

Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa

J. M. Hernández Enríquez*, L. A. García Serrano, B. H. Zeifert Soares
Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Textil
Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, Edificio #8, Col. Linda Vista,
Delegación Gustavo A. Madero, 07738 México D.F., México

R. García Alamilla, B. B. Zermeño Resendiz, T. Del Angel Sánchez
Instituto Tecnológico de Cd. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación
Juventino Rosas y Jesús Urueta s/n, Col. Los Mangos, 89440 Cd. Madero, Tamaulipas, México

A. Cueto Hernández
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas,
Delegación Azcapotzalco, 02200 México D.F., México
 (Recibido: 19 de septiembre de 2008; Aceptado: 13 de noviembre de 2008)

Se sintetizaron óxidos de titanio (TiO₂) a partir de la precipitación del tetrachloruro de titanio (TiCl₄) con hidróxido de amonio (NH₄OH). Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, reflectancia difusa UV-visible y la actividad fotocatalítica de los mismos se evaluó en la degradación del naranja de metilo. Mediante el método de síntesis se logró dopar la estructura del óxido de titanio con nitrógeno (N-TiO₂), estabilizando la fase anatasa y obteniéndose materiales catalíticos mesoporosos y nanocrystalinos. El óxido de titanio de mayor área específica (132 m²) degradó el azo-colorante al 100% en 180 minutos de reacción.

Palabras Clave: Óxidos de titanio; Materiales mesoporosos; Materiales nanocrystalinos; Azo-colorante

Titanium oxides (TiO₂) were synthesized by precipitation of titanium tetrachloride (TiCl₄) using ammonium hydroxide (NH₄OH). The synthesized materials were characterized by means of nitrogen physisorption, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, UV-visible diffuse reflectance and the photocatalytic activity of the samples were measured by the degradation of the methyl orange. By means of this synthesis method we have doped the titanium oxide structure with nitrogen (N-TiO₂), stabilizing the anatase phase and obtaining mesoporous and nanocrystalline materials. The titanium oxide with higher specific surface area (132 m²/g) degraded the azo-compound to 100% in 180 min of reaction.

Keywords: Titanium oxides; Microporous materials; Nanocrystalline materials; Azo-compound

1. Introducción

Los efluentes de la industria textil presentan un gran potencial de impacto sobre el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes de agua residual generados con un alto contenido de materia orgánica y una fuerte coloración. A causa de la gran estabilidad de los colorantes (azo-compuestos), los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como adsorción, floculación y procesos de lodos activados no son eficientes para la decoloración de los efluentes textileros, ya que no pueden remover eficientemente los compuestos orgánicos o generar contaminantes secundarios que pueden ser tóxicos para el medio ambiente y que requieren de un tratamiento adicional [1-3]. Una alternativa al tratamiento convencional de las aguas residuales es la oxidación fotocatalítica (fotocatálisis), la cual, ha despertado un gran interés debido a que las investigaciones han mostrado la degradación de contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones, con una generación baja en contaminantes secundarios. La fotocatálisis heterogénea consiste en la degradación del contaminante a través de la utilización de

catalizadores (óxidos semiconductores), radiación ultravioleta y/o solar, generando con ello radicales (O₂[•], HO₂[•] y/o OH[•]) los cuales son responsables de la oxidación de dichos contaminantes [4,5].

El óxido de titanio (TiO₂) es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras y fotocatalíticas que lo presentan como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados, entre otras [6-10]. Además de sus propiedades fotoconductoras, sus características texturales y estructurales, en conjunto con su cristalinidad, desempeñan un papel importante dentro de cualquier proceso catalítico [11,12]. Aparentemente la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas son inducidas por una deseable área específica, y en el caso del TiO₂ por su fase anatasa estabilizada [13]. Se especula que soportes mesoporosos del tipo TiO₂ pueden ser candidatos prometedores para el campo de la fotocatálisis debido a su alta área específica y a la conveniente transferencia de masa que pudiera darse

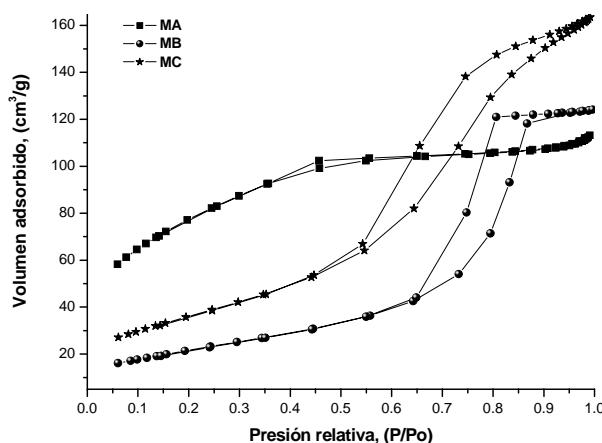


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas con los óxidos de titanio sintetizados.

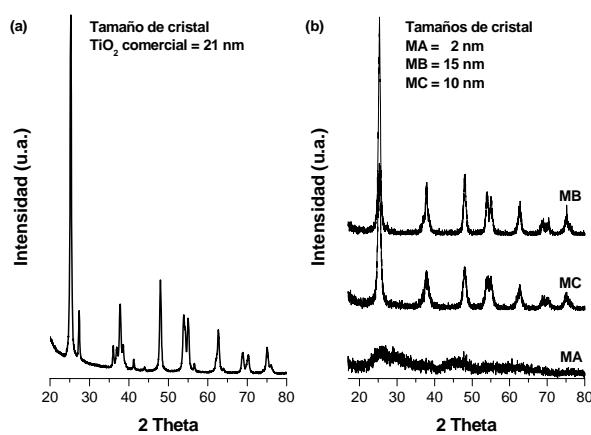


Figura 2. Diagramas de difracción de rayos X obtenidos con: (a) TiO_2 comercial (Degussa P-25), (b) TiO_2 sintetizado.

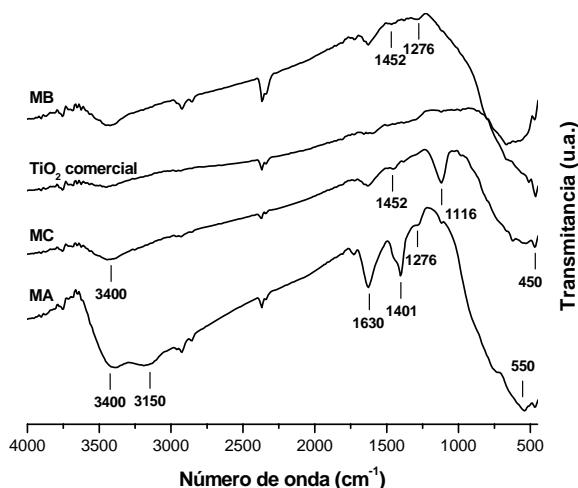


Figura 3. Espectros infrarrojo obtenidos con el óxido de titanio comercial (TiO_2 Degussa P-25) y los óxidos de titanio sintetizados.

dentro de sus mesoporos. Sin embargo, estos materiales son comúnmente preparados mediante el uso de surfactantes-templantes (compuestos orgánicos de cadena larga), los cuales, al ser removidos por tratamiento térmico, causan el colapsamiento de la estructura porosa del material en la mayoría de los casos [14]. Por estas razones, en el presente trabajo se sintetizó TiO_2 modificado con nitrógeno (N) mediante la precipitación del tetracloruro de titanio (TiCl_4) a baja temperatura (50°C), en presencia de ácido acético glacial, utilizando hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente templante-dopante, en lugar de un templante orgánico de cadena larga. La actividad fotocatalítica del TiO_2 sintetizado se evaluó en la degradación del naranja de metilo, elegido como molécula modelo por ser unos de los constituyentes dentro los desechos de la industria textil.

2. Experimental

2.1. Síntesis de óxidos de titanio (TiO_2)

Para sintetizar N- TiO_2 , 12.5 ml de una solución acuosa de TiCl_4 3 M, se adicionaron mediante goteo lento en 75 ml de agua desionizada, previamente enfriada a 3°C para evitar la drástica hidrólisis del TiCl_4 . La solución fue homogenizada mediante agitación suave y calentada a 50°C . Después, ácido acético glacial y una solución de NH_4OH al 30% peso, se adicionaron mediante goteo lento y en agitación vigorosa hasta alcanzar un pH = 8. El precipitado se añejó en la solución madre durante 72 h y después se filtró y lavó con agua desionizada y alcohol etílico hasta alcanzar un pH = 7. El N- TiO_2 se obtuvo después de un secado a 70°C durante 24 h, seguido de una calcinación en flujo de aire extraseco a 450°C por 3 h. Durante la síntesis, se varió la cantidad de ácido acético para analizar el efecto de este parámetro sobre las propiedades fisicoquímicas del material catalítico.

2.2. Caracterización de los óxidos de titanio (TiO_2)

La fisisorción de nitrógeno para determinar el área específica de los materiales se efectuó a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb-1. Previo al análisis, las muestras se desgasificaron durante 2 h a 350°C . Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un Difractómetro D800-Advance Bruker AXS el cual utilizó radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un monocromador de grafito en el haz secundario; las intensidades de las líneas de difracción se obtuvieron en el intervalo de $0-80^\circ$ en la escala 2θ , con pasos de 0.02° y 2.4 s por punto. La espectroscopía de infrarrojo se realizó en un espectrómetro de transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One con pastillas transparentes conteniendo la muestra a analizar y KBr como aglutinante (90% en peso), utilizando un número de barridos de 16 y una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros de reflectancia difusa UV-visible se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401, utilizando BaSO_4 como muestra de referencia y

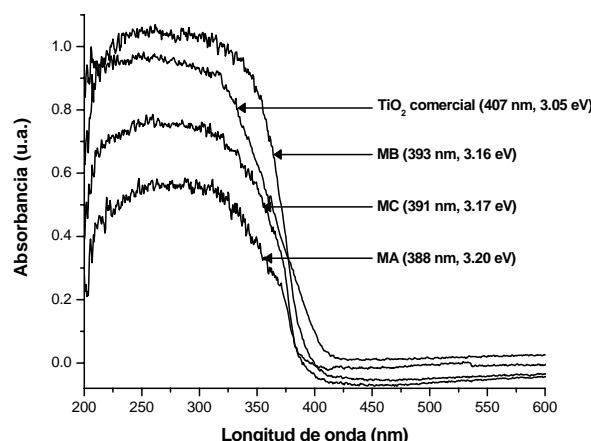


Figura 4. Espectros de reflectancia difusa UV-visible obtenidos con el óxido de titanio comercial (TiO_2 Degussa P-25) y los óxidos de titanio sintetizados.

realizando el análisis de las muestras en el intervalo de 200-800 nm.

2.3. Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica se evaluó en la degradación del naranja de metilo cuya concentración inicial se estableció en 20 ppm. La reacción se llevó a cabo en un reactor cilíndrico tipo semi-batch con recirculación, situando en el centro del mismo, una lámpara tubular de 150 W utilizada como fuente de radiación ultravioleta. El photocatalizador (0.5 g) se suspendió mediante agitación magnética en la solución problema (2 L) dentro de un contenedor y ambos fueron alimentados al reactor mediante una bomba. Las concentraciones del colorante en función del tiempo de reacción se analizaron en un espectrofotómetro UV-visible (Spectronic 21D, Milton Roy).

3. Resultados y discusión

3.1. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los óxidos de titanio sintetizados se presentan en la Tabla 1. Como puede observarse en esta tabla, el hidróxido de titanio (material MA) reduce su área específica 3.5 veces y aumenta hasta 2.5 veces su diámetro de poro promedio cuando éste se somete a un tratamiento térmico a 450°C durante 3 h, esto ocurre como resultado de la sinterización del material durante el proceso de calcinación. Las áreas específicas de los óxidos de titanio están influenciadas por la cantidad de ácido utilizado durante la síntesis, presentando el valor más alto de área específica el material MC ($132 \text{ m}^2/\text{g}$), el cual fue sintetizado con el menor volumen de ácido acético. En general, la fisisorción de nitrógeno mostró áreas específicas comprendidas entre $79\text{-}283 \text{ m}^2/\text{g}$, mismas que superan el área específica del óxido de titanio comercial ($51 \text{ m}^2/\text{g}$). La Figura 1 muestra que las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para los materiales calcinados (materiales MB y

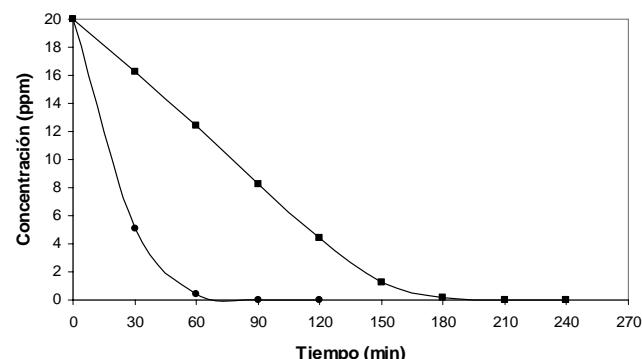


Figura 5. Perfil de actividad fotocatalítica desarrollado durante la degradación del naranja de metilo con el catalizador (●) TiO_2 comercial y (■) TiO_2 sintetizado (material MC).

MC) son del tipo IV, características de materiales mesoporosos.

Su isoterma de desorción forma un amplio ciclo de histéresis tipo II, en contraste, el hidróxido de titanio (material MA) presentó una isoterma tipo I característica de materiales microporosos, con un fino rizo de histéresis que implica una estrecha distribución de tamaño de poro [15,16].

3.2. Difracción de rayos X

La Figura 2 muestra los patrones de difracción de rayos X del óxido de titanio comercial y los óxidos de titanio sintetizados. Los materiales calcinados a 450°C (materiales MB y MC) exhibieron líneas de difracción en $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 62^\circ, 71^\circ$ y 75° , que caracterizan la fase anatasa (tetragonal) del óxido de titanio [17], con tamaños de cristal que alcanzaron 15 y 10 nm, respectivamente, con lo cual se clasifican como sólidos nanocrystalininos. El patrón de difracción de rayos X del material MA (hidróxido de titanio) lo muestra como un material completamente amorfio y con pobre cristalinidad. A diferencia de los materiales sintetizados, el óxido de titanio comercial presenta una mezcla de fases cristalinas, una minoritaria perteneciente a la fase rutilo ($2\theta = 27^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 44^\circ$ y 57°) y otra mayoritaria perteneciente a la fase anatasa (tetragonal) [17,18], observando un tamaño de cristal de 21 nm. Los resultados sugieren que el dopaje de la estructura del óxido de titanio con átomos de nitrógeno, estabiliza la fase anatasa del mismo, impidiendo la difusión en estado sólido, la drástica sinterización del material y el crecimiento abrupto del cristal.

3.3. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo de la Figura 3, en los cuales se hace una comparación entre los óxidos de titanio sintetizados y el comercial, permiten especular sobre la sustitución de átomos de oxígeno por átomos de nitrógeno dentro de la estructura del óxido de titanio y la posible formación de nuevos enlaces N-Ti-O y/o N-O-Ti. Las señales que aparecen en los espectros de infrarrojo de los

Tabla 1. Nomenclatura y propiedades texturales de los óxidos de titanio sintetizados

Material	Temperatura de calcinación (°C)	Ácido acético (ml)	Área específica (m²/g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm³/g)
TiO ₂ comercial	---	---	51	160	0.16
MA [Ti(OH) ₄]	70	2.25	283	28	0.17
MB [TiO ₂]	450	2.25	79	72	0.19
MC [TiO ₂]	450	1.125	132	56	0.25

materiales sintetizados alrededor de los 3400 cm⁻¹ son atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos –OH, mientras que la señal localizada a 1630 cm⁻¹ es asignada a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida. En los espectros también es posible observar que existen bandas situadas en el intervalo de 550-450 cm⁻¹ características de enlaces Ti-O-Ti. Los picos que aparecen en 1452, 1401, 1276 y 1116 cm⁻¹ pueden ser atribuidos a átomos de nitrógeno enlazados en la estructura del óxido de titanio [19,20]. Estos resultados claramente demuestran que la hidrólisis del TiCl₄ mediante una solución de NH₄OH, resulta no solo en la quimisorción del ión NH₄⁺ en la superficie del óxido de titanio observado a 3150 cm⁻¹, si no también en la nitración del material.

3.4. Reflectancia difusa UV-visible

La Figura 4 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-visible del óxido de titanio comercial y los óxidos de titanio sintetizados. En esta figura es posible observar que todos los materiales catalíticos presentan una fuerte absorción de luz en longitudes de onda alrededor de los 400 nm, la cual es atribuida a las transiciones de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción pertenecientes al TiO₂. Sin embargo, con la incorporación de especies de nitrógeno en la estructura del óxido de titanio y la utilización de ácido acético glacial durante la síntesis, se presentan ligeras diferencias entre los materiales. Se puede observar que cuando se utiliza mayor cantidad de ácido acético durante la síntesis, menor cantidad de especies de nitrógeno quedan retenidas en la estructura del material (Figura 3) después del proceso de calcinación, reflejándose en una mayor absorción de luz en el material MB. Las especies de nitrógeno retenidas en los óxidos confieren a los mismos una ligera coloración amarillenta, la cual se intensifica para el material MC causando una menor absorción de luz. Probablemente esta sea la razón por la cual el óxido de titanio comercial (polvo blanco) presenta una longitud de onda mayor en comparación con los óxidos de titanio sintetizados.

3.5. Actividad fotocatalítica

La Figura 5 muestra la actividad fotocatalítica del óxido de titanio comercial y la de un óxido de titanio sintetizado

(material MC) evaluadas en la degradación del naranja de metilo bajo las mismas condiciones de reacción. El perfil de actividad fotocatalítica presenta una degradación del azo-colorante de 100% para ambos materiales, sin embargo, el catalizador comercial logra degradar el azo-compuesto a 90 min de reacción, volviéndose la degradación más lenta con el material sintetizado. Esta diferencia en tiempos de reacción puede ser explicada en base a la capacidad de absorción, longitudes de onda y energías de banda prohibida determinadas en ambos materiales.

4. Conclusiones

Mediante la precipitación del TiCl₄ vía NH₄OH se logró obtener un óxido de titanio mesoporoso y nano-crystalino. El dopaje de la estructura del óxido de titanio con especies de nitrógeno, logró establecer en los materiales sintetizados la fase anatasa, impidió la difusión en estado sólido, con ello la drástica sinterización y el crecimiento abrupto del cristal, obteniéndose materiales con áreas específicas superiores a la de un óxido de titanio comercial. Aunque el óxido de titanio comercial y el óxido de titanio sintetizado degradaron al 100% el azo-colorante naranja de metilo, el catalizador comercial abatió el tiempo de reacción en 90 min.

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional (Escuela Superior de Ingeniería Textil) por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado a través del programa de retención 2007-2008.

Referencias

- [1]B. Wawrzyniak y A. W. Morawski, Appl. Catal. B, **62**, 150-158 (2006).
- [2]T. Velegraki, I. Poulios, M. Charalabaki, N. Kalogerakis y P. Samaras, D. Mantzavinos, Appl. Catal. B, **62**, 159-168 (2006).
- [3]Pintar, M. Besson y P. Gallezot, Appl. Catal. B, **30**, 123-139 (2001).

- [4] J. Xing, Z. Shan, K. Li, J. Bian, X. Lin, W. Wang y F. Huang, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 23-28 (2008).
- [5] W. Su, J. Chen, L. Wu, X. Wang, X. Wang y X. Fu, *Appl. Catal. B*, **77**, 264-271 (2008).
- [6] M. S. Wong, S. W. Hsu, K. K. Rao y Ch. P. Kumar, *J. Mol. Catal. A*, **279**, 20-26 (2008).
- [7] A. O. Ibhadon, G. M. Greenway y Y. Yue, *Catal. Commun.*, **9**, 153-157 (2008).
- [8] N. Bouazza, M. A. Lillo y A. Linares, *Appl. Catal. B*, **77**, 284-293 (2008).
- [9] M. H. Priya y G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 482-486 (2006).
- [10] D. Fabbri, A. Bianco y E. Pramauro, *Appl. Catal. B*, **62**, 21-27 (2006).
- [11] S. H. Kang, J. Y. Kim, H. S. Kim y Y. E. Sung, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 52-59 (2008).
- [12] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di, Elisa García, V. Loddo, G. Marci, R. Molinari, L. Palmisano y M. Schiavello, *J. Phys. Chem B*, **108**, 3303-3310 (2004).
- [13] G. Colón, M.C. Hidalgo y J. A. Navío, *Appl. Catal. B*, **45**, 39-50 (2003).
- [14] Q. Sheng, S. Yuan, J. Zhang y F. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.*, **87**, 177-184 (2006).
- [15] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, *Catal. Today.*, **41**, 207-219 (1998).
- [16] S. Storck, H. Brettinger y W. F. Maier, *Appl. Catal. A*, **174**, 137-146 (1998).
- [17] P. Weerachawanasak, P. Praserthdam, M. Arai, y J. Panpranot, *J. Mol. Catal. A*, **279**, 133-139 (2008).
- [18] J. R. Sohn y D. Ch. Shin, *Appl. Catal. B*, **77**, 386-394 (2008).
- [19] K. H. Yoon, J. S. Noh., Ch. H. Kwon y M. Muhammed, *Mater. Chem. Phys.*, **95**, 79-83 (2006).
- [20] T. López, R. Gómez, E. Sánchez, F. Tzompantzi y L. Vera, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **22**, 95-99 (2001).
- [21]