



Encuentro Internacional de  
Educación en Ingeniería ACOFI

Innovación en las facultades de ingeniería:  
el cambio para la competitividad y la sostenibilidad

Centro de Convenciones Cartagena de Indias

4 al 7 de octubre de 2016



# EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE CINCO MARCAS DE DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIALES EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO EN PRESENCIA DE RADIACIÓN UV

Ivonne M. Valero Sierra, Laura L. Portela Góngora, César A. Quiñones Segura, Andrés F. Loaiza

Fundación Universidad de América  
Bogotá, Colombia

## Resumen

La presente investigación tiene como propósito el análisis de la degradación de azul de metileno, usando un proceso avanzado de oxidación, en este caso, la fotocatalisis heterogénea, para evaluar la presencia de actividad fotocatalítica de cinco marcas comerciales de dióxido de titanio, bajo el efecto de diferentes temperaturas de calcinación, utilizando radiación ultravioleta, de esta manera se pretende encontrar otras fuentes de dióxido de titanio diferentes al Degussa P25, que permitan desarrollar proyectos enfocados a la fotocatalisis. Posteriormente se someten a prueba cinco dióxidos de titanio soportados en vidrio, y se aplica un método de seguimiento en línea por espectrofotometría para detectar la concentración de azul de metileno en solución con respecto a un tiempo determinado.

Los resultados muestran que, entre los dióxidos de titanio seleccionados, el que presenta una mayor actividad fotocatalítica, es el Degussa P25 a una temperatura de calcinación de 600°C durante 90 min, con un porcentaje de degradación de 92,9% en 200 minutos. Las otras marcas presentan buenos resultados en la degradación de azul de metileno, arrojando porcentajes de 85,9% para Sigma Aldrich, 72,31% para Kronos 1171 y 68,29% Hombitan AFDC.

**Palabras clave:** fotocatalisis heterogénea; dióxido de titanio; método colorimétrico

## **Abstract**

*This research aims to analyze the degradation of methylene blue, using an advanced oxidation process, in this case, heterogeneous photocatalysis, to evaluate the presence of photocatalytic activity of five trademarks of titanium dioxide under the effect of different calcination temperatures, using ultraviolet radiation, to find other sources of titanium dioxide different to Degussa P25, in order to develop projects focused on photocatalysis. The degradation process of five trademarks is analysed by spectrophotometry to detect the concentration of methylene blue in solution with respect to a certain time.*

*The results show that among titanium dioxides selected, which has a higher photocatalytic activity is Degussa P25 to a calcination temperature of 600 °C with a percentage of 92.9% degradation in 200 minutes. Other brands have good results in the degradation of methylene blue, throwing percentages of 85.9% for Sigma Aldrich, 72.31% for 1171 and 68.29% Kronos Hombitan AFDC.*

**Keywords:** *heterogeneous photocatalysis; titanium dioxide; colorimetric method*

## **1. Introducción**

El dióxido de titanio es utilizado en diferentes aplicaciones a nivel industrial, pero también es conocido por ser un semiconductor útil para aplicaciones fotocatalíticas y procesos de oxidación avanzada en la eliminación de compuestos orgánicos (Jaramillo et al., 2006) esto se debe, a que es una sustancia químicamente estable, que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV (Górska et al., 2008) y es rentable por su bajo costo, la marca más utilizada para este tipo de procedimientos es Degussa P-25 (Rui, et al., 2014), pero actualmente esta marca es difícil de conseguir en Colombia, ya que, existen muy pocos proveedores y cada día aumenta la cantidad de proyectos de fotocatalisis, por esto es necesario encontrar nuevas fuentes que permitan implementar soluciones a las problemáticas presentes.

En este proyecto se estudian cinco marcas comerciales de dióxido de titanio, por medio de la degradación de azul de metileno, utilizando radiación UV y evaluando el efecto que tiene la temperatura de calcinación en su actividad fotocatalítica. Para la elaboración de las películas se utilizará la técnica Spin coating y se caracterizaran por AFM y DRX.

## **2. Objetivos**

### **General**

Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad fotocatalitica de cinco TiO<sub>2</sub> comerciales en la degradación de azul de metileno en presencia de radiación UV.

## Específicos

- Depositar películas con cada uno de los cinco TiO<sub>2</sub> comerciales a diferentes temperaturas de calcinación.
- Caracterizar las películas elaboradas morfológicamente por SEM y estructuralmente por difracción de rayos x.
- Determinar la actividad fotocatalitica de cada una de estas películas por medio de la degradación de azul de metileno, y verificar cuál de ellas muestra las mejores características.

### 3. Delimitación

El desarrollo de este proyecto se compromete a realizar las degradaciones únicamente con azul de metileno, se estudiarán cinco marcas de TiO<sub>2</sub> comerciales diferentes y se trabajaran en película, se evaluarán a diferentes temperaturas de calcinación y se realizara un seguimiento en línea de la degradación del colorante.

Este trabajo, no se compromete a establecer la cinética de la degradación del azul de metileno sobre las películas, ni a reducirlo por completo, sin embargo, se evaluará el porcentaje de degradación y según los resultados se verificará cuál de las cinco películas muestran una mejor efectividad en la degradación.

### 4. Marco Referencial

#### 4.1 Fotocatálisis

Se define como la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador (Garcés Giraldo, Mejía Franco, & Santamaría Arango, 2012), este proceso se basa en la transferencia de carga a través de la interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una solución acuosa, por medio de la incidencia de energía a una longitud de onda determinada (Jaramillo, et al., 2006), este cambio de velocidad de reacción se da bajo la acción de radiación ultravioleta o luz visible (Muñoz, 2016) y la presencia de un agente oxidante como lo es el oxígeno presente en el aire o el peróxido de hidrógeno (Hincapié, et al., 2011, con el fin de excitar los electrones de la banda de valencia y promoverlos a la banda de conducción, generando un par electrón-hueco o especies de carga opuesta, permitiendo que se produzcan reacciones de óxido-reducción (Gil Pavas, et al., 2003) que forman radicales libres capaces de romper los enlaces moleculares de las sustancias a tratar, para transformarlas en especies menos complejas (Rosales García, 2010).

#### 4.2 Fotocatálisis Heterogénea

Este proceso se basa en la absorción directa o indirecta por un sólido, que normalmente es un semiconductor, el cual absorbe radiación UV o luz visible, con energía suficiente, igual o superior a la energía del gap del semiconductor, Egap. Las reacciones de oxidación o reducción se presentan en la superficie del sólido excitado

o en la región interfacial entre el sólido excitado y la solución, sin que el catalizador sufra cambios químicos (Gil Pavas, et al., 2003).

### **4.3 Dióxido de Titanio**

Para el desarrollo de la fotocatalisis es de vital importancia el uso del dióxido de titanio como fotocatalizador, esto debido a que es una sustancia químicamente estable y actúa como un semiconductor, además de ser muy rentable por su bajo costo (Fujishima & Zhang, 2006). También tiene la capacidad de absorber radiación electromagnética cerca de la región UV. Presenta estabilidad química y biológica, propiedades físicas, ópticas y eléctricas (Akpan, et al., 2009), además de baja toxicidad y alta disponibilidad, permite catalizar reacciones eficientemente (Yu, 2010) y ser manejado en la mayoría de industrias por las propiedades que presenta.

### **4.4 Spin coating**

Es un procedimiento utilizado para aplicar películas delgadas uniformes en sustratos planos. El sustrato se fija al sistema de Spin coating por medio de vacío, el proceso típico implica depositar una pequeña cantidad de suspensión en el centro del sustrato, una vez la muestra ha sido colocada, el equipo gira a una velocidad específica que permite la distribución de la suspensión (Xiong et al., 2015), la fuerza centrífuga hace que la suspensión se extienda por la superficie del sustrato dejando una película delgada. Las características de la película dependerán de la suspensión seleccionada, y los parámetros del equipo.

### **4.5 Espectrofotometría**

Ampliamente aceptada como una técnica analítica rápida, no destructiva para el análisis de la muestra, hoy en día, desempeña un papel importante en muchos sectores, tales como los productos agrícolas y de los alimentos o de productos petroquímicos y productos farmacéuticos, para realizar el sistema de monitoreo en línea (Garces Giraldo, et al., 2005)

## **5. Metodología**

### **5.1 Compilación de Información:**

La compilación consiste en unificar la información de registros de las bases de datos de importación para el dióxido de titanio, con el fin de seleccionar aquellos a manejar, además de establecer los parámetros de elaboración de películas y el seguimiento para dar paso a los resultados.

### **5.2 Elaboración de películas**

Formular una suspensión adecuada para depositar el dióxido de titanio sobre el sustrato.

Se utiliza el método de spin coating y se realiza una revisión bibliográfica y algunas pruebas para conocer los parámetros de operación en la cual debe trabajar el spin coater para obtener las películas. Luego de obtener las películas se calcinan a diferentes temperaturas.

### 5.3 Caracterización

En esta fase se deben caracterizar las películas elaboradas por los métodos SEM, microscopia electrónica de barrido, para conocer sus propiedades morfológicas. Para conocer sus propiedades estructurales se emplea el método XRD, en un difractómetro de rayos X.

### 5.4 Seguimiento de fotodegradación

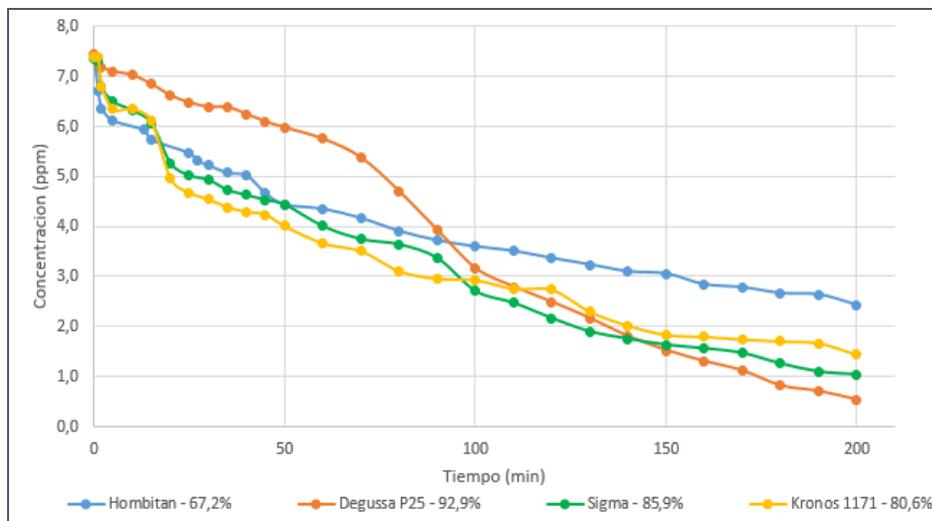
Aquí se evalúa el porcentaje de degradación, para lo cual se usa el azul de metileno como contaminante, en presencia de radiación UV, esta medición del porcentaje de degradación de las películas se realiza según la ley de Lambert Beer y por medio de un espectrofotómetro. Finalmente se escoge la película que presente un porcentaje de degradación mayor dentro de las películas elaboradas con los cinco dióxidos de titanio comerciales.

## 6. Resultados

El dióxido de titanio que presenta una mayor degradación de azul de metileno es el Degussa P25, con un porcentaje de degradación de 92.5%, ya que este tiene menor tamaño de partícula entre los seleccionados, y por ende una mayor área superficial, El dióxido de titanio en su fase rutilo, no muestra fotodegradación, ya que los valores de concentración varían durante el tiempo, cuando se somete la película a la fuente de radiación UV y se empieza el proceso de degradación.

Los porcentajes de degradación, aumentan si se varía la temperatura de 550°C a 600°C y disminuye cuando la temperatura pasa de 600°C a 650°C. Se encuentran nuevas fuentes de dióxido de titanio distintas al Degussa P25 para el uso en fotocatalisis, que presentan un porcentaje de degradación superior al 60% Estas marcas son Sigma aldrich. Kronos 1171 y Hombitan AFDC.

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN SOBRE LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE CINCO MARCAS DE DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIALES EN LA DEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO EN PRESENCIA DE RADIACIÓN UV



Gráfica 1. Curvas de degradación de azul de metileno.

TiO <sub>2</sub>	Temperatura °C	% Degradación.
Degussa P25	600	92,9%
Sigma Aldrich	600	85,91%
Kronos 1171	650	72,31%
Hombitan AFDC	600	68,29%

Porcentajes de degradación en un tiempo de 200 min.

## 6.1 Caracterización morfológica SEM

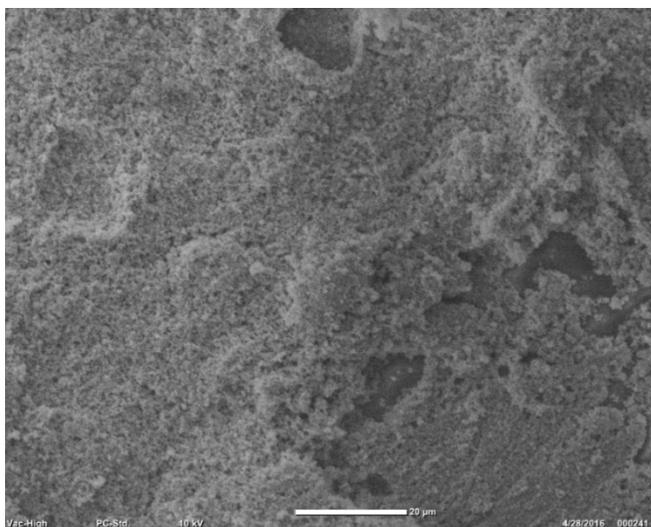


Figura 1. Película de TiO<sub>2</sub> Hombitan AFDC calcinada a 600°C

En la Figura 1, se caracteriza la película con la marca comercial de TiO<sub>2</sub> Hombitan AFDC, calcinada a una temperatura de 600°C durante 90 minutos, esta película es seleccionada por presentar el menor porcentaje de degradación entre las cinco marcas analizadas, (Ver Grafica 1).

Para este análisis se realiza con un voltaje de aceleración de la Figura 6, (10 kV) y una escala de 20  $\mu$ m. Esta película es porosa y se aprecia la adherencia del TiO<sub>2</sub> al sustrato, con gránulos de 15 a 18  $\mu$ m aproximadamente, teniendo como referencia la barra de color blanco en la parte inferior de la figura. La película a esta temperatura no posee problemas de desprendimiento y muestra uniformidad.

Se observan aglomerados de más de 20  $\mu$ m aproximadamente esto hace que la película presente una superficie porosa y que por esta razón existan fenómenos de absorción durante la degradación.

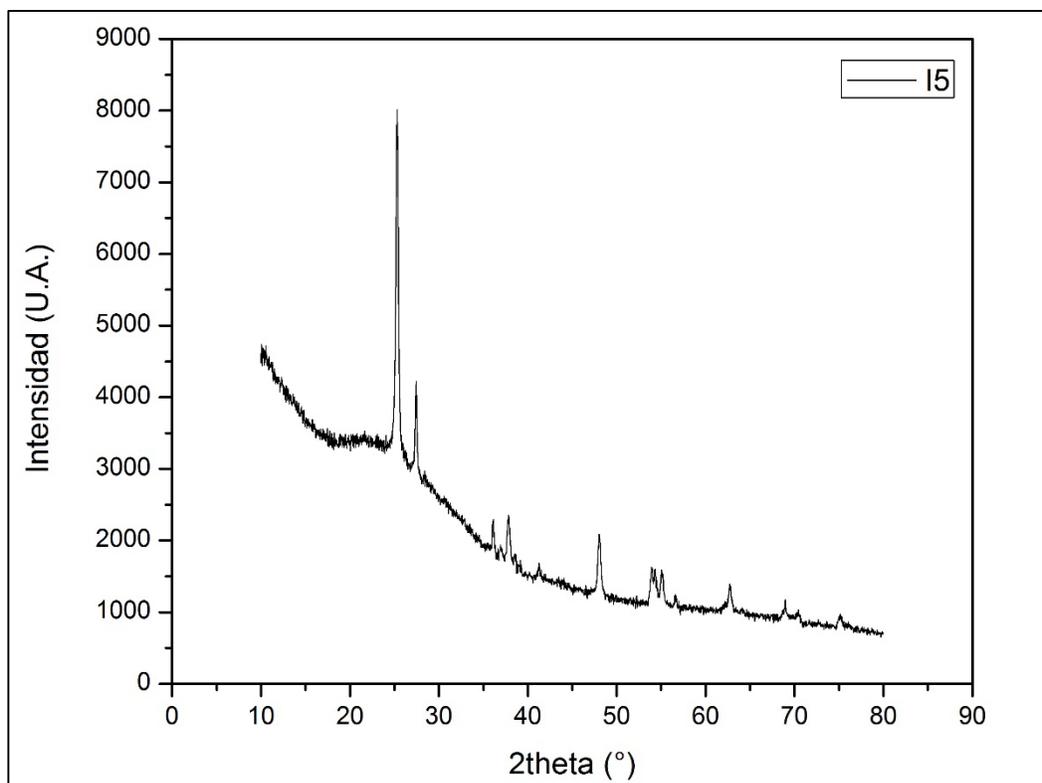
Debido a las características de uniformidad y adherencia, a esta temperatura se presenta actividad fotocatalítica porque la sinterización de los gránulos de TiO<sub>2</sub> es adecuada y no se presentan desprendimientos del fotocatalizador utilizado en la película.

## **6.2 Caracterización estructural DRX.**

Se determinan las fases cristalinas presentes en las marcas comerciales de TiO<sub>2</sub> a las diferentes temperaturas de calcinación analizadas.

Para establecer una relación y dar paso al análisis de los difractogramas obtenidos, se tienen como referencia los resultados de un análisis de difracción de rayos x correspondiente a la fase anatasa y rutilo (Thamaphat, 2008).

Existen picos de alta intensidad en un ángulo de 28° para la fase anatasa, para la fase rutilo el pico más alto se encuentra en un ángulo de 25°.



Gráfica 2. Difractograma Película Degussa P25 calcinada a 650°C

Cuando la película de Degussa P25 es tratada a una temperatura de calcinación de 650°C, existen dos fases cristalinas, en la Grafica 2, se presenta un pico con una alta intensidad en un ángulo de 25° lo que comprueba según el referente la presencia de la fase anatasa; También se genera la fase rutilo ya que según el análisis por difracción de rayos X existe un pico en un ángulo de 28° lo que representa la fase rutilo; puede explicar el aumento en el porcentaje de absorción para esta película y se relaciona con la disminución del porcentaje de degradación.

## 7. Referencias Bibliográficas

- Akpan UG, & Hameed BH,. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2-3), 522.
- Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 9(5-6), 751. doi:<http://dx.doi.org.ezproxy.unal.edu.co/10.1016/j.crci.2005.02.055>
- Garce s Giraldo, Luis Fernando., Pen uela Mesa,Gustavo Antonio., (2005). Cinetica de degradacion y mineralizacion del colorante naranja reactivo 84 en aguas. *Revista Lasallista De Investigacion (Medellin)*, 02(02), 22.

- Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. (2012). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista LASALLISTA De Investigación*, 1(1), 86.
- Gil Pavas, Edison Hernan., Cabrera Limpias, Marianela., Jaramillo Jimenez, Sergio A.,. (2003). Foto-oxidacion del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. *Revista Universidad Eafit (Medellin)*, 039(131), 63.
- Górska, P., Zaleska, A., Kowalska, E., Klimczuk, T., Sobczak, J. W., Skwarek, E., . . . Hupka, J. (2008). TiO<sub>2</sub> photoactivity in vis and UV light: The influence of calcination temperature and surface properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84(3-4), 440. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.04.028
- Hincapié, G., Ocampo, D., Restrepo, G., & Marín, J. (2011). Fotocatalisis heterogénea y foto-fenton aplicadas al tratamiento de aguas de lavado de la producción de biodiesel. *Información Tecnológica*, 22(2), 33-42.
- Jaramillo Paez, C. A., & Taborda Ocampo, G. (2006). La fotocatalisis : Aspectos fundamentales para una buena remocion de contaminantes. *Revista Universidad De Caldas (Manizales)*, 26(01-02), 71-88.
- Muñoz-Batista, M. J., Fontelles-Carceller, O., Ferrer, M., Fernández-García, M., & Kubacka, A. (2016). Disinfection capability of ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalysts under UV and visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 183, 86-95. doi:http://dx.doi.org.ezproxy.unal.edu.co/10.1016/j.apcatb.2015.10.024
- Rosales García, J. A. (2010). Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis
- Rui, Z., Wu, S., Peng, C., & Ji, H. (2014). Comparison of TiO<sub>2</sub> degussa P25 with anatase and rutile crystalline phases for methane combustion. *Chemical Engineering Journal*, 243, 254-264. doi:http://dx.doi.org.ezproxy.unal.edu.co/10.1016/j.cej.2014.01.010
- Xiong, K., Hou, L., Wu, M., Huo, Y., Mo, W., Yuan, Y., . . . Wang, E. (2015). From spin coating to doctor blading: A systematic study on the photovoltaic performance of an isoindigo-based polymer. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 252-259. doi:http://dx.doi.org.ezproxy.unal.edu.co/10.1016/j.solmat.2014.08.039
- Yu, H., Wang, X., Sun, H., & Huo, M. (2010). Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO<sub>2</sub> nanotube film. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3), 753.

## Sobre los autores

- **Ivonne M. Valero Sierra:** Ingeniera Química. Egresada. marivon0314@hotmail.com
- **Laura L. Portela Góngora:** Ingeniera Química. Egresada. laura-portela@outlook.com
- **César A. Quiñones Segura:** Químico. Doctorado en ciencias. Profesor titular. profecesarq@gmail.com
- **Andrés F. Loaiza:** Químico. Máster en celdas solares. Profesor titular. profecesarq@gmail.com

Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.

Copyright © 2016 Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería (ACOFI)