

# Estudio de la degradación del black 5 usando plata y nanotubos de carbono dopados en titania

May Lozano Marcos<sup>1\*</sup>, Iuga Cristina<sup>2</sup>, López Medina Ricardo<sup>1</sup>, Maubert Franco Ana Marisela<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Calzada del Hueso 1100, C. P. 04960, México, D. F., México.

\*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

## Recibido:

27/febrero/2020

## Aceptado:

29/noviembre/2020

## Palabras clave:

Degradación,  
colorantes,  
nanotubos

## Keywords:

Degradation,  
dyes,  
nanotubes

## RESUMEN

En este trabajo se estudiaron la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de materiales a base óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Los fotocatalizadores sintetizados fueron preparados mediante el método de sol-gel y se doparon con plata y nanotubos de carbono. Los materiales se caracterizaron con estudios de microscopía de barrido, rayos X y Raman y se concluyó que los sólidos están formados por estructuras cristalinas de la fase anatasa. También, se determinó que los nanotubos de carbono son multicapas. Se le realizaron estudios de degradación fotocatalítica del colorante Black 5 empleando luz ultravioleta (254 nm) y luz visible (50 W, LEDs). Los resultados obtenidos demostraron que los catalizadores sintetizados mediante la impregnación de nanotubos de carbono son muy efectivos degradando el colorante Black 5. Se determinó en las reacciones fotocatalíticas que la luz ultravioleta presentaba más eficiente degradación. También, se encontraron eficientes degradaciones del Black 5 cuando se usó plata como dopante.

## ABSTRACT

In this work the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of materials based on titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) were studied. The synthesized photocatalysts were prepared by the sol-gel method and were doped with silver and carbon nanotubes. The materials were characterized with Scanning Electron Microscope, X-ray and Raman studies and it was concluded that the solids are formed by crystalline structures of the anatase phase. Also, it was determined that carbon nanotubes are multilayer. Studies of photocatalytic degradation of the Black 5 dye were performed using ultraviolet light (254 nm) and visible light (50 W, LEDs). The results obtained showed that the catalysts synthesized by impregnating carbon nanotubes are very effective by degrading the Black 5 dye. It was determined in photocatalytic reactions that ultraviolet light showed more efficient degradation. Also, efficient degradations of Black 5 were found when silver was used as a dopant.



## Introducción

El agua permite la vida en el planeta, en los ecosistemas y en los procesos biológicos, y además es de gran importancia en el crecimiento económico, en la producción de alimentos y medicamentos. El problema de la contaminación del agua se está resolviendo mediante varios métodos de tratamiento. El tratamiento del agua está asociado en gran manera a efluentes provenientes de las fábricas donde se usan diferentes tipos de pigmentos y colorantes sintéticos. Pero existen muchos contaminantes que son difíciles de tratar (Blake, 1999; Jenny et al., 2014). Por lo que el tratamiento del agua conlleva uno de los retos más grandes en el control de la contaminación ambiental. Por lo que se están estudiando varios métodos para quitar los contaminantes al agua. Las nuevas investigaciones están estudiando métodos como la catálisis heterogénea (catálisis) y la fotocatalisis heterogénea (fotocatalisis). La fotocatalisis ha demostrado que es efectiva en la eliminación de contaminantes en medios acuosos (Jenny et al., 2014).

La fotocatalisis es principalmente la exposición de un semiconductor a la radiación ultravioleta o visible, creando especies reactivas, con propiedades oxidantes que reaccionan con los contaminantes orgánicos, oxidándolos. Por otra parte, la catálisis incrementa la velocidad de una reacción, mejorando muchas veces la selectividad del catalizador. Por lo que se pueden usar en fotocatalisis materiales a base de titanio dopado con nanotubos de carbono (CNTs) (Jiang et al., 2013).

Los estudios sobre la utilización de CNTs con óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en fotocatalisis han demostrado ser viables en la eliminación de metales y otros contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos. Estos procesos combinados pueden aumentar la eficiencia de remoción de contaminantes presentes en el agua (Jiang et al., 2013).

La fotocatalisis ha sido estudiada mucho los últimos años y se ha desarrollado un gran interés en estudio y desarrollo de procesos de degradación. Mediante fotocatalisis se han estudiado diversos óxidos metálicos como el trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ), titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y algunas aleaciones (Jenny et al., 2014). El  $\text{TiO}_2$  es el que se ha utilizado más ampliamente, permitiendo una eficiente degradación de los contaminantes orgánicos (Blake, 1999).

Se han estudiado las aplicaciones de compuestos combinados de CNTs con  $\text{TiO}_2$  (CNTs/ $\text{TiO}_2$ ) como catalizadores en el tratamiento de efluentes y en la degradación de acetona bajo radiación UV, encontrando que la morfología y tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  cambia en presencia de CNTs, provocando un incremento en la producción de  $\text{HO}^\bullet$  por unidad de

superficie, haciendo que la actividad fotocatalítica sea más alta que del  $\text{TiO}_2$  por sí solo (Popov, 2014; Madriz et al., 2016; Meriam et al., 2018).

La actividad fotocatalítica del CNTs/ $\text{TiO}_2$  bajo luz visible se ha comprobado por la degradación de tintas azul de metileno, naranja de metilo, y colorantes azo, encontrando que la carga de  $\text{TiO}_2$  en presencia de CNTs reduce la intensidad de radiación UV necesaria para la degradación, acelerando el proceso en un 50% (Popov, 2014; Meriam et al., 2018). También, se comprobó su efectividad en la degradación de fenol, mostrando una mayor efectividad y rendimiento para la degradación, comparada con los métodos convencionales (Madriz et al., 2016).

Los tratamientos con  $\text{TiO}_2$  y CNTs han demostrado, ser efectivos, eficientes y económicos con la ventaja de poderse mejorar mediante la adición de otros componentes ya que los CNTs se pueden combinar con óxidos metálicos tomando la función de soporte, proporcionando una gran área de superficie y también estabilizan la separación de carga atrapando electrones transferidos desde los óxidos metálicos, lo que dificulta la recombinación de la carga (Popov, 2014; Meriam et al., 2018). Por tal motivo, una combinación de CNTs/ $\text{TiO}_2$  es estable, eficiente y demuestra un incremento considerable en la degradación de colorantes, logrando una futura aplicación que es económica y es tecnológicamente viable para el tratamiento de efluentes contaminados, evitando el impacto ambiental y de salud.

Por lo anterior, el presente trabajo consiste en la síntesis, caracterización y evaluación de la utilización de la combinación de CNTs y  $\text{TiO}_2$  para la degradación de los colorantes Black 5, mediante una reacción fotocatalítica.

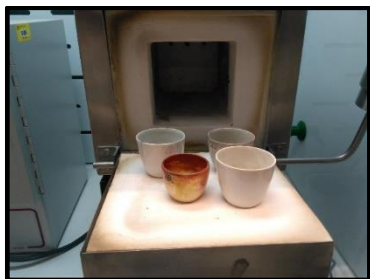
## Metodología

### Síntesis de catalizador dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

La síntesis del catalizador de  $\text{TiO}_2$  fue realizada mediante el método sol-gel, utilizando como precursor butóxido de titanio de la marca Sigma-Aldrich con una pureza de 97%, así como 1-butanol de la marca Sigma-Aldrich con pureza del 99.4% y agua desionizada. Se tomó las relaciones molares de agua/alcohol = 4 y alcohol/alcohol = 10 para obtener una cantidad de catalizador de 20 g. Se midió las cantidades requeridas de 1-butanol y butóxido de titanio, y se colocó un agitador magnético junto con los reactivos en un matraz de destilación de tres bocas para su mezclado sobre una parrilla a temperatura ambiente.

Se dejó en agitación durante 2 horas para lograr homogeneizar la solución. Transcurrido este tiempo se procedió a agregar la cantidad requerida de agua

desionizada gota a gota, con ayuda de una pipeta y sin interrumpir el mezclado, observando a la solución tomar un color blanco lechoso. La solución obtenida se traspasó a un vaso de precipitados de 1L. La solución se dejó secando por 6 horas, sin agitación, en parrilla a temperaturas entre 80 y 110°C para evaporar la mayor cantidad de alcohol y agua posible. Se dividió la solución en 4 matraces de 250 ml para acelerar el proceso. Una vez que se tuvo la menor cantidad de alcohol y agua remanentes se dejó secar la muestra en estufa a 115°C por 24 horas. Se separaron 5 g del total y la otra parte se llevó a calcinar en la mufla por un periodo de 2 horas a una temperatura de 400°C con una rampa de temperatura de 5°C/min (Figura 1). Una vez que se terminó de calcinar, se pesó la muestra de TiO<sub>2</sub> obtenida y se traspasó a un contenedor de plástico para su almacenamiento.



**Figura 1.** Calcinación del óxido de titanio en un horno para el calcinado a 450°C.

### Impregnación con CNTs, Ag y Zn

En la síntesis de TiO<sub>2</sub> se obtuvo una cantidad total de catalizador calcinado de 13 g. Se dividió el catalizador calcinado en cuatro partes iguales. En esta impregnación se utilizó nanotubos de carbono de capa múltiple de la marca Sigma-Aldrich con una pureza < 90% y se logró la incorporación parcial de los CNTs a la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub>. Durante la impregnación se utilizó un ultrasonido, y se agregó nuevamente butóxido de titanio junto con las partículas del CNTs. Por lo que se tomó la cantidad de butóxido de titanio igual a 0.097 mL de butóxido/g de TiO<sub>2</sub>, así mismo se usó una relación molar agua/alcóxido= 4. Se usaron los siguientes porcentajes de CNTs -TiO<sub>2</sub> = 0.0, 0.1, 0.5 y 2.0%.

Se pesó la cantidad requerida de CNTs en charola de aluminio con ayuda de la balanza electrónica. Se agregó la cantidad de CNTs pesada en un vaso de precipitado de 30 mL junto con el TiO<sub>2</sub>. Se agregó 20 mL de 1-butanol para solubilizar los CNTs y TiO<sub>2</sub>. Se introdujo el vaso de precipitado con la solución en el ultrasonido durante 10 min para mezclar la solución a 50 kHz.

Posteriormente se agregó la cantidad de butóxido de titanio requerida para gelificar la mezcla y lograr

incorporar los CNTs a las partículas de TiO<sub>2</sub>. Transcurrida 1 hora de este tiempo se procedió a agregar la cantidad requerida de agua desionizada gota a gota, con ayuda de una pipeta y continuando el mezclado con ultrasonido durante 1 hora. La solución que se obtuvo se dejó secar por 24 horas, sin agitación en parrilla a 100°C por 24 horas. Una vez seco el catalizador impregnado se llevó a calcinar en mufla por una hora a una temperatura de 250°C con una rampa de temperatura de 5°C/min. Una vez que se terminó de calcinar, se pesó cada catalizador impregnado obtenido y se traspasó a su respectivo contenedor de plástico para su almacenamiento y posterior uso. Finalmente, la titania impregnada con 2% de CNTs fue impregnada con Ag y Zn al 1% en forma separada. Se utilizaron nitrato de plata y nitrato de zinc, en una agitación de 2 horas junto con la titania dopada con CNTs.

### Degradación de colorante Reactivo Black 5

La reacción de degradación del colorante Black 5, se llevó a cabo en un reactor Batch con 25 mL de una solución de 5 ppm del colorante, se añadieron 0.03 g del catalizador, se puso bajo agitación constante y se expuso a luz UV con una longitud de onda de 254 nm y 5 W y luz visible (50 W, LEDs). El estudio de la reacción se siguió con un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, midiendo la absorbancia del colorante a 600 nm.

El análisis de microscopia de barrido (MEB) se realizó en el equipo Carl Zeiss SUPRA 55Pv, columna Gemini, con una elevación de 35°, inclinación de 1.0°, 4 número de iteraciones, y un detector X-Max. El estudio de RAMAN se realizó en un equipo Nicolet Almega XR dispersive espectrómetro con excitación en 514 nm (longitud de onda 0-4500 cm<sup>-1</sup>).

## Resultados y discusión

### Raman

En la figura 2 observamos los espectros de todos los catalizadores sintetizadas con cada grado de impregnación, CNTs /TiO<sub>2</sub> = 0%, CNTs /TiO<sub>2</sub> = 0.1%, CNTs /TiO<sub>2</sub> = 0.5% y CNTs /TiO<sub>2</sub> = 2.0%. En esta figura se pueden observar las bandas características a la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> en 146 cm<sup>-1</sup>, 397 cm<sup>-1</sup>, 516 cm<sup>-1</sup> y 637 cm<sup>-1</sup> por lo que se descarta la existencia de las fases brookita o rutilo (May-Lozano et al, 2017). En la misma gráfica podemos observar que los picos característicos de la fase anatasa van atenuándose conforme aumenta el grado de impregnación, lo que nos indica que los CNTs se incorporaran al TiO<sub>2</sub> durante el proceso de impregnación.

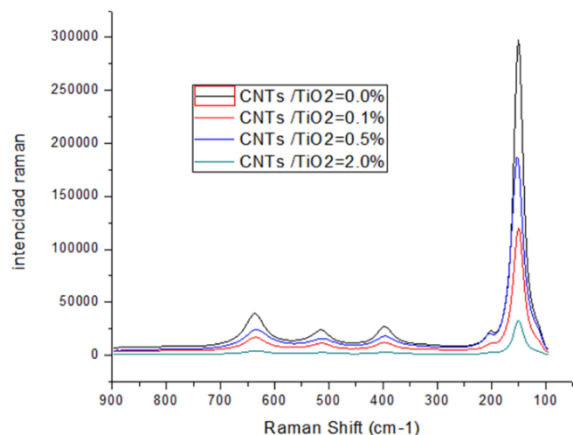


Figura 2. Espectroscopía Raman de los catalizadores sintetizados.

### Microscopía de barrido (MEB)

El estudio se llevó a cabo con diferentes aumentos, lo que nos permite observar imágenes con un número de veces mayor al tamaño original. Este estudio se realizó con la finalidad de observar la incorporación de los CNTs al TiO<sub>2</sub> en el catalizador impregnado con CNTs al 2%.

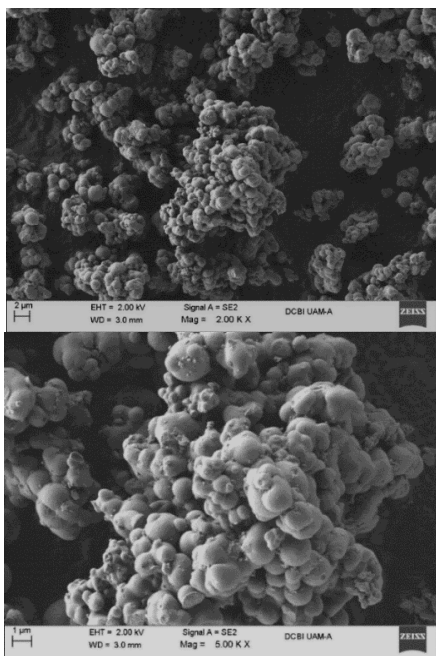


Figura 3. Microscopía MEB de la muestra de TiO<sub>2</sub>.

En la figura 3 muestra la titania pura y la figura 4 muestra la titania dopada con nanotubos de carbono. Las microscopías muestran morfologías de la titania en forma de esferas unidas a otras esferas formando conglomerados mayores.

Mientras que en el caso de la titania dopada con nanotubos de carbono se observan claramente los nanotubos insertados en la superficie de la titania (Figura 4).

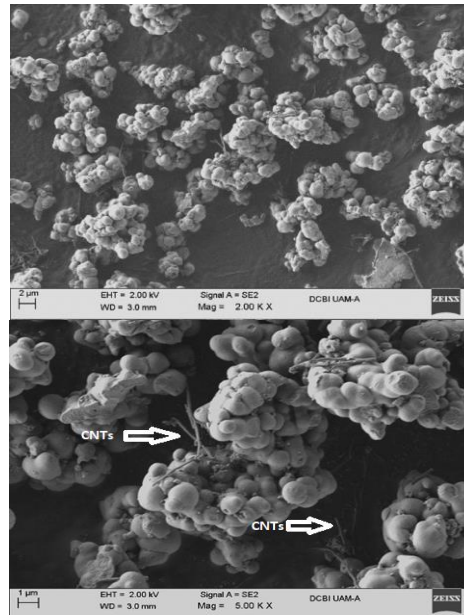


Figura 4. Microscopía MEB de la muestra de CNTs/TiO<sub>2</sub> 2%.

### Degradación fotocatalítica del Black 5

En las siguientes figuras 4 y 5 se muestran los resultados de fotocatalisis la degradación del colorante Black 5 con luz ultravioleta y luz visible. En la figura 5, se observa la degradación fotocatalítica con luz ultravioleta de los catalizadores. Los resultados indican que la presencia de nanotubos mejora la actividad fotocatalítica. Se observa una mayor degradación del colorante con el catalizador que contiene 2% de nanotubos de carbono que el catalizador que está preparado con titania pura.

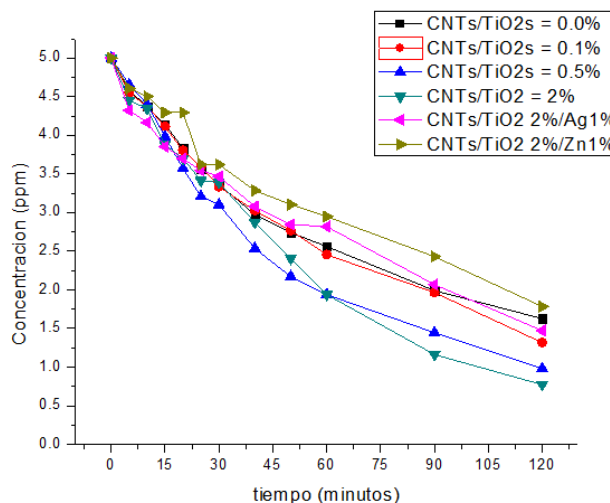
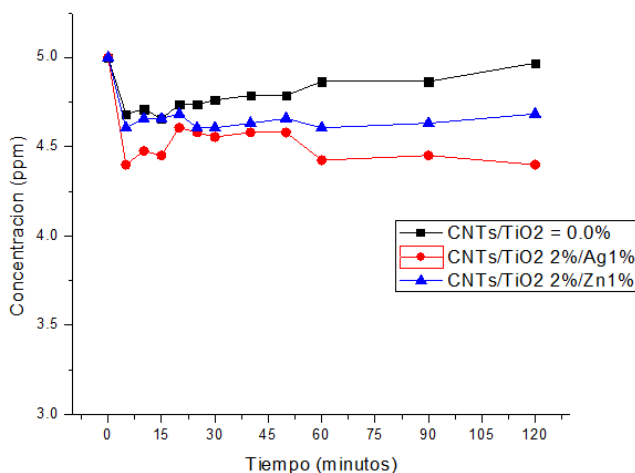


Figura 5. Resultados de la degradación de colorante Black 5 con luz ultravioleta (UV).

En la figura 6 se muestran la comparación de los resultados de gradación del colorante Balack 5 utilizando luz visible con los metales dopados en el

sistema CNTs-titania. Los resultados indican que se observa una mejora en la degradación del colorante en presencia de los metales.



**Figura 6.** Resultados de la degradación de colorante Black 5 con luz visible.

## Conclusiones

El estudio de caracterización Raman de todos los materiales sintetizados indicó que se tiene la estructura cristalina anatasa y que no existe alguna otra fase. Por medio de microscopia de barrido (MEB) se observó que la titania tiene una morfología de esferas y que los nanotubos de carbono se adhieren a la superficie de las partículas de óxido de titanio y que están ligeramente adheridos a la superficie.

Mediante la reactividad fotocatalítica con Black 5 se determinó que con luz ultravioleta se aumenta la degradación con el dopado de los nanotubos de carbono. Se determinó que el dopado mejora las propiedades fotocatalíticas de los catalizadores, tanto con los nanotubos de carbono como con los metales. A partir del análisis de resultados se determinó que la mejor degradación de los colorantes se logró en procesos con luz ultravioleta.

## Agradecimientos

Se agradece a Hiram Alexis Rivera Torres y a la sección de microscopia de la UAM-Azcapotzalco.

## Referencias

Blake D.M. (1997). Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Update Number 2, to October 1996. NREL/TP-430-22197. Golden, CO: *National Renewable Energy Laboratory*. 88, 1-161.

Jenny S., Masaya M., Masato T., Jinlong Z., Yu H., Masakazu A., Detlef W. B. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews* 114 (19), 9919-9986.

Jiang T., Zhang L., Ji M., Wang Q., Zhao Q., Fu X., Yin H. (2013). Carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> nanotubes composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange dye. *Particuology*. 11. 737-742.

Madriz L., Carrero H., Núñez O., Vargas R., Herrera J. (2016). Mechanistic aspects of photocatalytic activity of metalloporphyrin-titanium mixtures in microemulsions. *Química Nova*, 39(8), 944-950.

May-Lozano M., Mendoza-E.V., Rojas G.E., López R., Rivadeney G., Delgadillo S. (2017). Sonophotocatalytic degradation of Orange II dye using low cost photocatalyst. *Journal of Cleaner Production*. 148.

Meriam S.S.H., Lai C.W., Tajuddin H.A., Samsudin E.M., Johan M.R. (2018). Impact of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Morphology on the Photocatalytic Degradation of Simazine Pollutant. *Materials (Basel, Switzerland)*, 11(11), 2066. <https://doi.org/10.3390/ma11112066>.

Popov V.N. (2004). Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering R*, 43, 61-102.