- MahshidS., AskariM., M.S. Ghamsari, Journal of Materials Processing Technology, 189- 296, 2007
- SerponeN., Solar Energy Materials and Solar Cells, 38- 369, 1995.
- SonawaneR.S., HegdeS.G., DongareM.K., Materials Chemistry and Physics, 70- 744, 2002
- SugimotoT., ZhouX., MuramatsuA., Journal of Colloid and Interface Science, 259- 53, 2003.
- VorkapicD., MatsoukasT., Journal of the American Ceramic Society, 81- 2815, 1998.
- YuJ., YuJ.C., HoW., LeungM.K.P., ChengB., ZhangG., ZhaoX., Applied Catalysis A: General, 255- 309, 2003.
- YuJ.-G., YuH.-G., ChengB., ZhaoX.-J., YuJ.C., HoW.-K., The Journal of Physical Chemistry B, 107- 13871, 2003.
- ZengT., QiuY., ChenL., SongX., Materials Chemistry and Physics, 56- 163, 1998.