



## Síntesis y caracterización de $\text{ZnTiO}_3$ hexagonal mediante el método sol-gel

Rodríguez Flores Tatiana<sup>1</sup>, May Lozano Marcos<sup>1\*</sup>, López Medina Ricardo<sup>1</sup>, Rojas Gracia Elizabeth<sup>1</sup>, Valenzuela Zapata Miguel Ángel<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>Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Gustavo A. Madero, Lindavista, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

\*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

### Recibido:

4/Junio/2016

### Aceptado:

25/Julio/2016

### Palabras clave

Titanatos, método sol-gel, rayos X

### Keywords

Titanates, sol-gel method, X-ray

### RESUMEN

Se prepararon titanatos de zinc ( $\text{ZnTiO}_3$ ) con alta pureza mediante el método sol-gel y posterior calcinación a diferentes temperaturas. La caracterización se realizó mediante análisis térmico diferencial (DTA, del inglés), termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Se estudió el efecto de la cantidad de agua utilizada en la síntesis y la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y morfológicas.

### ABSTRACT

Zinc titanates ( $\text{ZnTiO}_3$ ) were prepared with high purity by the sol-gel method and subsequent calcination at different temperatures. The characterization was carried out by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TGA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of the amount of water used in the synthesis and the calcination temperature on the structural and morphological properties of zinc titanates were mainly studied.



## Introducción

El tratamiento de efluentes industriales presenta amplios retos que hay que superar. Las industrias emiten varios contaminantes que contienen diferentes compuestos orgánicos tóxicos y difíciles de degradar. En México, la contaminación de las aguas es un problema muchas veces relacionado con la industria textil. Los contaminantes pueden ser las sales de NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (provenientes del proceso de teñido), agentes surfactantes como fenoles y metales pesados que están presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como solventes clorados, etc. (Bae *et al.*, 2006). Los métodos tradicionales de tratamientos de aguas han resultado ineficientes e insuficientes, por lo que se siguen investigando alternativas que favorezcan la degradación de los contaminantes y la reducción de su toxicidad.

Los colorantes llamados tipo azo poseen un grupo cromóforo: 'R-N=N-R', el cual puede ser monoazo, diazo o triazo, dependiendo del número de grupos cromóforos que tenga el compuesto (García *et al.*, 2004). Los colorantes tipo azo pueden ser degradados mediante procesos fotocatalíticos. La fotocatalisis, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAQ) es conocida como el cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactantes (López, 2011).

Durante el proceso fotocatalítico, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocatalisis a la oxidación de compuestos orgánicos, sino también a la reducción de iones inorgánicos. En la degradación fotocatalítica, la irradiación promueve electrones (e<sup>-</sup>) de la banda de valencia a la banda de conducción, generando a su vez pares e<sup>-</sup> hueco (h<sup>+</sup>) en la superficie del fotocatalizador. La fotogeneración de huecos (h<sup>+</sup>) reaccionan con el OH<sup>-</sup> adsorbido y su actividad produce radicales ·OH. Estos radicales pueden reaccionar con cualquier sustancia de manera no selectiva (Ya-wen *et al.*, 2012). Los huecos fotogenerados (h<sup>+</sup>) también pueden reaccionar con los electrones del contaminante orgánico directamente y oxidarlo en radicales.

En la fotocatalisis heterogénea el catalizador está presente en una fase diferente de las moléculas que reaccionan, normalmente un sólido en contacto con reactivos gaseosos o en disolución.

Los fotocatalizadores a base de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

dopados con metales han demostrado que pueden degradar contaminantes orgánicos debido a su elevada actividad fotocatalítica, estabilidad y tolerancia ambiental (López, 2011). Sin embargo, su aplicación a nivel industrial como fotocatalizador se ha encontrado con limitaciones, debido a que tiene poca absorción de luz en la región visible (menos del 5% de su espectro), esto es debido a la rápida recombinación de pares electrón-hueco. La fotocatalisis presenta ventajas en el tratamiento de efluentes ya que no requiere el uso de reactivos y el proceso no genera lodos nocivos. Sin embargo, la efectividad del dióxido de titanio no es suficiente para su aplicación, pues es necesario mejorar la eficiencia de los catalizadores para que la fotocatalisis sea viable a escalas industriales y tenga un mayor uso en el tratamiento de aguas. Es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que promuevan la degradación de contaminantes a sustancias inocuas. Los titanatos representan sistemas adecuados para la eliminación de contaminantes mediante fotocatalisis. La importancia de los titanatos de zinc comúnmente dopados radica en que presentan actividad fotocatalítica bajo luz visible, además, han demostrado ser fotocatalizadores muy eficientes en reacciones donde se usa luz visible y ultravioleta. Por ejemplo, el metatitanato de zinc (ZnTiO<sub>3</sub>) dopado con nanopartículas de Ag (ZnTiO<sub>3</sub>: Ag (5%)) ha probado tener buena actividad en reacciones fotocatalíticas bajo luz visible (Raveendra *et al.*, 2014). Sin embargo, son escasos los estudios sobre titanatos y su preparación en forma pura es difícil de realizar, pues existen varias fases y compuestos residuales. Se pretende obtener titanatos con alta pureza.

## Metodología

### Síntesis de titanatos de zinc

La síntesis de titanatos de zinc se realizó por medio del método sol-gel, con una relación molar Ti:Zn = 4:3 y una relación de alcohol/alcóxido=10, manteniendo constante los pesos y el volumen de los reactivos utilizados, solo variando el agua de síntesis con diferentes relaciones H<sub>2</sub>O/alcóxido (tabla 1).

Se disolvieron el acetato de zinc y el butóxido de titanio en propanol por separado y se dejaron agitando por 30 minutos (marca Aldrich). Posteriormente se mezclaron las soluciones y se dejó en agitación durante una hora. Se procedió a agregar el agua gota a gota en la solución, en la cual se observó la formación de un gel, después de esto se dejó agitando 24 horas a temperatura ambiente. La muestra se secó durante 48 horas en la estufa a 100°C. Una vez seca la muestra se pesó y se separó una parte para los análisis necesarios. Ver la tabla 1.

**Tabla 1.** Relación H<sub>2</sub>O/alcóxido y cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis de los titanatos.

Relación H <sub>2</sub> O/alcóxido	Acetato de zinc (g)	Butóxido de titanio (mL)	Propanol (mL)	Agua (mL)
0.5	13.02	22	47	0.6
4	13.02	22	47	4.5
8	13.02	22	47	9
16	13.02	22	47	18.02

Los sólidos obtenidos se calcinaron a 450 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min, durante 2 horas en vacío. Los catalizadores se calcinaron a 450° y 800°C, durante 2 h, utilizando una rampa de temperatura de 5 °C/min.

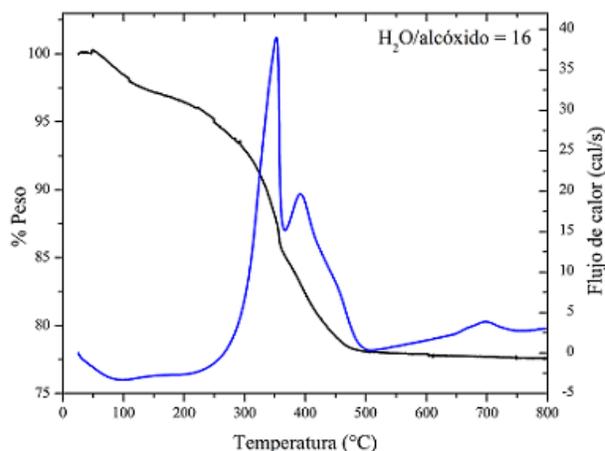
La caracterización del comportamiento térmico de las muestras se realizó en el equipo STA<sub>i</sub> 1000 (TGA/DSC), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, hasta alcanzar una temperatura de 800 °C, el gas utilizado fue aire a 15 cm<sup>3</sup>/min. El software usado fue Infinity PRO. Para caracterizar las propiedades estructurales de las muestras, se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 4-80 (2Q), tamaño de paso = 0.02 (2Q), y un tiempo de barrido/scan = 0.4 s. El análisis MEB se realizó en el equipo Carl Zeiss SUPRA 55Pv, columna Gemini, con una elevación de 35°, inclinación de 1.0°, 4 número de iteraciones, y un detector X-Max. El elemento utilizado para la optimización fue cobre.

## Resultados y discusión

### DTA/TGA

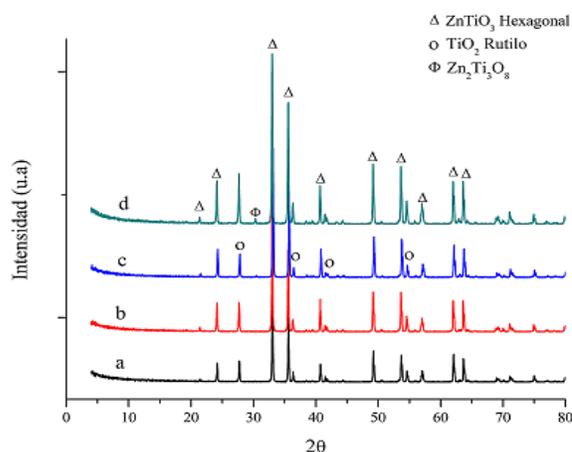
La conducta térmica (estabilidad y cambios de fases) de los catalizadores se determinó empleando el TGA y DTA, respectivamente. En la figura 1 se puede observar el estudio del fotocatalizador con una relación H<sub>2</sub>O/alcóxido=16. En todas las relaciones de H<sub>2</sub>O/alcóxido se puede observar la evaporación de disolventes como son el agua y el alcohol, correspondientes a un pico endotérmico y una pequeña pérdida de peso (3%). Por otra parte, se tiene la formación de 2 picos exotérmicos que correspondiente a una segunda pérdida de peso más drástica (17%), el cual es resultado de la combustión y descomposición de la materia orgánica y la dehidroxilación de Ti-OH a TiO<sub>2</sub> (de 300 a 400 °C). Seguido de un segundo pico exotérmico, el cual corresponde a la cristalización de la muestra (450-500 °C). Por último, se tiene la formación de un pequeño pico exotérmico correspondiente a la combustión de impurezas en la muestra

(aproximadamente a 700°C), lo cual puede ser corroborado con una pequeña variación en el peso en todas las relaciones de H<sub>2</sub>O/alcóxido (Wang *et al.*, 2012; Kong *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2003).


**Figura 1.** DTA/TGA muestra fotocatalizador con una relación H<sub>2</sub>O/alcóxido= 16.

### Difracción de rayos-X

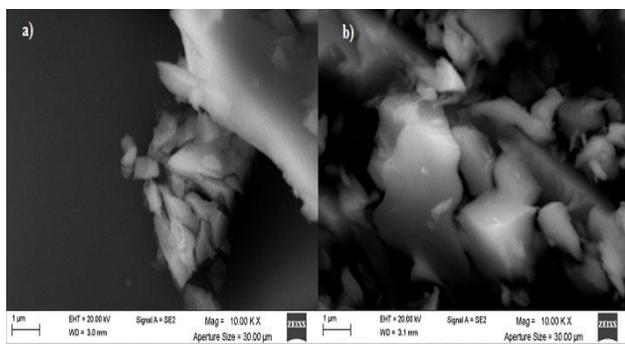
La estructura y cristalinidad de las muestras se observaron por difracción de rayos X. Los estudios de rayos X de los materiales calcinados a 450 °C indican baja cristalinidad y se obtienen principalmente la fase anatasa. El difractograma de las muestras calcinadas a 800 °C con una relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido de 0.5, 4, 8 y 16, se muestra en la figura 2 (a, b, c y d, respectivamente) en los que se puede observar que en todas las relaciones de H<sub>2</sub>O/alcóxido predomina la formación de titanatos (Wang *et al.*, 2012; Yang y Swisher, 1996; Kong *et al.*, 2009; Hou *et al.*, 2005).


**Figura 2.** DRX muestras calcinadas a 800 °C, con una relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido de a) 0.5, b) 4, c) 8 y d) 16.

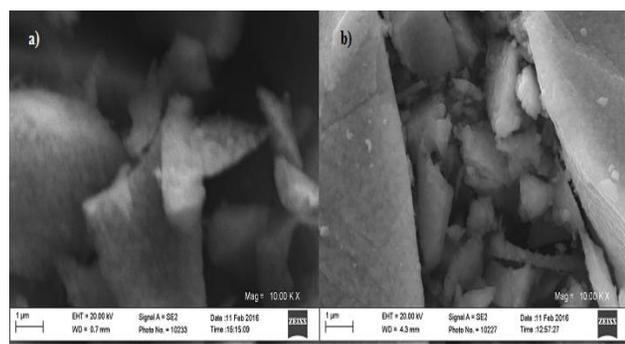
### Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3 se muestran las micrográficas de las microscopías electrónicas de barrido (MEB) de las muestras calcinadas a 450°C con una relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido (a) de 0.5 inciso a) y (b) de 16. En (a) se observó que las partículas tienen una forma alargada y las fracturas producen partículas que presentan ángulos afilados. En (b) las partículas además de estar conglomeradas, se encuentran más dispersas con forma ovalada, asimismo se pueden observar pequeñas partículas que podrían ser de compuestos de zinc.

En la Figura 4, se muestra el MEB de las muestras calcinadas a 800°C con una relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido (a) de 0.5 y (b) de 16. En (a) se puede observar partículas alargadas, mientras que en (b) se observan partículas alargadas, además de tener forma de láminas en los alrededores.



**Figura 3.** Micrográficas de las muestras calcinadas a 450°C, con una relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido (a) 0.5 y (b) 16.



**Figura 4.** SEM, muestras calcinadas a 800°C, con una relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido de a) 0.5 y b) 16.

### Conclusiones

En el estudio termogravimétrico se observaron los distintos procesos de descomposición y formación estructural de los titanatos. Mientras que en los estudios

de rayos X se observó la formación de estructuras cristalinas con el aumento de la temperatura de calcinación. La estructura de los catalizadores sintetizados es más cristalina conforme se tiene una mayor temperatura de calcinación, pues los catalizadores calcinados a 450°C tienen una estructura casi amorfa y aún no existe la formación de titanatos de zinc. Por otro lado, también se ve favorecida la pureza de los titanatos conforme se aumenta la relación de H<sub>2</sub>O/alcóxido y la temperatura. Por lo que, se confirma que es un método seguro para obtener los titanatos con una pureza relativamente alta (observado en los estudios de rayos X). En estudios anteriores se observó la dificultad de obtener titanatos con pureza alta.

### Referencias

Bae J.S., Freeman H.S., Kim S.D. (2006). Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. *Fiber Polym.*, 7: 30-35.

García M., Quintero R., López-Munguía A. (2004). *Biología alimentaria*. 1ª Ed. Limusa, pp. 479-519.

Hou L., Hou Y.D., Zhu M.K., Tang J., Liu J.B., Wang H., Yan H. (2005). Formation and transformation of ZnTiO<sub>3</sub> prepared by sol-gel process. *Materials Letters*, 59: 197-200.

Kong J.Z., Li A.D., Zhai H.F., Li H., Yan Q.Y., Ma J., Wu D. (2009). Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO<sub>3</sub> powders. *J. Hazard. Mater.*, 171: 918-923.

López R. (2011). Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO<sub>2</sub> modificados con metales de transición, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.

Raveendra R.S., Prashanth P.A., Krishna R.H., Bhagya N.P., Nagabhushana B.M., Naika H.R., Lingaraju K., Nagabhushana H., Prasad B.D. (2014). Synthesis, structural characterization of nano ZnTiO<sub>3</sub> ceramic: An effective azo dye adsorbent and antibacterial agent. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2: 357-365.

Wang S.F., Gu F., Lü M.K., Song C.F., Liu S.W., Xu D., Yuan D.R. (2003). Preparation and characterization of sol-gel derived ZnTiO<sub>3</sub> nanocrystals. *Mater. Res. Bull.*, 38: 1283-1288.

Wang Y.W., Yuan P.H., Fan C.M., Wang Y., Ding G.Y., Wang Y.F. (2012). Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water. *Ceram. Int.*, 38: 4173-4180.

Yang J., Swisher Y.H. (1996). The phase stability of Zn<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. *Mater. Charact.*, 37: 153-159.