

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE TiO₂ EN
FASE LÍQUIDA SOBRE SU FOTOACTIVIDAD**

SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE TiO₂ EN
FASE LÍQUIDA SOBRE SU FOTOACTIVIDAD**

SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de:
Ingeniero Químico**

Director

Prof. Aristóbulo Centeno Hurtado

Co-director

Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2009

Gracias a Dios, a mi familia y a mis amigos por su apoyo incondicional, porque siempre creyeron en mí a pesar de los momentos difíciles.

*Quiero compartir con ustedes la felicidad que siento al ver culminada esta etapa de mi vida.
Los quiero mucho.*

Sonia.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias a la financiación de COLCIENCIAS, en el marco del proyecto 1102341-19419.

La Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química, por brindarme la formación como profesional.

El profesor Aristóbulo Centeno, quien además de ser el director de este trabajo, me transmitió su pasión por la investigación y su amor a la vida.

La profesora Sonia, por sus valiosas contribuciones, apoyo y guía constante.

El ingeniero Camilo Castro, por su apoyo y orientación en el desarrollo de esta investigación.

Todos los miembros del CICAT, compañeros de pregrado, posgrado y profesores, por su oportuna colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Grupo de investigaciones en Biohidrometalurgia de la UIS.

Laboratorio de Difracción de Rayos X de la UIS.

A todas las demás personas que de una u otra forma, me apoyaron o colaboraron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	16
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
2.1 SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES	21
2.1.1 Materiales y Reactivos	21
2.1.2 Método sol-gel	21
2.1.3 Método Hidrotérmico	22
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES	23
2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
3.1 CATALIZADORES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL	25
3.1.1 Análisis cualitativo por Difracción de Rayos X	25

	Pág.
3.1.2 Adsorción – Desorción de Nitrógeno	27
3.1.3 Evaluación Fotocatalítica	27
3.2 CATALIZADORES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO	28
3.2.1 Análisis cualitativo por Difracción de Rayos X	28
3.2.2 Adsorción- Desorción de Nitrógeno	30
3.2.3 Evaluación Fotocatalítica	31
CONCLUSIONES	34
RECOMENDACIONES	35
BIBLIOGRAFIA	36

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de los procesos red-ox en la interface semiconductor-electrolito	17
Figura 2. Estructura química del colorante azo Orange II, $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$	20
Figura 3. DRX de TiO_2 sintetizados por el método SG a diferentes condiciones de secado. Fases presentes: anatasa (A) y rutilo (R)	25
Figura 4. DRX de TiO_2 sintetizados por el método SG a diferentes condiciones de calcinación	26
Figura. 5. Degradación de Or-II a 60min de irradiación, con TiO_2 sintetizado por SG a diferentes condiciones de secado y calcinación	28
Figura. 6. DRX de TiO_2 sintetizados por HT a diferentes relaciones Isop-OH: $Ti(O-But)_4$ y H_2O : $Ti(O-But)_4$. Fases presentes: anatasa (A), brookita (B)	29
Figura 7. DRX de TiO_2 sintetizados por HT a una relación de 62,5 alcohol: $Ti(O-But)_4$, con Met-OH, Et-OH e Isop-OH como co-solvente. Fases presentes: anatasa (A), brookita (B)	30

Figura 8. Degradación de Or-II a 60min de irradiación, con TiO_2 sintetizado por HT, a diferentes relaciones Isop-OH: $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ y H_2O : $\text{Ti}(\text{O-But})_4$

32

Figura 9. Degradación de Or-II a 60min de irradiación, con TiO_2 sintetizado por HT, a una relación volumétrica de 62,5 alcohol: $\text{Ti}(\text{O-But})_4$, con Met-OH, Et-OH e Isop-OH como co-solvente

33

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de secado y calcinación utilizadas en la síntesis por el método SG	22
Tabla 2. Relaciones volumétricas de síntesis de TiO ₂ por el método hidrotérmico	23
Tabla 3. Propiedades texturales de los fotocatalizadores de TiO ₂ obtenidos por HT	31

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS DE TiO_2 EN FASE LÍQUIDA SOBRE SU FOTOACTIVIDAD*

AUTORA: SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ**

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis heterogénea, TiO_2 , método sol-gel, síntesis hidrotérmica, butóxido de titanio, Orange II.

Se presenta en este trabajo un análisis del efecto de las variables de síntesis en fase líquida del TiO_2 por los métodos sol-gel (SG) e hidrotérmico (HT), sobre su fotoactividad en la degradación del colorante azo Orange II (Or-II). En el método sol gel se analizó el efecto de la temperatura y el tiempo en el secado y la calcinación del gel; y en la síntesis hidrotérmica, el efecto de la cantidad de solvente (agua) y el tipo y cantidad de co-solvente en la hidrólisis, para esto se usó metanol, etanol e isopropanol.

Los resultados evidencian que variando las condiciones de temperatura y tiempo en el secado y la calcinación en el método sol-gel, es posible controlar la relación de fases anatasa/rutilo resultante. Al aumentar el tiempo y la temperatura de calcinación se disminuye la fotoactividad, lo cual está asociado a la disminución de la proporción de fase anatasa y a la baja área superficial del TiO_2 obtenido. La síntesis hidrotérmica condujo a la obtención de TiO_2 más eficiente en la fotodegradación de Orange II que las muestras obtenidas por sol-gel debido a la mayor proporción de anatasa y a la alta área superficial de estos fotocatalizadores. Se observó que el tipo de co-solvente usado en la hidrólisis influye en las propiedades texturales y en la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química.
Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF TiO₂ SYNTHESIS VARIABLES IN THE LIQUID PHASE ON ITS PHOTOACTIVITY*

AUTHOR: SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ**

KEYWORDS: Heterogeneous photocatalysis, TiO₂, sol-gel method, hydrothermal synthesis, titanium butoxide, Orange II.

In this work it is introduced an analysis of the effect of variables in the liquid phase synthesis of TiO₂ by both the sol-gel method (SG) and hydrothermal method (HT), on the TiO₂ photoactivity by measuring of azo dye Orange II (Or-II) photodegradation. For the sol-gel method, studied variables were temperature, drying time and calcination time whereas for the hydrothermal method studied variables were amount of solvent (water), type and amount of co-solvent in the hydrolysis, using methanol, ethanol and isopropyl alcohol as co-solvents.

The results showed that for the sol-gel method the anatase/rutile ratio can be controlled varying the temperature, drying time and calcination time. When increasing the calcination time and temperature, the TiO₂ photoactivity decreases, which is associated to a decrease in the anatase/rutile ratio and to the lower surface area of the produced TiO₂. On the other hand, hydrothermal synthesis produced TiO₂ samples with higher Orange II photodegradation efficiency when compared with TiO₂ samples obtained by sol-gel method; this is due to the higher presence of anatase phase and also to the higher surface area in the former method. It was also notice that, the type of co-solvent used in hydrolysis influences the textural properties and the photocatalytic activity of TiO₂.

* Final studies work report.

** Physical-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Prof. Aristóbulo Centeno. Prof. Sonia A. Giraldo.

INTRODUCCIÓN

Una de las metodologías más interesantes que se ha estado desarrollando durante la última década para la degradación de compuestos recalcitrantes son las Tecnologías Avanzadas de Oxidación TAO's [1, 2], las cuales son procedimientos útiles como alternativas o complementos a técnicas convencionales de tratamiento [3], entre las que se encuentra la fotocatalisis heterogénea con TiO_2 (FH) que se perfila como una solución ambientalmente amigable, de bajo costo y de fácil implementación para resolver problemas de desinfección [4-6] y descontaminación de aguas [7-9].

Las características fisicoquímicas del TiO_2 son determinantes en su comportamiento fotocatalítico [10, 11], lo que, a su vez está influenciado por el método de síntesis del mismo [12, 13].

En este trabajo se analizó el efecto de las variables de síntesis en fase líquida, sol-gel e hidrotérmico del TiO_2 sobre su fotoactividad en la degradación del colorante azo Orange II. En el método sol-gel se analizaron los efectos de las temperaturas y los tiempos de secado y calcinación del gel. En el método hidrotérmico, el efecto de la cantidad de solvente (agua) y co-solvente (isopropanol) de la síntesis. También se ensayó la incidencia del tipo de alcohol usado en la hidrólisis. Para este propósito, se usó: metanol, etanol e isopropanol, como co-solventes. A partir de estas pruebas se observó un incremento en la actividad fotocatalítica del TiO_2 , proporcional al aumento del peso molecular del alcohol. Al variar las temperaturas y tiempos de secado y calcinación, en el método sol-gel, es posible controlar la relación de fases anatasa/rutilo resultante. Al aumentar el tiempo y la temperatura de calcinación se disminuye la fotoactividad, lo cual está asociado a la disminución de la proporción de fase anatasa en la matriz de TiO_2 . El método hidrotérmico condujo a la obtención de TiO_2 más eficiente en la fotodegradación de Orange II

que las muestras obtenidas por sol-gel debido a la mayor proporción de anatasa y a su alta área superficial específica. Las fotoactividades de los materiales obtenidos se compararon con el TiO_2 comercial Degussa P-25, el cual ha sido extensamente usado en estudios de degradación de contaminantes en el agua [10, 14].

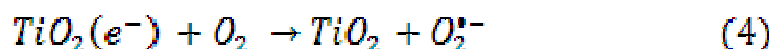
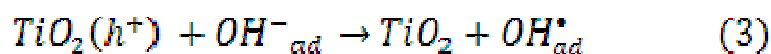
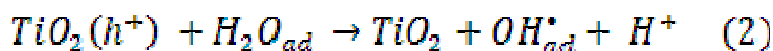
Estos resultados muestran una serie de materiales promisorios para una mayor eficiencia y competitividad de los procesos de fotodegradación de colorantes de tipo azoico.

Este trabajo se realizó en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), y esta enmarcado en el proyecto de investigación “Desarrollo e implementación de procesos heliofotocatalíticos para la producción de agua potable en pequeñas comunidades de Santander” financiado por Colciencias.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

En la Fotocatálisis Heterogénea (FH), se usa el dióxido de titanio (TiO_2) como fotocatalizador en la desinfección de agua contaminada con bacterias [4, 11], para degradar compuestos orgánicos recalcitrantes tóxicos, reducir iones metálicos, aumentar la biodegradabilidad en efluentes celulósicos y decolorar gran variedad de pigmentos en solución [15].

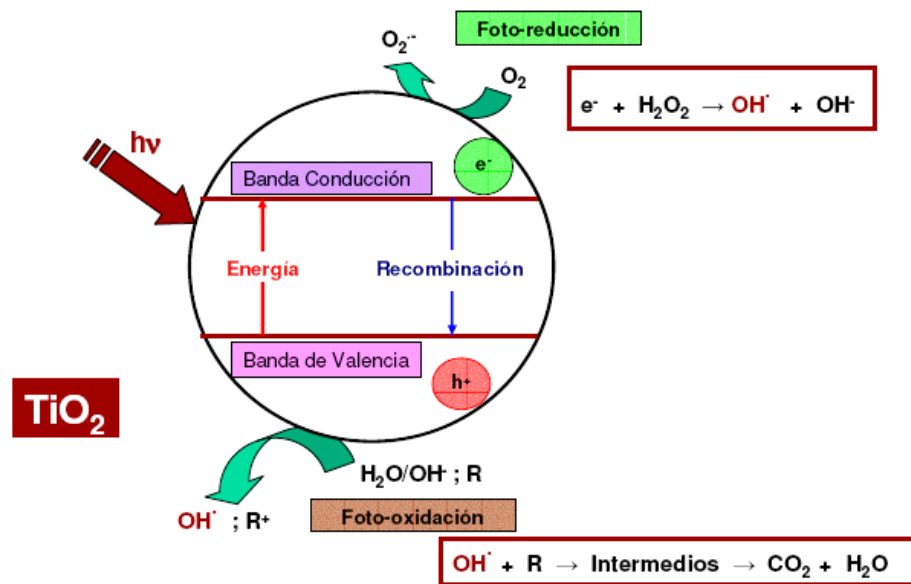
El proceso de FH con dióxido de titanio según lo proponen GRELA *et al.* [16] y DOMÈNECH *et al.* [17] sucede cuando el TiO_2 genera pares electrón-hueco (Ec. 1), absorbiendo un fotón de longitud de onda menor que $h\nu/E_g$ en el UV-A ($\lambda < 400$ nm), donde E_g es la energía del *bandgap*; un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido a la banda de conducción (BC), generándose consecuentemente un hueco en la primera. Estas cargas fotogeneradas pueden migrar a través de la superficie del catalizador, donde inician reacciones de oxidoreducción. Los huecos fotogenerados dan lugar a las reacciones de foto-oxidación, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar a las reacciones de foto-reducción [2, 8, 18-19]. Los huecos, después de migrar a la superficie, reaccionan con sustancias adsorbidas, en particular con agua (Ec. 2) o con iones OH^- (Ec. 3), generando radicales OH^\bullet . En aplicaciones ambientales, los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo normalmente en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora de electrones (Ec. 4).



Los contaminantes orgánicos adsorbidos en la superficie de las partículas del TiO₂, son oxidados por los radicales OH• generados durante el proceso, formando productos intermedios, si el tiempo de tratamiento es adecuado, se puede alcanzar la mineralización completa [15, 20].

En la Figura 1, se muestra un esquema de reacción de una molécula de TiO₂ cuando es irradiada con luz UV-A [18].

Figura 1. Esquema de los procesos red-ox en la interface semiconductor-electrolito



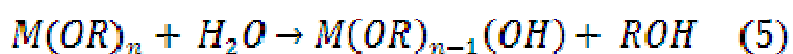
Fuente. CLEMENTE, Jaime Pey. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis de grado. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera.

El tipo y fuente de TiO₂ seleccionado para fotocatálisis juega un papel importante en la remoción del contaminante, ya que la velocidad de las especies oxidativas y la interacción entre el contaminante y el TiO₂ dependen de las características fisicoquímicas del tipo de fotocatalizador. Las características más importantes que

influyen la actividad fotocatalítica son: estructura cristalina, área superficial (A_s), tamaño de partícula, tamaño de los agregados en suspensión, punto isoeléctrico (IEP), densidad de grupos hidroxilo en la superficie [10-11, 21].

En cuanto a la cristalinidad del TiO_2 , cabe resaltar que presenta tres fases: anatasa, rutilo y brookita. Se ha probado que la anatasa exhibe la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de varios contaminantes en agua y aire [7, 21-22]. La distancia energética entre bandas es de aproximadamente 3.2 eV para la anatasa y de 3.0 eV para el rutilo. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, pero su formación se ve cinéticamente favorecida a temperaturas más bajas ($< 600^\circ C$), lo que explica su mayor superficie activa y su mayor densidad de sitios activos para la adsorción de sustancias y la catálisis [18].

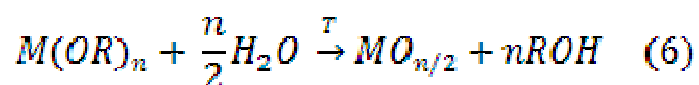
Respecto a los métodos para obtener TiO_2 , las síntesis sol-gel [4, 7-8, 21-26] e hidrotérmica, a partir de alcóxidos de titanio son las más ampliamente usadas [5, 12]. La hidrólisis (Ec. 5) de un alcóxido metálico ($M(OR)_n$, donde M, es un metal, en este caso titanio, R es un grupo alquilo ($-CH_3$, $-C_2H_5$, etc.) y n es el estado de valencia del metal) en solución alcohólica, consiste básicamente en la reacción del alcóxido con el agua, formándose un hidróxido metálico (M-OH):



donde R(OH) es un alcohol alifático, el cual rápidamente es removido por volatilización [8,24]. La cantidad de H_2O determina la ruta de síntesis; cantidades cercanas a la estequiométrica en la hidrólisis conducen a la formación del gel en el método sol-gel, y mayores cantidades conducen a una suspensión de partículas de TiO_2 , que es el caso del método hidrotérmico. El alcohol como co-solvente, participa en el intercambio del ligando e influye la difusión de las especies $Ti(OH)_x(OR)_y^{n+}$ cargadas positivamente [27]. La composición de solventes mixtos (alcohol-agua) influye significativamente las propiedades texturales y la actividad fotocatalítica de los polvos de TiO_2 obtenidos [25].

La reacción de hidrólisis indicada anteriormente, es poco práctica por su lentitud a temperatura ambiente, para acortar el tiempo del proceso, se añaden catalizadores ácidos o básicos a la solución. Las propiedades microestructurales, físicas y ópticas del TiO₂, dependerán de la cantidad y tipo de catalizador que se emplee. En condiciones ácidas, la reacción comprende el desplazamiento de uno de los grupos OR por una reacción de sustitución nucleofílica y, muy probablemente uno de los grupos alcóxidos se protona muy rápidamente. La densidad de electrones proviene del titanio, el cual se torna más electrofílico y, por lo tanto, más susceptible al ataque de moléculas de agua. Las moléculas de agua atacan desde la parte posterior y adquieren una carga parcial positiva, reduciéndose la carga positiva sobre el alcóxido protonado. Todo esto resulta en un estado de transición donde se facilita la remoción del grupo alcohólico. El anión correspondiente al ácido ataca al átomo metálico central, mejorando la coordinación [8].

Para el proceso sol-gel, los parámetros externos que influyen en la estructura de los productos de la condensación para formar oxopolímeros (Ec. 6), los cuales son transformados en una red de óxidos son: R (relación agua: alcóxido), catalizador (tipo y cantidad), solvente (tipo y cantidad) y temperatura de reacción [24-25].

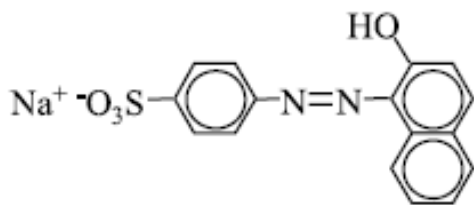


En sistemas no acuosos, como los de alcóxido- alcohol-agua, la solubilidad de la fase sólida es tan limitada, que las reacciones de condensación son virtualmente irreversibles [24]. Esta etapa se completa con la gelación y calcinación en el proceso sol-gel. La condensación junta las partículas constitutivas del gel en una masa compacta, así se crean los cristales del óxido metálico. La temperatura de calcinación por otra parte, es importante para remover las moléculas orgánicas del producto final y completar la cristalización [21].

El método sol-gel posee varias ventajas frente a otras técnicas de fabricación en términos de pureza y homogeneidad, además de que permite un control de todo el proceso partiendo del precursor hasta el producto [28]. Por otra parte, el método hidrotérmico permite la obtención de TiO_2 con alta área superficial, alta cristalinidad y tamaños de grano pequeños, adicionalmente, con este método puede obtenerse anatasa a bajas temperaturas, sin utilizar una etapa de calcinación [29].

A los materiales obtenidos por las diferentes síntesis, se les evaluó la actividad fotocatalítica en la degradación del colorante de tipo azo (-N=N-) Orange II; el cual es ampliamente usado en la industria textil. Posee una alta estabilidad, por lo tanto las aguas contaminadas con este compuesto, no pueden ser tratadas mediante cloración. Adicionalmente, su tamaño de partícula hace la separación por filtración con membrana, un proceso muy lento y costoso, y la biodegradación genera sustancias tóxicas a través de sus productos de degradación, tales como las aminas aromáticas [30]. Es de notar que la presencia del grupo sulfonato en la estructura del Orange II es el responsable de su buena solubilidad en agua. En la Figura 2 se observa la estructura química del colorante de tipo azo (-N=N-), Orange II.

Figura 2. Estructura química del colorante azo Orange II, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{SO}_4\text{Na}$



Fuente. V. Augugliaro, C. Baiocchi, A. Bianco, E. García-Lopez, V. Loddo, S. Malato, G. Marcí, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro. Chemosphere. 49. (2002) 1223.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales, equipos y métodos utilizados para la obtención de los fotocatalizadores de TiO_2 por los métodos sol-gel (SG) e hidrotérmico (HT), así como los procedimientos para la caracterización y pruebas de actividad fotocatalítica con Orange II.

2.1 SÍNTESIS DE LOS FOTOCATALIZADORES

2.1.1 Materiales y Reactivos. Todos los reactivos químicos usados en éste trabajo fueron de tipo analítico: metanol anhidro (Met-OH, Aldrich), etanol absoluto (Et-OH, Merck), isopropanol (Isop-OH, Merck), ácido nítrico 65% (HNO_3 , Merck), Orange II (Or-II; Aldrich), como fuente de titanio se usó butóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{O-But})_4$; Aldrich). Se usó agua destilada en todos los experimentos y el TiO_2 comercial Degussa P-25 para efectos de comparación.

2.1.2 Método sol-gel. Se utilizó el método SG descrito por Trapalis *et al.* [23]. Al co-solvente etanol (Et-OH) se le agregó gota a gota ($\text{Ti}(\text{O-But})_4$) con una relación molar $\text{Et-OH}/\text{Ti}(\text{O-But})_4=55/1$. Posteriormente, se añadió el catalizador de la hidrólisis (HNO_3 al 65%) con una relación molar $\text{HNO}_3/\text{Ti}(\text{O-But})_4=0,173/1$. Por último, se agregó a la mezcla, agua destilada en exceso con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{O-But})_4=5/1$. Esta mezcla se mantuvo en agitación constante durante 24h a temperatura ambiente; seguidamente, se detuvo la agitación y se dejó a condiciones ambientales hasta su gelación y envejecimiento por 72h. El gel obtenido se secó en estufa, se maceró y se calcinó en mufla. En la Tabla 1 se

muestran las condiciones de preparación y la nomenclatura utilizada para denotar estos fotocatalizadores.

Tabla 1. Condiciones de secado y calcinación utilizadas en la síntesis por el método SG

Fotocatalizador	Secado		Calcinación	
	T (°C)	t (h)	T (°C)	t (h)
SG-400-2	100	8	400	2
SG-400-3	100	8	400	3
SG-500-2	100	8	500	2
SG-500-3	100	8	500	3
SG-70-12	70	12	500	3
SG-70-48	70	48	500	3
SG-100-48	100	48	500	3

*En SG-X-Y: X es la temperatura de secado o calcinación, y Y el tiempo de secado o calcinación.

Fuente. La autora.

2.1.3 Método Hidrotérmico. En la síntesis HT, al co-solvente Isop-OH se agregó gota a gota $Ti(O-But)_4$ con relaciones volumétricas entre 10 y 62,5 Isop-OH: $Ti(O-But)_4$. Seguidamente, se prepararon soluciones acuosas aciduladas con HNO_3 a pH 1,5 y relaciones volumétricas H_2O : $Ti(O-But)_4$ en un rango de 1 a 10. Se goteó la solución de $Ti(O-But)_4$ sobre el agua acidulada y posteriormente se elevó la temperatura de la mezcla a 60°C y se mantuvo por 12h. A continuación, la mezcla se introdujo en un autoclave por 1h con vapor de agua a 120°C y 1.985 KPa. Finalmente, se evaporó la fase líquida a 70°C por 18h y se maceraron los cristales obtenidos. Después de analizar los resultados obtenidos en el primer diseño de experimentos en la síntesis HT, se seleccionó el material HT-I-62,5 para realizar

las variaciones de co-solvente, usando Met-OH (HT-M-62,5) y Et-OH (HT-E-62,5) en lugar de Isop-OH.

En la Tabla 2 se muestran las condiciones de preparación y la nomenclatura utilizada para etiquetar estos fotocatalizadores.

Tabla 2. Relaciones volumétricas de síntesis de TiO₂ por el método hidrotérmico

Fotocatalizador	H ₂ O/ Ti(O- But) ₄ (v/v)	Alcohol/ Ti(O-But) ₄ (v/v)
HT-A-1	1	10
HT-A-2,5	2,5	10
HT-A-5	5	10
HT-I-10	10	10
HT-I-35	10	35
HT-I-50	10	50
HT-I-62,5	10	62,5
HT-M-62,5	10	62,5
HT-E-62,5	10	62,5

*En HT-I y HT-A; la letra I, indica el valor de la relación Isop-OH/Ti(O-But)₄ y la letra A, indica la relación agua/Ti(O-But)₄.

Fuente. La autora.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS FOTOCATALIZADORES

Los fotocatalizadores se caracterizaron por DRX para determinar la existencia de fases cristalinas; adsorción-desorción de nitrógeno para determinar su textura.

El análisis cualitativo por difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas del TiO₂ (anatasa, brookita y rutilo) presentes en los catalizadores se realizó

mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD); el equipo usado fue un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB, que se encuentra en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la UIS.

El análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, se realizó para los fotocatalizadores previamente desgasificados, utilizando como adsorbato N₂ líquido a 77K, para medir área superficial específica (A_s), calculada por el método BET. El equipo utilizado fue un NOVA 1200 de Quantachrome.

2.3 EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La degradación fotocatalítica de Orange II se realizó a 35°C en reactores de 50mL de vidrio de borosilicato con una solución acuosa con 20ppm de Or-II y una concentración de fotocatalizador de 0,25g/L bajo 400W/m² de irradiación solar simulada en una cámara *suntest* (CPS +, ATLAS), equipada con una lámpara de xenón que emite radiación entre los 300 y 800nm, donde un 7% corresponde a radiación de tipo UV-A (300-400nm) y control de temperatura. La toma de muestras se inició luego de 30min de agitación bajo oscuridad. Del sistema de reacción se extrajeron 3mL de muestra cada 20min y se centrifugaron a 3.000rpm, en el líquido sobrenadante se midió la concentración de Or-II por espectrofotometría de UV-Vis en un espectrofotómetro HP 8453, midiendo la absorbancia óptica a la longitud de onda 486nm [15]. Se calcula la degradación (%) del Or-II como el porcentaje de conversión en cada muestra. De la misma manera se evaluó una muestra de TiO₂ comercial (Degussa P-25) para efectos de comparación.

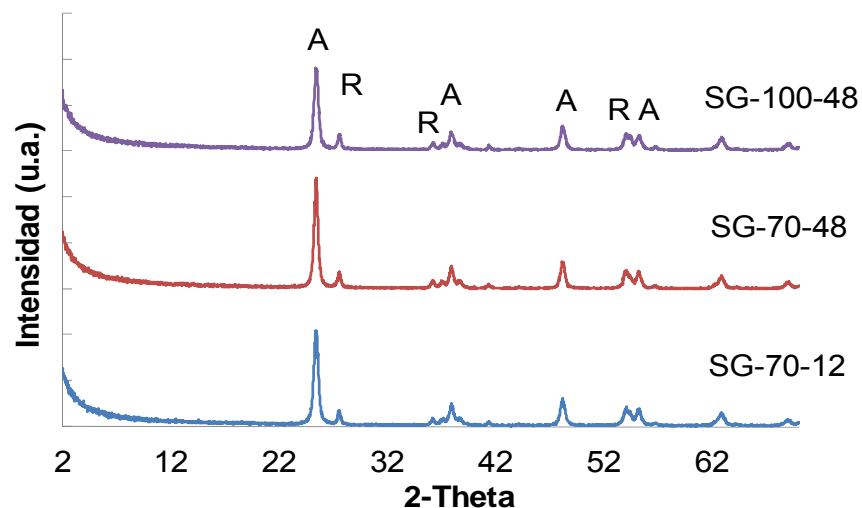
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y analizan los resultados de la obtención de fotocatalizadores de TiO_2 mediante las síntesis sol-gel (SG) e hidrotérmica (HT), así como su respectiva caracterización y pruebas fotocatalíticas en la degradación de Or-II.

3.1 CATALIZADORES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO SOL-GEL

3.1.1 Análisis cualitativo por Difracción de Rayos X. En la Figura 3 se presentan los difractogramas de tres muestras sintetizadas por SG, variando la temperatura y tiempo de secado. Se observan las reflexiones correspondientes a las fases anatasa (2 θ =25,2°) y rutilo (2 θ =27,4°) en los materiales analizados.

Figura 3. DRX de TiO_2 sintetizados por el método SG a diferentes condiciones de secado (Ver nomenclatura en la Tabla 1). Fases presentes: anatasa (A) y rutilo (R).

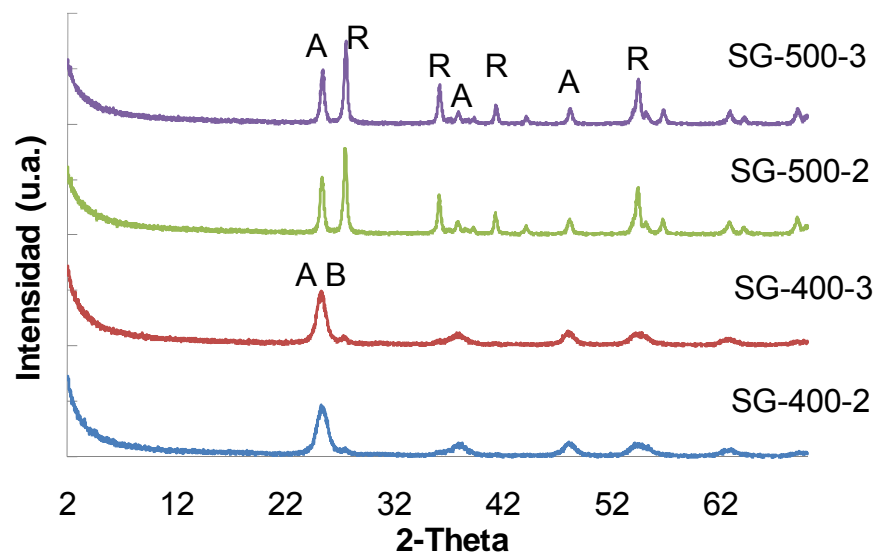


Fuente. La autora.

El análisis por DRX de las fases presentes en las muestras de TiO_2 sintetizadas por el método SG evidencia que no ocurrieron cambios significativos en la estructura cristalina del TiO_2 con el cambio de las condiciones de secado.

Los difractogramas correspondientes al TiO_2 obtenido variando las condiciones de tiempo y temperatura de calcinación se muestran en la Figura 4. Se observan las reflexiones correspondientes a las fases anatasa ($2\theta = 25,2^\circ$), brookita ($2\theta = 25,3^\circ$) y rutilo ($2\theta = 27,4^\circ$).

Figura 4. DRX de TiO_2 sintetizados por el método SG a diferentes condiciones de calcinación (Ver nomenclatura en la Tabla 1).



Fuente. La autora.

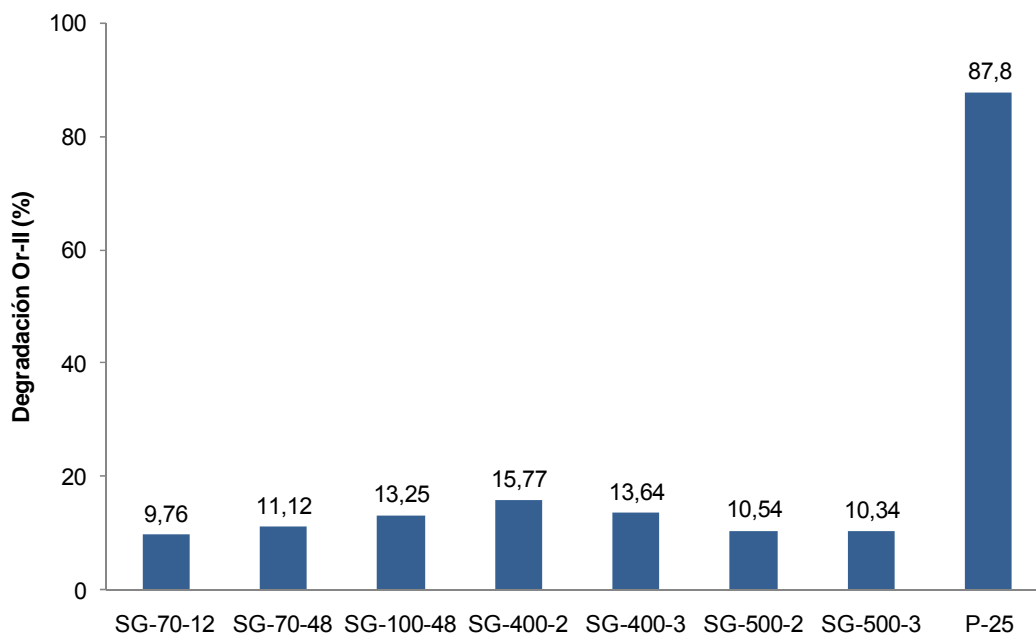
Por otro lado, las muestras calcinadas a 400°C muestran la presencia de fases anatasa, brookita y rutilo (SG-400-2 y SG-400-3). A diferencia de las muestras calcinadas a 500°C (SG-500-2 y SG-500-3) que no presentan brookita. Al aumentar el tiempo de calcinación a 400°C de 2 a 3h; (SG-400-2 y SG-400-3), aumenta la intensidad de la reflexión de la fase rutilo mientras que la de anatasa disminuye. Esto sugiere una transformación de fases anatasa a rutilo durante el tiempo de calcinación [25].

En contraste, cuando se incrementa el tiempo de calcinación a 500°C de 2 a 3h, no hay cambios significativos en la distribución de fases. Esto indica que a estas condiciones se ha estabilizado dicha transformación de fases y se ha alcanzado un equilibrio del sistema con una mayor proporción de rutilo que de anatasa [21].

3.1.2 Adsorción – Desorción de Nitrógeno. Las muestras sintetizadas por el método SG presentan en promedio, áreas superficiales (A_s) muy bajas, alrededor de $3\text{m}^2/\text{g}$ (resultados no mostrados).

3.1.3 Evaluación Fotocatalítica. En la Figura 5, se presenta la degradación de Or-II por las muestras de TiO_2 sintetizadas por SG y por el TiO_2 -P25. Se observa que el aumento del tiempo o la temperatura de secado o calcinación no generan cambios significativos en la actividad del TiO_2 obtenido por el método SG. Posiblemente, el tratamiento térmico del gel, formado después de la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{O-But})_4$, genera cambios en la red polimérica del alcóxido hidrolizado (gel) que influyen en las características texturales del TiO_2 [25] y por consiguiente, en la interacción superficial con el Or-II, lo que posiblemente disminuye su fotoactividad. En general, los procesos de calcinación conducen a la sinterización de las partículas disminuyéndose el área superficial fotoactiva, como es el caso de las muestras sintetizadas por el método SG, con un área superficial (A_s) promedio de $3\text{m}^2/\text{g}$, lo cual es una desventaja para la adsorción y degradación del Or-II [10] frente al TiO_2 -P25 con un A_s de $52\text{m}^2/\text{g}$. Adicionalmente, en la matriz de TiO_2 -P25 la proporción de fases anatasa/rutilo es de 3:1 lo cual determina su reconocida actividad fotocatalítica [31]. Y, aunque en las muestras de TiO_2 sintetizadas por el método SG hay una mayor proporción de anatasa que del rutilo (Figuras 3 y 4), la relación de fases puede ser no adecuada y la actividad se ve disminuida por este hecho.

Figura. 5. Degradación de Or-II a 60min de irradiación, con TiO₂ sintetizado por SG a diferentes condiciones de secado y calcinación (Ver nomenclatura en la Tabla 1).

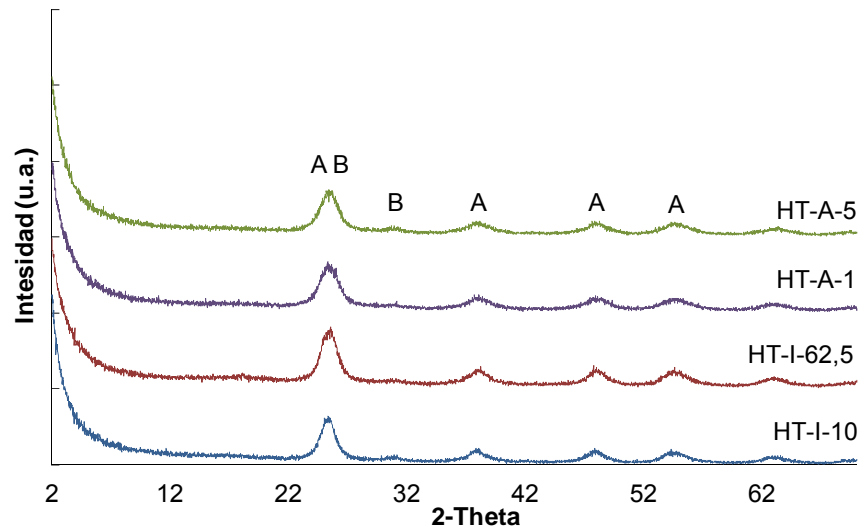


Fuente. La autora

3.2 CATALIZADORES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO HIDROTÉRMICO

3.2.1 Análisis cualitativo por Difracción de Rayos X. Los difractogramas de cuatro muestras preparadas por síntesis HT a diferentes relaciones Isop-OH: Ti(O-But)₄ y H₂O: Ti(O-But)₄, están representados en la Figura 6. Se observan las reflexiones correspondientes a las fases anatasa ($2\theta = 25,2^\circ$) y brookita ($2\theta = 25,3^\circ$). En todas las muestras obtenidas por el método HT, hay presencia de anatasa en mayor proporción respecto a otras fases, y TiO₂ amorfo. Debido a que en esta síntesis, se usó mayor cantidad de alcohol, esto hace que permanezcan grupos alquil sin hidrolizar y estos alquiles previenen la cristalización a anatasa [25].

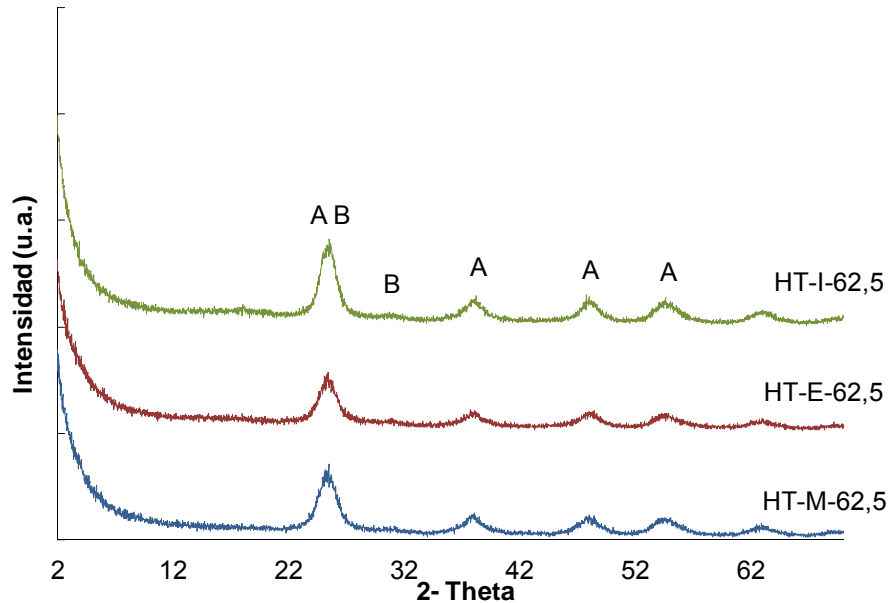
Figura. 6. DRX de TiO_2 sintetizados por HT a diferentes relaciones Isop-OH: $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ y H_2O : $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ (Ver nomenclatura en la Tabla 2). Fases presentes: anatasa (A), brookita (B).



Fuente. La autora.

La Figura 7, muestra los difractogramas del TiO_2 preparado por síntesis HT, a una relación fija de 62,5 alcohol: $\text{Ti}(\text{O-But})_4$ y diferentes alcoholes como co-solvente. Se presentan las reflexiones correspondientes a las fases ($2\theta = 25,2^\circ$) y brookita ($2\theta = 25,3^\circ$).

Figura 7. DRX de TiO₂ sintetizados por HT a una relación de 62,5 alcohol: Ti(O-But)₄, con Met-OH, Et-OH e Isop-OH como co-solvente. (Ver nomenclatura en la Tabla 2). Fases presentes: anatasa (A), brookita (B).



Fuente. La autora

De la anterior Figura se observa que, la intensidad de las fases anatasa y brookita, aumenta al variar el alcohol como co-solvente, de Met-OH a Isop-OH. Debido a que la polaridad del alcohol decrece desde Met-OH a Isop-OH, existe una mayor porción de TiO₂ amorfo cuando se sustituye el co-solvente, en este mismo orden [27].

3.2.2 Adsorción- Desorción de Nitrógeno. En la Tabla 3, se presentan los resultados de área superficial (A_s), calculada por el método BET; de los fotocatalizadores obtenidos por el método HT a diferentes relaciones volumétricas Isop-OH: Ti(O-But)₄; H₂O: Ti(O-But)₄ y con diferentes alcoholes como co-solvente. Las condiciones de preparación por el método HT, conducen a materiales con altas áreas superficiales. El alcohol afecta las propiedades texturales del TiO₂, se

observa un aumento en las áreas superficiales, al cambiar el alcohol de Met-OH a Isop-OH (HT-M-62,5; HT-E-62,5 y HT-I-62,5) [26].

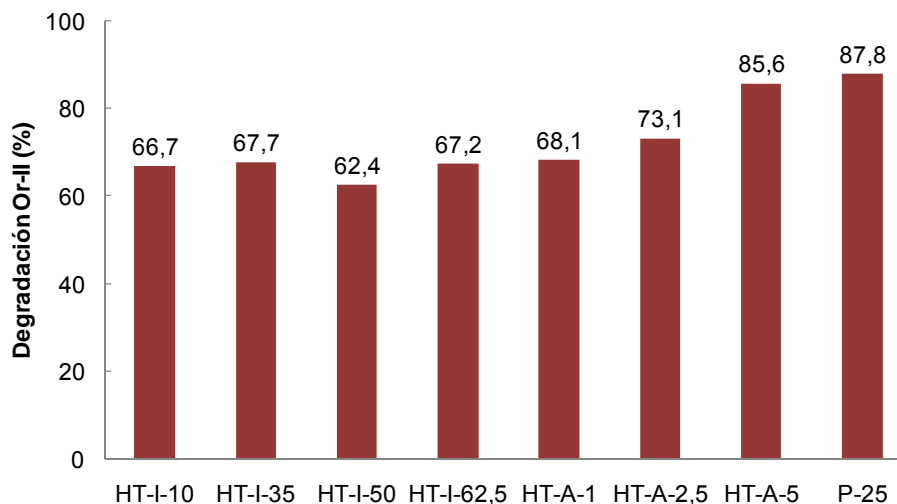
Tabla 3. Propiedades texturales de los fotocatalizadores de TiO₂ obtenidos por HT

Catalizador	As (m ² /g)
HT-I-10	171,74
HT-I-62,5	162,6
HT-A-1	183,92
HT-A-5	149,2
HT-M-62,5	84,87
HT-E-62,5	94,60

Fuente. La autora.

3.2.3 Evaluación Fotocatalítica. La degradación de Orange II a 60min de radiación para muestras de TiO₂ sintetizadas por el método HT a diferentes relaciones Isop-OH: Ti(O-But)₄ y H₂O: Ti(O-But)₄ y el TiO₂-P25 se presenta en la Figura 8. Las muestras de TiO₂ sintetizadas por el método HT presentan en general mayor eficiencia frente a la degradación de Or-II que las muestras sintetizadas por SG. Esto se atribuye, en parte, a la mayor área superficial (160-180 m²/g) de las muestras de TiO₂ sintetizadas por el método HT frente a las sintetizadas por el método SG [1, 10]. Adicionalmente, las muestras HT presentan anatasa en mayor proporción que brookita. La fase brookita es una fase metaestable entre las fases anatasa y rutilo [25]. Esta proporción de fases anatasa/brookita en la matriz del TiO₂ sintetizado por el método HT podría actuar de forma similar que la relación anatasa/rutilo en el TiO₂-P25 generando un aumento en la actividad fotocatalítica.

Figura 8. Degradación de Or-II a 60min de irradiación, con TiO₂ sintetizado por HT, a diferentes relaciones Isop-OH: Ti(O-But)₄ y H₂O: Ti(O-But)₄ (Ver nomenclatura en la Tabla 2).

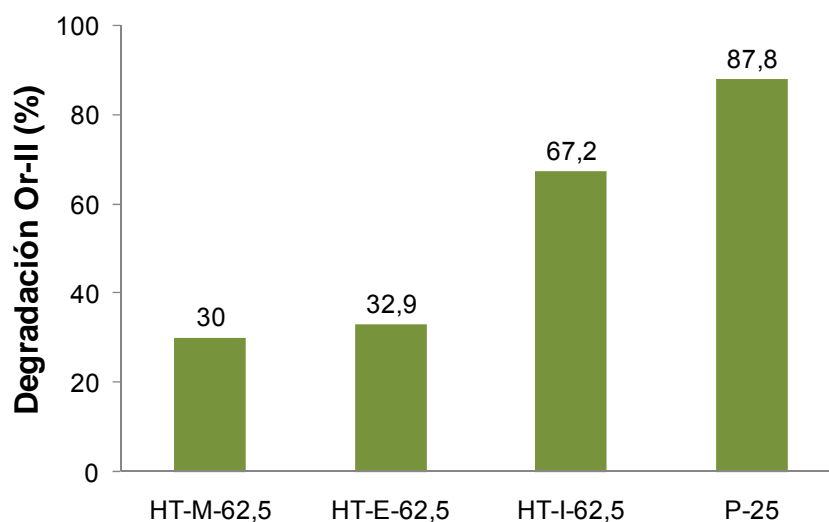


Fuente. La autora.

Por otro lado, se observa que el aumento de la relación Isop-OH/Ti(O-But)₄, en el rango escogido, no genera cambios significativos en la actividad fotocatalítica. Por el contrario, Xu *et al.* [27] afirman que a mayores concentraciones de alcohol, en la síntesis HT del TiO₂, se disminuye la velocidad de la hidrólisis del alcóxido, lo que genera la presencia de partículas amorfas que disminuyen la fotoactividad. Sin embargo, cuando se aumenta la relación H₂O/Ti(O-But)₄; muestras HT-A-1 a HT-A-5, manteniendo constante la relación Isop-OH/Ti(O-But)₄, se aumenta también la dilución del Isop-OH lo que reduce el efecto de disminución del mismo sobre la velocidad de hidrólisis del alcóxido, mejorándose la cristalinidad de las partículas de TiO₂ y aumentando la fotoactividad [26, 27]. Este es el caso de la muestra HT-A-5 que presenta la mayor fotoactividad frente a las sintetizadas con menores cantidades de agua; HT-A-1 y HT-A-2,5.

En la Figura 9, se muestra la degradación de Orange II a 60min de radiación para muestras de TiO₂ sintetizadas por el método HT, a una relación volumétrica de 62,5 alcohol: Ti(O-But)₄, con Met-OH, Et-OH e Isop-OH como co-solvente.

Figura 9. Degradación de Or-II a 60min de irradiación, con TiO₂ sintetizado por HT, a una relación volumétrica de 62,5 alcohol: Ti(O-But)₄, con Met-OH, Et-OH e Isop-OH como co-solvente (Ver nomenclatura en la Tabla 2).



Fuente. La autora.

De la Figura anterior se observa que, la fotoactividad del TiO₂ se incrementa gradualmente, cuando el co-solvente en la preparación cambia de Met-OH a Isop-OH y es proporcional al incremento de la anatasa en las muestras [27]. Este incremento en la actividad fotocatalítica, también está asociado con el aumento en las áreas superficiales (Ver Tabla 4) [26].

CONCLUSIONES

Utilizando cualquiera de los métodos de síntesis, sol-gel o hidrotérmico, se obtiene TiO_2 con fases anatasa y rutilo predominantemente. Con el método sol-gel se puede cambiar la proporción de fases anatasa/rutilo al variar la temperatura de calcinación, mientras que con el método hidrotérmico se obtiene la fase anatasa principalmente.

En la síntesis hidrotérmica, el alcohol como co-solvente modifica las propiedades texturales del TiO_2 obtenido, se observa un incremento en la cantidad de anatasa y en el área superficial, proporcional al aumento del peso molecular del alcohol usado en la hidrólisis; lo cual mejora la fotoactividad del catalizador.

El método hidrotérmico permite obtener TiO_2 con mayor actividad fotocatalítica que el obtenido por el proceso sol-gel debido a la presencia, en mayor proporción de la fase anatasa; y a la mayor área superficial.

RECOMENDACIONES

Realizar una investigación más profunda respecto al dopado con metales en la superficie del TiO_2 sintetizado por el método hidrotérmico, con el fin de extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación.

BIBLIOGRAFIA

1. A. Bhattacharyya, S. Kawi, M. B. Ray. *Catalysis today*: 98 (2004) 431.
2. MALATO, Sixto. "Procedimientos para la evaluación de la degradación de contaminantes en agua mediante TAOs". Internet: (http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/11_Capitulo_1_1.pdf)
3. RINCÓN, Ángela, GIRALDO, Sonia, PULGARIN, César. "Desinfección de agua por fotocátalisis. Aspectos Básicos". Internet: (http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/13_Capitulo_1_3.pdf).
4. CASTRO Camilo; ARÁMBULA A., CENTENO, Aristóbulo, GIRALDO, Sonia. Evaluación de la degradación heliofotocatalítica de *E. coli* con TiO_2 modificado en sistemas tipo SODIS. En: *Inf. Tecnol.*, 2009, Vol 20. En prensa.
5. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. *Prog, Solid State Chem.* 32. 33.
6. J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, D. Alarcón, W. Gernjak, I. Maldonado. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13. 1437.
7. N. Venkatachalam, M. Palanichamy, V. Murugesan. *Journal of molecular Catalysis A: Chemical* 273 (2007) 177.
8. JIMENEZ Antonio, MONDRAGÓN Pedro, GELOVER Silvia. Inmovilización del catalizador de TiO_2 y su uso en tecnologías económicas de potabilización de aguas. En: *Avances en tecnologías económicas solares para desinfección*,

descontaminación y remoción de arsénico en aguas de comunidades rurales de América Latina. Cap. 5. 2004. p. 99-115.

9. BLANCO GÁLVEZ Julián, MALATO RODRÍGUEZ, Sixto, ESTRADA GASCA, Claudio A BANDALA, Erick R., GELOVER, Silvia, LEAL, Teresa. "Purificación de aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado Del Arte". Internet: (<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/08cap03.pdf>).

10. D. Gummy, S.A. Giraldo, J. Rengifo, C. Pulgarin. Applied Catalysis B: Environmental 78 (2008) 19.

11. D. Gummy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi. Applied Catalysis B: Environmental 63 (2006) 76.

12. J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano. Applied Catalysis A: General 306 (2006) 120.

13. P. de Almeida, J. Van Deelen, C. Catry, H. Sneyers, T. Pataki, R. Andriessen, C. Van Roost, J.M. Kroon. Applied Physics A - Materials Science & Processing. 79 (2004) 1819.

14. R.R Bacsa, J. Kiwi. Applied Catalysis B: Environmental 16 (1998) 19.

15. J. Fernandez, J. Kiwi, C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H.D. Mansilla. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry 151 (2002) 213.

16. GRELA, María Alejandra, LOEB, Bárbara, RESTREPO, Gloria M., LAGORIO, María Gabriela, SAN ROMÁN, Enrique. "Los mecanismos de destrucción de contaminantes orgánicos" Internet: (<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/11cap05.pdf>).

17. DOMÈNECH, Xavier, JARDIM, Wilson F, LITTER, Marta I. “Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes”. Internet: (<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/06cap01.pdf>).
18. CLEMENTE, Jaime Pey. Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Tesis de grado. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, 43-61 p.
19. RODRIGUEZ, Juan, CANDAL, Roberto, SOLIS, José, ESTRADA, Walter, BLESA, Miguel. “El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones”. Internet: (http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/09_Capitulo_09.pdf).
20. MANSILLA, Héctor D., LIZAMA, Cristian, GUTARRA, Abel, RODRIGUEZ, Juan. “Tratamiento de residuos líquidos de la Industria de celulosa y textil”. Internet: (<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/20cap13.pdf>)
21. C. Su, B. –Y. Hong, C. –M. Tseng. Catalysis Today. 93 (2004) 119.
22. N. Wetchakun, S. Phanichphant. Current Applied Physics. 8 (2008) 343.
23. C.C Trapalis, P. Keivanidis, G. Kordas, M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi, M. Gartner. Thin solid films: 433 (2003) 186.
24. BRINKER, C. Jeffrey; SCHERER, George W. Sol gel science: The physics and chemistry of Sol-gel Processing. Estados Unidos. Academic Press, Inc. 1990. 3-95 p.

25. J. Yu, J. C. Yu, W. Ho, M. K. P. Leung, B. Cheng, G. Zhang, X. Zhao. *Applied Catalysis. A: General* 255 (2003) 309.
26. GALEANO, Laila, MARÍN, Juan M., NAVÍO, Antonio, HIDALGO, Carmen, RESTREPO, Gloria. Evaluación de condiciones de síntesis en la producción de TiO_2 a partir del método Sol-gel bajo presión autógena a bajas temperaturas. En: *II Simposio Latinoamericano de procesos Avanzados de Oxidación y sus combinaciones con otros procesos: Principios y Aplicaciones. Memorias. 2008*, p. 92-103.
27. Y. Xu, W. Zheing, W. Liu. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 122 (1999) 57.
28. LOPEZ GOERNE, Tessy María. "El proceso Sol-gel". Internet: (tessymarialopezgoerne.blogspot.com/2007/12/el-proceso-sol-gel.html <http://tessymarialopezgoerne.blogspot.com/2007/12/el-proceso-sol-gel.html>).
29. VARGAS, Ximena, ATEHORTÚA, Julián D., SIERRA, Diana C., VALENCIA, Sergio, MARÍN, Juan M., RESTREPO, Gloria. Remoción de colorantes azo en efluentes líquidos a partir dióxido de titanio sintetizado por método solvotermal. En: *II Simposio Latinoamericano de procesos Avanzados de Oxidación y sus combinaciones con otros procesos: Principios y Aplicaciones. Memorias. 2008*, p. 318-326.
30. V. Augugliaro, C. Baiocchi, A. Bianco, E. García-Lopez, V. Loddo, S. Malato, G. Marci, L. Palmisano, M. Pazzi, E. Pramauro. *Chemosphere*. 49. (2002) 1223.
31. D. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer. *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 4545.