



## Efecto del ultrasonido en la síntesis de TiO<sub>2</sub>

May Lozano Marcos<sup>1\*</sup>, López Medina Ricardo<sup>1</sup>, Rojas García Elizabeth<sup>1</sup>, Espinoza Tapia Julio César<sup>1</sup>, Hernández Romero Oscar Uriel<sup>2</sup>, Martínez Delgadillo Sergio<sup>1</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, C.P. 50400. México.

\*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

### Recibido:

4/Junio/2016

### Aceptado:

26/Julio/2016

### Palabras clave

TiO<sub>2</sub>, ultrasonido, MEB

### Keywords

TiO<sub>2</sub>, ultrasound, SEM

### RESUMEN

El estudio pretende modificar las propiedades estructurales de la titania. Se prepararon materiales de TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel y los materiales fueron sintetizados con y sin ultrasonido. El ultrasonido se utilizó antes y después de la formación del gel. Con el ultrasonido se obtuvo mayor formación de incisiones y menor tamaño de partícula. El estudio de las diferencias se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

### ABSTRACT

The study aims to modify the structural properties of titania. TiO<sub>2</sub> materials were prepared by the sol-gel method and the materials were synthesized with and without ultrasound. Ultrasound was used before and after the gelation. With ultrasound, increased formation of incisions and smaller particle size were obtained. The study of differences was performed by scanning electron microscopy (SEM).



## Introducción

El método del ultrasonido es utilizado en la preparación y análisis de los materiales. Es una técnica de ensayo que tiene diversas aplicaciones, en especial para conocer el interior de un material según la trayectoria de la propagación de las ondas sonoras, lo que permite conocer su forma, tamaño y orientación, debido que la discontinuidad opone resistencia al paso de una onda. Los ultrasonidos se utilizan en muchas otras aplicaciones, tales como homogeneización, desintegración, sonoquímica, limpieza o desgasificación. Las ondas pueden ser sónicas comprendidas en el intervalo de frecuencias entre 20 y 500 kHz y las ultrasónicas con frecuencias superiores a 500 kHz (Santos et al. 2005).

Los catalizadores heterogéneos están compuestos por muchas nanopartículas de distinta composición, tamaño y forma. La actividad en la catálisis heterogénea puede depender mucho de la superficie y de la fase cristalográfica expuesta. En la práctica, no es posible tener una superficie perfecta. La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos durante su formación. Se conoce que una reacción catalítica no se presenta en toda la superficie de la fase activa, sino que únicamente en ciertos sitios activos. El sitio activo del catalizador es el lugar donde ocurre la reacción catalítica. Esos sitios activos pueden ser principalmente lugares donde hay vacancias de átomos en los sólidos. Lo anterior, puede ocurrir en las fronteras, dislocaciones o irregularidades existentes en los cristales. Estos defectos suelen ser importantes en el estudio de los procesos superficiales ya que los átomos son más reactivos al tener menos valencias cubiertas que el resto de los átomos. Entonces, los sitios activos son lugares con cargas no compensadas debido a defectos de red, irregularidades estructurales o de superficie, los cuales son formados aleatoriamente o en forma intencional (Ertl et al. 1997).

El estudio del  $\text{TiO}_2$  se ha centrado en su estructura electrónica, su reactividad catalítica y su superficie. Al ser un material de bajo costo y muy estable a temperatura ambiente, ha sido utilizado en fotocatalisis. El  $\text{TiO}_2$  ha demostrado ser capaz de degradar contaminantes orgánicos, microbios y productos químicos aromáticos (López, 2011). Pero es necesario mejorar el rendimiento catalítico del  $\text{TiO}_2$ , por lo que se ha manipulado su tamaño de partícula y se le han agregado dopantes (Lin et al. 2006; San et al. 2001). Se ha encontrado que, en el  $\text{TiO}_2$ , el aumento de la proporción de defectos en la superficie lleva a una

actividad fotocatalítica más alta (Kongsuechart et al. 2006).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, es decir, es posible conocer características detalladas de los materiales como son su porosidad, morfología y composición química (Clavijo, 2013).

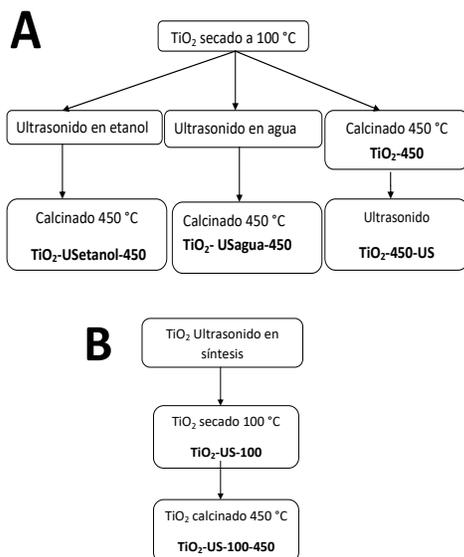
En la preparación de catalizadores se busca aprovechar al máximo la cantidad de fase activa que presenta propiedades catalíticas. En este trabajo, se busca aumentar los defectos y disminuir el tamaño de partícula, al exponer al  $\text{TiO}_2$  a ultrasonidos de alta frecuencia (500 kHz). Mediante MEB se analiza que efecto estructural tiene el uso del ultrasonido. Al modificar la estructura de los materiales, generalmente se modifican sus propiedades de reactividad química.

## Metodología

### Síntesis del $\text{TiO}_2$

Los materiales  $\text{TiO}_2$  se prepararon por el método sol-gel. Durante la síntesis de los sólidos se usó una relación molar agua/alcóxido=8 y una relación molar alcohol/alcóxido=10. En un matraz de tres bocas se mezcló propanol con isopropóxido de titanio (marca Aldrich) a temperatura ambiente, después se agregó una cantidad de agua (desionizada), que se añadió gota a gota en la solución. Posteriormente, esta solución se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Entonces, las muestras se secaron a 100 °C en la estufa durante 2 días y finalmente se calcinaron en una mufla a 450 °C por 2 horas en flujo de aire. En la figura 1, se indica el procedimiento y nombre de las muestras (en negritas) preparadas. El procedimiento de ultrasonido se llevó a cabo por 2 horas a temperatura ambiente, usando un ultrasonido de 500 kHz. En la muestra  $\text{TiO}_2$ -USetanol-450, se utilizó etanol en lugar de agua durante el tratamiento con ultrasonido.

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.



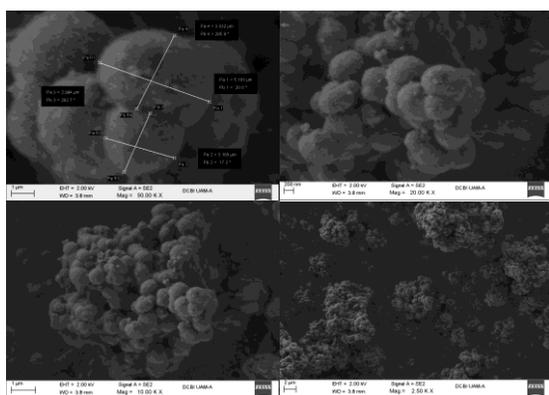
**Figura 1.** Diagrama de del método de síntesis **A)** uso del ultrasonido después del secado y **B)** uso del ultrasonido durante la gelación.

## Resultados y discusión

### Estudio MEB sintetizando con ultrasonido

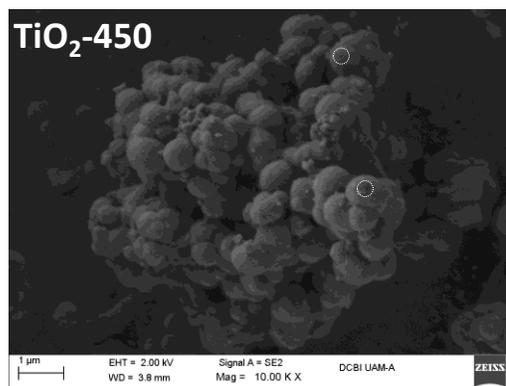
En la figura 2 se muestran las micrográficas de las microscopías (MEB) de la muestra  $\text{TiO}_2\text{-450}$ .

En la Figura 3 se observa la microscopia de la muestra  $\text{TiO}_2\text{-450}$  ( $\text{TiO}_2$ ) la cual se sintetizó por el método sol-gel sin el uso del ultrasonido y se calcinó a  $450^\circ\text{C}$ . Donde se observan estructuras no compactas formadas por agregados esféricos. Entre los agregados se forman macroporos y desde esta amplificación no se observa la formación de microporos. Por otra parte, se observa que en las estructuras esféricas casi no existen defectos de fractura de las esferas ni incisiones.



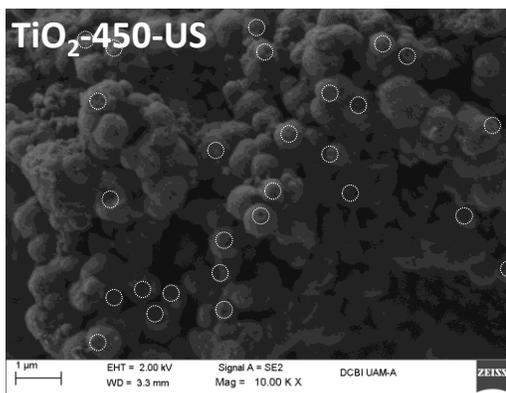
**Figura 2.** Micrográficas de la muestra  $\text{TiO}_2\text{-450}$ .

En la figura 3, se han marcado con un círculo blanco las fracturas más visibles en la microscopia. Por lo anterior, se observa que mediante el método convencional de síntesis de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel no existen una gran formación de fracturas de las estructuras formadas.



**Figura 3.** Micrografía de la muestra  $\text{TiO}_2\text{-450}$  a 10.00 kX.

En las figuras 4, 5, y 6 se observan las muestras  $\text{TiO}_2\text{-450-US}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-USetanol-450}$  y  $\text{TiO}_2\text{-USagua-450}$ , respectivamente. Cada una de las muestras fueron expuestas al ultrasonido de 500 kHz y calcinadas a  $450^\circ\text{C}$ , en distintas condiciones de síntesis (ver Figura 1). En los agregados en forma de esfera se observa un aumento de las fracturas o pequeños desprendimientos (marcados con círculos blancos). Lo anterior, indica que la utilización del ultrasonido después de la calcinación ( $\text{TiO}_2\text{-450-US}$ ) y después del secado ( $\text{TiO}_2\text{-USetanol-450}$  y  $\text{TiO}_2\text{-USagua-450}$ ), puede provocar pequeñas fracturas que modifican los agregados de  $\text{TiO}_2$ . Con ello, los desprendimientos forman pequeñas partículas adicionales a las ya formadas, además de que aumentan los defectos superficiales en las estructuras esféricas del  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.** Micrografía de la muestra  $\text{TiO}_2\text{-450-US}$ .

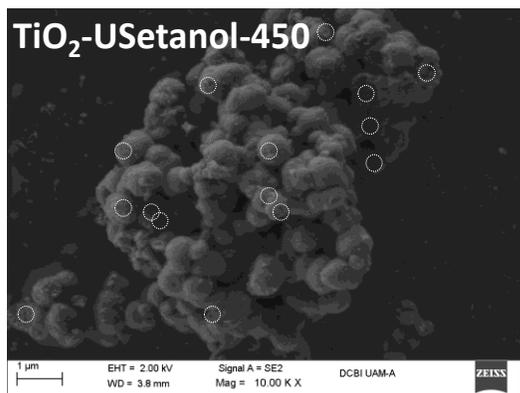


Figura 5. Micrografía de la muestra TiO<sub>2</sub>-USetanol-450.

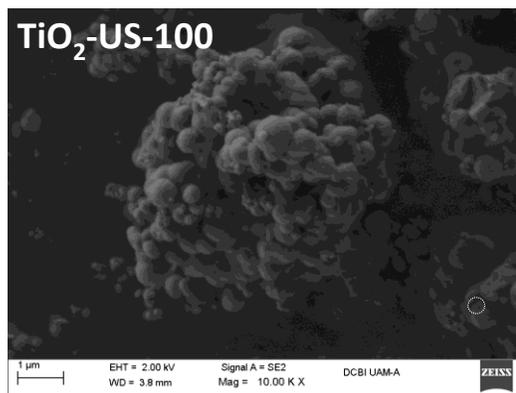


Figura 7. Micrografía de la muestra TiO<sub>2</sub>-US-100.

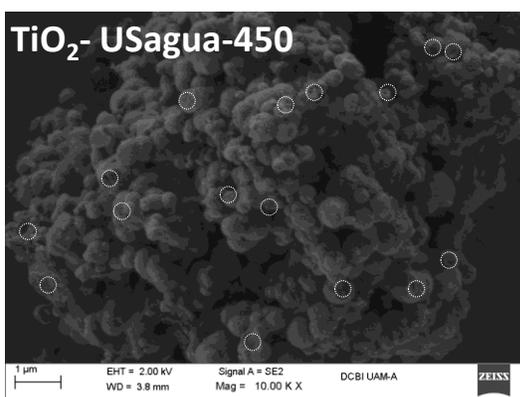


Figura 6. Micrografía de la muestra TiO<sub>2</sub>-USagua-450.

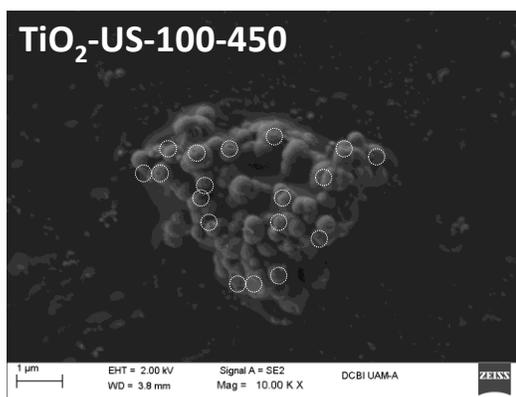


Figura 8. Micrografía de la muestra TiO<sub>2</sub>-US-100-450.

En las Figuras 7 y 8 se observan las muestras TiO<sub>2</sub>-US-100 y TiO<sub>2</sub>-US-100-450, respectivamente. La muestra TiO<sub>2</sub>-US-100, es una muestra que fue expuesta a ultrasonido durante su síntesis, es decir antes de ser tratada a 100°C (durante la gelación). Esta muestra, no presenta formación de gran cantidad de fracturas o desprendimientos de los agregados esféricos formados. Lo anterior, podría deberse a que durante la exposición al ultrasonido en un medio sol-gel acuoso los agregados formados pueden recomponerse sin fracturarse, aunque eso no significa que internamente no se tenga otra conformación. En el caso de la muestra TiO<sub>2</sub>-US-100-450, que es semejante a la anterior, con la diferencia que esta adicionalmente se calcinó a 450°C, se observa una gran cantidad de fracturas o pequeñas incisiones. Lo anterior demuestra que, aunque este material surge de un material con pocas fracturas, el material resultante es un material susceptible a formación de fracturas o incisiones. En función de lo anterior, se puede decir que el ultrasonido forma estructuras débiles que al exponerse a mayores temperaturas permiten la fractura o formación de incisiones en el material.

### Comparación con y sin ultrasonido.

En la Figura 9 se muestra la comparación de las muestras TiO<sub>2</sub>-450 y la TiO<sub>2</sub>-US-100-450, en las cuales una es obtenida por el método sol-gel tradicional y la otra se obtuvo con ultrasonido durante la gelación (ver Figura 1). Se puede observar que en general el tamaño de las partículas esféricas es menor cuando se utilizó el ultrasonido.

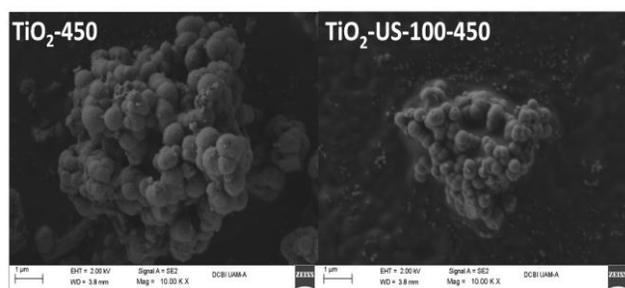


Figura 9. Micrográficas de las muestras TiO<sub>2</sub>-450 y la TiO<sub>2</sub>-US-100-450.



## Conclusiones

Fue posible el observar defectos estructurales en materiales de  $\text{TiO}_2$  empleando MEB, tratados mediante ultrasonido. En los resultados se puede observar que existe un efecto muy importante del ultrasonido durante la gelación, después del secado y calcinación. Se obtuvieron muchos defectos o incisiones en las estructuras esféricas del  $\text{TiO}_2$ . Durante la aplicación del ultrasonido se obtienen pequeñas partículas desprendidas que, junto con los defectos, podrían modificar las propiedades del  $\text{TiO}_2$ . Además, con el uso del ultrasonido se obtienen tamaños de partículas esféricas más pequeñas, en comparación de con el  $\text{TiO}_2$  obtenido mediante el sol-gel "tradicional". No existen muchos estudios similares al realizado en este trabajo.

## Referencias

Clavijo J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), *Revista Elementos*, 3: 133-146.

Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. (2008). Handbook of heterogeneous catalysis, vols 1-8, 2<sup>a</sup> Ed. Wiley, pp.100-300.

Kongsuebchart W., Praserttham P., Panpranot J., Sirisuk A., Supphasirongjaroen P., Satayaprasert C. (2006). Effect of crystallite size on the surface defect of nano- $\text{TiO}_2$  prepared via solvothermal synthesis. *Journal of Crystal Growth*, 297: 234-238.

López R. (2011). Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  modificados con metales de transición. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.

Lin H., Huang C.P., Li W., Ni C., Ismat Shah S., Yao-Hsuan Tseng. (2006). Size dependency of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*; 68: 1-11.

San N., Hatipoğlu A., Koçtürk G., Çınar Z. (2001). Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 139: 225-232.

Santos E., Cancino N., Yenque J., Ramírez D., Palomino M. (2005) El Ultrasonido y su Aplicación. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial*, 8: 25-28.