
EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL TRATAMIENTO HIDROTÉRMIICO PARA LAS SINTESIS DE PELICULAS FOTOCATALITICAS DE TiO₂ EN FASE ANATASA SOBRE POLIPROPILENO

Vanessa Guzman-Velderrain Ortega López Mercedes Yudith, Salinas Gutiérrez
Jesús M., López Ortiz Alejandro, Collins-Martínez Virginia*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología,
Depto. de Materiales Nanoestructurados, Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua,
Chih. México. Tel: +52 (614)439 11 29, *e mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

RESUMEN

El dióxido de titanio (TiO₂) es uno de los semiconductores mas aplicado en el área de la fotocatalisis, actualmente estudiado como recubrimiento fotocatalítico para la degradación de compuestos orgánicos volátiles (COVs). En el siguiente trabajo se reporta el efecto de la temperatura en el tratamiento hidrotérmico para la síntesis de películas fotocatalíticas de TiO₂ sobre polipropileno (PP) para la degradación de propano. Donde se prepararon dos soluciones (A80/1.5 y A150/1.5) por el mismo método de síntesis (sol-gel asistido con tratamiento hidrotérmico) a diferentes temperaturas, las cuales se depositaron sobre una placa de PP por el método de inmersión a una velocidad de entrada y salida constante. Los recubrimientos fueron caracterizados por SEM, RX, UV-Vis y área BET. La actividad de las películas se evaluó en un foto-reactor bajo luz UV a temperatura ambiente y presión atmosférica, y el análisis de los gases se hizo por cromatografía (GC). Los análisis EDS mostraron que el TiO₂ solo se encuentra presente en la zona donde fue aplicado el recubrimiento, los espectros de rayos X indican la presencia de la fase anatasa pura y muestran una mayor cristalinidad en el recubrimiento A150/1.5; la brecha de la banda prohibida de las películas es muy similar a la del P25; así mismo el recubrimiento con mejor actividad es el A150/1.5 con un porcentaje de conversión de casi un 94% en 90 min de reacción.

Palabras clave: Tratamiento Hidrotérmico, TiO₂, Fotocatalisis, Polipropileno.

INTRODUCCION

El dióxido de titanio es un material semiconductor el cual existe en tres fases cristalinas: anatasa, brookita, Rutilo siendo esta última la más estable a alta temperatura, sin embargo la anatasa es comúnmente usada para fotocátalisis, esto debido a su alta foto-reactividad. Li W., no obstante esta fase se obtiene a temperaturas cercanas a los 400°C Arnal P.

Actualmente se ha buscado la forma de sinterizar estas fases a bajas temperaturas para ser usadas en celdas solares, celdas de combustibles y sistemas fotocatalíticos entre otros.

Dentro de las aplicaciones en la fotocátalisis están: la fotólisis del agua, el split del agua, como anti empañante, descomposición de contaminantes, tratamientos fotocatalíticos para la remediación de agua y aire. Ashimoto K. En esta última el fotocatalizador generalmente es usado en forma de suspensión y al ser usado de esta manera conlleva a la implementación de un proceso de recuperación el cual en la mayoría de las veces eleva el costo del tratamiento; por lo que inmovilizarlo sería una manera práctica para utilizarlo. Ao Y. y Vera m.

Una forma de inmovilizarlo sería como película delgada depositada sobre algún tipo de sustrato ya sea vidrio, metal, cerámica o polímero. Actualmente este tipo de películas son preparadas por la técnica de sol-gel. Medina-Valtierra J. El cual es una ruta hidrolítica basada en la hidrólisis y condensación de un alcoxido, para formar un gel a temperatura ambiente, el cual es fácilmente aplicable al sustrato por las técnicas de spin coating, dip coating o spray Suciú R.. Sin embargo el gel requiere posteriormente de un tratamiento para llegar a la fase cristalina deseada. Yun Y.

El tratamiento hidrotérmico permite obtener materiales estables y con alto grado de cristalinidad a baja temperatura y una estabilidad química muy alta además de generar sólidos micro y macro porosos, por lo que lo hace un buen candidato para la obtención de TiO₂ anatasa a baja temperatura. Nam W.

En el siguiente trabajo se muestra el efecto de la temperatura en el tratamiento hidrotérmico para la síntesis de películas fotocatalíticas de TiO₂ sobre sustrato polimérico. Y el efecto en la fotodegradación del propano (PP) usado como molécula modelo.

OBJETIVO

Este trabajo tiene como objetivo, estudiar el efecto de la temperatura del tratamiento hidrotérmico en la síntesis y evaluación de recubrimientos fotocatalíticos en la degradación de propano (molécula modelo) sobre sustratos de polipropileno (PP).

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del Sustrato.

El polipropileno utilizado para el depósito de las películas se corto en placas de 1.5 cm de ancho y 2.7 cm de largo; estas placas fueron previamente lavadas con detergente desengrasante y enjuagadas varias veces con agua destilada y secadas a temperatura ambiente. Para la evaluación fotocatalítica se recubrieron tubos de PP de una pulgada de diámetro interno.

Preparación de la Solución Precursora del Recubrimiento

Se sintetizaron dos soluciones precursoras (A80/1.5 y A150/1.5) mediante la técnica de sol-gel asistido con tratamiento hidrotérmico, las cuales fueron aplicados a placas de polipropileno (PP) por inmersión. Los recubrimientos se prepararon basándose en el procedimiento propuesto por Sheng Y. y cols. (2008). El cual consiste en mezclar 1ml de isopropanol con 33.9ml de agua (H₂O) , 6ml de Acido Acético y 0.02ml Acido Nítrico (HNO₃), este ultimo para ajustar el pH entre 1 y 2. Esta solución se deja agitando por 10min para posteriormente agregar 3.8ml de Tetra isopropoxido de Titanio (TTIP).

Finalmente la solución se agita por una hora aproximadamente y se coloca en una autoclave de teflón para dar el tratamiento hidrotérmico, el cual varía según la solución a sintetizar como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: temperaturas y tiempo del tratamiento para las dos soluciones.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
A80/1.5	80	90
A150/1.5	150	90

Finalmente se recubre la placa con la solución resultante, la cual se deja secar a temperatura ambiente para posteriormente ser caracterizada y analizada

Caracterización

Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de los recubrimientos usando un JEOL-JSM-5800-LV, equipado con un sistema de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para realizar el análisis elemental de las muestras. Para la obtención de los espectros de absorción de luz de los recubrimientos se utilizó la técnica de espectroscopia UV/Vis usando un espectrofotómetro Perkin Elmer (lambda-10) equipado con esfera de integración. procedimiento radica en pesar la placa antes de ser recubierta y después aplicar el recubrimiento; por diferencia de peso se determina la cantidad de recubrimiento depositado sobre el sustrato. La cinta también se pesa antes y después de adherir al recubrimiento y por diferencia de peso se determina la cantidad de material r

Degradación Fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica de los recubrimientos de TiO₂ sintetizados, se realizó en un reactor batch de PP recubierto en su interior con las soluciones precursoras. Para la irradiación de las películas se utilizó una lámpara de luz negra ubicada en el interior del tubo como se muestra en la Figura 1. La degradación se llevó a cabo utilizando propano como molécula modelo en concentración inicial de 20 ppm. Los productos

fueron analizados por cromatografía de gases (GC) en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Clarus 500 equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID).



Figura 1. Esquema del sistema de degradación fotocatalítica utilizado para la evaluación de los recubrimientos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 1 se muestra la micrografía obtenida por SEM a 100x para el recubrimiento con tratamientos a 80°C por hora y media (A80/1.5), donde se puede observar la interfase del recubrimiento que se caracteriza por un cambio de tonalidad más claro que el área sin recubrir. A estas magnificaciones el recubrimiento es continuo y con ligeras imperfecciones

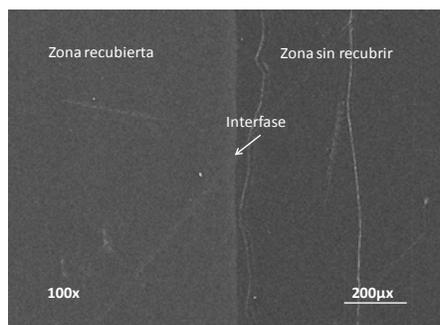


Figura 2. Micrografía de A80/1.5

Sin embargo se puede observar a magnificaciones de 500x (figura 3) que el recubrimiento presenta aglomerados de material en diferentes zonas del sustrato (PP) por lo que hace que esté presente un cierto grado de discontinuidad.

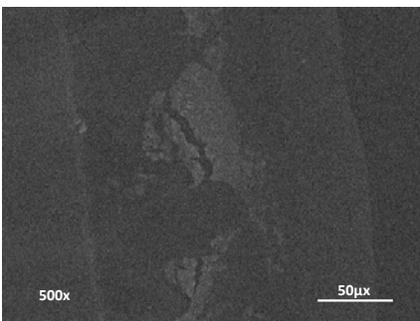


Figura 3. Imagen de SEM de A80/1.5

Así mismo en la figura 4 se aprecia este recubrimiento (A80/1.5) a magnificaciones de 10000x donde se observa una fractura casi despreciable.

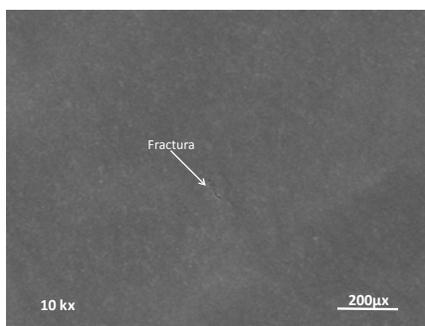


Figura 4. SEM a 10000x de A80/1.5

Por otra parte en la figura 5 se observa la micrografía de la interfase pero en este caso es del recubrimiento A150/1.5; así como en el anterior recubrimiento la interfase se caracteriza por el cambio de tonalidad que presenta el sustrato en la zona recubierta comparada con la zona sin recubrir.

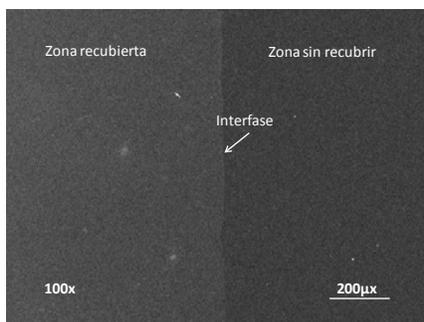


Figura 5. Micrografía a 100x de A150/1.5

Sin embargo a diferencia de A80/1.5 el recubrimiento A150/1.5 posee una mejor distribución sin presencia de aglomerados lo que lo hace un recubrimiento más continuo.

Pero con presencias de pequeñas fracturas a las magnificaciones de 500x figura 6.

En la figura 7 se observa el recubrimiento a 10000x, como un recubrimiento continuo sobre la superficie del PP.

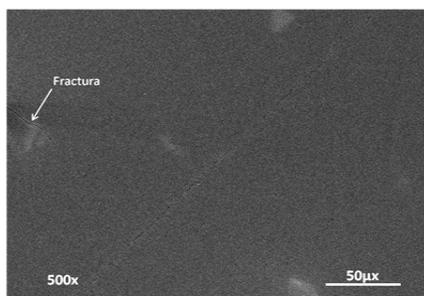


Figura 6. SEM de A150/1.5

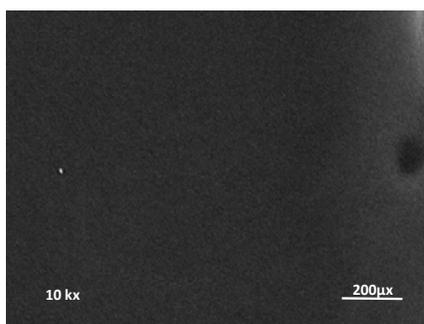


Figura 7. Imagen SEM recubrimiento A150/1.5 a 10000x

Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X (figura 8) muestran que a las temperaturas de 80 y 150°C la fase obtenida en los recubrimientos es anatasa; y que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento hidrotérmico también aumenta el grado de cristalinidad de las muestras, tal y como se observa en la figura 8 donde para A150/1.5 se advierten picos más definidos y delgados que en la muestra A80/1.5.

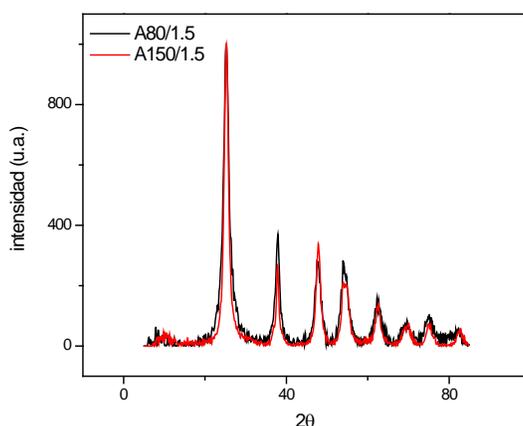


Figura 8. Rayos X de los Recubrimientos.

Como se dijo anteriormente, basándonos en los difractogramas, se calculo el tamaño de cristal haciendo uso de la fórmula de Scherrer. El cual arrojo como resultado que el recubrimiento A150/1.5 con tratamiento hidrotérmico a 150°C es el que posee un tamaño de cristal de 6.6 nm mayor al de la solución A80/1.5 con tratamiento hidrotérmico a 80°C el cual presenta un tamaño de cristal de 5.1nm (tabla 2).

Este es debido que a mayor temperatura del tratamiento el tamaño de cristal aumento reportado por Ida J., Chou T. y cols.

Tabla 2. Tamaño de Cristal Obtenido Mediante la Fórmula de Scherrer

Muestra	Scherrer (nm)
A80/1.5	5.1269
A150/1.5	6.6765

Espectroscopia UV-Vis

La técnica UV-Vis se utilizó para determinar el valor de la energía de la banda prohibida de los diferentes materiales. En la Figura 9 y 10 se muestra el espectro UV-Vis del

recubrimiento A80/1.5 y A150/1.5 respectivamente expresado en unidades de Kubelka-Munk.

El análisis de estos espectros considerando la función de Kubelka-Munk se obtiene que la energía de borde de A80/1.5 es 3.37 eV (figura 9), mientras que el valor de la energía en A150/1.5 es 3.22 eV (Figura 10). Siendo este último un valor muy cercano al del TiO₂ Degussa P25 y al de la fase anatasa tal y como lo menciona Kim T.

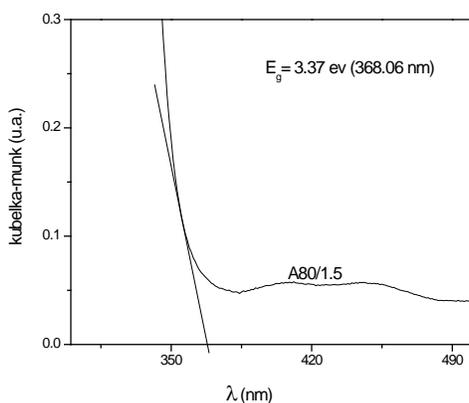


Figura 9: Espectro de UV-Vis de la Muestra a 80°C.

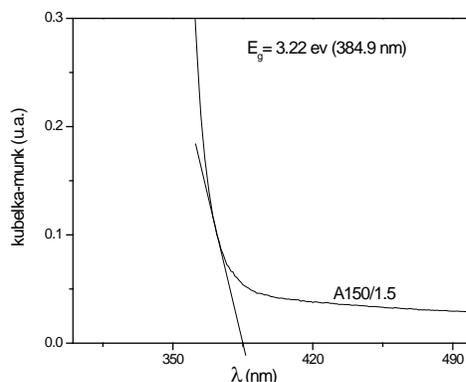


Figura 10. Espectro UV-Vis de la Muestra con Tratamiento a 150°C

Adherencia del Recubrimiento

Área BET

El área de los recubrimientos sintetizados es menor al aumentar la temperatura del tratamiento (Tabla 3), lo que concuerda con los cálculos de tamaño de cristal donde a mayor tamaño de cristal (tabla 2) menor área superficial.

Tabla 3. Muestra los Resultados de Área BET para los Diferentes Recubrimientos.

Muestra	Área BET (m ² /g)
A80/1.5	350.30
A150/1.5	266.85

Actividad Fotocatalítica

La Figura 11 muestra el porcentaje de conversión (X%) del propano a CO₂ que presentan los recubrimientos evaluados, cuando se someten a una irradiación de luz negra. Como puede observarse la conversión que exhibe a 4 h de iluminación el recubrimiento A80/1.5 y A150/1.5 son muy semejantes. Sin embargo A150/1.5 muestra una velocidad de reacción mayor y una conversión del 94% en un periodo de tiempo de 90 min. Atribuyendo este efecto a los resultados obtenidos por Scherrer, donde A150/1.5 posee mayor tamaño de cristal por lo que su actividad fotocatalítica es beneficiada tal y como lo concluye Chen H.-S. y cols.

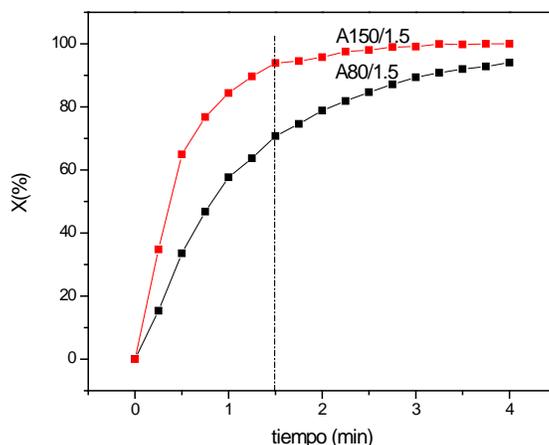


Figura 11. Conversión de Propano (%X) vs Tiempo.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos el tratamiento hidrotermico beneficia a la cristalización del TiO₂ amorfo a baja temperatura como lo muestran los rayos X; al incrementar la temperatura del tratamiento aumenta el tamaño de cristal y la cristalinidad del material así como también disminuye el área superficial de los recubrimientos resultados obtenidos por área BET. El recubrimientos mas homogéneo y continuo es el A150/1.5 así como es también el que posee un valor de energía prohibida más cercano al TiO₂ P25 con un valor de 3.22 eV y una actividad fotocatalítica mayor esto atribuidos a la mayor cristalinidad que posee este material.

REFERENCIAS

Li W., Ni C., S. Shah I., Lin H., Huang C., Size dependence of thermal stability of TiO₂ nanoparticles, Journal of Applied Physics (2004) vol. 96 num. 11

Arnal P., Corriu R., Leclercq D., Mutin P., Vioux A. Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non hydrolytic sol-gel methods, Journal of Materials Chemistry (1996) Vol. 6, Issue: 12, Pag: 1925.

Ashimoto K. H, Irie H., Fujishima A. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects AAPPS Bulletin December 2007, Vol. 17, No. 6.

Ao Y., Xu J., Shen X., Yuan C., Low temperature preparation of anatase TiO₂-activated carbon composite films. Applied Surface Science 254 (2008) 4001-4006.

Vera m., Fijacion del TiO₂ a sustratos de vidrio por Sol-Gel combinado con TiO₂ comercial., Asociación Argentina de Materiales (2008).

Medina-Valtierra J., Garcia-Servin J., Frausto-Reyes C., Calixto S., The photocatalytic application and regeneration of anatase thin films whit embedded comercial TiO₂ particles deposite don glass microrods., Applied Surface Science 252 (2006) 3600-3608.

Suciu R., Indrea E., Silipas T., Dreve S. Rosu M., Popescu V., Popescu G., Nascu H., TiO₂ thin films

prepared by sol-Gel method., Journals of physics conference series 182 (2009) 012080.

Yun Y., Chung J., Kim S., Hahn S., Kim E., Low temperature coating of sol-gel anatase thin films., materials letters 58 (2004) 3703-3706.

Nam W., and Han G., A Photocatalytic Performance of TiO₂ Photocatalyst Prepared by the Hydrothermal Method *Korean J. Chem. Eng.*, (2003) **20**(1), 180-184

Sheng. Y., Liang L., Xu Y. Wu D. Low -temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via modified Sol-Gel route. *Optical Materials* 30 (2008) 1310-1315

Ida J., Honma T., Hayashi S., Nakajima K., Wada E. , Shimizu A., Pressure Effect on Low-Temperature TiO₂ Synthesis *Journal of Physics Conference Series* 215 (2010) 012132 doi:10.1088/1742-6596/215/1/012132

Chou T., Zhang Q., Russo B., Fryxel G. I, and Cao G., Titania Particle Size Effect on the Overall Performance of Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* (2007) 111, 6296-6302

Kim T.K., Lee M.N., Lee S.H., Park Y.C., Jung C.K., Boo J.-H., Development of surface coating technology of TiO₂ powder and improvement of photocatalytic activity by surface modification, *Thin Solid Films* 475 (2005) 171– 177

Chen H.-Si., Su C., Chen J.-L., Yang T.-Y., Hsu N.-M., and Li W.-R. Preparation and Characterization of Pure Rutile TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Study and Thin Films for Dye-Sensitized Solar Cells, *Journal of Nanomaterials* (2011) ID 869618, 8 pages doi:10.1155/2011/869618