



Evaluación de la temperatura y el tiempo de calcinación en la síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO₂ para el uso como agente antibacterial

Evaluation of the calcination temperature and time in the synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for use as an antibacterial agent

Ever Ingaruca Álvarez¹, Edgar Rojas Zacañas¹, Orlando Vilca Moreno¹, Henry Ochoa León¹, Elí Caro Meza², Evelyn Tinoco Bernuy³

E-mail: eingaruca@uncp.edu.pe / edgarrojas@uncp.edu.pe / ovilca@uncp.edu.pe / hochoa@uncp.edu.pe / ecaro@uncp.edu.pe

Cómo citar

Ingaruca Álvarez, E.; Rojas Zacañas, E.; Vilca Moreno, O.; Ochoa León, H.; Caro Meza, E. & Tinoco Bernuy, E. (2020). *Evaluación de la temperatura y el tiempo de calcinación en la síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO₂ para el uso como agente antibacterial*. Revista de la UNCP: 17(1), 115-118. <https://doi.org/10.26490/uncp.prospectivauniversitaria.2020.17.1384>

Resumen

Las nanopartículas de TiO₂ en el tratamiento final de las aguas residuales municipales es de gran importancia, por considerarse un material para la desinfección de coliformes totales debido a su propiedad antibacterial con respecto a su tamaño de partícula. En el presente trabajo, se ha estudiado la influencia de la temperatura y el tiempo de calcinación durante el proceso de síntesis de nanopartículas de óxido de titanio. Los resultados indican que para temperaturas de calcinación entre 300 y 700 °C se obtienen nanopartículas de TiO₂ de diámetros hidrodinámicos que varían de 12 a 60 nm, los cuales fueron hallados con un tiempo de calcinación de 1 hora y 30 minutos. Estos resultados indicarían que para tamaños de nanopartículas de TiO₂ inferiores a 60 nm se lograría una disminución de la población bacteriana presente en las aguas residuales municipales tratadas y con lo cual se facilitaría el reúso de estas aguas por la aplicación de una nueva tecnología.

Palabras clave: calcinación, nanopartículas TiO₂, diámetro hidrodinámico, agente antibacterial, temperatura

Abstract

TiO₂ nanoparticles in the final treatment of municipal wastewater are of great importance, as they are considered a material for the disinfection of total coliforms due to their antibacterial property with respect to their particle size. In the present work, the influence of temperature and calcination time during the synthesis process of titanium oxide nanoparticles has been studied. The results indicate that for calcination temperatures between 300 and 700 °C, TiO₂ nanoparticles with hydrodynamic diameters ranging from 12 to 60 nm are obtained, which were found with a calcination time of 1 hour and 30 minutes. These results would indicate that for sizes of TiO₂ nanoparticle below 60 nm, a decrease in the bacterial population present in treated municipal wastewater would be achieved, thus facilitating the reuse of these waters through the application of a new technology.

Keywords: calcination, TiO₂ nanoparticles, hydrodynamic diameter, antibacterial agent, temperature

¹Docente de la Fac. de Ingeniería Química / ²Fac. de Minas / ³Fac. de Agronomía

Introducción

El problema de las afecciones salubres generadas por los microorganismos patógenos y fecales presentes en las aguas residuales municipales, afectan a la salud de las poblaciones. El Estado no interviene mediante el Ministerio de Vivienda, Construcción y Saneamiento, al no implementar nuevas tecnologías en el tratamiento de las aguas residuales municipales. La presencia de los coliformes genera enfermedades, como fiebre tifoidea, meningoencefalitis, amebiasis, cólera, gastroenteritis, entre otras, siendo las causas de morbilidad y mortalidad, especialmente en niños de la región Junín.

Para generar nuevas alternativas de tratamiento final de las aguas residuales municipales es necesario investigar el uso de nanopartículas de TiO_2 , como antibacteriana para mejorar la calidad de las aguas tratadas y cuya finalidad superior sea reutilizar en la agricultura para proteger la seguridad agrícola y alimenticia de nuestras poblaciones. Resolver este problema daría una gran variedad de modificaciones del uso del agua en el desarrollo futuro y ofrecería grandes oportunidades seguras para el reuso de las aguas residuales.

Las nanopartículas de TiO_2 son materiales de gran importancia tecnológica por sus propiedades fisicoquímicas y sus métodos de síntesis se puede realizar mediante sol-gel y de acuerdo al precursor polimérico o de Pechini (Andrea et al., 2011). Pero, para la síntesis de nanopartículas de TiO_2 en fase anatasa, utilizando como precursor el oxisulfato de titanio con temperaturas de 300 y 500 °C y para períodos de tiempos de 30 y 60 minutos de calcinación ha sido realizada por Mosquera et al. (2015). La síntesis de nanopartículas de óxido de titanio se puede también, obtener a partir de los precursores de tetracloruro de titanio (TiCl_4) con hidróxido de amonio (NH_4OH) para conseguir una morfología de nanocristales (Enríquez et al., 2008).

Durante la síntesis de nanopartículas de TiO_2 del tipo anatasa aplicando el método de sol-gel se puede añadir ácidos durante la formación, con la finalidad de mejorar la síntesis y disminuir el tamaño de las nanopartículas hasta llegar a los 5 nm de diámetro a una temperatura menor a 600 °C de calcinación (Lusvardi et al., 2017).

Las nanopartículas de óxido de titanio de tamaños menores a 250 nm es aplicable en las plantas de tratamiento de aguas residuales y que en su mayor parte van a constituir los lodos formados durante la biodegradación de la materia orgánica y que solamente en un 3 a 4% se encuentran en las aguas residuales tratadas y que, esta concentración, no representa ningún efecto negativo (Gartiser et al., 2014).

Tiempo de calcinación durante la síntesis de nanopartículas de TiO_2

El tiempo de calcinación también influye en el tamaño de las nanopartículas de dióxido de titanio, tanto para el tipo anatasa y rutilo. Por el método gel-sol se obtienen nanopartículas con estructuras cristalinas de anatasa a temperaturas entre 500 y 600 °C. El mejor tiempo de calcinación es de 3 horas en donde se encuentran tamaños de partículas en el rango de 10-50 nm (Wetchakun et al., 2012).

Temperatura de calcinación durante la síntesis de nanopartículas de TiO_2

La calcinación en la síntesis de TiO_2 se realiza a temperaturas entre 400 y 700 °C y, a medida que aumenta la temperatura, las NPS- TiO_2 también crecen de tamaño. Este crecimiento del tamaño de las partículas de óxido de titanio se identifica mediante imágenes de TEM o SEM (Buraso et al., 2018). La estabilidad del tamaño de partícula del óxido de titanio del tipo anatasa se logra a una temperatura de calcinación de 600 °C (Leyva-Porras et al., 2015).

A partir de poliol, utilizando butóxido de titanio (IV) como fuente de titanio, acetona como fase oleosa y etilenglicol como estabilizador, también se pueden obtener las nanopartículas de TiO_2 del tipo anatasa y rutilo a unas temperaturas de calcinación desde 300 a 1000 °C. El efecto de la temperatura es directamente proporcional al diámetro hidrodinámico de las nanopartículas. A temperaturas de calcinación menores a 300 °C, se producen nanopartículas TiO_2 del tipo anatasa; a temperaturas entre 400 y 600 °C, se producen las nanopartículas del tipo anatasa y rutilo; pero, para temperaturas mayores a 700 °C se producen solamente las del tipo rutilo (Shah & Rather, 2021).

La temperatura de calcinación, que varía entre 300 y 1100 °C, también influye en la formación de fases mixtas de brookita/rutilo de las nanopartículas de TiO_2 ; es por ello que, a partir de los 700 °C se produce la fase rutilo hasta los 1100 °C, dando las mejores propiedades para la inhibición de las bacterias e, inclusive, para algunos virus como de la gripe, siendo estas consideradas de mayor aplicabilidad para aplicaciones ambientales (Kim et al., 2021).

Materiales y métodos

Equipos

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM), marca TESCAN, modelo MI-RA3-LMU; analizador de nanopartículas y; analizador de potencial Z (DLS), marca NICOMP PSS Z3000; los dos últimos analizadores, del Centro de Investigación de Nanotecnología de la Facultad

de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Centro del Perú. Sonificador, marca BRANSON, modelo SFX250; termómetro digital, tipo lapicero, marca BOECO, modelo TP101; mufla, horno de cámara marca: PROTHERM, modelo: ECO 110/15 con capacidad de 15 litros, temperatura máxima: 1100 °C.

Materiales

Micropipetas, tubos de ensayo, matraz Erlenmeyer, vasos de precipitación, fiola, lunas de reloj, buretas, cronómetro, máscara de seguridad, papel filtro, pinza, bolsas herméticas, embudo, cuchara y espátula metálica.

Reactivos e insumos

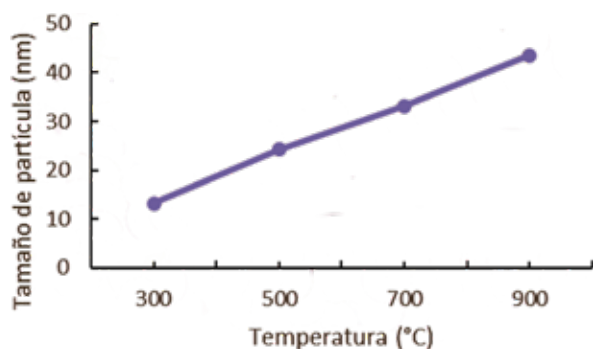
Oxisulfato de titanio Q.P. ($\text{TiOSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio Q.P., agua desionizada (Millipore), alcohol etílico absoluto, peróxido de hidrógeno y consumibles para SEM.

Resultados

Los resultados de la síntesis de nanopartículas de TiO_2 se realizó de acuerdo a la información de (Mosquera et al., 2015) y, la calcinación se realizó a temperaturas de 300, 500, 700 y 900 °C para períodos de tiempo de 30, 60, 90 y 120 minutos (Figura 1).

Figura 1

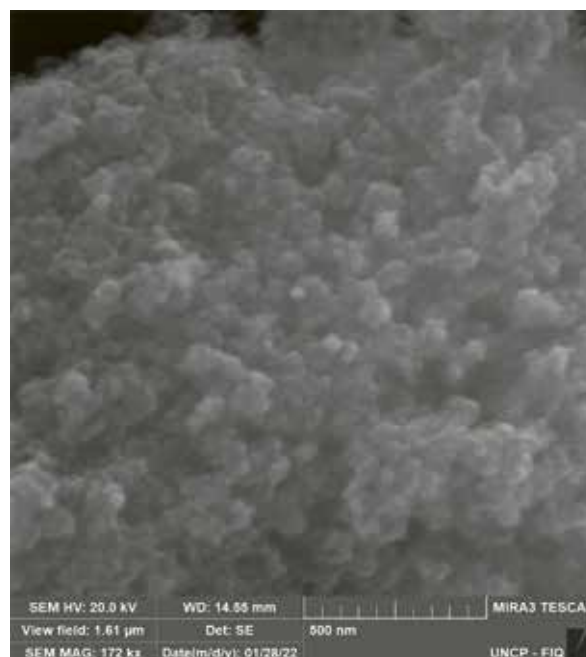
Diámetros de las nanopartículas de TiO_2 para las temperaturas de calcinación.



Al trabajar con temperaturas de calcinación de 300 a 700 °C, se obtuvo un tamaño de partículas entre 12.2 y 13.2 nm, similar a lo reportado por Buraso et al. (2018) quienes reportaron tamaños de diámetros dinámicos entre 11.3 y 27.4 nm pero ellos solo trabajaron para temperaturas de calcinación de 400 °C. En la investigación de Andrea et al. (2011) y Wetchakun et al. (2012) también determinaron tamaño de partículas menores a 100 nm para temperaturas mayores a 450 °C; sin embargo, estos diámetros no fueron medidos debido a que su morfología estuvo aglomerada. Este caso de aglomeración, también se puede apreciar en la Figura 2, debido a la poca dispersión durante la sonicación de la muestra antes de visualizar las imágenes en el SEM.

Figura 2

Micrografía de nanopartículas de TiO_2 calcinados a 700 °C por 90 minutos.



El tamaño promedio de las nanopartículas de TiO_2 que tienen la morfología cristalina y esférica han variado entre 12.2 y 63.31 nm (Figura 3), concordante con los resultados de Shah & Rather (2021) quienes determinan diámetros hidrodinámicos entre 9,3 y 66,9 nm para temperaturas de calcinación desde 300 a 1000 °C.

Figura 3

Micrografía de nanopartículas de TiO_2 calcinados a 700 °C con diámetro promedio de 33 nm.

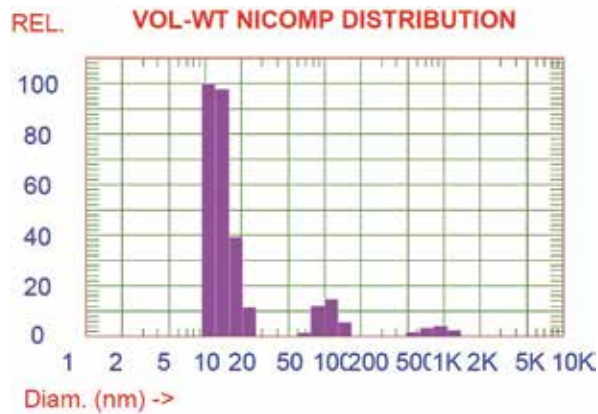


Los resultados que se obtuvieron a condiciones de 700 °C durante los 90 minutos de calcinación en la formación de las NPS- TiO_2 se obtuvo nanopartículas

las de 13 nm como promedio (Figura 4), similar a lo reportado por Mosquera et al. (2015) quienes determinaron 10 nm de diámetro de las NPS-TiO₂ anatasa.

Figura 4

Histograma de Números obtenido del equipo DLS durante la caracterización de las NPs-TiO₂ para diámetros de 13 nm.



Conclusiones

- Para obtener nanopartículas de TiO₂ con diámetros hidrodinámicos entre 12 y 30 nm se debe trabajar a temperaturas de calcinación de 300 a 700 °C.
- El tiempo de calcinación para la formación de nanopartículas de TiO₂ de tamaños menores a 60 nm debe ser de 90 minutos.

Referencias bibliográficas

- Andrea, M.; Urbano, V.; Fernández, Y. O.; Mosquera, P.; Enrique, J. & Páez, R. (2011). *Nanopartículas de TiO₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos*. Revista Científica Ingeniería y Desarrollo, 29(2), 186-201–201.
- Buraso, 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), 0–10. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aadbf0>
- Enríquez, J. M. H.; Serrano, L. A. G.; Soares, B. H. Z.; Alamilla, R. G.; Resendiz, B. B. Z. & Sánchez, T. D. A. (2008). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂ - Anatasa*. Superficies y Vacío, 21(4), 1–5.
- Gartiser, S.; Flach, F.; Nickel, C.; Stintz, M.; Dammé, S.; Schaeffer, A.; Erdinger, L. & Kuhlbusch, T. A. J. (2014). *Behavior of nanoscale titanium dioxide in laboratory wastewater treatment plants according to OECD 303 A*. Chemosphere, 104, 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.015>
- Kim, M. G.; Kang, J. M.; Lee, J. E.; Kim, K. S.; Kim, K. H.; Cho, M. & Lee, S. G. (2021). *Effects of calcination temperature on the phase composition, photocatalytic degradation and virucidal activities of TiO₂ nanoparticles*. ACS Omega, 6(16), 10668–10678. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00043>
- Leyva-Porras, C.; Toxqui-Teran, A.; Vega-Becerra, O.; Miki-Yoshida, M.; Rojas-Villalobos, M.; García-Guaderrama, M. & Aguilar-Martínez, J. A. (2015). *Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanoparticles by an acid assisted sol-gel method*. Journal of Alloys and Compounds, 647, 627–636. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.041>
- Lusvardi, G.; Barani, C.; Giubertoni, F. & Paganeli, G. (2017). *Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles for the reduction of water pollutants*. Materials, 10(10), 1–11. <https://doi.org/10.3390/ma10101208>
- Mosquera, E.; Rosas, N.; Debut, A. & Guerrero, V. H. (2015). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método sol-gel*. Revista Politécnica, 36(3), 7. https://www.revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/525/pdf
- Shah, A. H. & Rather, M. A. (2021). *Effect of calcination temperature on the crystallite size, particle size and zeta potential of TiO₂ nanoparticles synthesized via polyol-mediated method*. Materials Today: Proceedings, 44(xxxx), 482–488. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.199>
- Wetchakun, N.; Incessungvorn, B.; Wetchakun, K. & Phanichphant, S. (2012). *Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO₂ nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method*. Materials Letters, 82, 195–198. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.092>