

## Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con alta área superficial para degradación de contaminantes en agua

VARGAS-HERNÁNDEZ, Jesús\*†, BARRÓN-BAZA, G. Alejandro, GARCÍA-GARCILAZO, J. Eduardo y SORIANO-SILVERIO, Karina.

Recibido Abril 7, 2016; Aceptado Junio 1, 2016

### Resumen

El dióxido de titanio es uno de los materiales más importantes y básicos de nuestra vida diaria, ha emergido como un material con excelentes propiedades fotocatalíticas para la purificación del medio ambiente. Sin embargo existen limitaciones debido a la naturaleza de la muestra que impiden que incremente su eficiencia de degradación de colorantes orgánicos. La originalidad de este proyecto consiste en sintetizar dióxido de titanio con alta área superficial. El preparar materiales a escala nanométrica tiene grandes ventajas debido a que para algunas aplicaciones los materiales incrementan sus propiedades enormemente. Sin embargo para el proceso de fotocatalisis existe un fenómeno que disminuye su eficiencia, llamado "aglomeración". Dicho fenómeno consiste en que las partículas con tamaño nanométrico, se unen mediante fuerzas electrostáticas, reduciendo el área expuesta. En este proyecto se trabajaron con surfactantes orgánicos que tienen la función de evitar que las partículas se aglomeren y con ello aumenten su eficiencia fotocatalítica. Los resultados de microscopía electrónica de barrido de alta resolución muestran que el surfactante tiene el efecto que se deseaba debido a que se muestran partículas menos aglomeradas. Dicha propiedad aumento la eficiencia de degradación del azul de metileno. general, el cual presenta deplorables condiciones.

### Síntesis, nanopartículas, área

**Citación:** VARGAS-HERNÁNDEZ, Jesús, BARRÓN-BAZA, G. Alejandro, GARCÍA-GARCILAZO, J. Eduardo y SORIANO-SILVERIO, Karina. Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con alta área superficial para degradación de contaminantes en agua. Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales 2016, 2-4: 27-32

### Abstract

Titanium dioxide is one of the most important and basic of our daily life, it has emerged as a material with excellent photocatalytic properties for the purification of the environment. However there are limitations due its nature that prevent that increase its efficiency for organic dye degradation. This project consist in synthesize titanium dioxide with high superficial area. The fabrication of materials at nanoscale has enormous advantages due for some applications they increase enormously their properties. However for photocatalysis the agglomeration phenomenon decrease its efficiency. This phenomenon consist in the junction of particles at nano scale trough electrostatic force, decreasing the expose area. Organic surfactants were employed in this project, it works avoiding the agglomeration of the nanoparticles and therefore increasing their photocatalytic efficiency. The results of high resolution scanning electronic microscopy shows that the surfactant addition has the desirable effect due the particles shows less agglomeration. This properties increase the methylene blue degradation.

### Synthesis, nanoparticles, area

\* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: [jesusvh@live.com.mx](mailto:jesusvh@live.com.mx))

† Investigador contribuyendo como primer autor.

**Introducción**

La necesidad de preservar el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de nuevos métodos para la eliminación eficiente de los compuestos químicos que alteran la estabilidad de nuestros recursos. La contaminación del agua es un hecho de gran importancia ya que los contaminantes pueden acumularse y transportarse tanto por las aguas superficiales como subterráneas para las cuales la fuente principal de daño son las aguas residuales municipales e industriales.

La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación solar ultravioleta y catalizadores con el objeto de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes químicos. En este proceso la oxidación tiene lugar directamente en la superficie de la partícula que se utiliza como catalizador o semiconductor ( $\text{TiO}_2$ , entre otros), siendo la radiación solar la única fuente de energía. La fotocatalisis heterogénea mediada por  $\text{TiO}_2$  y la fotooxidación mediada por compuestos férricos son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas (1).

La originalidad de este proyecto consiste en sintetizar dióxido de titanio con alta área superficial. El preparar materiales a escala nanométrica tiene grandes ventajas debido a que para algunas aplicaciones los materiales incrementan sus propiedades enormemente. Sin embargo para el proceso de fotocatalisis existe un fenómeno que disminuye su eficiencia, llamado "aglomeración". Dicho fenómeno consiste en que las partículas con tamaño nanométrico, se unen mediante fuerzas electrostáticas, generando partículas muy grandes. Esto significa que el área expuesta se ve reducida. En este proyecto se propone trabajar con surfactantes orgánicos que tienen la función de evitar que las partículas se aglomeren aumentando el área expuesta y así aumente su eficiencia fotocatalítica.

**Experimentación**

Los polvos de dióxido de titanio fueron sintetizados por medio del método de química suave conocido como sol gel, utilizando precursores orgánicos de Ti.

Se trabajó con la fase anatase, debido a que presenta propiedades fotocatalíticas mayores a la de la fase estable termodinámica conocida como Rutilo.

Se probaron diferentes surfactantes para investigar con cuál de ellos se pueden obtener nanopartículas con menor aglomeración y posteriormente fueron evaluadas en la degradación de azul de metileno.

**Materiales**

Se utilizaron los siguientes reactivos en la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con alta área superficial:

- Ácido clorhídrico (HCl).
- Ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )
- Etanol (EtOH)
- Isopropóxido de Titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ )
- Agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ )
- Surfactantes:
- Polivinilpirrolidona (PVP).
- Triton X-100

**Síntesis de  $\text{TiO}_2$** 

Se añadieron 40 ml de Etanol y posteriormente se añaden 16.55 ml de HCl manteniéndose bajo agitación vigorosa durante 10 minutos.

Simultáneamente una segunda solución se mezcló 1.258 gr de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) con 4 ml de agua destilada hasta tener solubilidad completa del ácido cítrico.

Se mezclaron la primera y segunda solución y se mantuvo en agitación en 10 minutos a temperatura ambiente.

Posteriormente se agregaron los surfactantes, para el caso de la de Polivinilpirrolidona (PVP) se añadieron en cantidades de 0.5 gr, 1 gr, 2gr; para el surfactante de Triton X-100 se utilizó en cantidades de 0.47 ml, 0.98 ml, 1.88 ml.

Cabe mencionar que se preparó una muestra sin surfactante para determinar el efecto del mismo y ser blanco de comparación.

Una vez añadido la cantidad indicada de surfactante se mantuvo en agitación durante 2 horas.

Se añadieron 6 ml de Isopropoxido de Titanio y se dejó en agitación vigorosa durante 24 horas para que se logre una perfecta homogenización.

Las soluciones se secaron durante 24 horas en una estufa a  $120^{\circ}C$  para eliminar solventes a través de la evaporación.

Una vez que el material se encuentra seco, se muele en mortero y se llevó a la mufla donde se sinterizó a  $500^{\circ}C$  durante 3 horas.

Este paso último bajo estas condiciones permiten que se los átomos del material se organicen de una forma periódica y que se conserve la fase Anatasa.

	P	PV	Triton X-100
Concentración 1	g	0.5	0.47 ml
Concentración 2		1 g	0.98 ml
Concentración 3		2 g	1.88 ml

**Tabla 1**

### Caracterización

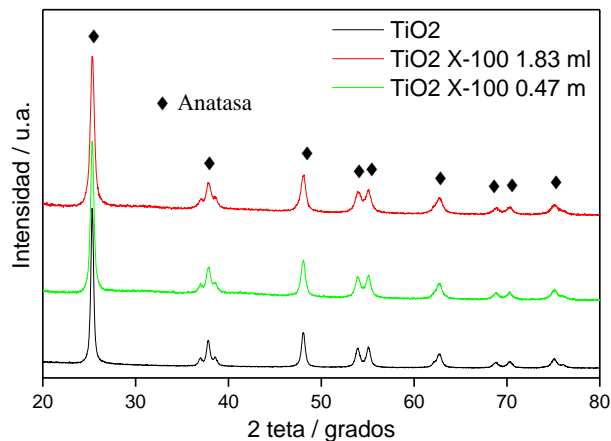
Difracción de Rayos X se utilizó para caracterizar la fase cristalina presente en el  $TiO_2$ . Se utilizó un equipo Bruker-binary. Los Difractogramas fueron colectados en un rango de dispersión de  $10^{\circ}$  a  $120^{\circ}$ . Se caracterizó mediante el uso del software HighScore Plus.

Microscopia electrónica de barrido. Se utilizó un microscopio de alta resolución con electrones secundarios, para observar la aglomeración de las partículas.

Pruebas de fotocatalisis. Las pruebas se realizaron con una lámpara ultravioleta de 365 nm y 18 watts de potencia. Se degradó azul de metileno con una concentración de  $9.9 \times 10^{-6} M$ , bajo agitación moderada.

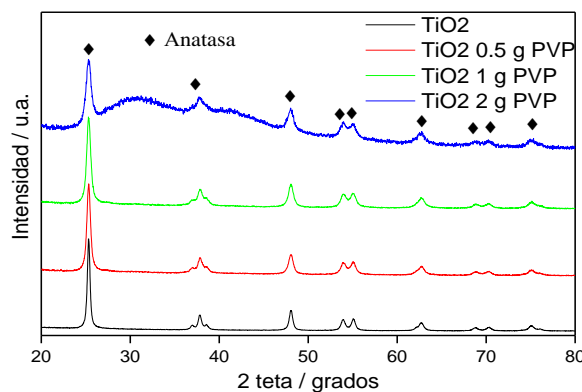
### Resultados

A partir de la técnica de difracción de Rayos X, pudimos determinar que tanto la muestra que no tiene surfactante como la que tiene Triton X-100 presentan los planos cristalográficos de la fase anatasa y en todas las muestras hay buena definición de los picos lo que indica que hay buena cristalinidad.



**Gráfico 1** Difractograma de rayos X de TiO<sub>2</sub> puro y con Triton X-100

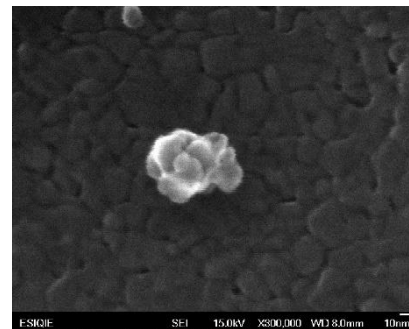
A partir de la técnica de difracción de Rayos X, pudimos determinar que tanto la muestra que no tiene surfactante como la que tiene Polivinilpirrolidona PVP, presentan los planos cristalográficos de la fase anatasa en las muestras con concentraciones de 0.5 g y 1 g se muestra buena cristalinidad, sin embargo para la muestra con la concentración mayor existe un borde que indica la presencia de material amorfo, esto puede ser a que añadir surfactante a la solución indique que el proceso de ordenación de los átomos, requiera de mayor energía térmica.



**Gráfico 2** Difractograma de rayos X de TiO<sub>2</sub> puro y con Polivinilpirrolidona.

### Micrografías de TiO<sub>2</sub> sin surfactante

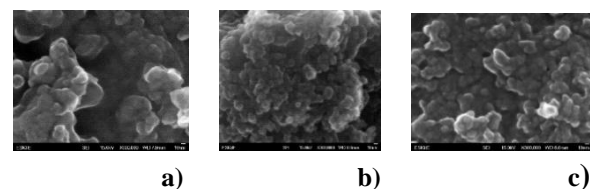
Se puede observar en las micrografías que existen grandes aglomerados altamente compactos, y que cuando estas las vemos a mayores aumentos como es el caso de la imagen a 300,000 x se ven granos de aproximadamente 20 nm que están soldados a otros granos similares, lo que genera que disminuya el área superficial de la muestra.



**Figura 1** Micrografía MEB de TiO<sub>2</sub> sin surfactante a una magnificación de 300,000 x.

### Caracterización morfológica del TiO<sub>2</sub> con Polivinilpirrolidona PVP

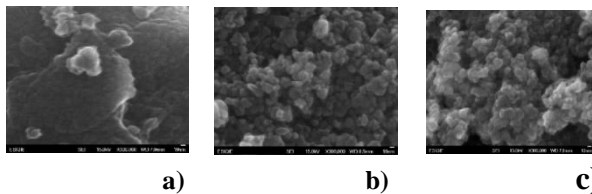
Se puede apreciar en las micrografías observadas en la parte inferior que conforme nosotros incrementamos la cantidad de PVP sobre la muestra, genera que entre los granos haya una menos aglomeración, lo cual permite definir de una manera más clara el perímetro de los granos.



**Figura 2** Micrografía MEB de TiO<sub>2</sub> con Triton X-100 a) 0.5 g, b) 1 g, c) 2 g, a una magnificación de 300,000 x.

### Caracterización morfológica del TiO<sub>2</sub> con Triton X-100

Se puede apreciar en las micrografías observadas en la parte inferior que conforme nosotros incrementamos la cantidad desde que no hay surfactante hasta 0.94 ml de Triton sobre la muestra, genera que entre los granos haya una menos aglomeración, lo cual permite definir de una manera más clara el perímetro de los granos, sin embargo conforme nosotros continuamos incrementando hasta llegar a 1.83 ml se puede observar que vuelve a aparecer una ligera aglomeración, por lo cual parece indicar que existe un máximo en cuanto a cantidad de surfactante que nos dé granos permite la separación de granos.



**Figura 3** Micrografía MEB de TiO<sub>2</sub> con PVP a) 0.47 ml, b) 0.94 ml, c) 1.83 ml, a una magnificación de 300,000 x.

### Degradación de azul de metileno

La degradación de azul de metileno cuando se incide luz ultravioleta aumento en la muestra donde se añadió surfactante.

Sample	Tiempo aproximado de degradación
TiO <sub>2</sub>	2 horas.
TiO <sub>2</sub> PVP	1 hora
TiO <sub>2</sub> Triton X-100	2 horas

**Tabla 1** Tiempo de degradación de azul de metileno.

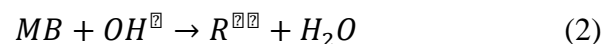
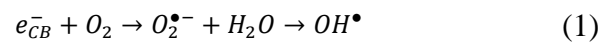


**Figura 4** Solución de azul de metileno inicial y después de incidir luz ultravioleta.

La velocidad de degradación se ve mejorada debido a que el aumento del área superficial genera que se tenga más contacto entre las moléculas orgánicas del colorante y la superficie del dióxido de titanio. Esto permite mayores reacciones químicas y por ende incrementa la velocidad de degradación del colorante.

Las principales reacciones de degradación son las siguientes:

- En la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> después de que es fotoexcitado:



- En la banda de valencia después de que es fotoexcitado.



### Agradecimientos

A la Universidad Tecnológica Fidel Velázquez y al COMECYT a través del concurso de Jóvenes Inventores e Innovadores del Estado de México 2016.

## Conclusiones

De acuerdo a las micrografías de microscopía electrónica de barrido se puede ver que existe una disminución en la aglomeración de las partículas y que influyen en el proceso de degradación de colorante a partir del proceso de fotocatalisis.

Existen todavía algunos aspectos a estudiar a través de caracterizaciones que nos den información más precisas sobre el área superficial y la cinética de degradación la cual se espera estudiar en un futuro próximo.

## Referencias

G., L.F.G., E.A.M. F., and J.J.S. A., La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de guas residuales. Revista Lasallista de investigación, 2004. 1(1): p. 83-92.

Perez-Flores, J.C., et al., Hollandite-type TiO<sub>2</sub>: a new negative electrode material for sodium-ion batteries. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(6): p. 1825-1833.

Carp, O., C.L. Huisman, and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 2004. 32(1-2): p. 33-177.

Fujishima, A., T.N. Rao, and D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000. 1(1): p. 1-21.

Nakata, K. and A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. 13(3): p. 169-189.