



**INFLUENCIA DE LA IRRADIACIÓN MICROONDAS/ULTRASONIDO EN LA SÍNTESIS SOL-GEL DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO PARA SU APLICACIÓN EN FOTOCATÁLISIS**

**INFLUENCE OF MICROWAVE/ULTRASOUND IRRADIATION ON THE SOL-GEL SYNTHESIS OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES FOR APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS**

Y. Zarazua-Aguilar<sup>1\*</sup>, S.P. Paredes-Carrera<sup>1</sup>, J.C. Sánchez-Ochoa<sup>1</sup>, J.R. Avendaño-Gómez<sup>2</sup>, S.O. Flores-Valle<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Nanomateriales Sustentables ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, D.F., CP 07738, México.

<sup>2</sup>Laboratorio de Ingeniería Ambiental, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, D.F., CP 07738, México.

<sup>3</sup>Laboratorio de Química Verde, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, D.F., CP 07738, México.

Recibido 30 de Mayo de 2017; Aceptado 23 de Junio de 2017

**Resumen**

Se sintetizaron por el método sol-gel nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con el propósito de optimizar sus propiedades texturales y morfológicas, para su aplicación en fotocatalisis variando el tratamiento térmico en la etapa de cristalización. Cada muestra se preparó según el caso con irradiación de microondas(MO), ultrasonido(US), modo combinado(microondas-ultrasonido(MC)) o método convencional(reflujo), en donde el método MC no ha sido reportado. Se encontró que las propiedades ópticas (energía de borde(Eg)), texturales y morfológicas dependen del tipo de irradiación durante la etapa de cristalización. Los microgramas por MEB (microscopía electrónica de barrido) mostraron dos morfologías una en forma de monolitos y la otra de agregados de partículas lobulares. Para el caso de MO y reflujo está integrada por agregados de partículas lobulares, para US en forma de monolitos y finalmente por MC la morfología dominante es debida al efecto del US. Para la evaluación en fotocatalisis, se observó para las muestras estudiadas que a mayor porcentaje de fase anatasa, área superficial, volumen y tamaño de poro todo esto a un mismo valor de Eg, existe mayor fotodegradación de anaranjado de metilo. Por lo que el mejor material obtenido para la fotodegradación fue el TiO<sub>2</sub> sintetizado por método combinado MC.

*Palabras clave:* TiO<sub>2</sub>, sol-gel, microondas, ultrasonido, reflujo.

**Abstract**

TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by the sol-gel method in order to optimize their textural and morphological properties for its application in photocatalysis. These materials were obtained by changing the hydrotreatment in the crystallization stage. Each sample was prepared according to the case with microwave irradiation(MO), ultrasound(US), combined mode(microwave-ultrasound(MC)) or conventional method(reflux), note that MC has not been reported. It was found that the optical (band gap(Eg)), textural and morphological properties depended on the type of irradiation during the crystallization stage. The SEM (scanning electron microscopy) micrograms showed two morphologies one monolithic and the other of aggregates of lobular particles. In the case of MO and reflux the morphology is composed of aggregates of lobular particles for US in monolithic form and finally for the MC, the morphology was heavily influenced by the US effect. For the photocatalysis evaluation, it was observed in the analyzed samples that a higher percentage of anatase phase, surface area, volume and pore size at the same value of Eg, there is an increment of photodegradation of methyl orange. As a result, the best material obtained for photodegradation was TiO<sub>2</sub> synthesized by the combined method(MC).

*Keywords:* TiO<sub>2</sub>, sol-gel, microwave, ultrasound, reflux.

\* Corresponding author. E-mail: yozara1986@gmail.com

## 1 Introducción

En la actualidad la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más estudiadas dentro de las nanociencias, al reducir el tamaño de las partículas hasta escala nanométrica (1-100nm) las propiedades físicas y químicas se modifican con respecto a su homólogo en escala macrométrica (Khalil y col. 2017, Kurbanoglu y col. 2017); ya que el movimiento de los electrones está limitado por las dimensiones de cada material, debido a la alta relación superficie-volumen, la cual hace que estos materiales tengan una gran cantidad de átomos en la superficie para interactuar con otros (Ahmadi y col. 2017). Con base a lo anterior, los nanomateriales tienen amplias aplicaciones en el área de catálisis y fotocatalisis (Javey y col. 2005). En específico el  $\text{TiO}_2$  debido a sus propiedades fotoeléctricas, es utilizado ampliamente en el área de fotocatalisis (Amador y col. 2011, Medina y col. 2005, Trujillo y col. 2010). Este puede encontrarse de manera natural en tres estructuras cristalinas (Figura 1): anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (romboédrica) (Vargas y col. 2017); en donde la fase más estable es la fase rutilo, sin embargo, la anatasa es la que posee la fase más fotoactiva, debido a que en su estructura cristalográfica contiene mayor cantidad de oxígeno superficial susceptible a formar radicales  $\cdot\text{OH}$ , además de retardar la recombinación de pares electrón-hueco (Trejo y col. 2008). Estas fases presentan una energía de borde de 3.0eV y 3.2eV respectivamente, siendo fotoactivas con luz UV (Lee y col. 2013, Verbruggen y col. 2015). Por lo que se han buscado nuevos métodos de síntesis que permitan incrementar el porcentaje de fase anatasa, así como mejorar las propiedades texturales, morfológicas y ópticas del  $\text{TiO}_2$  para optimizar la relación superficie-volumen y con ello incrementar la eficiencia del proceso. Se ha observado que las condiciones experimentales durante la síntesis tales como: precursores, tiempos de síntesis y tratamiento térmico dan como resultado partículas mesoporosas con diferentes áreas específicas y diversas morfologías: cubicas, cilíndricas, esféricas y en agujas (Dufoura y col. 2015, Cai y col. 2017, Dong y col. 2017). Trabajos previos muestran que para que la fase anatasa se vea favorecida durante la síntesis, se han empleado métodos como el hidrotérmico, microemulsión, condensación con gas inerte y sol-gel (Gordon y col. 2012).

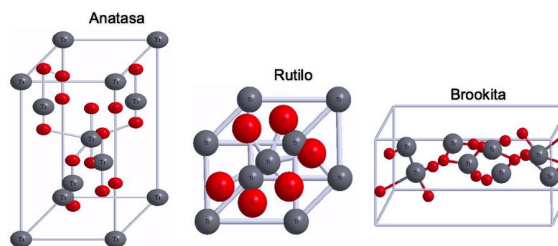


Fig. 1. Estructuras cristalinas del  $\text{TiO}_2$ .

El procedimiento sol-gel es uno de los métodos más empleados para sintetizar el  $\text{TiO}_2$ , consiste básicamente en la formación de una suspensión coloidal (sol) y su posterior gelificación formada por redes o cadenas de átomos desordenados (gel). El gel resultante es sometido a tratamiento térmico para la formación de estructuras cristalinas. La etapa de cristalización se efectúa mediante calentamientos convencionales, como el reflujo ( $T=80^\circ\text{C}$ ) y el autoclave ( $T=120^\circ\text{C}$ ). Estos métodos tienen como desventaja que son costosos por el consumo de energía y requieren de largos tiempos de síntesis, los cuales están entre 2 y 72h (Cotolan y col. 2016, Tryba y col. 2016, Matuma y col. 2015). Para este estudio se propuso el empleo de los métodos de irradiación de microondas y ultrasonido. Estos métodos de irradiación presentan ventajas sobre los tratamientos convencionales, ya que la velocidad de calentamiento es más rápida, se agiliza la cinética de cristalización y puede promover la formación de nuevas fases metaestables (Sommer y col. 2006, Rodríguez y col. 2006). Además, de que permiten la formación de partículas de diferentes tamaños con diferentes morfologías y texturas (Li y col. 2010, Kondalkara y col. 2014, Umadevi y col. 2013) dependiendo: del tipo, del tiempo y de la potencia de irradiación (microondas-ultrasonido).

En este trabajo se realizó un estudio de las propiedades morfológicas, ópticas y texturales de  $\text{TiO}_2$  sintetizado mediante el método sol-gel, empleando irradiación por microondas, ultrasonido y modo combinado (microondas-ultrasonido) durante la etapa de cristalización según la muestra a preparar. El modo combinado no ha sido reportado en la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, ha sido empleado en la síntesis de otros materiales como las nanopartículas de cobre, en donde se observó el efecto sinérgico de las microondas y el ultrasonido (Feng y col. 2014).

## 2 Experimental

### 2.1 Síntesis

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se prepararon por el método de sol-gel asistido por irradiación de microondas(MO), ultrasonido(US), modo combinado (microondas-ultrasonido(MC)) y calentamiento convencional (reflujo(C)) respectivamente. Primero se adicionó alcohol etílico (Fermont, 96°) con agua destilada, posteriormente se agregó ácido clorhídrico (Fermont, 37%) como precursor de hidrólisis, se añadió butóxido de titanio (Aldrich, 97%) manteniendo el sistema en agitación, a cada una de las mezclas anteriores se le dio diferente tratamiento térmico como sigue:

- Calentamiento convencional (reflujo). La mezcla se mantuvo en reflujo a una T=80°C durante 2h, a la muestra obtenida se le designo como TiO<sub>2</sub>-C (Manzo y col. 2015).
- Irradiación de ultrasonido. La mezcla se colocó en un reactor de microondas, ultrasonido y modo cooperativo modelo SBL CW-2000A, con un volumen 500mL durante 5 min en modo de operación ultrasonido a una potencia de 50W y una frecuencia de 40KHz, a esta muestra se le llamo TiO<sub>2</sub>-US.
- Irradiación de microondas. Esta mezcla se mantuvo por 5 min en el reactor mencionado trabajando con una potencia de 800W y 2450Hz, a esta muestra se le nombro TiO<sub>2</sub>-MO.
- Modo combinado (MC) (microondas-ultrasonido). Para esta mezcla se combinaron de forma simultanea los modos de operación de ambos métodos de irradiación, empleando el mismo reactor a las mismas condiciones, esta muestra fue identificada como TiO<sub>2</sub>-MC. En todos los casos al término de la reacción las muestras fueron secadas a 70°C durante 12h, posteriormente se calcinaron en una mufla Vulcan A-130 a 400°C durante 4h.

### 2.2 Caracterización

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por:

- Difracción de rayos-X (difractorímetro Rigaku modelo miniflex 600 con radiación CuK $\alpha$ =1.541 Å) para identificar las fases

cristalográficas, el tamaño de cristal se determinó con la ecuación de Scherrer y para determinar los parámetros de red y el porcentaje de las fases presentes en cada muestra se empleó el método de Rietveld.

- Microscopía electrónica de barrido (Quanta 3D marca FEI) para conocer las propiedades morfológicas.
- Fisisorción de nitrógeno para conocer las propiedades texturales como área específica se utilizó el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) tamaño y volumen de poro, a 77°K la medición se hizo en un equipo Micromeritics ASAP 2020, el cual de acuerdo al manual tiene una incertidumbre  $\pm 6$  m<sup>2</sup>/g.

### 2.3 Evaluación

Para evaluar la eficiencia de los fotocatalizadores se preparó una solución de anaranjado de metilo a una concentración de 5ppm, con una relación de catalizador de 1g/L y un tiempo de equilibrio de 120min.

El proceso se llevó a cabo en viales de 5mL en un fotoreactor de carrusel marca luz-Chem, cada muestra le leyó por duplicado, agregando a cada tubo la parte proporcional para tener 1g de catalizador por litro de solución de anaranjado de metilo.

A los viales inicialmente se les dio un tiempo de adsorción de 15min, se cuantificó la cantidad de contaminante adsorbida por espectroscopia UV-Vis. Posteriormente el sistema fue irradiado con una lámpara de UV a una  $\lambda = 365$ nm durante 105min, tomando alícuotas por duplicado cada 15min para obtener el perfil de fotodegradación. Para cuantificar la cantidad de anaranjado de metilo fotodegradado y adsorbido, se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis Perkin Elmer Lambda XLS.

## 3 Resultados and discusión

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas.

Puede observarse que en todos los casos se obtuvieron estructuras cristalinas características para la fase anatasa, de acuerdo a la tarjeta JCPD 21-1272 los picos corresponden a los planos (101), (103), (004), (112), (111), (211), (204), (220) y (215), cuyas reflexiones en  $2\theta$  son 26, 32, 38, 40, 48, 54, 63, 70

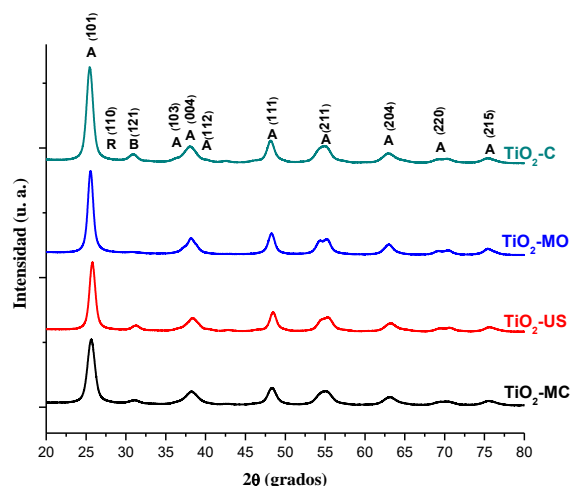


Fig. 2. Difractogramas de Rayos-X de TiO<sub>2</sub> sintetizado, A=anatasa, R=rutilo y B=brookita.

y 78° respectivamente. A excepción de la muestra preparada con microondas TiO<sub>2</sub>-MO, se observa la señal atribuida a la fase brookita en el plano (121) en 2θ = 32° según la tarjeta 29-1360. Ninguno de los materiales sintetizados presenta las señales atribuidas a la fase rutilo esto con base a la tarjeta JCPD 21-1276.

Puede inferirse que la cristalinidad de los materiales varía dependiendo del tratamiento térmico en la etapa de cristalización durante la síntesis. En este caso la muestra más cristalina fue la muestra sintetizada por microondas y en orden descendiente las muestras: TiO<sub>2</sub>-C, TiO<sub>2</sub>-MC y TiO<sub>2</sub>-US. En este caso las microondas permiten el crecimiento y ordenamiento de los cristales en mayor proporción con respecto a las otras técnicas, ya que después de la nucleación durante el proceso de cristalización, los campos eléctricos y magnéticos se alinean a los dipolos de las especies en el seno de la reacción, permitiendo su crecimiento y acomodo gradualmente (Valdiviel y col. 2006). En el caso de la muestra sintetizada por ultrasonido, el efecto de cavitación impide el crecimiento de los cristales (Tian y col. 2006). En cuanto a la muestra sintetizada por modo combinado (MO-US) esta presentó un comportamiento intermedio en base a la cristalinidad, ya que en este caso los efectos de cada modo de irradiación se combinaron.

En la Tabla 1 se presentan los valores del tamaño de cristal para las muestras sintetizadas, calculados por la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.89\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

Tabla 1. Tamaño de cristal.

Muestra	β (nm)
TiO <sub>2</sub> -MO	6.9
TiO <sub>2</sub> -US	4.6
TiO <sub>2</sub> -MC	5.9
TiO <sub>2</sub> -C	8.3

Tabla 2. Porcentajes de fase.

Muestra	% Anatasa	% Rutilo	% Brookita
TiO <sub>2</sub> -MO	98.7	0.2	1.1
TiO <sub>2</sub> -US	72.6	0.1	27.3
TiO <sub>2</sub> -MC	97.4	0.2	2.4
TiO <sub>2</sub> -C	65.7	0.8	33.5

donde *D* es el tamaño de cristal, *λ* es la longitud de onda de rayos-X (1.5401nm), *B*(2θ) es el ancho del pico a la mitad de la altura máxima y *θ* es el ángulo de Bragg (Liu y col. 2007).

Todos los materiales entran en el intervalo de 1-100nm, por lo que pueden considerarse como sólidos nanocristalinos. Se observa, además que el método de síntesis es dependiente del tamaño de cristal, en donde las muestras sintetizadas por MO, US y MC, son menores a los que presentó la muestra TiO<sub>2</sub>-C convencional sintetizada a reflujo. Lo cual podría favorecer la actividad fotocatalítica, ya que se ha reportado que la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> con un tamaño de cristal pequeño, tiene mayor actividad fotocatalítica según lo reportado por Xue (Xue y col. 2015), aunado a la aparente ausencia de la fase rutilo. Cabe mencionar que la muestra sintetizada por MO es mayor en 2.3nm en comparación con la sintetizada por US y por el método combinado MO-US se presenta un tamaño intermedio.

Se calcularon los porcentajes de las fases presentes por el método Rietveld utilizando el programa X'Pert High Score Plus, con base a los DRX (Tabla 2) y los parámetros de red para la fase anatasa (Tabla 3) de las muestras sintetizadas.

En la tabla anterior se puede apreciar que en las muestras sintetizadas predomina la fase anatasa, seguida de la brookita y en menor porcentaje la fase rutilo el cual no fue detectable por DRX. Se observa que los porcentajes de las fases presentes, varían dependiendo la técnica de preparación durante la etapa de cristalización, siendo la muestra con mayor porcentaje de anatasa la sintetizada por microondas, seguida por el modo combinado (MC), US y convencional (reflujo).

Tabla 3. Parámetros de red.

Muestra	Parámetro a (Å)	Parámetro b (Å)	Parámetro c (Å)
TiO <sub>2</sub> -MO	3.79	3.79	9.49
TiO <sub>2</sub> -US	3.78	3.78	9.48
TiO <sub>2</sub> -MC	3.78	3.78	9.47
TiO <sub>2</sub> -C	3.78	3.78	9.46

Tabla 4. Propiedades texturales del TiO<sub>2</sub>.

Muestra	BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)
TiO <sub>2</sub> -MO	75	0.10	54.19
TiO <sub>2</sub> -US	62	0.17	109.64
TiO <sub>2</sub> -MC	94	0.25	107.93
TiO <sub>2</sub> -C	91	0.20	90.74

Para el caso de los parámetros a y b (Tabla 3), se tiene que prácticamente son los mismos para todas las muestras sintetizadas, existiendo una pequeña variación del parámetro c de 0.2Å. Por lo que el método de síntesis no influye en el arreglo de la celda unitaria.

El método de preparación (MO, US y MC) modifica el tamaño de cristal, la cristalinidad, así como los porcentajes de anatasa, rutilo y brookita en las muestras sintetizadas. Se observa además que los parámetros de red no se modifican, lo que indica que la composición química es independiente de los métodos de síntesis.

En la Tabla 4 se presenta el área superficial específica calculada por el método BET, el volumen y el tamaño de poro, obtenidos por el método de Halenda de los óxidos de titanio considerados en este estudio.

En general las áreas superficiales específicas obtenidas están comprendidas entre 62-93m<sup>2</sup>/g; superando el área superficial específica del TiO<sub>2</sub>-P25 (80% anatasa y 20% rutilo) cuyo valor es de 56m<sup>2</sup>/g (Nawi *y col.* 2012). Respecto al tamaño y volumen de poro se puede observar, que están también relacionados con el método de irradiación durante la síntesis. Donde la muestra con mayor área y porosidad resultó la muestra TiO<sub>2</sub>-MC sintetizada por método combinado MC.

La Figura 3 presenta las isotermas de adsorción, obtenidas para los materiales sintetizados.

En todos los casos se obtuvieron isotermas que corresponden al tipo IV, características de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis tipo H2, el cual indica que la porosidad corresponde a canales cilíndricos, formados por partículas aglomeradas de diferentes tamaños o con formas no uniformes

(Leofantia *y col.* 1998). Existe una variación en los volúmenes de llenado acordes a los valores de área superficial (Tabla 4), lo que indica la diferente capacidad de adsorción de los materiales.

En la Figura 4 se observan las micrografías electrónicas de barrido a 5,000X y 50,000X para la muestra TiO<sub>2</sub>-MO, sintetizada por el método sol-gel con tratamiento térmico con microondas.

Pueden apreciarse en el micrograma (a) 2 morfologías, una formada por monolitos porosos y otra predominante en forma de lóbulos aglomerados de diferentes tamaños, no se observa un crecimiento homogéneo de las partículas, esto puede deberse a que la energía de las microondas se distribuye de manera desigual, calentando de afuera hacia adentro. En la micrografía (b) se observan detalles de los crecimientos lobulares (1000nm), donde puede apreciarse que las estructuras poseen porosidad.

La Figura 5 presenta las micrografías electrónicas de barrido a 5,000X y 50,000X para la muestra TiO<sub>2</sub>-US sintetizada por irradiación ultrasónica.

Se observa de manera predominante una morfología constituida por estructuras monolíticas, similares a los encontrados por irradiación de microondas, aunque de menor tamaño. Puede observarse que en la superficie de estas, existe la formación de incipientes partículas lobulares (a), las cuales no logran aglomerarse debido a las implosiones generadas durante cavitación, impidiendo el crecimiento de aglomerados como se observó en la muestra irradiada por MO (TiO<sub>2</sub>-MO); generando defectos texturales y morfológicos. Al hacer un acercamiento (b) a 50,000X, se observan a detalle las estructuras lobulares (500nm) y fragmentos de las mismas en la superficie, así como su porosidad.

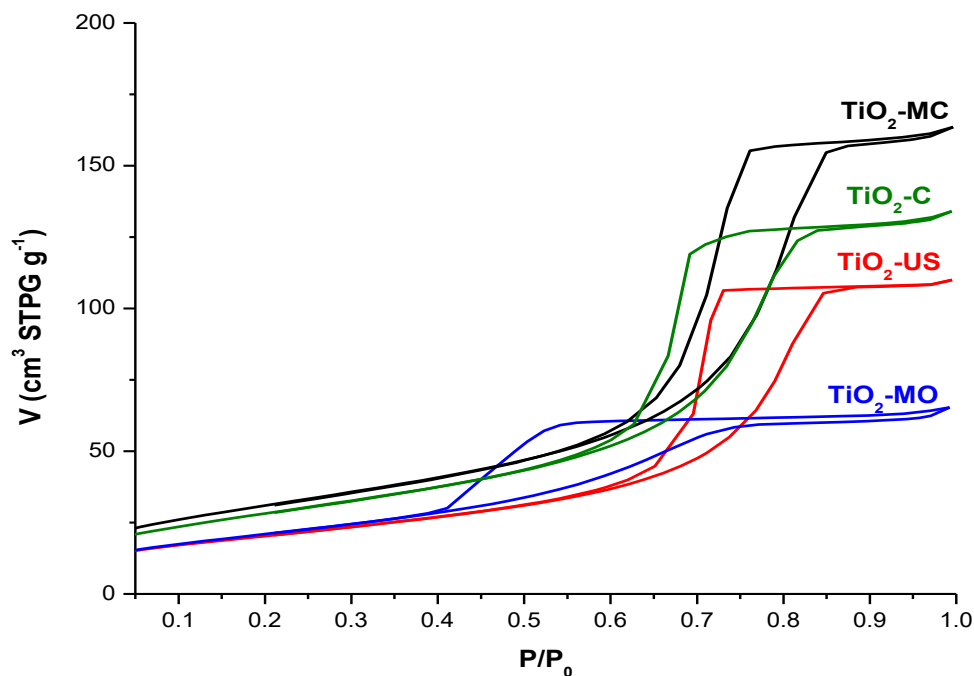


Fig. 3. Isothermas de adsorción de las muestras de  $\text{TiO}_2$ .

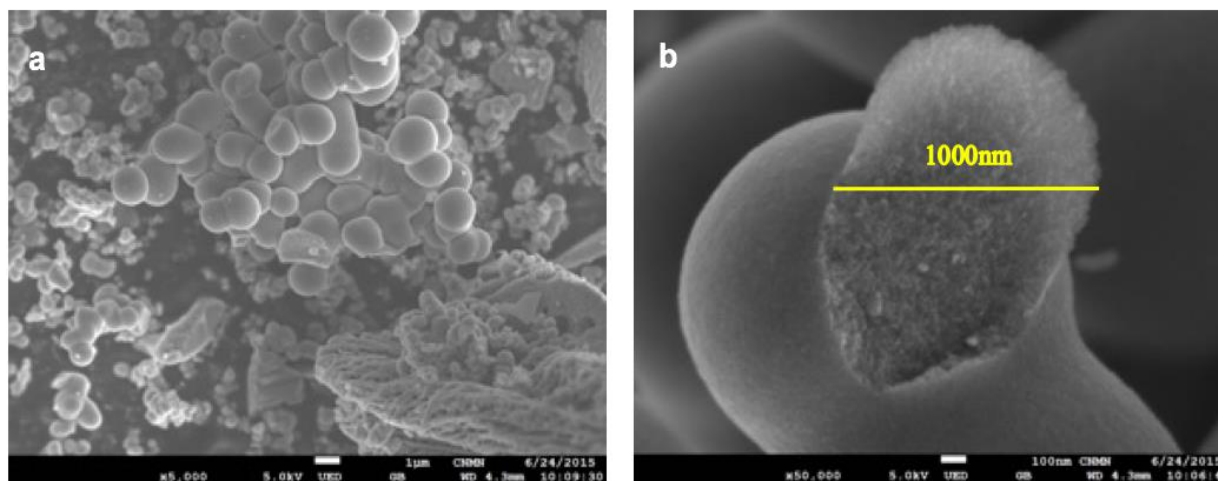


Fig. 4. Microscopía electrónica de Barrido de  $\text{TiO}_2$ -MO a) 5,000X y b) 50,000X.

Por lo que puede establecerse, que la técnica de irradiación de MO promueve el crecimiento y aglomeración de la morfología lobular y la técnica de irradiación ultrasónica promueve la formación de monolitos.

En la Figura 6 se presenta las microfotografías electrónicas de barrido a 5,000X y 50,000X, para la muestra  $\text{TiO}_2$ -MC sintetizada por modo combinado (microondas-ultrasonido).

El micrograma (a) muestra las dos morfologías encontradas en las muestras irradiadas por MO y US, predominando la estructura monolítica al igual que en la muestra sintetizada por US ( $\text{TiO}_2$ -US). Se observa que en la superficie de los monolitos se encuentran partículas lobulares aglomeradas y fragmentos de estas, en menor proporción y tamaño que los encontrados en la muestra irradiada únicamente por MO. Al hacer una magnificación a 50,000X

(b) se observa que las partículas lobulares son porosas (600nm), además se observan fragmentos de los lóbulos provocados por la cavitación. En el método combinado la morfología generada, es más influenciada por la irradiación de ultrasonido que por

la de microondas.

En la Figura 7 se observan las micrografías electrónicas de barrido a 5,000X y 50,000X para la muestra  $\text{TiO}_2\text{-C}$ , sintetizada con reflujo de 2h a  $80^\circ\text{C}$ .

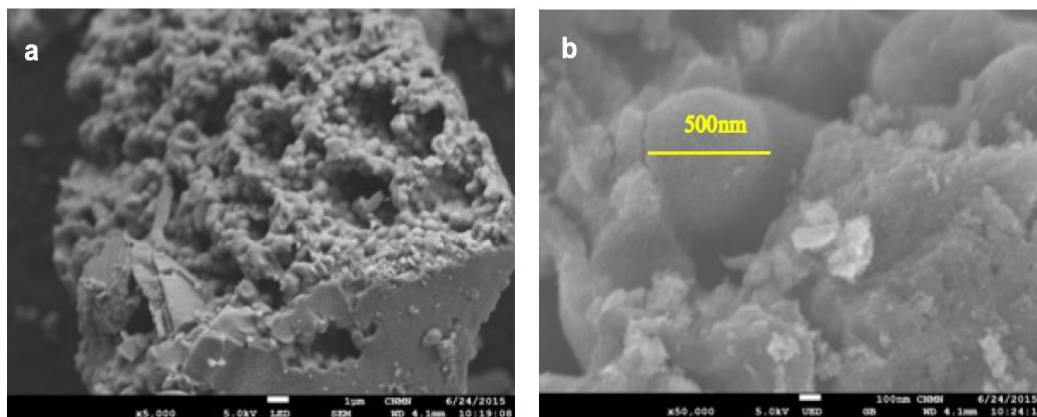


Fig. 5. Microscopía electrónica de Barrido de  $\text{TiO}_2\text{-US}$  a) 5,000X y b) 50,000X.

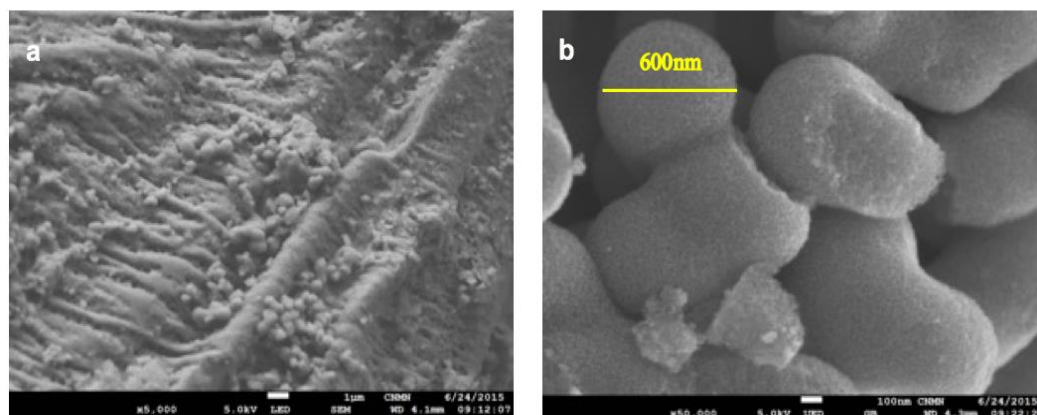


Fig. 6. Microscopía Electrónica de Barrido de  $\text{TiO}_2\text{-MC}$  a) 5,000X y b) 50,000X.

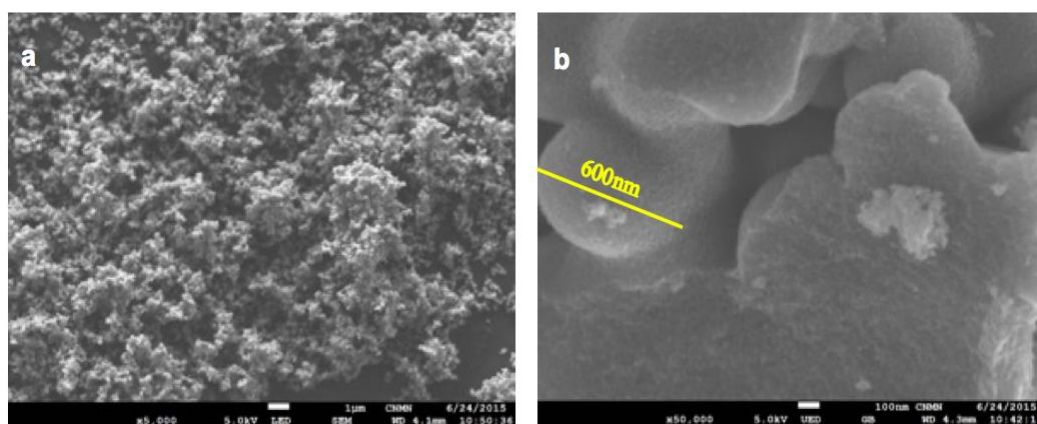


Fig. 7. Microscopía Electrónica de Barrido de  $\text{TiO}_2\text{-C}$  a) 5,000X y b) 50,000X.

Se pueden observar partículas lobulares aglomeradas similares a las obtenidas por microondas, aunque de menor tamaño (a) con una distribución homogénea. Al hacer una amplificación (b) se puede ver que las partículas se encuentran unidas entre sí, además son porosas y de tamaño similar a las encontradas por irradiación de ultrasonido (600nm). Por tanto, el método convencional promueve la morfología integrada por aglomerados lobulares.

Con lo anterior se puede establecer que el tratamiento térmico durante la síntesis con microondas (TiO<sub>2</sub>-MO) y reflujo (TiO<sub>2</sub>-C), favorece la formación de la morfología lobular; mientras que el tratamiento con ultrasonido, promueve la formación de estructuras monolíticas porosas en las muestras TiO<sub>2</sub>-US y TiO<sub>2</sub>-MC.

Uno de los objetivos de sintetizar este tipo de materiales, mediante métodos de síntesis que permitan modificar propiedades morfológicas y de textura (microondas, ultrasonido y modo combinado), es el optimizar procesos tales como la fotocatalisis al proveer una mejor interacción de la luz con el catalizador, a consecuencia de la modificación de estas propiedades. Con este fin se determinó, además, el valor de la energía de borde (band gap) para los materiales sintetizados, para verificar si las técnicas de síntesis modifican las propiedades ópticas de los materiales sintetizados.

Los valores de la energía de borde, fueron obtenidos mediante la función modificada de Kubelka-Munk.

En dónde la función de Kubelka-Munk está determinada por la ecuación:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

donde  $F(R)$  es la función y  $R$  es la reflectancia, no considerando las transiciones directas e indirectas (Christy y col. 1994). Para considerar las transiciones electrónicas y tener un valor de energía de borde más preciso, se empleó la siguiente función modificada de Kubelka Munk:

$$(F(R) * hv)^{1/n} \quad (3)$$

donde  $h$  es la constante de Planck (J.s),  $v$  es la frecuencia de la luz (s) y  $n$  es el coeficiente asociado a la transición electrónica, cuyo valor para la transición indirecta es igual a 2 y para la transición directa es de 1/2.

En la Figura 8 se presenta la gráfica de la función modificada de Kubelka-Munk vs  $hv$ , empleando la

transición indirecta. Este método es recomendado por él equipo de López (López y col. 2012), quienes realizaron un estudio con diferentes métodos gráficos empleando tanto transición directa como indirecta, encontrando una mayor precisión en el cálculo de la  $E_g$  empleando la transición indirecta.

En la Figura 8 se presenta la gráfica de la función modificada de Kubelka-Munk vs  $hv$ , empleando la transición indirecta. Este método es recomendado por él equipo de López (López y col. 2012), quienes realizaron un estudio con diferentes métodos gráficos empleando tanto transición directa como indirecta, encontrando una mayor precisión en el cálculo de la  $E_g$  empleando la transición indirecta.

Los materiales sintetizados se evaluaron en la fotodegradación de anaranjado de metilo a 5ppm, con un tiempo de equilibrio de 120min con luz UV. Además, se realizó la fotólisis como referencia.

La Figura 9 muestra el perfil de fotodegradación, para él anaranjado de metilo irradiado con luz UV.

Cabe mencionar que lo que hace diferente a cada muestra de TiO<sub>2</sub> sintetizada, es el tratamiento térmico en la etapa de cristalización, lo que genera materiales con propiedades: morfológicas, texturales y ópticas diferentes. Teniendo que el mejor resultado observado para la fotodegradación, fue para la muestra TiO<sub>2</sub>-MC sintetizada por modo combinado microondas-ultrasonido con un total de fotodegradación para anaranjado de metilo del 100%; seguido por el TiO<sub>2</sub>-C sintetizado por método convencional a reflujo con un 89% de fotodegradación. En este caso ambas muestran tienen un mismo valor de energía de borde y lo que hace la diferencia hacia una mayor fotodegradación, es que la muestra TiO<sub>2</sub>-MC tiene un mayor porcentaje de fase anatasa, en cristales de menor tamaño (mayor disponibilidad de sitios activos) y mayor área-tamaño de poro, en comparación con la muestra TiO<sub>2</sub>-C. Con la ventaja que la síntesis del fotocatalizador, se efectúa en solo 5min comparado contra 120min del método convencional a reflujo.

Para la muestra TiO<sub>2</sub>-US y TiO<sub>2</sub>-MO con 81 y 69% de fotodegradación hacia anaranjado de metilo, la diferencia de resultados se atribuye al valor de la energía de borde más que a las propiedades de morfología y textura generadas con respecto al método de síntesis. En el caso de la fotólisis no se observa fotodegradación en las condiciones estudiadas.

Por lo que el proceso de fotodegradación fue optimizado, en función del tipo de tratamiento térmico durante el proceso de síntesis del TiO<sub>2</sub>, siendo el material óptimo la muestra sintetizada por método combinado.



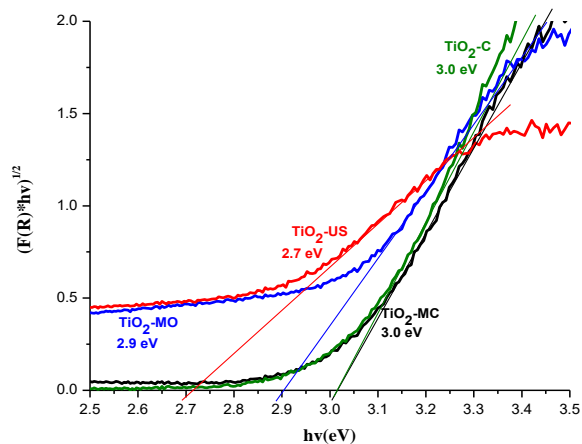
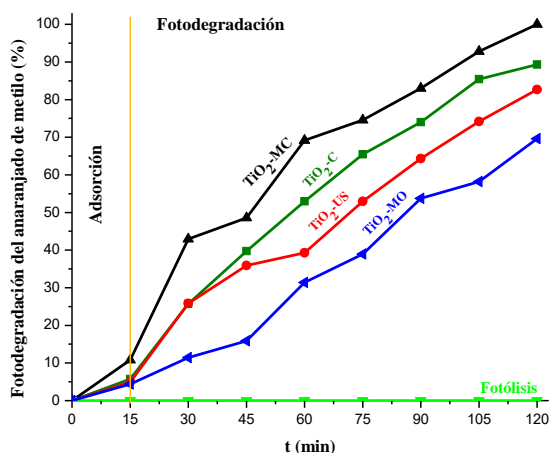
Fig. 8. Función de Kubelka Munk de TiO<sub>2</sub>.

Fig. 9. Porcentaje de fotodegradación del anaranjado de metilo a 5ppm.

De esta manera se puede establecer, que los métodos de síntesis determinan las características morfológicas (cristalinidad, tamaño de cristal, porcentajes de fases presentes, forma y tamaño de partícula), texturales (área superficial, tamaño y volumen de poro) y ópticas (energía de borde) de los materiales estudiados. Por tanto con las técnicas de síntesis asistidas con microondas, ultrasonido y el método combinado microondas-ultrasonido, se pueden diseñar materiales según la aplicación, además de la disminución de tiempos de reacción de horas a minutos.

## Conclusiones

Fue posible sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio por los métodos de microondas ultrasonido y modo combinado (reflujo) libres de impurezas cristalinas, en 5min de reacción.

El tamaño de cristal, los porcentajes de las fases presentes (anatasa, rutilo y brookita), el área superficial, el tamaño y el volumen de poro del TiO<sub>2</sub> sintetizado son una función del método de síntesis sin afectar los parámetros de red.

La técnica de irradiación por MO promueve el crecimiento y aglomeración de la morfología lobular y la técnica de irradiación ultrasónica promueve la formación de monolitos porosos. Para el método combinado (microondas-ultrasonido) la morfología generada, es más influenciada por la irradiación de ultrasonido.

Para la fotodegradación del anaranjado de metilo, el fotocatalizador más eficiente resultó ser el TiO<sub>2</sub> sintetizado por modo combinado (microondas-ultrasonido) logrando un 100% de fotodegradación.

La cantidad de contaminante fotodegradado es una función de las propiedades texturales y del porcentaje de fase anatasa en el catalizador a un mismo valor de  $E_g$ .

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional, proyecto SIP: 20171410 y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo financiero; al Centro de Nano y Micro y Nanotecnología del IPN por el soporte técnico.

## Referencias

- Ahmadi, M., Elmongy, H., Madrakian, T. y Abdel, M. (2017). Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review. *Analytica Chimica Acta* 958, 1-21.
- Amador, J., Velázquez, M., Anaya, G.E. y Enríquez, R. (2011). Seguimiento en tiempo real de la degradación de compuestos orgánicos mediante procesos fotocatalíticos heterogéneos con TiO<sub>2</sub>: Revisión. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 10, 471-486.

- Cai, J., Wu, X., Zheg, F., Li, S., Wu, Y., Lin, Y., Lin, L., Liu, B., Chen, Q. y Lin, L. (2017). Influence of TiO<sub>2</sub> hollow sphere size on its photo-reduction activity for toxic Cr(VI) removal. *Journal of Colloid and Interface Science* 490, 37-45.
- Christy, A.A., Kvalheim, O.M., Velapoldi, R.A. (1994). Quantitative analysis in diffuse-reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy* 9, 19-27.
- Cotolan, N., Rak, M., Belec, M., Cör, A., Muresa, L.M. y Milosev, I. (2016). Sol-gel synthesis, characterization and properties of TiO<sub>2</sub> and Ag-TiO<sub>2</sub> coatings on titanium substrate. *Surface and Coatings Technology* 307 A, 790-799.
- Diez, M., Manzi, V., Jankulovska, M., Anandan, S., Bonete, P., Gómez, R. y Lana, T. (2015). Effects of ultrasound irradiation on the synthesis of metal oxide nanostructures. *Physics Procedia* 63, 85-90.
- Dong, Y., Fei, X. y Zhou, Y. (2017). Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous - (001) facets TiO<sub>2</sub> single crystals. *Applied Surface Science* 403, 662-669.
- Dufoura, F., Pigeot-Remya, S., Durupthy, O., Cassaignona, S., Ruauxb, V., Torelli, S., Marieyb, L., Maugéb, F. y Chanéaca, C. (2015). Morphological control of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles: What is the good surface property to obtain efficient photocatalysts? *Applied Catalysis B: Environmental* 174-175, 350-360.
- Feng, H., Li, Y., Lin, S., Van, E. y Song, G. (2014). Nano Cu-catalyzed efficient and selective reduction of nitroarenes under combined microwave and ultrasound irradiation. *Sustainable Chemical Processes* 2, 14.
- Gordon, T.R., Cargnello, M., Paik, T., Mangolini, F., Weber, R.T., Fornasiero, P. y Murray, C.B. (2012). Nonaqueous synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals using TiF<sub>4</sub> to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity nonaqueous synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals using TiF<sub>4</sub> to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity. *Journal of American Chemical Society* 134, 6751-6761.
- Javey, A. y Dai, H., (2005). Regular arrays of 2 nm metal nanoparticles for deterministic synthesis of nanomaterials. *Journal American Chemical Society* 127, 11942-11943.
- Khalil, M., Jan, B.M., Wen, C., Berawi, M.A. (2017). Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges. *Applied Energy* 191, 287-310.
- Kondalkara, V.V., Mali, S.S., Pawar, N.B., Mane, R.M., Choudhury, S., Hong, C.K., Patil, P.S., Patil, S.R., Bhosale, P.N. y Kim, J.H. (2014). Microwave-assisted rapid synthesis of highly porous TiO<sub>2</sub> thin films with nanocrystalline framework for efficient photoelectrochemical conversion. *Electrochimica Acta* 143, 89-97.
- Kurbanoglu, S., Ozkan, S.A. y Merkoci, A. (2017). Nanomaterials-based enzyme electrochemical biosensors operating through inhibition for biosensing applications. *Biosensors and Bioelectronics* 89, 886-898.
- Lee, S.Y. y Park, S.J. (2013). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19, 1761-1769.
- Leofantia, G., Padovanb, M., Tozzolac, G. y Venturrellic, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41, 207-219.
- Li, X., Wang, L. y Lu, X. (2010). Preparation of silver-modified TiO<sub>2</sub> via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation. *Journal of Hazardous Materials* 177, 639-647.
- Liu, Z., Sun, D.D., Guo P. y Leckie, J.O. (2007). One-Step fabrication and high photocatalytic activity of porous TiO<sub>2</sub> hollow aggregates by using a low-temperature hydrothermal method without templates. *Chemistry European Journal* 13, 1851-1855.
- López, R. y Gómez, R. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Journal Sol-Gel Science Technology* 61, 1-8.

- Manzo A., Cruz, A., Flores, A.A., Zaldívar, A.A., López, M. y Vázquez, O. (2015). Photoelectrochemical properties of sol-gel synthesized titanium dioxide nano-particles using different acids: X-ray photoelectron spectroscopy reveals the induced effect of hydrolysis precursor. *Materials Science in Semiconductor Processing* 31, 94-99.
- Medina, J., García, J., Frausto, C. y Calixto, S. (2005). Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO<sub>2</sub> depositadas sobre micro-rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 4, 191-201.
- Mutuma, B.K., Shao, G.N., Duck, W. y Taik, H. (2015). Sol-gel synthesis of mesoporous anatase/brookite and anatase/brookite/rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 442, 1-7.
- Nawi, M.A. y Zain, S. (2012). Enhancing the surface properties of the immobilized degussa P-25 TiO<sub>2</sub> for the efficient photocatalytic removal of methylene blue from aqueous solution. *Applied Surface Science* 258, 6148-6157.
- Rodríguez, L.J., Castillo, A., García, R., Silva, R., Sandoval, G. y Robles, S. (2006). Estudio preliminar sobre las propiedades acidas de un caolín tratado con energía ultrasónica y soluciones de ácidos inorgánicos. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 329-334.
- Sommer, A.E., Rivera, J.A., Fetter, G. y Bosch, P. (2006). Use of anionic clays synthesized by microwave irradiation in the aldolic condensation of acetone. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 5, 245-251.
- Storck, S., Bretinger, H. y Maier, W. F. (1998). Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis A: General* 174, 137-146.
- Tian, B., Cheng, F., Zhang, J. y Anpo, M. (2006). Influences of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO<sub>2</sub> prepared under ultrasound irradiation. *Journal Colloid and Interface Science* 303, 142-148.
- Trejo, R., Alvarado, J.J., Quintana, P. y López, T. (2008). Study of the photoactivation of titania Degussa P25 in ethanol-methanol suspensions using a piezoelectric sensor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 281, 113-118.
- Trujillo, M.E., García, C., Hinojosa, J.F. y Castellón, F.F. (2010). Evaluación de compositos TiO<sub>2</sub>/clinoptilolita en la fotodegradación del tinte mv-2b en un reactor-concentrador solar cpc. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 9, 139-149.
- Tryba, B., Tygielska, M., Colbeau, C., Kusiak, E., Kapic, J., Wróbel, R., Zolnierkiewicz, G. y Guskos, N. (2016). Influence of pH of sol-gel solution on phase composition and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> under UV and visible light. *Materials Research Bulletin* 84, 152-161.
- Umadevi, M., Sangari, M., Parimaladevi, R., Sivanantham, A. y Mayandi, J. (2013). Enhanced photocatalytic, antimicrobial activity and photovoltaic characteristics of fluorine doped TiO<sub>2</sub> synthesized under ultrasound irradiation. *Journal of Fluorine Chemistry* 156, 209-213.
- Vargas, M.A. y Rodríguez, J.E. (2017). Amorphous TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Synthesis and antibacterial capacity. *Journal of Non-Crystalline Solids* 459, 192-205.
- Verbruggen, S.W. (2015). TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 24, 64-82.
- Valdiviel, A., Samuel, V. y Ravi, V. (2006). Synthesis of nanocrystalline anatasa TiO<sub>2</sub> by microwave hydrothermal method. *Materials Letters* 60, 479-480.
- Xue, B., Sun, T., Wu, J., Mao, F. y Yang, W. (2015). AgI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity. *Ultrasonics Sonochemistry* 22, 1-6.