

Acoplamiento de CdS/g-C₃N₄ en la degradación fotocatalítica de tetraciclina

Diana B. Hernández-Uresti^A, Sergio Obregón Alfaro^A,
Alejandro Vázquez Dimas^B

^AFacultad de Ciencias Físico Matemáticas, UANL, México

^BFacultad de Ciencias Químicas, UANL, México

ing.dianahdz@gmail.com

RESUMEN

En este documento se reporta la preparación de un sistema acoplado CdS/g-C₃N₄ con un comportamiento fotocatalítico superior a los semiconductores CdS y g-C₃N₄. La preparación del nitruro de carbono (g-C₃N₄) fue llevada a cabo mediante la calcinación de un precursor orgánico con alto contenido de nitrógeno. Luego, nanopartículas de CdS fueron añadidas en la superficie del g-C₃N₄ mediante la síntesis del sulfuro de cadmio bajo irradiación de microondas. De esta manera, el sistema acoplado CdS/g-C₃N₄ fue caracterizado por difracción de rayos X y espectroscopia de reflectancia difusa. El sistema fue evaluado mediante la degradación fotocatalítica del antibiótico tetraciclina bajo irradiación UV-vis. Se observó que la incorporación de CdS en la superficie del nitruro de carbono incrementó el comportamiento fotocatalítico hasta la obtención de velocidades de reacción iguales a $1.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, en el caso de la muestra con 8% CdS/g-C₃N₄.

PALABRAS CLAVE

g-C₃N₄, CdS, fotocatalisis, tetraciclina.

ABSTRACT

This document reports the preparation of a coupled system CdS/g-C₃N₄ with an enhanced photocatalytic behavior compared with the pristine CdS and g-C₃N₄ semiconductors. The preparation of the carbon nitride (g-C₃N₄) was carried out through a thermal treatment to an organic precursor with high nitrogen amount. Then, CdS nanoparticles were added to the surface of g-C₃N₄ by means the synthesis of the cadmium sulfide under microwave irradiation. Thus, the coupled system CdS/g-C₃N₄ was characterized by X-ray diffraction and diffuse reflectance spectroscopy. The heterojunction system was evaluated through the photocatalytic degradation of the antibiotic tetracycline under UV-vis irradiation. It was observed that the incorporation of CdS on the surface of the carbon nitride increased the photocatalytic behavior until reaction rates values of $1.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ for the sample with 8% CdS/g-C₃N₄.

KEYWORDS

g-C₃N₄, CdS, Photocatalysis, Tetracycline.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los procesos avanzados de oxidación son considerados alternativas emergentes en la remoción de contaminantes nocivos para la salud humana. Entre estos procesos, la fotocatalisis heterogénea es una novedosa técnica que ha sido aplicada en numerosos procesos relacionados a la remediación medioambiental, que incluye aguas residuales, aire y suelos así como en procesos de interés energético (producción de H₂ mediante disociación del agua o reducción de CO₂ para obtener combustibles).^{1,2} El mayor incentivo que provee la fotocatalisis es la posibilidad de utilizar radiación solar como fuente de energía para activar las reacciones, lo que le otorga un significativo valor ambiental siendo un claro ejemplo de tecnología sustentable.

Por otro lado, la fotocatalisis heterogénea presenta grandes ventajas sobre los métodos tradicionales de tratamiento de aguas residuales dado que posee la capacidad de lograr una degradación completa de los contaminantes así como una alta eficiencia de mineralización de casi todos los compuestos orgánicos. Es por ello que algunos autores la consideran como un ejemplo de fotosíntesis artificial, tal como lo muestra la figura 1.³ Diversos materiales han sido examinados como fotocatalizadores, siendo los semiconductores los de mayor auge debido a su rendimiento como, TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, entre otros. El semiconductor TiO₂ anatasa tiene mayor aplicación debido a su alta estabilidad y bajo costo.⁴

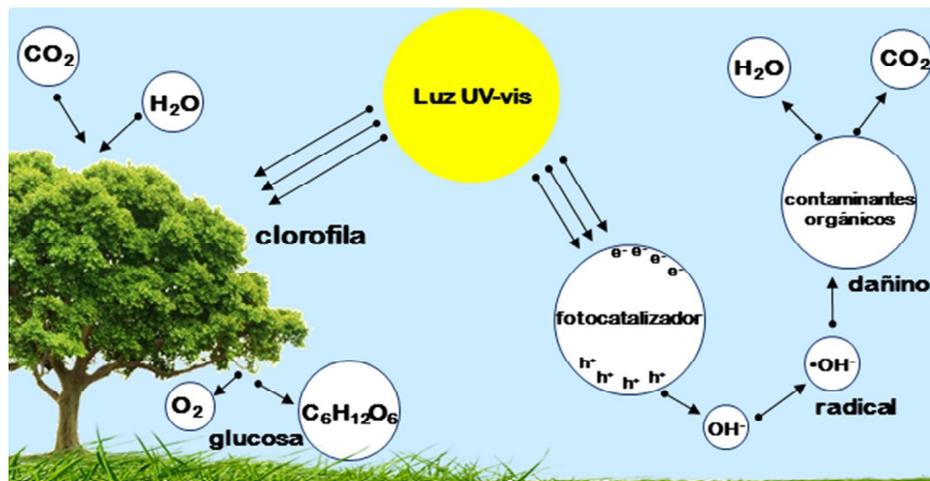


Fig. 1. Comparación esquemática entre la fotocatalisis y la fotosíntesis.

Recientemente, el nitruro de carbono (g-C₃N₄) ha recibido una amplia atención debido a su prominente eficiencia fotocatalítica en la producción de hidrogeno y oxígeno a partir de moléculas de agua bajo irradiación de luz visible.⁵ Otras de sus ventajas consisten en su alta estabilidad química y facilidad de preparación a partir de la policondensación de compuestos orgánicos con alto contenido de nitrógeno.⁶ La configuración atómica propuesta para este material consiste en estructuras bidimensionales de unidades heptazina (tristriazina) conectadas a través de aminas ternarias, tal como se muestra en la figura 2.⁷ Basados en los reportes encontrados en literatura, podemos afirmar que el uso del g-C₃N₄ constituye la vanguardia de la fotocatalisis heterogénea en la actualidad.

Una de las principales desventajas de cualquier fotocatalizador, incluido el g-C₃N₄, radica en su limitada eficiencia fotocatalítica por la alta velocidad de recombinación de los pares hueco-electrón fotogenerados. Es por ello que para incrementar la fotoactividad, diversos métodos han sido estudiados, entre los que destacan la formación de estructuras con alta porosidad, dopado con metales, adición de grafeno, acoplamiento con otros semiconductores, entre otros. Respecto a este último método, la formación de heterouniones entre semiconductores provee un interesante mecanismo sinérgico, donde cada uno de ellos actúa como un sumidero de los transportadores de carga fotogenerados, provocando una eficiente separación espacial y por ende, disminuyendo la recombinación e incrementando el carácter fotocatalítico del sistema acoplado.¹⁰

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos en la preparación de un sistema acoplado entre los semiconductores CdS y g-C₃N₄. Tanto los semiconductores como la heterounión fueron ampliamente caracterizados mediante diversas técnicas con el objetivo de correlacionar sus propiedades estructurales, optoelectrónicas y morfológicas con su comportamiento fotocatalítico. Para ello, se eligió al antibiótico tetraciclina como modelo de reacción. El seguimiento de la concentración del antibiótico durante el proceso fotocatalítico se realizó a través de la técnica de espectrofotometría UV-vis.

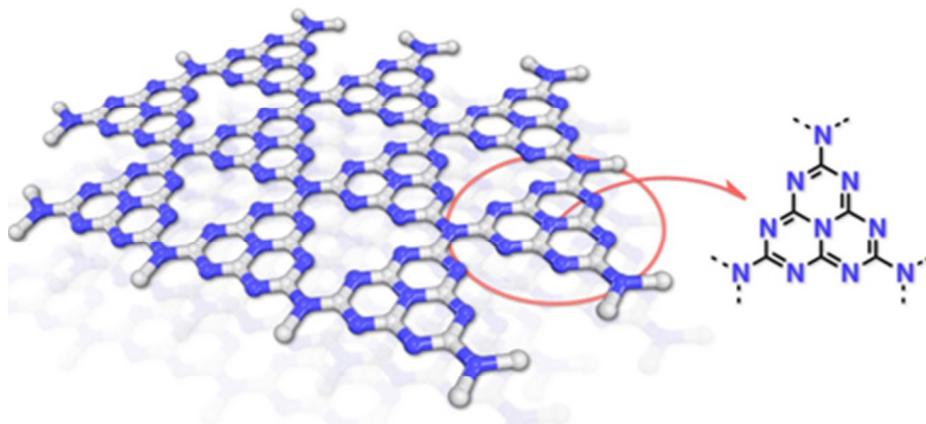


Fig. 2. Estructura molecular del g-C₃N₄.

EXPERIMENTAL

Síntesis de g-C₃N₄

La formación del fotocatalizador g-C₃N₄ se realizó mediante la policondensación de un compuesto orgánico con alto contenido en nitrógeno. Para ello, 10 gramos de melamina (Aldrich, 99%) fueron calcinados a 500 °C durante 4h en un crisol de porcelana provisto con una cubierta para prevenir la sublimación del precursor.⁶

Acoplamiento de los semiconductores CdS/g-C₃N₄

Para la obtención de los materiales acoplados se mezclaron en proporción estequiométrica una solución 30 mm de CdCl₂ (Aldrich, 99%) y una solución

30 mm de tioacetamida (Aldrich, 99%) en una solución conteniendo 29.4 mg de citrato de sodio como estabilizante de las nanopartículas de CdS y 200 mg del fotocatalizador g-C₃N₄. La cantidad de CdS producido, suponiendo una precipitación completa, fue de 2 %, 4 %, 8 % y 25 % en peso. En todos los casos el volumen se llevó a 50 mL con agua desionizada y se ajustó el pH a 8 con una solución de NaOH. Posteriormente se sometieron durante 60 s a un calentamiento mediante irradiación de microondas. Para la obtención de los materiales acoplados se mezclaron en proporción estequiométrica una solución 30 mm de CdCl₂ (Aldrich, 99%) y una solución 30 mm de tioacetamida (Aldrich, 99%) en una solución conteniendo 29.4 mg de citrato de sodio como estabilizante de las nanopartículas de CdS y 200 mg del fotocatalizador g-C₃N₄. La cantidad de CdS producido, asumiendo una precipitación completa, fue de 2 %, 4 %, 8 % y 25 % en peso. En todos los casos el volumen se llevó a 50 ml con agua desionizada y se ajustó el pH a 8 con una solución de NaOH. Posteriormente se sometieron durante 60s a un calentamiento mediante irradiación de microondas en un horno convencional de 2.45 GHz y 1650 W de potencia nominal. Finalmente, se centrifugó, se lavó el polvo con etanol y se dejó secar al aire.

Caracterización de materiales

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X en polvos (DRX), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Degradación fotocatalítica del antibiótico tetraciclina

La degradación fotocatalítica del antibiótico tetraciclina se llevó a cabo en un reactor de borosilicato bajo irradiación de luz UV-vis, como ha sido reportado previamente.¹¹ Inicialmente se realizó, 200 ml de una solución acuosa de tetraciclina (20 mg/l) fueron mezclados con 200 mg del fotocatalizador. La suspensión fue mantenida en condiciones de oscuridad durante 1h. Posteriormente, la fuente de luz UV-vis fue encendida y diversas muestras fueron tomadas cada 30 minutos. Las alícuotas se centrifugaron a 3500 rpm durante 10 minutos y fueron analizadas mediante espectrofotometría ultravioleta-visible a través del pico de absorción característico del antibiótico a 357 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El fotocatalizador g-C₃N₄ fue preparado por policondensación del precursor melamina a 500 °C. La figura 3 muestra el difractograma característico de este material, donde se pueden observar dos picos de difracción a 13.1° y 27.5° (2θ), correspondientes a los planos de difracción (100) y (002), respectivamente. De acuerdo a reportes previos, la presencia del plano de difracción (100) es asociada al arreglo periódico de las unidades condensadas de heptazina (tris-s- triazina), mientras que el plano de difracción (002) es relacionado al apilamiento del sistema aromático conjugado del que se encuentra compuesto el g-C₃N₄.⁷ De esta manera, podemos confirmar que el material deseado ha sido obtenido de manera satisfactoria sin la presencia de ningún tipo de impureza.

La caracterización del nitruro de carbono también fue llevada a cabo mediante espectroscopia de reflectancia difusa, esto con el objetivo de elucidar sus propiedades optoelectrónicas así como estimar energía de banda prohibida. Como se puede observar en el recuadro de la figura 3, el material estudiado presenta absorción de energía a partir de 550 nm, lo cual es un indicativo de que puede ser excitado bajo irradiación de luz visible. Dado su carácter polimérico, diversos estudios basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT) sugieren que el orbital molecular ocupado de más energía (HOMO) del g-C₃N₄ se deriva principalmente de la combinación de los orbitales pz del nitrógeno, mientras que el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) se localiza principalmente en los orbitales del enlace carbono-nitrógeno.¹² A partir del espectro anterior y obteniendo la intersección en absorbancia cero para la pendiente de absorción, podemos estimar en 456 nm su borde absorción. Este valor traducido en términos de energía es equivalente a 2.8 eV, el cual consiste en la barrera energética existente entre las posiciones de los orbitales HOMO y el LUMO (HOMO-LUMO gap), mejor conocido como energía de banda

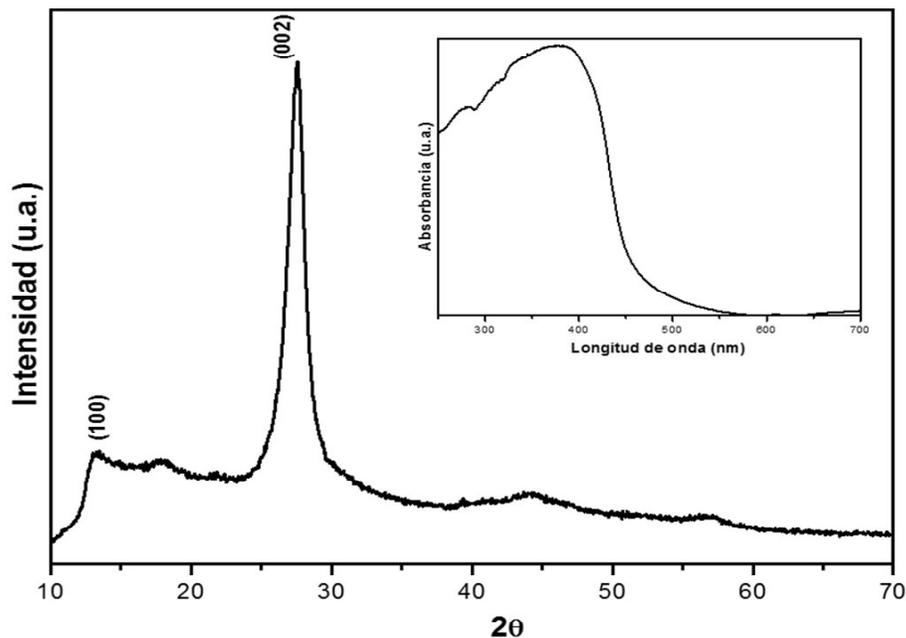


Fig. 3. Difractograma de rayos-X y espectro de reflectancia difusa (recuadro) del fotocatalizador g-C₃N₄

prohibida en el caso de los semiconductores.

La morfología del g-C₃N₄ fue estudiada a través de microscopia electrónica de barrido, como es ilustrado en la figura 4. El análisis morfológico muestra que el material presenta formas irregulares y de gran tamaño, mayores a 5 μm. También es posible observar una superficie irregular lo cual puede dar un indicio de sus propiedades de textura. Para llevar a cabo el análisis superficial y de textura del material, se realizaron mediciones de fisisorción de nitrógeno a una temperatura de -196 °C. De acuerdo a los resultados, el g-C₃N₄ presentó una isoterma de adsorción tipo IV, característica de los sólidos mesoporosos (poros de tamaño entre 2 y 50 nm). En otras palabras, el semiconductor presenta un aumento en la cantidad de nitrógeno adsorbido a presiones relativamente

intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.¹³ A partir de esta técnica fue posible calcular el área superficial de acuerdo al método BET (Brunauer-Emmett-Teller) obteniendo un valor de 4.8 m²/g.

Asimismo, la distribución de tamaño de poro fue estimada utilizando los valores de la isoterma de desorción de acuerdo al método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Los resultados mostraron que el nitruro de carbono posee una amplia distribución de tamaños de poros dentro de un rango comprendido entre 5 y 100

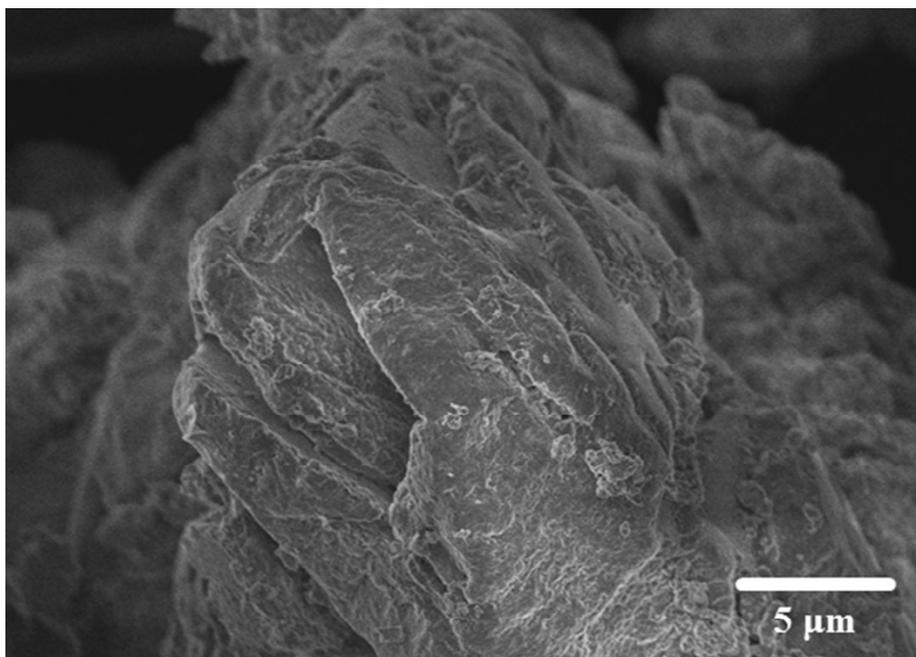


Fig 4. Imagen de microscopía electrónica de barrido del fotocatalizador g-C₃N₄. nm, siendo el valor promedio de 20 nm.

Una vez que el semiconductor g-C₃N₄ ha sido caracterizado, se ha procedido a llevar a cabo su acoplamiento con nanopartículas de CdS. Los difractogramas de rayos-X para el sistema acoplado CdS/g-C₃N₄ se muestran en la figura 5. En la parte inferior de la figura, podemos apreciar el difractograma correspondiente a las nanopartículas de CdS preparadas mediante síntesis con radiación microondas. Los picos de difracción encontrados en 26.7°, 43.8° y 51.9° (2θ) son asociados a los planos de difracción (111), (220) y (311) del CdS, respectivamente. Por lo tanto, este difractograma coincide perfectamente con el reportado para la fase cúbica del semiconductor (PDF 10-454). Asimismo, es digno de señalar la gran amplitud de los picos antes mencionados, lo cual puede ser correlacionado con el tamaño nanométrico de las partículas del CdS. Tomando en cuenta lo anterior, el tamaño de dominio cristalino (crystallite size) fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer, $D = 0.9\lambda \cdot (\beta \cdot \cos \theta)^{-1}$, donde λ es la longitud de onda de los rayos-X (radiación Cu K α), β es la amplitud a media altura del pico de difracción situado a 26.7° (2θ) y θ es el ángulo de Bragg. El resultado estimado fue de 3.6 nm, lo cual confirma el tamaño nanométrico de las partículas de CdS obtenidas mediante irradiación microondas.

Adicionalmente, la figura 5 muestra los difractogramas obtenidos para el sistema acoplado CdS/g-C₃N₄ a diferentes porcentajes en peso del

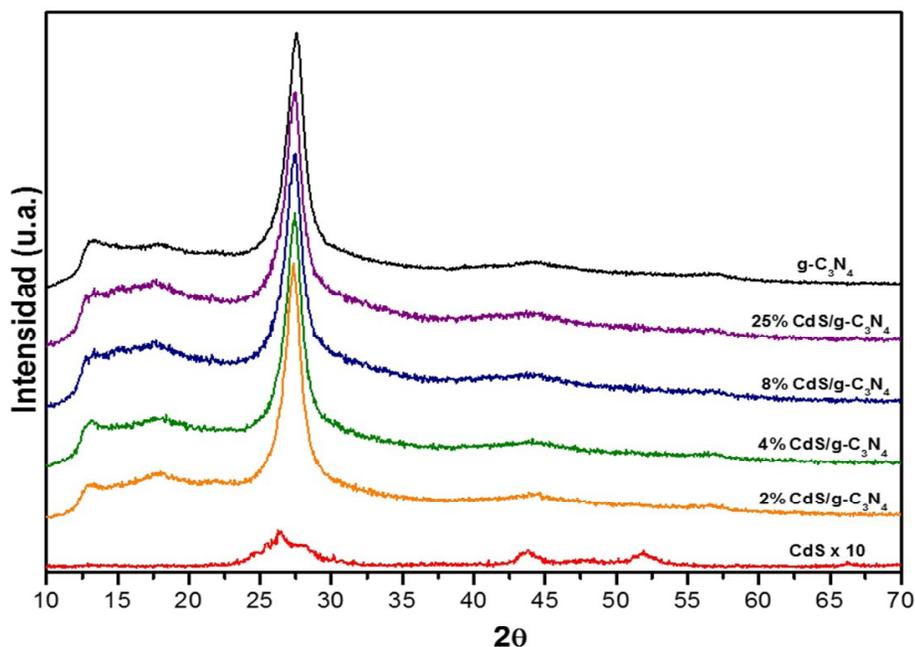


Fig. 5. Difractogramas de rayos-X del sistema acoplado CdS/g-C₃N₄.

semiconductor CdS. Los difractogramas no muestran la presencia de los picos de difracción asociados al CdS ni siquiera a altos porcentajes añadidos, esto puede ser explicado debido a la alta dispersión de las nanopartículas de CdS sobre la superficie del g-C₃N₄, así como a la baja cristalinidad observada para el CdS, lo cual se traduce en una baja intensidad en sus picos de difracción, casi imperceptibles comparados con la relativamente alta cristalinidad observada por el nitrato de carbono.

Los espectros de reflectancia difusa para el sistema acoplado se muestran en la figura 6. Para el CdS se observa un perfil de absorción a partir de longitudes de ondas menores a 450 nm, lo cual es correlacionado con su energía de banda prohibida estimada en 2.99 eV, este valor es mayor que el reportado para el CdS (2.41 eV) debido principalmente al efecto de confinamiento cuántico en partículas de tamaño nanométrico.

Por otro lado, las muestras del sistema acoplado CdS/g-C₃N₄ presentan un ligero desplazamiento en su absorción hacia longitudes de onda menores conforme se incrementa la cantidad de nanopartículas de CdS, tal como se observa en el recuadro de la figura 6. Este desplazamiento puede ser atribuido a la estrecha interacción entre el g-C₃N₄ y el CdS en el sistema acoplado.

El comportamiento fotocatalítico del sistema CdS/g-C₃N₄ fue evaluado mediante la degradación del antibiótico tetraciclina bajo irradiación de luz UV-vis. La figura 7 muestra las constantes de la velocidad de reacción obtenida para cada muestra las cuales fueron calculadas de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood considerando un orden de reacción similar a la unidad. De acuerdo a los resultados, el nitrato de carbono presentó una velocidad de reacción de $1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Asimismo, la incorporación de bajas cantidades de CdS incrementó el comportamiento fotocatalítico del sistema hasta la obtención de velocidades de reacción iguales a $1.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, siendo este el caso para la muestra con

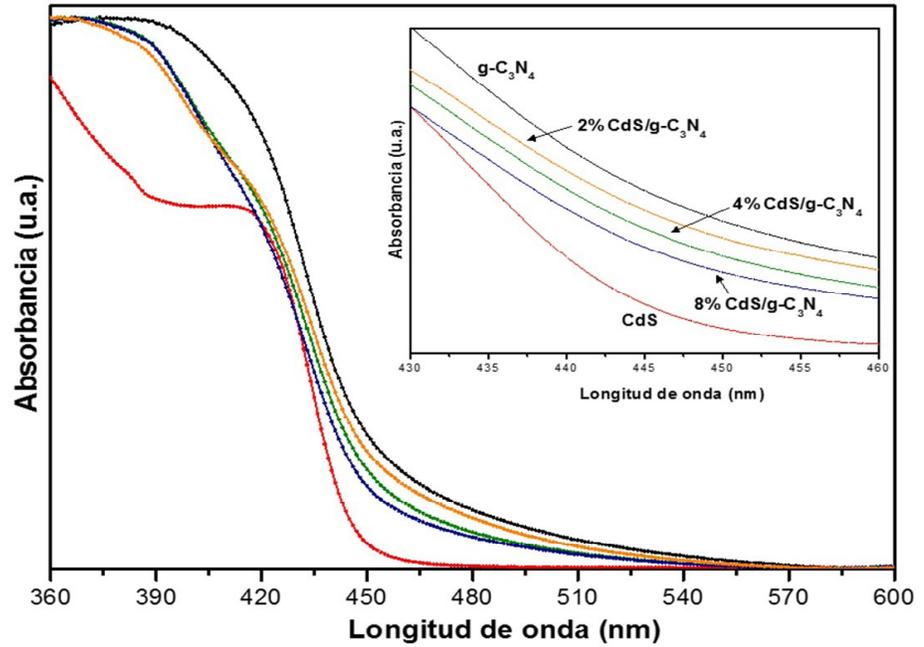


Fig. 6. Espectros de reflectancia difusa del sistema acoplado CdS/g-C₃N₄.

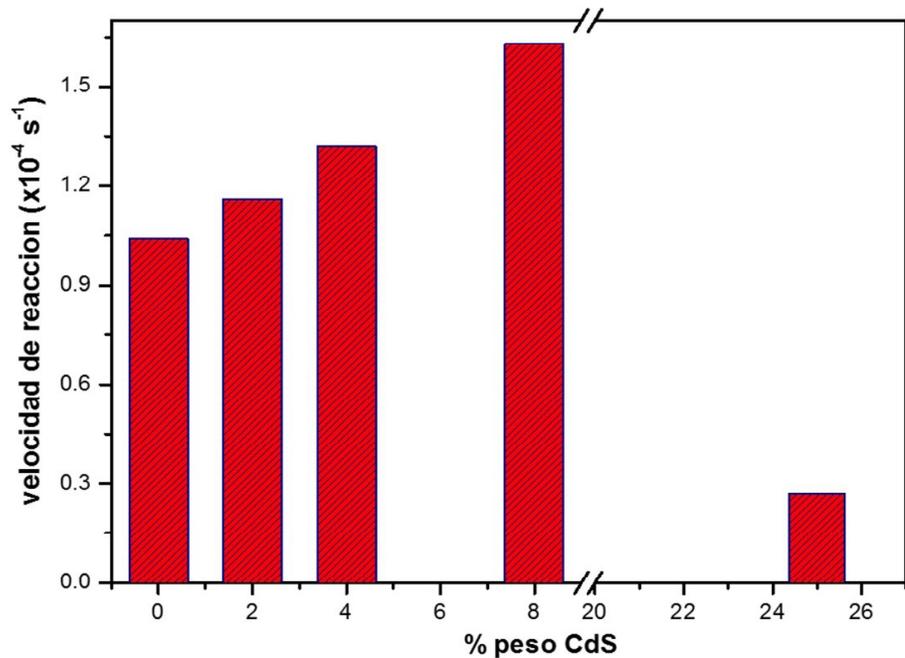


Fig. 7. Constantes de primer orden para la reacción de degradación del antibiótico tetraciclina en presencia del sistema acoplado CdS/g-C₃N₄.

un 8% de nanopartículas de CdS. A concentraciones aún mayores (25%), la fotoactividad del sistema CdS/g-C₃N₄ disminuyó drásticamente, hasta una velocidad de reacción igual a $0.27 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, probablemente a una sobresaturación de nanopartículas de CdS en la superficie del nitruro carbono, sirviendo como puntos de recombinación de los pares hueco-electrón disminuyendo de esta manera la fotoactividad.

En otras palabras, el fotocatalizador 8% CdS/g-C₃N₄ mostró un 56% de incremento en la velocidad de degradación del antibiótico tetraciclina comparado con el g-C₃N₄ sin modificar. La degradación fotocatalítica del antibiótico tetraciclina provee la formación de múltiples intermediarios polares y no polares, tal como ha sido reportado previamente a través de la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a un espectrómetro de masas (HPLC-MS).¹⁵ Estos intermediarios son producidos a través de la escisión de los anillos de la molécula de tetraciclina, los cuales son posteriormente oxidados a moléculas de bajo peso molecular tales como ácidos orgánicos y alcoholes.

CONCLUSIONES

El presente trabajo reporta la preparación de un sistema acoplado entre los semiconductores CdS y g-C₃N₄. Para ello, el nitruro de carbono fue obtenido mediante un tratamiento térmico del precursor melamina a 500 °C. La deposición /in situ/ de las nanopartículas de CdS en el g-C₃N₄ se realizó a través de un método de síntesis bajo irradiación de microondas. El sistema de heterounión fue realizado con diferentes cantidades de CdS con el objetivo de evaluar su efecto en el comportamiento fotoactivo del sistema. La incorporación del sulfuro de cadmio produjo un desplazamiento del borde absorción del g-C₃N₄ hacia longitudes de onda menores, debido a la alta dispersión de las nanopartículas de CdS que cubren la superficie del g-C₃N₄. Las velocidades de reacción de la degradación del antibiótico tetraciclina mostraron un considerable aumento al pasar de $1.04 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ a $1.63 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, siendo estos resultados la evidencia experimental que confirma el eficaz acoplamiento entre ambos semiconductores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONACYT por su apoyo a este trabajo de investigación a través del proyecto 220792, PRODEP por el apoyo al proyecto DSA/103.5/15/6797 y a la UANL por el apoyo del proyecto PAICYT 2015.

REFERENCIAS

1. Chong M.N., Jin B., Chow C.W.K., Saint C. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research.* 2010. 44: 2997-3027.
2. Kubacka., Fernández-García., Colón. G. *Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications.* Chemical Reviews. 2012. 112: 1555-1614.
3. Singh, V., Beltran I.J.C., Ribot J.C. Nagpal P. *Photocatalysis Deconstructed: Design of a New Selective Catalyst for Artificial Photosynthesis.* Nanoletters 2014. 14: 597-603.
4. Kudo A., Miseki Y. *Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting.* Chemical Society Reviews. 2009. 38: 253-278.
5. Wang, X., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J.M., Domen K., Antonietti M. *A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light.* Nature Materials. 2009. 8: 76-80.

6. Hernández-Uresti D.B., Vázquez A., Sanchez-Martinez D., Obregón S. *Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2016. 324: 47-52.
7. Thomas A., Fischer A., Goettmann F., Antonietti M., Müller J.O., Schlögl R., Carlsson J.M. *Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts*. Journal of Materials Chemistry. 2008. 18: 4893-4908.
8. Ismail. A.A., Bahnemann D.W. *Mesoporous titania photocatalysts: preparation, characterization and reaction mechanisms*. Journal of Materials Chemistry. 2011. 21: 11686-11707.
9. Williams G., Seger B. *Kamat P.V. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide*. ACS Nano. 2008. 2: 1487-1491.
10. Perales-Martínez I.A., Rodríguez-González V., Lee S.W., Obregón S. *Facile synthesis of InVO₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with enhanced photocatalytic properties under UV-vis irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2015. 299: 152-158.
11. Sánchez Martínez D., Martínez de la Cruz A., López Cuéllar E., Méndez Ortiz U. *Actividad fotocatalítica de L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ en la degradación de rodamina B por acción de luz visible*. Ingenierías (UANL). 2008. 39: 36-41.
12. Zhang J., Zhang M., Lin S., Fu X., Wang X. *Molecular doping of carbon nitride photocatalysts with tunable bandgap and enhanced activity*. Journal of Catalysis. 2014. 310: 24-30.
13. Miranda C., Mansilla H., Yáñez J., Obregón S., Colón G. *Improved photocatalytic activity of g-C₃N₄/TiO₂ composites prepared by a simple impregnation method*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2013. 253: 16-21.
14. Li D., Zhang J., Xiong Q. *Surface depletion induced quantum confinement in CdS nanobelts*. ACS Nano. 2012. 6: 5283-5290.
15. Zhu X.D., Wang Y.J., Sun R.J., Zhou D.M. *Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO₂*. Chemosphere. 2013. 92: 925-932.

