Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riiit.com.mx

Síntesis de partículas mesoporosas de TiO_2 y estudio cinético de la fotodegradación de azul de metileno

Synthesis of TiO_2 mesoporous particles and kinetic study of the methylene blue photodegradation

Estrada-Flores, S.[a], Martínez-Luévanos, A.[a]*, García-Cerda, L.A.[b], Pérez-Berumen, C.M.[c], Flores-Guia, T.E.[d], Aguilera-González, E.N.[a]

[a] Departamento de Materiales Cerámicos Avanzados y Energía; Facultad de Ciencias Químicas; Universidad Autónoma de Coahuila; C.P. 25280, Saltillo, Coahuila.
[b] Departamento de Materiales Avanzados; Centro de Investigación en Química Aplicada; Blvd. Enrique Reyna; C.P. 25294, Saltillo, Coahuila.
[c] Departamento de Química Orgánica; Facultad de Ciencias Químicas; Universidad Autónoma de Coahuila; C.P. 25280, Saltillo, Coahuila.
[d] Departamento de Materiales Avanzados; Facultad de Ciencias Químicas; Universidad Autónoma de Coahuila; C.P. 25280, Saltillo, Coahuila.
*aml15902@uadec.edu.mx

Innovación tecnológica. Desarrollo de fotocatalizador mesoporoso, con alta área superficial y eficiente para el tratamiento de aguas con colorantes.

Área de aplicación industrial. Tratamiento de aguas residuales de la industria textil, fotodegradación de compuestos orgánicos, Catálisis.

Enviado: 01 Octubre 2019.
Aceptado: 19 Diciembre 2019.

Abstract

Nowadays, titanium oxide (TiO_2) is commonly used in photocatalysis process for wastewater treatment, however, the optical and textural properties of this material can be yet improved in order to make more efficient the photocatalysis. For that reason, in this work the synthesis of TiO_2 was made by a sol-gel method assisted with the use of a surfactant; also, the conditions for the photodecoloration of methylene blue, such as pH and concentration of the photocatalyst were investigated. The results show that the product corresponds to an anatase sample with hydroxylated surface, this sample has a specific surface area of 90.37 m^2/g and presents mesoporosity. The band

gap of the material was 2.88 eV, which is lower than the commercial TiO_2 P25. The photodecoloration tests under UV light indicate that the best conditions for the photocatalysis process using the TiO_2 sample are a concentration of 2 g/L and a pH of 8, with a 100 % of dye degradation in 30 minutes. The kinetics of methylene blue photodecoloration was of first order for all pH values and catalyst concentrations used. The percentage of photodecoloration of methylene blue at 45 minutes of irradiation with UV light (100 %) is greater than the percentage of discoloration obtained with visible light (57 %).

Key words: kinetic, methylene blue, mesopores, photocatalyst, titanium oxide.

Resumen

Actualmente, el óxido de titanio (TiO_2) es utilizado en procesos de fotocatálisis para el tratamiento de aguas residuales, sin embargo, las propiedades ópticas y texturales de este material aún pueden ser mejoradas para hacer más eficiente el proceso de fotocatálisis. Por esta razón, en el presente trabajo se realizó la síntesis de partículas de TiO_2, fase anatasa, mediante sol-gel asistido con el uso de un surfactante; se determinaron las condiciones de pH y concentración de catalizador adecuadas para la fotodecoloración eficiente del colorante azul de metileno. Los resultados muestran que las partículas de TiO_2 sintetizado corresponde a una anatasa con superficie hidroxilada, con un área superficial específica de 90.37 m^2/g y con presencia de mesoporos. El valor de brecha de energía prohibida fue de 2.88 eV, el cual es menor al del óxido de titanio comercial P25. Los resultados de las pruebas de fotodecoloración del colorante azul de metileno, bajo luz UV, indican que las condiciones óptimas son 2 g/L de fotocatalizador y un pH de 8, logrando hasta un 100 % de fotodecoloración del colorante en 30 minutos. El proceso de fotodecoloración de azul de metileno con TiO_2 es de primer orden, a todas las condiciones de pH y concentración de catalizador utilizadas. El porcentaje de fotodecoloración de azul de metileno con 45 minutos de irradiación con luz UV (100 %) es mayor que el porcentaje de decoloración obtenido con luz visible (57 %).

Palabras clave: azul de metileno, cinética, fotocatalizador, mesoporos, óxido de titanio.

1. Introducción

La disminución de las fuentes de agua potable en nuestro planeta ha ocasionado que la comunidad científica se interese en desarrollar y mejorar procesos y tecnologías para el tratamiento de aguas residuales, entre ellas, la fotocatálisis; esta tecnología se ha convertido en un proceso viable que consiste en la degradación de la materia orgánica utilizando un material semiconductor como fotocatalizador. En este proceso, un semiconductor con un valor de brecha de energía prohibida entre 2.2 y 3.6 eV es dispersado en un medio acuoso contaminado para posteriormente ser irradiado con luz de cierta longitud de onda (λ). Si la energía de la luz es mayor al valor de la brecha de energía prohibida del material, los electrones en la banda de valencia podrán ser excitados hasta pasar a la banda de conducción, dejando un hueco con carga positiva en la banda de valencia. El par electrón – hueco formado reacciona con el medio para formar radicales libres que serán los responsables de degradar los contaminantes orgánicos [1].

El óxido de titanio (TiO_2) ha sido utilizado en fotocatálisis debido a que es fácilmente

excitado con luz UV [2-4], no obstante, en la actualidad se necesitan materiales que puedan ser excitados con luz de menor energía, es decir, con luz visible o incluso con la radiación solar; para lograrlo, es necesario modificar la brecha de energía prohibida del material [2].

Además de esto, los materiales utilizados en fotocatálisis deben cumplir con ciertas características como alta área superficial específica y porosidad, ya que se ha comprobado que el fenómeno de fotocatálisis es un proceso que se lleva a cabo en la superficie del material fotocatalítico [5, 6].

Así mismo, el proceso de fotodegradación de los compuestos orgánicos contaminantes dependerá de aspectos tales como la adsorción, la concentración del catalizador, del tipo de contaminante acuoso contaminado, del pH, de la carga superficial del catalizador y del tiempo necesario para la fotodecoloración de las moléculas [7-11].

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es sintetizar al fotocatalizador óxido de titanio fase anatasa, con mesoporos y alta área superficial específica, de manera que la adsorción del contaminante azul de metileno sea alta y el proceso de catálisis más eficiente. También se determinan las condiciones óptimas de fotoactivación de este catalizador bajo irradiación UV y se estudia la cinética y el mecanismo de acción de este bajo irradiación visible. Se compara la decoloración de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta y visible.

2. Materiales y equipos

Para la síntesis de TiO_2 se utilizó isopropóxido de titanio (Sigma – Aldrich, 98 %), etanol anhidro (Analytika), dodecil sulfato de sodio (Sigma – Aldrich, 99 %) y ácido acético glacial (Faga Lab). El tratamiento térmico de la muestra se llevó a cabo en un horno Thermo Scientific, modelo Linberg BlueM.

La caracterización del producto se llevó a cabo por espectroscopia infrarroja utilizando un equipo Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10. Los difractogramas fueron obtenidos utilizando un equipo Rigaku, modelo Ultima IV con detector D/teX, con una velocidad de 10 º/min. La morfología de la muestra de TiO_2 se investigó a través de micrografías obtenidas con un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-7800F. Los espectros de absorción de la muestra se obtuvieron utilizando un equipo Perkin Elmer, modelo Lambda 35 con esfera de integración. El área superficial específica de la muestra fue determinada mediante la teoría BET (Brunauer – Emmett – Teller) utilizando los datos obtenidos con un equipo Beckman Coulter, modelo SA 3100. El punto de carga cero (PCC) de las partículas de TiO_2 se determinó a través de la medición del potencial zeta en función del pH, para lo cual se utilizó un equipo de medición de potencial zeta Anton Paar, modelo Litesizer 500.

En las pruebas de fotocatálisis de azul de metileno se utilizaron ácido clorhídrico (Faga Lab 35 %) e hidróxido de sodio (Aldrich, 99 %) para ajustar el pH, azul de metileno (AM, $C_{16}H_{18}N_3ClS$, Aldrich 99 %), yoduro de potasio (KI, 99 % pureza, Karal), benzoquinona (98 % pureza, Aldrich) y alcohol isopropílico (99.5 % pureza, Jalmek).

3. Métodos experimentales

Síntesis del fotocatalizador óxido de titanio fase anatasa. La síntesis de TiO_2 se llevó a cabo mediante una modificación del método de sol-gel. Se utilizó una mezcla de etanol y agua en una proporción 1:1. A esta mezcla se le ajustó el pH a 3 con ácido acético glacial y posteriormente se adicionó el surfactante en

una concentración mayor a su concentración micelar crítica (8.2 mM), y enseguida se adicionó isopropóxido de titanio; la mezcla resultante se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Al término de este tiempo, se elevó la temperatura a 60 ºC y se dejó en agitación por otras 24 horas. El producto obtenido fue recolectado por centrifugación, posteriormente fue lavado tres veces con 50 ml de una mezcla de etanol:agua 1:1 y secado en estufa de vacío por 24 horas. Para obtener la fase cristalina deseada, la muestra fue sometida a tratamiento térmico a 400 ºC por 4 horas, el producto final fue caracterizado con las técnicas citadas anteriormente.

Fotodecoloración de azul de metileno en solución acuosa. Una vez obtenido el catalizador, se realizaron pruebas de cinética de decoloración de azul de metileno. En un reactor de vidrio con recirculación de agua; se colocaron 100 ml de una solución de azul de metileno, con una concentración de 20 ppm, se ajustó el pH a 8 y se añadió el catalizador en diferentes concentraciones (0.5, 1, 2 y 4 g/L); la mezcla se dejó en agitación por 30 minutos en la oscuridad para asegurar la adsorción del colorante; después de este tiempo, se inició la irradiación con luz UV, utilizando una lámpara Pen-Ray® Mercury Lamp (λ=254 nm, I=4400 $\mu W/cm^2$, voltaje de operación 300 V); la mezcla en agitación fue irradiada por 60 minutos. La concentración de azul de metileno en la solución se determinó mediante h UV-Vis con un equipo Jenway 7315, a una longitud de onda de 664 nm. Posteriormente se estudió la fotodecoloración de azul de metileno en función del pH de la solución (3, 4, 6.8, 8 y 10), a una concentración de 2 g/L de catalizador.

Para investigar el mecanismo de acción del fotocatalizador al ser irradiado con luz UV, se utilizó una solución de azul de metileno con una concentración de 4.69×10^{-5} M y a pH 8. Antes de añadir el catalizador (2 g/L), se adicionó alcohol isopropílico (3.19×10^{-1} M) como sustancia inhibidora, el experimentó se repitió usando benzoquinona (3.19×10^{-1} M) y yoduro de potasio (1.88×10^{-3} M); se realizó una prueba adicional, a las mismas condiciones de pH y concentración de catalizador, sin adicionar sustancias inhibidoras.

Por último, se realizaron pruebas de fotodecoloración de azul de metileno con irradiación visible, para lo cual se utilizó una lámpara de xenón (Pen-Ray®, modelo 90-0017-01). Los valores de pH y concentración de catalizador fueron 8 y 2 g/L, respectivamente.

En todos los experimentos se utilizó una solución acuosa de azul de metileno con una concentración de 20 mg/L.

4. Discusión de resultados

Caracterización del fotocatalizador TiO_2

En la Figura 1 se presentan los resultados de la caracterización química y estructural de la muestra de TiO_2 obtenida. En el espectro infrarrojo de la muestra (Figura 1A) se observan las bandas características del óxido de titanio en 800 cm^{-1}, que corresponden a la vibración del enlace Ti-O de la red cristalina de la muestra, la superficie hidroxilada del TiO_2 se puede corroborar con la presencia de una banda ancha alrededor de 3600 cm^{-1} y una banda alrededor de 1600 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace O-H. Esta característica es altamente deseada en un fotocatalizador, ya que los grupos -OH en la superficie actúan como receptores de los huecos (h^+) que se forman al irradiar al material, provocando así que la recombinación del par electrón – hueco sea más difícil o lenta y que el proceso de fotocatálisis sea más eficiente [12].

En la Figura 1B se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra de TiO_2, el cual coincide con el patrón de difracción estándar PDF #21-1272 de un óxido de titanio fase anatasa. La anatasa es una estructura tetragonal centrada en el cuerpo y su grupo espacial es 141 [13]. Se determinó el tamaño de cristalita de la muestra mediante el método de Halder-Wagner, obteniendo un tamaño de 7.6 (6) nm, el cual es menor al reportado en otros trabajos [14,15]; un menor tamaño de cristalita puede ayudar a disminuir el valor de brecha de energía prohibida, lo cual a su vez resulta benéfico para el proceso de fotocatálisis, de tal manera que la luz que se utilice para activar al material será de menor energía [16].

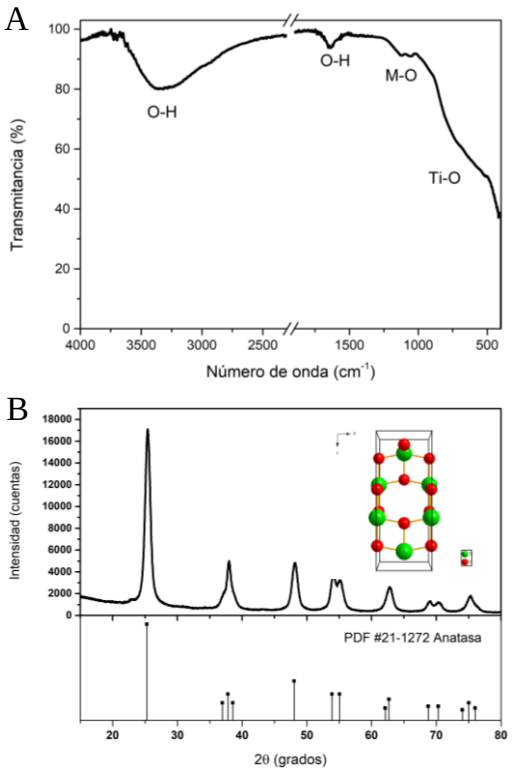


Figura 1. Espectro de FTIR-ATR (A) y difractograma (B) de la muestra de TiO_2 sintetizada.

En la micrografía que se presenta en la Figura 2 se puede observar la morfología de la muestra sintetizada de TiO_2 fase anatasa, la cual consiste en partículas esféricas con un diámetro promedio de 300 nm, algunos de estas partículas esféricas se encuentran aglomeradas, lo cual puede deberse al tratamiento térmico al que se sometió la muestra.

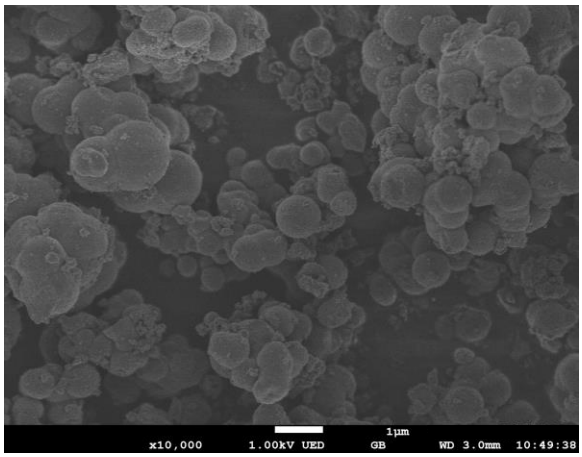


Figura 2. Micrografía a 10,000X de la muestra de anatasa sintetizada.

Los resultados de la caracterización textural y óptica de las partículas de TiO_2 se muestran en la Figura 3. En la Figura 3A se presentan las isotermas de adsorción y desorción de la muestra; la isoterma presenta un ciclo de histéresis del tipo IV, lo que indica la presencia de mesoporos en las partículas; esto se puede corroborar con la distribución de tamaño de poro calculada con la teoría BJH (Barret – Joyner – Halenda) usando los datos de la isoterma de desorción. La muestra de TiO_2 tiene un valor de área superficial específica de 90.37 m^2/g y un diámetro de poro promedio de 3.76 nm. El área superficial específica de la muestra es mayor a la del óxido de titanio Degussa P25; esto implica que la fotodegradación de contaminantes presentes en un medio acuoso será mayor [15]. El área superficial específica está relacionada directamente con la cantidad de moléculas que se adsorben en el material adsorbente o catalizador, y su valor depende del método de síntesis. Para el óxido de titanio sintetizado por diversos métodos como sol-gel, hidrotermal, co-precipitación,

microemulsión, con o sin surfactante, se reportan valores de área superficial específica que varían de 26 m^2/g a 582 m^2/g [17-21].

En la Figura 3B se presenta el espectro de absorción de la anatasa sintetizada; es posible observar que el pico máximo de absorción se encuentra en la región UV (326 nm) indicando que la muestra puede ser excitada con luz UV. No obstante, en dicha imagen se puede apreciar que la muestra presenta absorción en la región visible desde 380 nm hasta 430 nm aproximadamente, por lo que se puede hacer uso también de luz visible para activar a este semiconductor.

El valor de la brecha de energía prohibida de la muestra de anatasa sintetizada se determinó a partir de la función Kubelka – Munk (Figura 3C), tomando en cuenta que el TiO_2 es un semiconductor con transiciones indirectas permitidas [22]. Este valor fue de 2.88 eV, y es menor que el del óxido de titanio comercial Degussa P25, comúnmente utilizado para fotocatálisis.

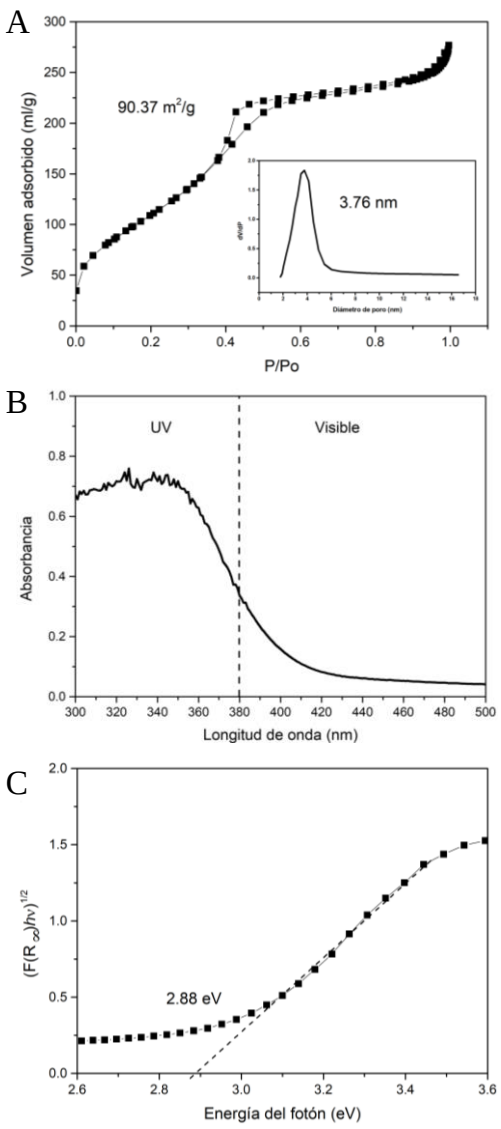


Figura 3. Isotermas de adsorción/desorción (A), espectro de absorbancia (B) y gráfico de Kubelka - Munk (C) de la muestra de TiO_2 sintetizada.

La disminución del valor de brecha de energía prohibida puede deberse, como se mencionó anteriormente, a su tamaño de cristalita. Además de esto, se ha mencionado anteriormente que una morfología porosa puede ayudar a la modificación de la brecha energética prohibida ya que incrementa la absorción y dispersión de luz [23]. En la Tabla 1 se resumen las características del TiO_2 obtenido en este trabajo, así como las del TiO_2 comercial P25.

Tabla 1. Características de la muestra de anatasa sintetizada y del óxido de titanio comercial P25.

Propiedad	Muestra de anatasa	P25*
Área superficial (m^2/g)	90.37	50
Tamaño de cristalita (nm)	7.6	25
Brecha de energía prohibida (eV)	2.88	3.22-3.25

*Tomado de la referencia 15.

Fotodecoloración de azul de metileno en solución acuosa

Una vez caracterizada la muestra de TiO_2, se realizaron pruebas de fotodecoloración de azul de metileno de una solución acuosa. El sistema en el cual se llevó a cabo el experimento consta de un reactor de 100 ml con recirculación de agua, acoplado a una parrilla de agitación. La lámpara utilizada fue introducida a la solución protegida por un tubo de cuarzo.

En la Figura 4A se presentan los resultados de la fotodecoloración de azul de metileno en función de la concentración del fotocatalizador, a pH 6.8. Se observa que la decoloración es completa a los 45 minutos de irradiación, para las concentraciones de 1, 2 y 4 g/L de TiO_2; por otra parte, el uso de 0.5 g/L de TiO_2 permite degradar solo un 78 %. Estos excelentes resultados de fotodecoloración de azul de metileno se deben en gran medida a la alta porosidad y área superficial específica de la muestra de TiO_2 (90.37 m^2/g), ya que la adsorción de las moléculas en las partículas porosas se incrementa. En varias investigaciones sobre síntesis de partículas de TiO_2 por diversas metodologías para obtener partículas porosas y con ello mejorar su actividad fotocatalítica, se ha reportado que la fotodegradación de azul de metileno se incrementa notablemente con el aumento de la porosidad y área superficial específica de las partículas de TiO_2. Ku *et al* (2019), sintetizaron partículas sólidas densas y partículas porosas de TiO_2, y observaron que la eficiencia de remoción de azul de metileno se incrementó significativamente cuando la porosidad de las partículas fue mayor, ya que la cantidad de radicales hidroxilo incrementa también con la porosidad y el área superficial específica del catalizador. Por lo tanto, la eficiencia de remoción de varios contaminantes en el agua puede ser mejorada potencialmente si se emplean nanopartículas porosas de TiO_2 con excelente reactividad fotocatalítica [24].

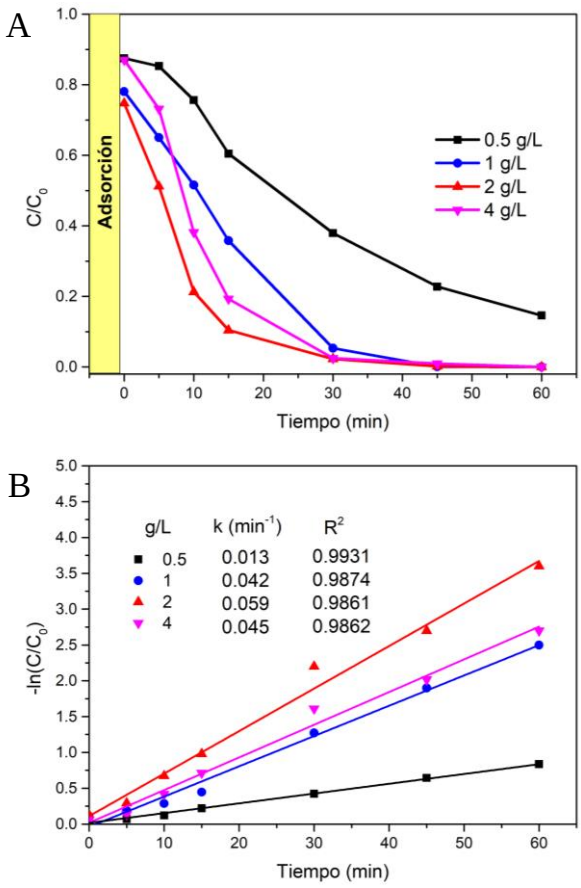


Figura 3. Fotodecoloración de azul de metileno en solución en función de la concentración de anatasa (A) y cinéticas de fotodecoloración (B). pH= 6.8.

Las cinéticas de fotodecoloración del azul de metileno para las cuatro concentraciones de TiO_2 empleadas, son de primer orden; los

valores del coeficiente de regresión lineal (R^2) y de la constante de velocidad (k) se incluyen en la Figura 4B. A una concentración de 2 g/L se obtiene el mayor valor de la constante de velocidad (k= 0.059 min^{-1}), por lo que se eligió esta concentración para investigar la cinética a distintos valores de pH y los resultados obtenidos se presentan en la Figura 5A. Se puede observar que a pH 6.8 la degradación del azul de metileno es del 100 %, a un tiempo de irradiación de 30 minutos. A un tiempo de irradiación de 60 minutos se obtuvo un 100 % de fotodecoloración de este colorante para todos los valores de pH estudiados.

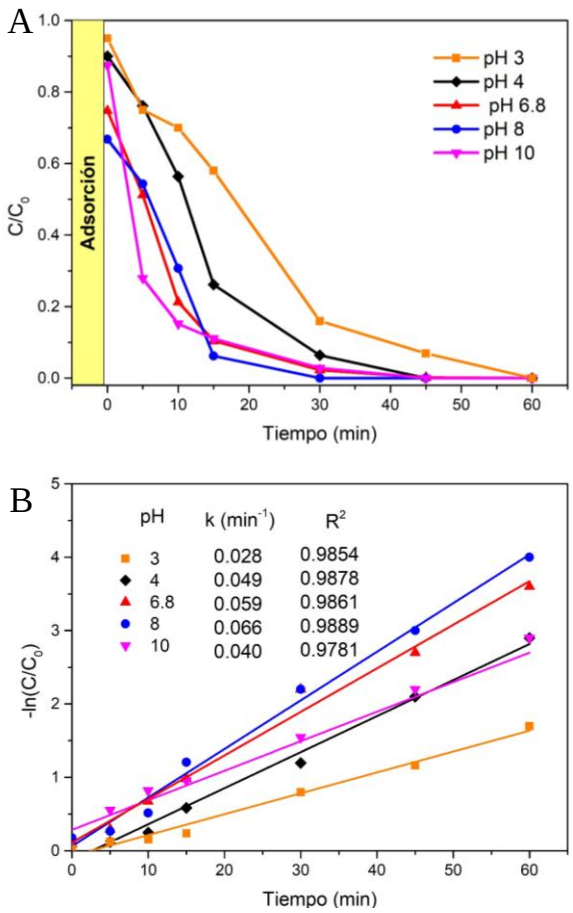


Figura 4. Fotodecoloración de azul de metileno con respecto al tiempo, a diferentes valores de pH (A) y cinéticas de fotodecoloración (B). 2 g/L de TiO_2.

Las cinéticas de fotodecoloración de azul de metileno en solución a diferentes valores de pH, son de primer orden, según lo indican los valores de R^2, los cuales, junto con los valores de la contante de velocidad de primer orden, se incluyen en la Figura 5B. En la Figura 6 se presenta la variación de la constante de velocidad con el pH de la solución. De acuerdo con estos resultados, la constante de velocidad es mayor a pH 8 (k = 0.066 min^{-1}), con respecto a los valores obtenidos a pH 3, 4, 6.8 y a 10 (0.0280, 0.049, 0.059 y 0.040 min^{-1}, respectivamente).

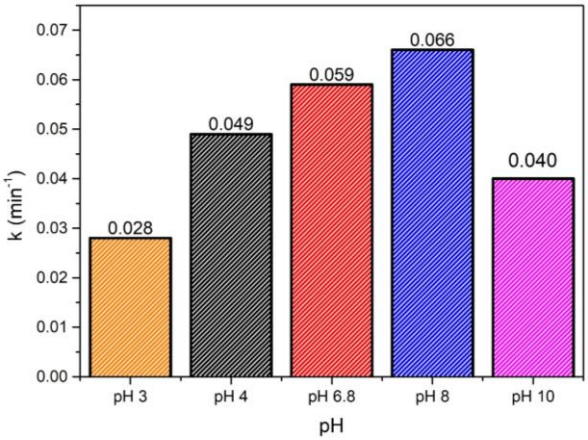


Figura 6. Variación de la constante de velocidad de la fotodecoloración del azul de metileno en función del pH. 2 g/L de TiO_2.

Lo anterior puede ser debido al valor del punto de carga cero del TiO_2 (pH_{PCC} = 6.8), el cual fue determinado midiendo el potencial zeta en función del pH (Figura 7); valores de pH_{PCC} para TiO_2 que varían de 6.1 y 6.3, según la fuerza iónica de la solución, han sido reportados [10]. A valores de pH mayores a 6.8 el fotocatalizador adquiere carga negativa en su superficie, lo que facilita su interacción con las moléculas de azul de metileno (pKa= 3.8), las cuales poseen una carga positiva deslocalizada a valores de pH mayores de 3.8, por lo que su adsorción en el catalizador tiene lugar por atracción electrostática o fisisorción. A valores de pH menores al PCC, la superficie de las partículas de TiO_2 tiene

carga positiva, por lo que la adsorción de las moléculas de azul de metileno tiene lugar preferentemente por quimisorción, a través de interacciones entre el Ti-OH y la molécula de azul de metileno.

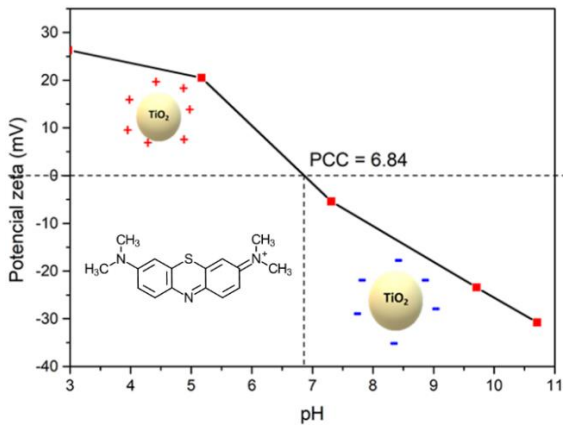


Figura 7. Potencial zeta del catalizador TiO_2 a distintos valores de pH. La molécula insertada es azul de metileno.

En este tipo de procesos la adsorción del contaminante sobre el catalizador es esencial, ya que la degradación del mismo, es un proceso que se lleva a cabo en la superficie del fotocatalizador [25], por lo que también es necesario que el fotocatalizador se encuentre bien disperso en la solución, de manera que pueda adsorber mayor cantidad de contaminantes; sin embargo, el exceso de iones OH^- puede estabilizar la carga positiva del azul de metileno, impidiendo que este se adsorba sobre la superficie del catalizador, por lo que a un pH de 10 la degradación se ve afectada negativamente, a pesar de que las partículas de TiO_2 están bien dispersas, con la posibilidad de ofrecer una mayor cantidad de sitios para que se adsorban las moléculas de azul de metileno. Azeez *et al*, en 2018 sintetizaron nanopartículas de TiO_2 por el método hidrotermal a diferente valor de pH y encontraron que el punto de carga cero fue dependiente del pH; evaluaron la eficiencia del fotocatalizador en la decoloración de azul de metileno y encontraron que la eficiencia óptima fue del 97 % y la obtuvieron con la muestra sintetizada a pH 10 (pH_{PCC} = 4.15), con una constante de velocidad de primer orden de 0.018 min^{-1} [11]. Es importante hacer notar que el catalizador de TiO_2 sintetizado en nuestro trabajo permitió obtener valores de la constante de velocidad mayores a este (ver Figuras 4B y 5B), bajo todas las condiciones de pH y concentración del catalizador utilizadas en los experimentos de fotodecoloración; la eficiencia fotocatalítica de nuestra muestra de TiO_2 para fotodecolorar a las moléculas de azul de metileno se debe a su alta área superficial, porosidad y a la presencia de grupos OH en su superficie.

En la Figura 8 se presentan los resultados de las pruebas de fotodecoloración de azul de metileno utilizando distintos inhibidores El isopropanol fue utilizado para verificar si existen radicales hidroxilo en el proceso de fotocatálisis. Se puede apreciar que la cinética de fotodecoloración del azul de metileno en la solución se lleva a cabo de una manera muy similar a cuando se realiza la prueba sin usar inhibidores; esto sugiere que la participación de los radicales hidroxilo (*OH) en el proceso de la fotodecoloración del azul de metileno es muy poca a nula, lo que indica que los radicales *OH producidos en el catalizador reaccionan rápidamente oxidando a las moléculas de azul de metileno adsorbidas en la superficie de este, en los primeros minutos de irradiación. En cuanto a la fotodecoloración de azul de metileno en presencia de benzoquinona y de KI, se observa una disminución en la fotodecoloración (86 % y 62 %, respectivamente) en comparación al valor obtenido en ausencia de estos inhibidores (100 %). La benzoquinona es un captador de superóxidos ($*O_2^-$), y con ello evita que la cantidad total de $*O_2^-$ fotogenerados reaccionen con la molécula de azul de metileno, reduciendo así su porcentaje de fotodecoloración, como puede apreciarse en la Figura 9.

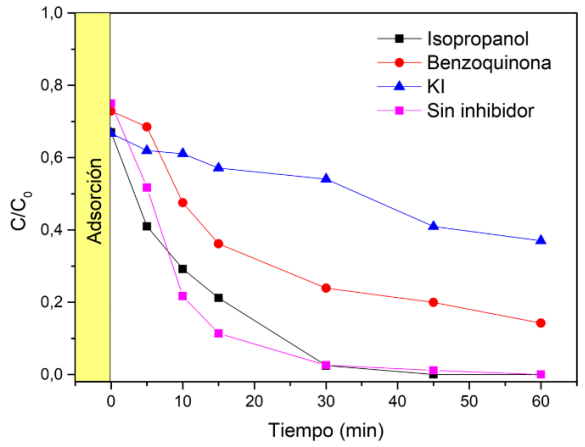


Figura 5. Fotodecoloración de azul de metileno en presencia de inhibidores.

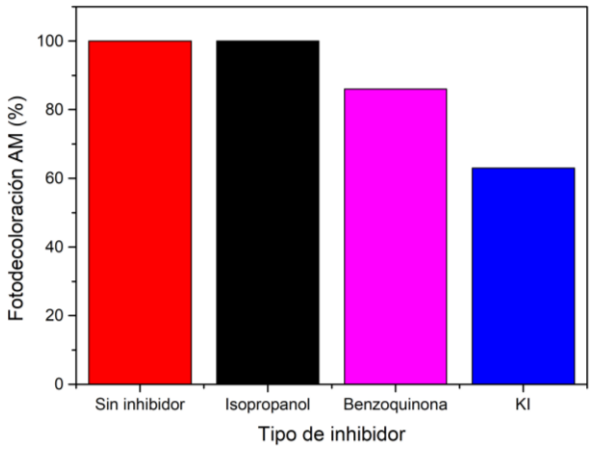


Figura 9. Fotodecoloración de azul de metileno en presencia de diferentes inhibidores. Con fines comparativos, se incluye la fotodecoloración del azul de metileno en ausencia de inhibidor.

Al utilizar KI como inhibidor, la degradación del colorante fue menor que con benzoquinona; esto indica que existen huecos (h^+) que reaccionan con los iones I^- para formar yodo molecular. Por lo anterior se infiere que en el mecanismo de activación del fotocatalizador se forman los huecos (h^+) en una primera etapa, los cuales se forman debido a que los electrones han pasado de la banda de valencia a la de conducción (Ec. 1), los electrones en la banda de conducción viajan a la superficie del material y reaccionan con las moléculas de oxígeno disueltas en el agua para formar los superóxidos (Ec. 2), y finalmente los huecos (h^+) reaccionan con los grupos OH^- y el agua para producir radicales *OH (Ec. 3) [25,26]. Las reacciones del mecanismo de acción del fotocatalizador se presentan a continuación:

$$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 + (e^-_{BC}) + (h^+_{BV}) \quad \textbf{(Ec. 1)}$$

$$e^-_{BC} + O_2 \rightarrow O_2^{*-} \quad \textbf{(Ec. 2)}$$

$$h^+ + H_2O/OH^- \rightarrow OH^* \quad \textbf{(Ec. 3)}$$

En la Figura 10 se presentan los resultados de la cinética de fotodecoloración de azul de metileno por el catalizador de TiO_2, bajo irradiación con luz visible; con fines de comparación se incluye la cinética de fotodecoloración bajo irradiación con luz UV, bajo las mismas condiciones experimentales de pH y concentración de catalizador. Se observa que la fotodecoloración de azul de metileno es más lenta con luz visible y que a un tiempo de 45 minutos se logra fotodecolorar un 57 %, mientras que con luz UV se logra la total fotodecoloración. Bajo condiciones similares, pero utilizando una muestra de TiO_2 con características diferentes, se ha reportado que a un tiempo de 60 minutos se logró decolorar un 30 %, bajo irradiación con luz visible [26], por lo tanto, nuestro catalizador de TiO_2 tiene mayor actividad fotocatalítica debido a sus propiedades ópticas como su absorción de energía en la región visible (Figura 3B), a su banda de energía prohibida de 2.88 eV, así como a sus características físicas y químicas, como su alta área superficial específica (90.37 m^2/g), porosidad (Figura 3A) y a la presencia de grupos OH en su superficie (Figura 1A); el tamaño de cristalita pequeño (7.6 nm) y su estructura cristalina fase antasa también contribuyen en su alta actividad catalítica.

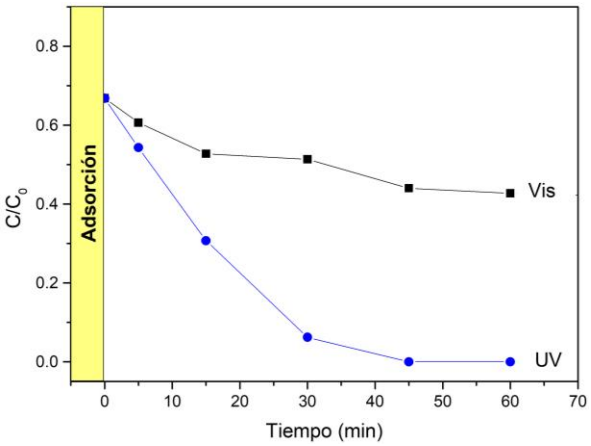


Figura 10. Fotodecoloración de azul de metileno en función del tiempo de irradiación con luz visible y UV, a pH 6.8 y a una concentración de fotocatalizador de 2 g/L.

5. Conclusiones

El uso del método sol-gel y las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo, permitieron la obtención de partículas de óxido de titanio fase anatasa, con superficie hidroxilada. Las partículas de este catalizador tienen mesoporos con un tamaño promedio de diámetro de 3.76 nm; estas características, en conjunto con el tamaño de cristalita (7.6 nm), permitieron mejorar las propiedades ópticas del TiO_2, logrando así una mayor absorción de energía y una disminución en la brecha energética prohibida (band gap) de 3.2 hasta 2.88 eV.

Las condiciones óptimas para la fotodecoloración de azul de metileno fueron una concentración de 2 g/L de TiO_2 y un pH de 8, a un tiempo de 30 minutos de irradiación con luz UV. Las cinéticas de fotodecoloración a diferente concentración de catalizador y a diferentes valores de pH, en el rango de 3 a 10, son de primer orden. La constante de velocidad de fotodecoloración del azul metileno más alta se obtuvo a un pH de 8. La fotodecoloración de azul de metileno, a 45 minutos de irradiación con luz visible, fue de un 57 %, mientras que bajo irradiación con luz UV se alcanzó el 100 %, bajo las mismas condiciones experimentales. En general, los resultados obtenidos sugieren que el catalizador TiO_2, formado por partículas mesoporosas, con pequeño tamaño de cristalita y un bajo valor de band gap, puede ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes como el azul de metileno u otros compuestos orgánicos.

6. Agradecimientos

Sofía Estrada Flores agradece al CONACYT por la beca de doctorado 713202.

7. Referencias

1. Coronado, J.M., 2013, *Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors*, Springer. doi:10.1007/978-1-4471-5061-9.

2. Coronado, J.M., Hernández-Alonso, M.D., 2013, *The Keys of Success: TiO_2 as a Benchmark Photocatalyst*, Springer.

3. Rostami-Vartooni, A., Nasrollahzadeh, M., Salavati-Niasari, M., Atarod, M. “Photocatalytic degradation of azo dyes by titanium dioxide supported silver nanoparticles prepared by a green method using Carpobrotus acinaciformis extract”, *J. Alloys Compd.*, 689, 2016, 15–20. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.253.

4. Bilgin-Simsek, E. “Solvothermal synthesized boron doped TiO_2 catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation”, *Catal. B Environ.*, 200, 2017, 309-322. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.016.

5. An, H., Park, S.Y., Kim, H., Lee, C.Y., Choi, S., Lee, S.C., Seo, S., Park, E.C., Oh, Y., Song, C., Won, J., Kim, Y.J., Lee, J., Lee, H.U., Lee, Y., “Advanced nanoporous

TiO_2 photocatalysts by hydrogen plasma for efficient solar-light photocatalytic application", *Nat. Publ. Group. Sci. Reports*, 6, 2016, 29683. doi:http://dx.doi.org/10.1038/srep29683.

6. Kim, D.S., Han, S.J., Kwak, S. "Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 with the surface area, crystallite size, and pore size", *J. Colloid Interface Sci.*, 316, 2007, 85–91. doi:10.1016/j.jcis.2007.07.03.

7. Van Driel, B.A., Kooyman, P.J., Van Den Berg, K.J., Scmidt-ott, A., Dik, J. "A quick assessment of the photocatalytic activity of TiO_2 pigments — From lab to conservation studio!", *Microchem. J.*, 126, 2016, 162–171.

8. Li, Z., Zhu, Y., Wang, L., Wang, J., Guo, Q., Li, J. "A facile method for the structure control of TiO_2 particles at low temperature", *Appl. Surf. Sci.*, 355, 2015, 1051–1056. doi:10.1016/j.apsusc.2015.07.162.

9. Zhuang, W., Zhang, Y., He, L., An, R., Li, B. "Facile synthesis of amino-functionalized mesoporous TiO_2 microparticles for adenosine deaminase immobilization", *Microporous Mesoporous Mater.*, 239, 2017, 158–166. doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.006.

10. Preocanin, T., Kallay, N. Poin of zero charge and surface density of TiO_2 in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration", *Croat. Chem. Acta.*, 79, 2006, 95-106.

11. Azeez, F., Al-hetlani, M., Arafa, M., Abdelmonem, Y., Nazeer, A.A., Amin, M.O., Madkour, M. "The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue using chargeable titania nanoparticles", Sci. Rep., 7104, 2018, 1-9. doi:10.1038/s41598-018-25673-5.

12. Malengreaux, C., Pirard, S.L., Léonard, G., Mahy, J.G., Klobes, B., Hermann, R., Heinrichs, B., BArlett, J.R. "Study of the photocatalytic activity of Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+} and Eu^{3+} single-doped and co-doped TiO_2 catalysts produced by aqueous sol-gel processing", *J. Alloys Compd.*, 691, 2016, 726–738. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.211.

13. Howard, C.J. "Structural and thermal parameters for rutile and anatase", *Acta Crystallogr. B*, 47, 1991, 462–468.

14. Mutuma, B.K., Shao, G.N., Kim, W.D., Tim, H.T. "Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO_2 nanoparticles and heir photocatalytic properties", *J. Colloid Interface Sci.*, 442, 2015, 1–7. doi:10.1016/j.jcis.2014.11.060.

15. Marinho, B.A., Cristovao, R.O., Djellabi, R., Loureiro, J.M., Boaventura, R.A.R., Vilar, V.J.P., "Photocatalytic reduction of Cr (VI) over TiO_2 -coated cellulose acetate monolithic structures using solar light", *Appl. Catal. B Environ.*, 203, 2017, 18–30. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.061.

16. Kalantari, K., Kalbasi, M., Sohrabi, M., Royaee, S.J. **"**Synthesis and characterization of N-doped TiO_2 nanoparticles and their application in photocatalytic oxidation of dibenzothiophene under visible light", *Ceram. Int.*, 42, 2016, 14834–14842. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.117.

17. Calleja, G., Serrano, D.P., Sanz, R., Pizarro, P., García, A. "Study on the synthesis of high-surface area mesoporous TiO_2 in the presence of nonionic surfactants", *Ind. Eng.*

Chem. Res., 43, 2004, 2485-2492. doi.org/10.1021/ie030646a.

18. Yang, X., Fu, H., Aibing, Y.A., Jiang, X. "Large-surface mesoporous TiO_2 nanoparticles: Synthesis, growth and photocatalytic performance", *J. Colloid and Interface Science*, 387, 2012, 74-83. doi.org/10.1016/j.jcis.2012.06.080.

19. Bagheri, S., Hir, Z.A.M., Yousefi, A.T., Hamid, S.B.A. "Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications", *Microporous Mesoporous Mater.*, 218, 2015, 206-222. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.05.028.

20. Yin, J., Gao, W., Yan, S., Man, J., Cui, J., Hao, H., Liu, G. "Facile synthesis of CTAB-SM-TiO_2 nanophotocatalyst and its superior photocatalystic performance", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 74, 2018, 284-291. doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.026.

21. Cao, J., Song, X.Z., Kang X., Dai, Z., Tan Z. "One-pot synthesis of oleic acid modified monodispersed mesoporous TiO_2 nanospheres with enhaced visible light photocatalytic performance", *Advanced Powder Technology*, 29, 2018, 1925-1932. doi.org/10.1016/j.apt.2018.05.005.

22. López, R., Gómez, R. **"**Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol – gel and commercial TiO_2: a comparative study", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 61, 2012, 1–7. doi:10.1007/s10971-011-2582-9.

23. Zhang, G., Zhang, S., Wnag, L., Liu, R., Zeng, Y., Xia, X., Liu, Y., Luo, S**. "**Facile synthesis of bird's nest-like TiO_2 microstructure with exposed (001) facets for photocatalytic degradation of methylene blue", *Appl. Surf. Sci.*, 391, 2017, 228–235. doi:10.1016/j.apsusc.2016.04.095.

24. Hye, K.J., Sung, K.H., Hoon, Ch.M., Young, A.J., Hyung, K.S. "Tuning the porosity of TiO_2 nanoparticles via surfactant-templated aerosol process for enhanced photocatalytic reactivity", *Chemical Physics Letters*, 715, 2019, 134-140. doi.org/10.1016/j.cplett.2018.11.029.

25. Modaca, A., Giraldo, A., Pen, G., Palominos, R.A., Mansilla, D. **"**Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO_2 and ZnO suspensions", *Catal. Today.*, 144, 2009, 100–105. doi:10.1016/j.cattod.2008.12.031.

26. Yang, C., Dong, W., Cui, G.Zhao, Y., Shi, X., Xia, X., Tang, B., Wang, W. "Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoDP-modified TiO_2 nanocomposites due to photosensitization-synergetic effect of TiO_2 with PoPD", Sci. Rep., 3973, 2017,x-x. doi.10.1038/s41598-017-04398-x.