



Síntesis atrano/hidrotérmica/solvotérmica de nanopartículas de TiO₂ y su caracterización para la degradación fotocatalítica de cianuro a partir de soluciones acuosas

Raysa Ramírez,^{1,*} Saúl Cabrera,^{1,†}
Juan C. Peñaranda², and Gustavo García¹

¹Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Av. Villazón N° 1995, La Paz, Bolivia, 0201-0220, iiq@umsa.bo; ²Instituto de Investigaciones Físicas IIF, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Av. Villazón N° 1995, La Paz, Bolivia, 0201-0220, fisic@fiums.edu.bo

Keys: *Atrane route, Hydrothermal, Solvothermal, TiO₂ nanoparticle, Photocatalysis*; **Claves:** *Ruta atrano, hidrotérmico, solvotérmico, TiO₂ nanopartículas, fotocatalísis*

ABSTRACT

Atrane / hydrothermal / solvothermal synthesis, characterization of TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of cyanide in aqueous solutions. TiO₂ nanoparticles have been obtained by the atrane/hydrothermal/solvothermal method from oxo-hydroxo titanatrane clusters (TOHAC) with aging times $t = 1, 14$ and 20 days. The effect of this synthesis parameter on the structural and morphological characteristics of the TiO₂ products has been evaluated. The growth of the TOHACs was monitored by the Dynamic Light Scattering (DLS) technique. On the other hand, TiO₂ microparticles have been obtained by thermal sintering processes of the nanoparticles and by direct precipitation with water from titanium isopropoxide for comparison. The results showed that it is possible to control the growth of the TOHACs to obtain TiO₂ nanoparticles of differentiated sizes. The nanoparticulate products with intermediate crystallinity and surface area showed better photocatalytic activity in the degradation of cyanide in water.

RESUMEN

Nanopartículas de TiO₂ han sido obtenidas por el método atrano/hidrotermal/solvotermal a partir de clústeres oxo-hidroxo titanatrano (TOHAC) con tiempos de envejecimiento $t = 1, 14$ y 20 días. Se ha evaluado el efecto de este parámetro de síntesis en las características estructurales y morfológicas de los productos de TiO₂. El seguimiento del crecimiento de los TOHAC se realizó por la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS). Por otro lado, se han obtenido micropartículas de TiO₂ por procesos de sinterización térmica de las nanopartículas y por precipitación directa con agua a partir de isopropóxido de titanio para comparación. Los resultados mostraron que es posible realizar un control del crecimiento de los TOHAC para la obtención de nanopartículas de TiO₂ de tamaños diferenciados. Los productos nanoparticulados con cristalinidad y área superficial intermedios mostraron mejor actividad fotocatalítica en la degradación de cianuro en aguas.

Revista Boliviana de Química, 2024, 41, 94-106
ISSN 0250-5460, Rev. Bol. Quim. Paper edition
ISSN 2078-3949, Rev. boliv. quim. e-edition, Jan-Apr
30 agosto 2024, <https://doi.org/10.34098/2078-3949.41.2.3>

© 2024 Universidad Mayor de San Andrés,
Facultad de Ciencias Puras y Naturales,

Carrera Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas
<https://bolivianchemistryjournaliiq.umsa.bo>; <https://bolivianchemistryjournal.org>

¹ Received January 29, 2024, accepted August 25, 2024, published August 30, 2024.

*Mail to: raydian.rr@gmail.com

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la nanociencia ha cobrado importancia y un gran avance gracias al desarrollo de nanomateriales, los cuales, poseen propiedades únicas. Estos nanomateriales muestran grandes mejoras y ventajas, en comparación a materiales convencionales, en diferentes aplicaciones. Estos nanomateriales, cuando son usados en aplicaciones como en celdas solares, supercapacitores y fotocatalisis, poseen propiedades potenciadas debido a sus características nanométricas [1]. Uno de estos materiales más extensamente estudiados es el TiO₂, debido a su uso en una amplia variedad de aplicaciones, entre ellas en la fotocatalisis [2-6]. Existen muchos estudios que indican que la cristalinidad, el área superficial y también la fase cristalina del material pueden influir significativamente en la actividad fotocatalítica [4,5,7-9]. Por ello, se ha visto necesario diseñar métodos de síntesis especializados para la obtención de fotocatalizadores con propiedades morfológicas, de tamaño y área superficial controlados, que otorguen una alta fotoactividad catalítica en el material [5].

Uno de los procesos más comúnmente utilizados para la obtención de nanopartículas de TiO₂ es el método sol-gel. A partir de la modificación de parámetros de síntesis como el pH, la concentración del medio de reacción y del catalizador, la temperatura, y el tiempo entre otros, permite un control del crecimiento de partículas policristalinas que tienen propiedades únicas y distintivas [10]. Los precursores alcóxidos de titanio, comúnmente usados, son muy reactivos en medio acuoso, ocasionando que las reacciones de hidrólisis y condensación sean muy violentas. Una ruta que permite un control de las velocidades de estas reacciones de hidrólisis y condensación es la ruta de los atranos desarrollado por Cabrera et al [11,12]. Esta ruta consiste en el uso de alcóxidos metálicos o sales inorgánicas para obtener soluciones de clústeres de oxo-hidroxoatrano de titanio (TOHAC), permitiendo la regulación del tamaño de las partículas. Esta regulación se da debido al rol acomplejante quelante de la trietanolamina usada en el proceso de síntesis como agente retardador de las reacciones de hidrólisis y condensación [13].

Considerando los aspectos mencionados, en el presente trabajo se pretende obtener productos de TiO₂ nanoparticulados, con tamaños de partículas diferenciadas en el rango nano/micrométrico, y con adecuada cristalinidad. Esto se pretende lograr a través de la síntesis por la ruta atrano/hidrotermal/solvotermal. Estos materiales serán evaluados de manera preliminar en la degradación de cianuro en sistemas acuosos para identificar su comportamiento fotocatalítico en función del tamaño de partícula, morfología y cristalinidad obtenidas mediante las condiciones de síntesis establecidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Productos de TiO₂ obtenidos

Nanopartículas de TiO₂ por procesos sol-gel a través de la ruta de los atranos

Un problema importante en la ruta sol-gel es lograr un control de las reacciones de hidrólisis y condensación que involucra a los centros metálicos de los complejos?. Si no se controlan los parámetros de síntesis (concentración de alcóxido, agitación, ácidos, entre otros), se produce la aparición de precipitado en tiempos menores a los 30 segundos [14]. Esto puede llevar a la formación de especies parcialmente hidrolizadas, p. ej. Ti(OH)_x(OR)_{4-x} (donde R representa un grupo alquil y, x, el grado de hidrólisis), y su consecuente condensación para formar especies tipo (OR)_{4-x}Ti - O_x - Ti(OR)_{4-x} [15].

En este sentido, el procedimiento de síntesis actual se diseñó para evitar la labilidad de los alcóxidos metálicos mediante acomplejamiento con el ligando TEAH₃ [(N(CH₂CH₂O)₃M - Z con M = metal y Z = -TEAH₂, -OR, -OH] (ver Figura 1a). El ligando actúa como un agente retardador de la reacción de hidrólisis. En el caso del titanatrano (Figura 1b) no hay precipitación de ningún tipo incluso después de 7 días.

Etapa I. La formación del complejo titanatrano mediante la reacción del isopropóxido de titanio y la trietanolamina en exceso, se lleva a cabo mediante reacciones de esterificación que involucran la eliminación de especies alcohólicas. Los resultados obtenidos por DLS de esta reacción, muestran la intensidad de la distribución de tamaño de las especies presentes en la solución. Puede evidenciarse que este precursor (titanatrano) presenta dos señales correspondientes a dos tipos de distribuciones de tamaño de partícula con una polidispersidad relativamente estrecha, como se muestra en la Figura 2.

La señal de (d, nm) = 2.0 nm puede ser asignado a especies mono-, bi-, y tris- titanatrano cuyas estructuras moleculares se muestran en la Tabla 1 como A, B, y C, respectivamente. Estas señales fueron identificadas en trabajos anteriores [12,16]. Estas especies son favorecidas debido al exceso de trietanolamina en el medio [17,18] y se representan por esa señal que se puede asignar también a clústers monoméricos, diméricos y triméricos de titanatrano (D, E, F de la Tabla 1) [19].

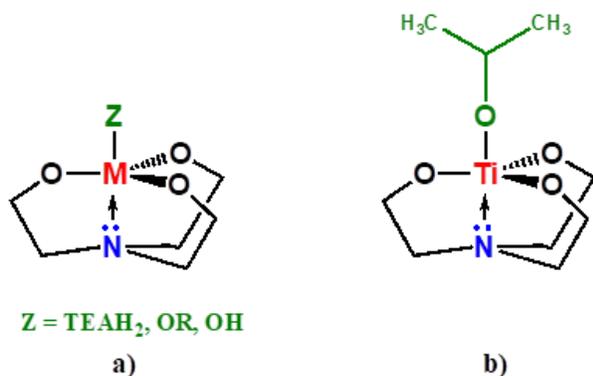


Figura 1. a) Acomplejamiento del metal M con el ligando TEAH₃ con una molécula Z en la posición apical, b) Especie titanatrano con Z = OR (R es el grupo alquil isopropil, i-Pro).

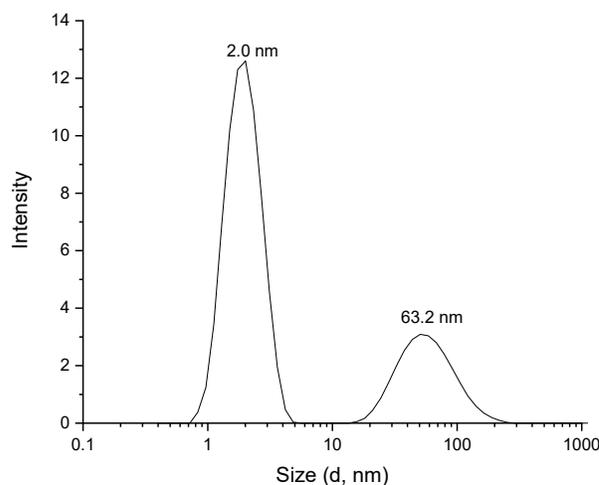


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula del titanatrano en medio no acuoso determinado por DLS.

Los tamaños de estas especies fueron calculados mediante su construcción en el programa HyperChem [19] y fueron comparados con los valores obtenidos por DLS obteniendo resultados correspondientes. Se debe hacer notar que el tamaño determinado por DLS toma en cuenta el radio hidrodinámico de la partícula que resulta ser siempre ligeramente mayor en comparación con el tamaño teórico sin el medio de reacción.

En cuanto a la segunda señal obtenida por DLS de $(d, \text{nm}) = 63.2$ (Figura 2), ésta puede ser asignada a aglomerados de clústeres de titanatranos, los cuales, forman puentes de hidrógeno con moléculas de TEAH₃ al estar presentes en este medio en exceso [19]. Estas últimas se encuentran formadas por monómeros, dímeros y hasta trímeros mediante formación de puentes de hidrógeno entre sí [12].

Etapa II: La adición de agua al sistema titanatrano – trietanolamina, tuvo como resultado una solución translúcida y homogénea. La ausencia de precipitado es una señal clara de la retardación de las reacciones de hidrólisis y condensación originadas por el medio de TEAH₃. Los resultados de DLS de este sistema hidrolizado (Figura 3) a tiempo inicial de envejecimiento ($t = 0$ d) dio lugar a la obtención de tres distribuciones de tamaño de partícula con diversas intensidades que se muestran en la Figura 3.

Tabla 1. Clústeres de titanatrano formadas durante la síntesis del complejo titanatrano en medio no acuoso correspondientes a la distribución de tamaño de partícula de 2.0 nm y comparación con tamaños calculados por HyperChem: (A) mono-, (B) bis-, (C) tris-, (D) monómero, (E) dímero y (F) trímero.

Reacción General	Especie formada	Tamaño aproximado calculado por HyperChem (nm)
<p>TEAH₃</p> <p>+</p> <p>Isopropóxido de titanio</p>	<p>A</p> <p>Mono-titanatrano</p>	1.1
	<p>B</p> <p>Bis-titanatrano</p>	1.5
	<p>C</p> <p>Tris-titanatrano</p>	1.7
	<p>D</p> <p>Clúster monomérico de titanatrano</p>	1.0
	<p>E</p> <p>Clúster dimérico de titanatrano</p>	1.2

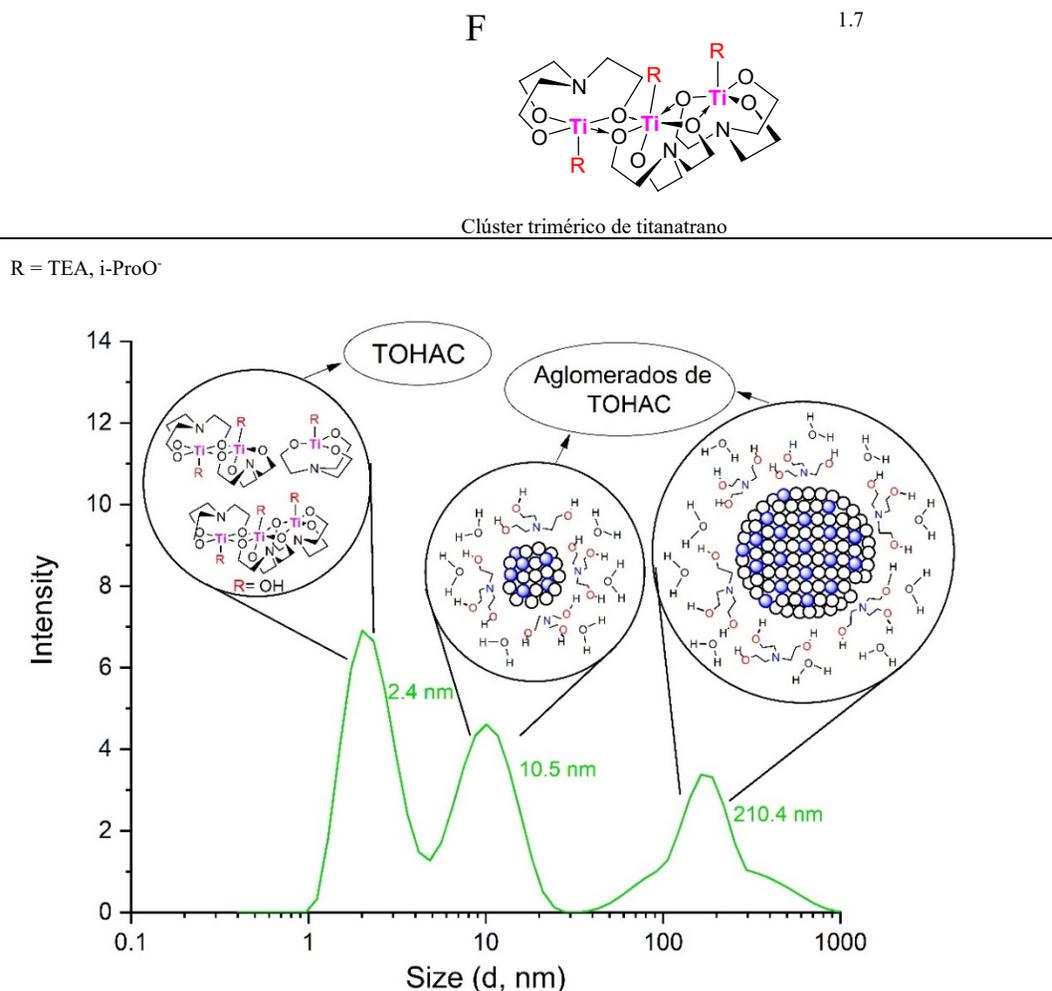


Figura 3. Distribución de tamaños de partícula del sistema hidrolizado 2Ti:7TEAH₃:556H₂O.

La primera señal de distribución de tamaño promedio de partículas de $(d, \text{nm}) = 2.4$ corresponde a las especies mostradas en la Tabla 1 (TOHAC). Estas especies han sufrido rupturas en las posiciones apicales mediante ataques nucleofílicos del agua, encontrándose de esta manera parcialmente hidrolizadas. Esto es debido a que las características de tipo caja de los atranos, impide el ataque del agua en la estructura interna ^[12, 13]. De esta forma, se da lugar a las unidades oligoméricas iniciales para la formación y crecimiento de núcleos primarios “oxo-hidroxo – atrano detitanio” (TOHAC). La segunda y tercera distribución de tamaño promedio de partículas de $(d, \text{nm}) = 10.5$ y 210.4, respectivamente, pueden ser asignados a aglomerados de los clústeres oligoméricos de estos titanatrano parcialmente hidrolizados (ver Figura 3). Estos aglomerados de los clústeres oligoméricos están estabilizados por puentes de hidrógeno gracias al medio de reacción (TEAH₃ y H₂O), y por cargas superficiales adquiridas ^[19].

Se ha realizado un seguimiento por DLS del comportamiento de la distribución de tamaño de partícula en el sistema hidrolizado en función del tiempo de envejecimiento ($t > 0$ d), cuyos resultados se muestran en la Figura 4. Se puede observar que la distribución de tamaño en función del tiempo nos muestra que la señal con $(d, \text{nm}) = 2.4$, correspondiente a los TOHAC a $t = 0$ d, va creciendo en tamaño hasta $(d, \text{nm}) = 3.9$ a $t = 1$ d, $(d, \text{nm}) = 7.2$ a $t = 3$ d y alcanzando un tamaño de $(d, \text{nm}) = 31.7$ a $t = 14$ d. Al mismo tiempo, el porcentaje de intensidad de cada señal mencionada va aumentando con el tiempo: de 40, 54, y 86 hasta alcanzar un 100% para los tiempos 1, 3, 7 y 14 días, respectivamente. Para este último tiempo, se alcanza una gran homogeneidad evidente en la única distribución de tamaño de partícula identificada en el medio. Mientras esta distribución de tamaño va aumentando en cuanto a tamaño de partícula y porcentaje de intensidad, las otras distribuciones de tamaño correspondientes a los aglomerados de clústeres de oligómeros de titanatrano (10.5 nm y 210.4 nm a $t = 0$) van creciendo en tamaño de partícula, pero

pierden intensidad a medida que el tiempo de envejecimiento transcurre. Se observa que a un tiempo de 11 días ($t = 11d$) las señales de éstas desaparecen, lo que significa que ya no quedan estos aglomerados, y dejan a las partículas de TOHAC como únicas especies en solución.

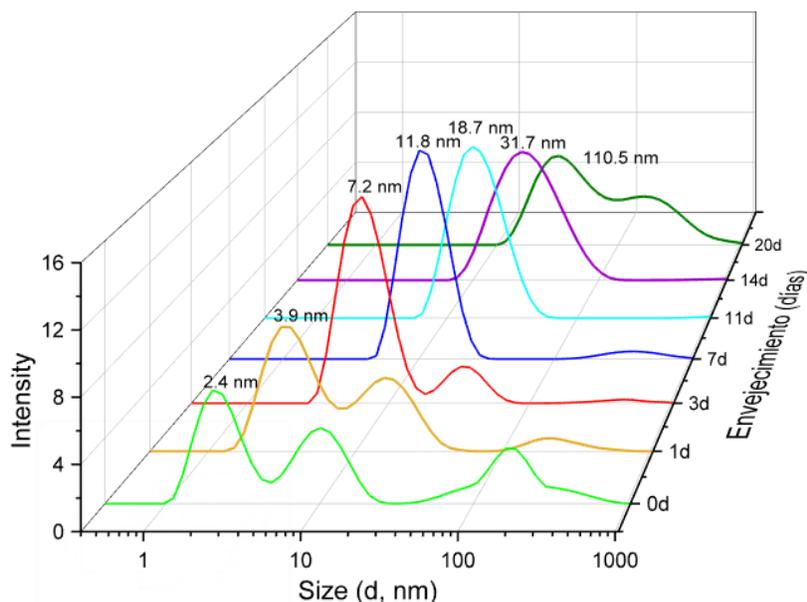


Figura 4. Comportamiento de la distribución de tamaños de partícula de los TOHAC determinado por DLS en función del tiempo de envejecimiento (días).

La formación y crecimiento de los núcleos primarios de TOHAC es un proceso homogéneo que se logra a partir de los oligómeros iniciales parcialmente hidrolizados mencionados anteriormente. El agua presente en la solución promueve la formación de enlaces lineales tipo Ti-O-Ti, gracias a que el titanio puede expandir su índice de coordinación de 5 a 6 y hasta 7 [12, 19, 20]. De esta forma, se pueden incrementar las especies diméricas (E), triméricas (F) y hasta la aparición de especies hexaméricas o hexanucleares (Ti_6). Estas últimas han sido reportadas en el estudio de Kemmit et. al y se las puede identificar como los núcleos primarios de TOHAC. Estas especies se encuentran unidas por puentes oxo o hidroxilo, donde el índice de coordinación del titanio se encuentra completo, llegando a ser muy estables en el medio acuoso [20]. Es, a partir de estas especies hexaméricas, que se produce la formación y crecimiento de los TOHAC por medio de procesos de condensación y agregación [19] que permiten el control y crecimiento de las nanopartículas de oxo-hidroxilo titanatrano.

La pérdida de intensidad de los aglomerados (10.5 y 210.4 nm) en el transcurso del tiempo, sugiere que estas especies han sufrido rupturas a través de ataques nucleofílicos del agua, concretizando nuevos procesos de hidrólisis y condensación. De esta manera, han contribuido a la distribución de tamaño de partícula de las unidades primarias de los TOHAC para su crecimiento en cuanto a tamaño de partícula y aumento de intensidad en el tiempo [13,19].

Los resultados de DLS muestran que es posible llegar a tener un control del crecimiento del tamaño de los TOHAC mediante el tiempo de envejecimiento. Por ello, se eligió la obtención de tres muestras nanoparticuladas a partir de tres muestras de oxo-hidroxilo titanatrano en función del tiempo de envejecimiento, correspondientes a tamaños de partícula bien diferenciados de TOHAC de 3.9, 31.7 y 110.5 nm pertenecientes a tiempos de envejecimiento de $t = 1, 14$ y 20 días, respectivamente. Estas muestras fueron denominadas TITAN-1D, TITAN-14D y TITAN-20D en función de su tiempo de envejecimiento. Se realizó un tratamiento en dos etapas: hidrotérmal/solvotérmal. En el tratamiento hidrotérmal se favorece la homogeneidad en la distribución de tamaño de partícula, debido al HCl utilizado para regular el pH a 7 durante la síntesis. Éste actúa como regulador del tamaño de partícula, evitando un mayor incremento de tamaño debido a la solvatación con iones Cl^- [21]. Además, esta regulación de pH favorece la desintegración de los aglomerados de clústeres oligoméricos de titanatranos presentes antes de la regulación, en los casos de las muestras TITAN-1D y TITAN-20D (ver Figura 4 para $t = 1$ y 20 días, respectivamente). El tratamiento solvotérmal permitió recuperar las partículas de oxo-hidroxilo titanatranos, favoreciendo la eliminación de la trietanolamina remanente entre las partículas y proporcionando de cristalinidad al producto final.

Caracterización estructural de los productos de TiO₂

Los difractogramas de DRX obtenidos de los productos se muestran en la Figura 5. El análisis de estos resultados muestra que en todos los casos se obtuvo una fase cristalina de tipo anatasa. Los picos de difracción han sido identificados con el número de ficha JCPDS 01-086-1156, donde el pico de difracción a $2\theta = 25.3$ indica la presencia de la fase anatasa con el plano (101) para el TiO₂.

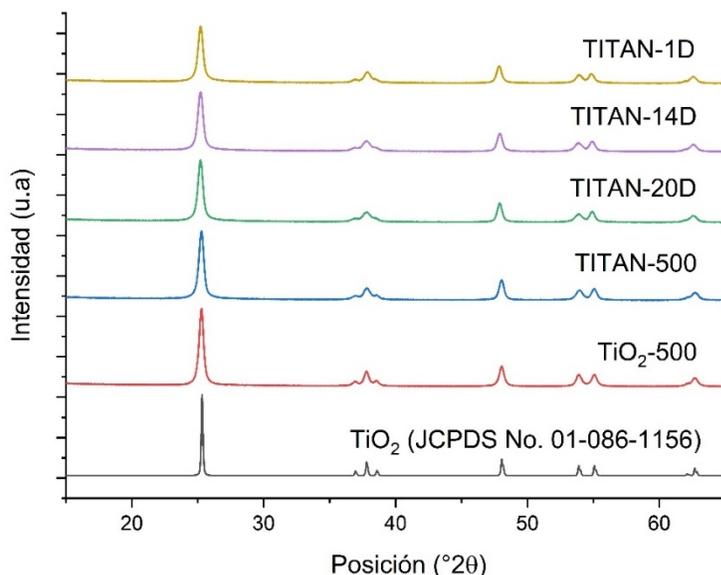


Figura 5. Difractogramas de Rayos X de los productos obtenidos de TiO₂.

El tamaño de los microdominios cristalinos han sido calculados usando la ecuación de Scherrer en la señal de mayor intensidad. Como se muestra en la Tabla 2, el tamaño de estos microdominios es mayor para el caso de las micropartículas (17.3 y 19.2 nm para TITAN-500 y TiO₂-500, respectivamente), en comparación con los productos obtenidos por la ruta atrano/hidrotermal/solvotermal (16.3, 16.8 y 16.7 nm para TITAN-1D, TITAN-14D y TITAN-20D, respectivamente). El tratamiento térmico llevado a cabo para la obtención de las micropartículas ocasionó un crecimiento del tamaño de los microdominios, y por ello, un aumento en la cristalinidad de los productos. En este sentido, se han realizado cálculos para la determinación de la cristalinidad a partir de las intensidades obtenidas en los difractogramas de rayos X de cada muestra tomando en cuenta como patrón a la muestra TiO₂ - 500. Los resultados se muestran en la Tabla 2. La cristalinidad es una de las propiedades importantes al momento de la aplicación de TiO₂ en la remediación ambiental. Deben existir sitios cristalinos para que ocurra la absorción de fotones de luz y se efectúe el fenómeno fotocatalítico [5, 7, 8]. Los resultados muestran que el tamaño de microdominio cristalino va en aumento conjuntamente con la cristalinidad.

Los resultados obtenidos de área superficial (Tabla 2) muestran una disminución de los valores de esta propiedad desde las muestras nanométricas hasta las muestras micrométricas a medida que el tamaño de microdominio y cristalinidad aumentan. Esto es debido al efecto de sinterización producido por la temperatura de calcinación para la obtención de las micropartículas, disminuyendo desde 336.1 m²/g obtenido para el producto nanométrico TITAN-1D, hasta un valor de 33.7 m²/g perteneciente al producto TiO₂ - 500. El proceso de sinterización en un material sólido viene acompañado por la disminución de su área superficial interna por colapso de poros internos e intersticiales.

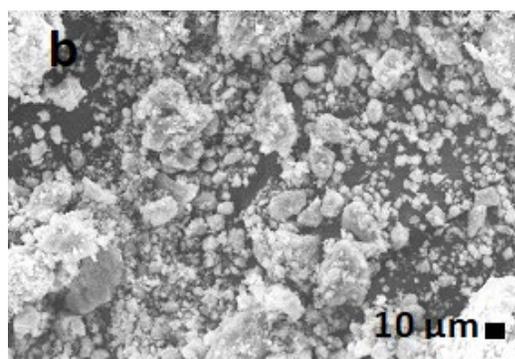
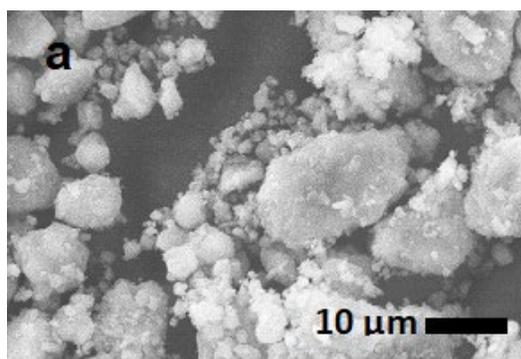
Caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM muestran los resultados de dos productos diferenciados en cuanto a tamaño de partícula, el producto microparticulado TiO₂-500 y el nanoparticulado TITAN-14D. La muestra TiO₂-500 presenta aglomeraciones de diversos tamaños (Figura 6a), conformados por partículas de tamaño en un rango de 0.2 – 0.4 μm (Figura 6b). El uso de esta muestra como patrón referencial en el cálculo de cristalinidad se debe a su tamaño de partícula y la ausencia de otras fases secundarias. La muestra TITAN-14D muestra aglomerados del orden de 4 – 40 μm en promedio (Figuras 6c y 6d). De manera similar, estos aglomerados están compuestos de cristales más pequeños.

Tabla 2. Características estructurales y morfológicas de los TiO₂ preparados.

Producto de TiO ₂	Microdominio cristalino (nm)	Cristalinidad (%)	Área Específica BET (m ² /g)
TITAN-1D	16.3	79.1	336.1
TITAN-14D	16.8	85.0	261.2
TITAN-20D	16.7	86.2	209.0
TITAN-500	17.3	94.5	157.9
TiO ₂ -500	19.2	100.0	33.7

TiO₂ – 500



TITAN-14D

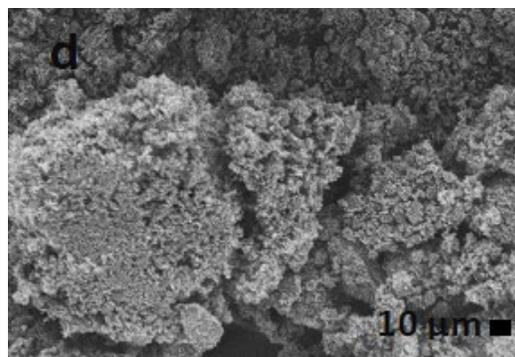
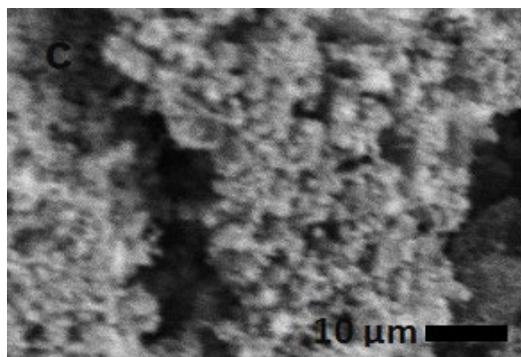


Figura 6. Micrografías SEM de las muestras sintetizadas de TiO₂: a) y b) TiO₂-500 y c) y d) TITAN-14D.

En general, no se percibe claramente una simetría aparente de los cristalitas, esto debido a las limitaciones de los instrumentos utilizados. Esta propiedad podría apreciarse a mayores magnificaciones o si los microdominios tuvieran un mayor tamaño.

Actividad fotocatalítica

Para determinar la relación entre la actividad fotocatalítica de los compuestos sintetizados a partir de TiO₂ en función del microdominio cristalino, se realizaron una serie de experimentos donde se evaluó la degradación de cianuro bajo luz UV artificial en presencia de este compuesto. La Figura 7a muestra el comportamiento de la disminución de la concentración de cianuro para los diferentes productos sintetizados a partir de TiO₂. La disminución en la concentración de cianuro es mayor para los productos de TiO₂ nanoparticulados sintetizados por la ruta de los atranos, este valor es máximo cuando se utiliza TITAN-14D. Por otro lado, una cinética de degradación más lenta se observa para el cianuro en presencia del producto TITAN-500. La disminución en la concentración de cianuro para las muestras TITAN-1D y TITAN-20D fue muy similar, cuyas tendencias casi llegan a solaparse. En cuanto al producto

TiO₂-500 que se obtuvo usando como precursor un alcóxido, presenta también una lenta disminución en la concentración, sin embargo, más rápida que el producto TITAN-500. Así mismo, se realizaron experimentos en blanco, los cuales mostraron que, en un medio de reacción en ausencia de catalizador, no existe una oxidación de cianuro significativa (<3%). Por tanto, se demuestra que el proceso fotocatalítico de oxidación es debido al TiO₂.

Adicionalmente, se ha aplicado el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood al proceso de fotocatalisis heterogénea de las muestras de TiO₂, cuya expresión lineal a bajas concentraciones es [22, 23]:

$$\ln \frac{C_{CN_0^-}}{C_{CN_t^-}} = kt \quad (1)$$

donde $C_{CN_0^-}$ es la concentración de cianuro inicial, $C_{CN_t^-}$ es la concentración de cianuro al tiempo t y k es la constante global de pseudo primer orden de la reacción de oxidación del cianuro. La Figura 7b muestra el ajuste de los datos experimentales a la Ec. (1) de pseudo primer orden para cada material sintetizado. En la figura 7b se observa que los datos siguen un comportamiento lineal donde la pendiente corresponde a la constante cinética de pseudo primer orden. Los valores de constantes y coeficientes de determinación obtenidos de la regresión lineal se muestran en la Tabla 3. La cercanía de los coeficientes de determinación a la unidad nos indica un buen ajuste de los datos experimentales a una cinética de pseudo primer orden.

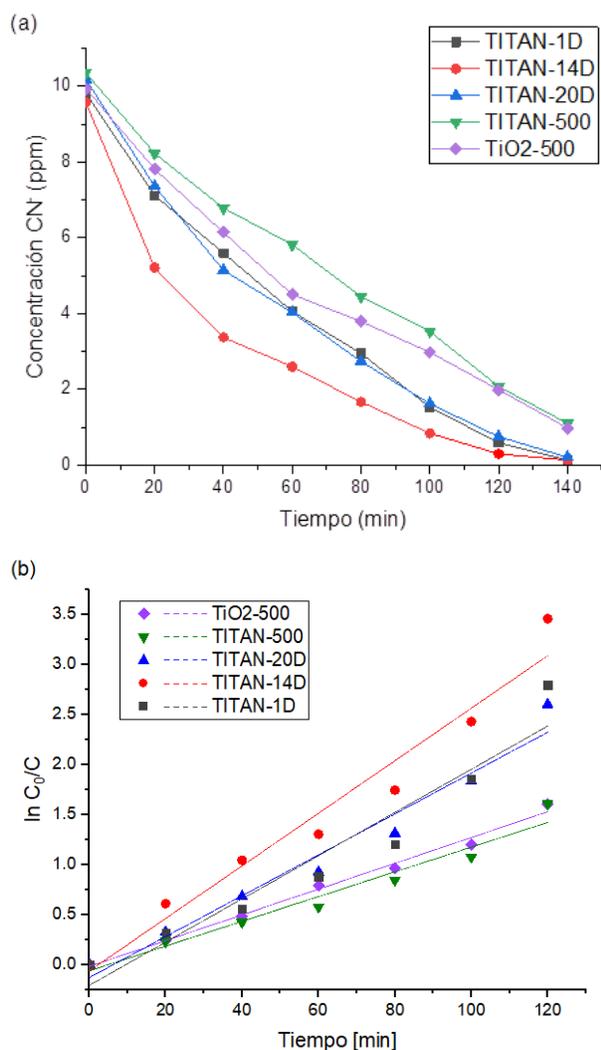


Figura 7. a) Efecto de las nano y micropartículas obtenidas de TiO₂ en la variación de la concentración de CN⁻; y; b) ajuste cinético a una reacción de pseudo primer orden de la degradación de cianuro para cada producto de TiO₂ sintetizado.

Tabla 3. Valores obtenidos de constantes de pseudo primer orden y coeficientes de determinación a partir del modelo de Langmuir-Hinshelwood para cada producto de TiO₂ sintetizado.

Producto	k [min ⁻¹]	R ²
TITAN-1D	0.0276	0.8893
TITAN-14D	0.0289	0.9627
TITAN-20D	0.0251	0.9217
TITAN-500	0.0148	0.9342
TiO ₂ -500	0.0151	0.9557

Los resultados muestran que los productos obtenidos por la ruta de los atranos (TITAN-1D, TITAN-14D y TITAN-20D) producen constantes de velocidad de degradación del cianuro más elevadas que los productos calcinados (TITAN-500 y TiO₂-500). Los primeros tienen mayor actividad fotocatalítica debido al menor tamaño de partícula y a la mayor área superficial que poseen. El producto TITAN-500 obtenido a partir de la calcinación de nanopartículas tiene una menor actividad fotocatalítica comparado con las nanopartículas no calcinadas. Esto, es debido a la sinterización de las partículas por el tratamiento térmico aplicado, disminuyendo mucho el área superficial del producto, pero, por otro lado, incrementando su cristalinidad. Puede observarse que el área superficial juega un rol muy importante en la degradación por fotocatalisis empleando catalizadores. Lo cual, es evidente, debido al mayor número de sitios activos disponibles en donde se llevan a cabo los procesos de fotodegradación.

EXPERIMENTAL

Preparación de los productos de TiO₂

Las nanopartículas de TiO₂ han sido sintetizadas por la ruta atrano hidrotérmico-solvotérmico. Para la preparación del precursor titanatrano se siguió el procedimiento descrito por Laura et al. [24]. En un vaso de precipitados se calentó 11.6 ml (0.0875 moles) de trietanolamina (TEAH₃, 98%, Sigma-Aldrich) hasta una temperatura de 130-140 °C. Luego, se añadió lentamente 7.6 ml (0.0250 moles) de isopropóxido de titanio (TTIP, 97%, Sigma-Aldrich). Se dejó en agitación por aproximadamente 60 minutos a la temperatura mencionada para asegurar la eliminación del grupo alcohólico (Parte I). En seguida, la solución del complejo titanatrano formado se enfrió a 70°C y se añadió lentamente 125.3 ml (6.95 moles) de agua destilada, obteniendo así una relación molar 2Ti:7TEAH₃:556H₂O (Parte II).

Se prepararon diferentes soluciones de estos clústeres de oxo-hidroxo-atrano de titanio, variando en cada una el tiempo de envejecimiento (1, 14 y 20 días, muestras denominadas TITAN-1D, TITAN-14D y TITAN-20D, respectivamente). Se controló el crecimiento de los clústeres por la técnica de DLS (Dynamic Light Scattering) con un equipo Malvern Instruments modelo Nano S90. Estas soluciones fueron sometidas a un tratamiento hidrotérmico y solvotérmico en recipientes de teflón y autoclaves de acero siguiendo el procedimiento propuesto por Aliaga [21], que consistieron en tratamientos a 140°C por 30 minutos y a 180°C por 6 horas, respectivamente.

Las micropartículas de TiO₂ fueron sintetizadas mediante dos procedimientos: El primero por sinterización, por tratamiento térmico a 500 °C por 1 hora a 2°C/min de las nanopartículas obtenidas por la ruta de los atranos, cuya muestra fue denominada TITAN-500. El segundo, por el método sol-gel partiendo de un alcóxido como precursor, al cual se añadió agua destilada gota a gota hasta verificar que no haya la formación de más precipitado, asegurándose la precipitación completa del titanio. El producto obtenido se secó a temperatura ambiente, se molió y se llevó a un tratamiento térmico a 500 °C por 3 horas a 2°C/min. Esta muestra fue denominada como TiO₂-500.

Caracterización estructural y morfológica

Las muestras obtenidas de TiO₂ (nano y micropartículas) se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos X utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean X'Pert Powder con radiación de Cu (Kα1 = 1.5418 Å) en el rango de 5 a 80° con un incremento de 0.017° en 2θ. Los difractogramas obtenidos fueron analizados mediante el software X'pert para determinar las fases cristalinas, y calcular los tamaños de cristalito.

La morfología y homogeneidad de las muestras se determinaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido con un microscopio de la marca PHILIPS FEI modelo XL-30 con un voltaje de aceleración de electrones de 10.0 – 15.0 kV sin recubrimiento, De esa manera, se obtuvieron imágenes entre 200 y 10000X de magnificación.



El área superficial de los materiales fue determinada por fisisorción de N₂ mediante el método BET empleando un equipo ChemBET Pulsar TPR/TPD de la marca Quantachrome Analysis acoplado a un cromatógrafo de gases (GC). La desgasificación se realizó en un flujo constante de nitrógeno a 200°C por 3 horas. Las pruebas de fisisorción se realizaron a presiones relativas dentro del rango BET (0.1 – 0.3) con una mezcla de helio y nitrógeno controlados por controladores de flujo másico (MGC).

Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor a escala laboratorio (caja negra), empleando como fuente de irradiación lámparas ultravioleta UV-A. Las condiciones de operación fueron: agitación de 100 rpm, irradiancia de las lámparas de 40 – 44 W/m², temperatura promedio de 20°C, pH inicial entre 11.5 a 11.9, concentración inicial de CN⁻ de 10 ppm y relación molar [TiO₂]:[CN⁻] = 19.3. La determinación de la concentración de CN⁻ se realizó utilizando un electrodo de ion selectivo de media celda de estado sólido de la marca HANNA modelo HI 4009.

Durante los experimentos fotocatalíticos se tomaron alícuotas de 20 ml cada 20 minutos para medir la concentración de cianuro durante 140 minutos de reacción. Cada experimento se realizó por triplicado.

Se realizaron pruebas en blanco con luz UV y sin fotocatalizador para poner en evidencia la ausencia de oxidación fotocatalítica de cianuro, siendo responsable del proceso el TiO₂.

CONCLUSIONES

Se han sintetizado nanopartículas de TiO₂ de tamaños controlados con buena cristalinidad y área superficial obtenidas mediante el método de síntesis atrano/hidrotermal/solvotermal. La ruta de los atranos permitió un control de las reacciones de hidrólisis y condensación mediante la incorporación de la trietanolamina como agente quelante. A su vez, se permitió la expansión del índice de coordinación del titanio de (V) a (VI), que hace que estos clústeres de oxo-hidroxilo – atrano de titanio sean muy estables en el tiempo. De esa manera, se logró su formación y crecimiento controlado. Además, los tratamientos hidrotermal y solvotermal proporcionaron, a los materiales, homogeneidad y cristalinidad con una fase tipo anatasa. Así, se logró una síntesis amigable a bajas temperaturas.

Los resultados obtenidos de fotocatalisis mostraron que debe existir un adecuado equilibrio entre la cristalinidad y el área superficial para un óptimo desempeño en la actividad fotocatalítica del material. Éstos dos parámetros son relevantes al momento de aplicarlos como fotocatalizadores. El primero, por la disponibilidad de sitios activos cristalinos capaces de ser activados por fotones de luz y llevar a cabo las reacciones químicas. Y el segundo, por la accesibilidad en mayor número a los sitios activos dentro de la partícula. De esta forma, el producto obtenido con mejores características estructurales y morfológicas es el TITAN-14D, correspondiente a 14 días de envejecimiento, que alcanzó una degradación de cianuro del 98.57% a los 140 minutos de reacción.

RECONOCIMIENTOS

La Cooperación Sueca para el Desarrollo ASDI en Bolivia es reconocida por su contribución al presente trabajo. Se agradece al Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IGEMA, al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales IIMETMAT y al Instituto de Investigaciones Físicas IIF por la colaboración en la caracterización estructural, morfológica y de pruebas fotocatalíticas. En memoria del Dr. Saúl Cabrera.

REFERENCIAS

- ¹Rafique, M., Tahir, M.B., Rafique, M.S., Hamza, M., Chapter 1 - History and fundamentals of nanoscience and nanotechnology, In *Micro and Nano Technologies* ed by Rafique, M., Tahir, M.B., Rafique, M.S., Hamza, M., **2020**, Elsevier, Pakistan, 1-25. DOI: [10.1016/B978-0-12-821192-2.00001-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821192-2.00001-2)
- ²Lin, H., Huang, C. P., Li, W., Ni, C., Shah, S. I., Tseng, Y. H. **2006**, Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, *68* (1-2), 1-11. DOI: [10.1016/j.apcatb.2006.07.018](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.018)
- ³Maira, A. J., Yeung, K. L., Lee, C. Y., Yue, P. L., Chan, C. K. **2000**, Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, *192* (1), 185-196. DOI: [10.1006/jcat.2000.2838](https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2838)
- ⁴Liu, S., Jaffrezic, N., Guillard, C. **2008**, Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO₂ catalysts. *Applied Surface Science*, *255* (5), 2704-2709. DOI: [10.1016/j.apsusc.2008.07.191](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.191)
- ⁵Zhu, L., Liu, K., Li, H., Sun, Y., & Qiu, M. (2013). Solvothermal synthesis of mesoporous TiO₂ microspheres and their excellent photocatalytic performance under simulated sunlight irradiation, *Solid State Sciences*, *20*, 8-14.



- ⁶Buraso, W., Lachom, V., Siriya, P., Laokul, P. **2018**, Synthesis of TiO₂ nanoparticles via a simple precipitation method and photocatalytic performance, *Materials Research Express*, 5 (11), 1-10. DOI: [10.1088/2053-1591/aadbff0](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadbff0)
- ⁷Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S. I. **1997**, Photocatalytic activity of amorphous– anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (19), 3746-3752. DOI: [10.1021/jp962702+](https://doi.org/10.1021/jp962702+)
- ⁸Tian, G., Fu, H., Jing, L., Xin, B., Pan, K. **2008**, Preparation and characterization of stable biphasic TiO₂ photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (8), 3083-3089. DOI: [10.1021/jp710283p](https://doi.org/10.1021/jp710283p)
- ⁹Zhang, Z., Wang, C. C., Zakaria, R., Ying, J. Y. **1998**, Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 102 (52), 10871-10878. DOI: [10.1021/jp982948+](https://doi.org/10.1021/jp982948+)
- ¹⁰Qureshi, T., Bakhshpour, M., Çetin, K., Topçu, A. A., Denizli, A. Wastewater Treatment: Synthesis of Effective Photocatalysts Through Novel Approaches, In: *Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, ed by E. Fosso-Kankeu, S. Pandey and S.S. Ray, **2020**, Scrivener Publishing LLC, 33-64. DOI: [10.1002/9781119631422.ch2](https://doi.org/10.1002/9781119631422.ch2)
- ¹¹Cabrera, S., El Haskouri, J., Guillem, C., Latorre, J., Beltrán-Porter, A., Beltrán-Porter, D., Marcos, M. D., Amoros, P. **2000**, Generalised syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route. *Solid State Sciences*, 2 (4), 405-420. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)00152-7](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)00152-7)
- ¹²Cabrera, S. **1999**, Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPOs mesoporosos con tamaño de poro modulable, Universitat de València, Valencia, España.
- ¹³Laura, M., Santelices, J. C., Cabrera, S. **2018**, TOHAC (Titanium-Oxo-Hidroxo-Atrade Cluster): Nucleación en Sistema Acuoso, *Revista Boliviana de Química*, 35 (2), 64-72.
- ¹⁴Barringer, E. A., Bowen, H. K. **1985**, High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. 1. Synthesis and physical properties, *Langmuir*, 1 (4), 414-420. DOI: [10.1021/la00064a005](https://doi.org/10.1021/la00064a005)
- ¹⁵Hanaor, D. A. H., Chironi, I., Karatchevtseva, I., Triani, G., Sorrell, C. C. **2012**, Single and mixed phase TiO₂ powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide, *Advances in Applied Ceramics*, 111 (3), 149-158. DOI: [10.1179/1743676111Y.0000000059](https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000059)
- ¹⁶Bonchio, M., Licini, G., Modena, G., Moro, S., Bortolini, O., Traldi, P., Nugent, W. A. **1997**, Use of electrospray ionization mass spectrometry to characterize chiral reactive intermediates in a titanium alkoxide mediated sulfoxidation reaction, *Chemical Communications*, (9), 869-870. DOI: [10.1039/A701227F](https://doi.org/10.1039/A701227F)
- ¹⁷Bonchio, M., Licini, G., Modena, G., Bortolini, O., Moro, S., Nugent, W. A. **1999**, Enantioselective Ti (IV) Sulfoxidation Catalysts Bearing C₃-Symmetric Trialkanolamine Ligands: Solution Speciation by ¹H NMR and ESI-MS Analysis, *Journal of the American Chemical Society*, 121 (26), 6258-6268. DOI: [10.1021/ja983569x](https://doi.org/10.1021/ja983569x)
- ¹⁸Kemmitt, T., Al-Salim, N. I., Gainsford, G. J., Henderson, W. **1999**, Titanium Amino Alcohol Complexes from α -Titanic Acid: X-Ray Crystal Structure of Titanium Bis [2, 2'-(methylimino) diethanolate], *Australian Journal of Chemistry*, 52 (10), 915-920. DOI: [10.1071/CH99089](https://doi.org/10.1071/CH99089)
- ¹⁹Cabrera, S., Ajpi, C., Laura, M. G., Santelices, J. C., Yapu, E. L., Pantoja, D., Ramirez, R., Blanco, M., García, G. Metal Oxo-Hidroxo-Atrane Clusters (MOHAC) for control of particle size in the synthesis of metal (IV) oxide nanoparticles (M = Ti, Sn), In press.
- ²⁰Kemmitt, T., Al-Salim, N. I., Gainsford, G. J. **2000**, Isolation and structural characterization of triethanolaminotitanatranes: X-ray structures of partial hydrolysis condensates, *Inorganic Chemistry*, 39 (26), 6067-6071. DOI: [10.1021/ic000510u](https://doi.org/10.1021/ic000510u)
- ²¹Aliaga, V. G. **2017**, Control del crecimiento y la morfología del material compuesto CuInS₂/TiO₂ particulado sintetizado mediante el método atrano-solvotermal para su aplicación fotocatalítica, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <https://repositorio.umsa.bo/bitstream/handle/123456789/17869/TM-322.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- ²²Zaahari, N. A. A., Huat, T. L., Kaus, N. H. M., Kassim, M. H. M., & Othman, M. Z. **2019**, Remarkable Catalytic Activity of CMC/BiFeO₃ Nanocomposite Film for the Degradation of Methyl Orange Under Direct Sunlight Radiation, *Journal of Physical Science*, 30 (Supp.2), 23-40. DOI: [10.21315/jps2019.30.s2.3](https://doi.org/10.21315/jps2019.30.s2.3)
- ²³Aisien, F. A., Amenaghawon, N. A., Ekpenisi, E. F. **2013**, Photocatalytic decolourisation of industrial wastewater from a soft drink Company, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 9, 11-16.



Raysa Ramírez et al.

Revista Boliviana de Química, 2024, Vol. 41, N°2, 94-106

<https://doi.org/10.34098/2078-3949.41.2.3>

²⁴Laura, M. G. **2017**, Caracterización de la formación de partículas oxo-alcoxo metálicos (M= Ti, Si, Al) obtenidas mediante procesos de química suave a partir de complejos tipo atrano, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <https://repositorio.umsa.bo/bitstream/handle/123456789/17875/TM-323.pdf?sequence=1&isAllowed=y>