

Degradación fotocatalítica de Orange II y Negro reactivo 5 mediante Fe-óxido de grafeno/TiO₂

May Lozano Marcos*¹, Luz Baldomero José Manuel¹, López Medina Ricardo¹, Rojas García Elizabeth², Martínez Delgadillo Sergio Alejandro¹

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

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Gustavo A. Madero, Lindavista, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:

13/mayo/2018

Aceptado:

17/julio/2018

Palabras clave:

TiO₂,
óxido de grafeno,
hierro

Keywords:

TiO₂,
graphene oxide,
iron

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis, caracterización y evaluación fotocatalítica de materiales a base óxido de titanio (TiO₂) impregnado con hierro y óxido de grafeno. Se preparó un material Fe-TiO₂, al cual se le impregnó óxido de grafeno (GO). La caracterización del fotocatalizador se realizó mediante difracción de rayos X (XRD) y UV-Vis reflectancia difusa (DR). La actividad fotocatalítica se evaluó con la degradación de los colorantes Orange II y Negro 5. Los materiales presentaron la fase anatasa y la banda prohibida disminuyó con el contenido de hierro-OG. La presencia de de hierro-(óxido de grafeno) permitieron la degradación de colorantes mediante el uso de luz visible.

ABSTRACT

In this work we studied the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of materials based on titanium oxide (TiO₂) impregnated with iron and graphene oxide. A Fe-TiO₂ material was prepared, which was impregnated with graphene oxide (OG). The characterization of the photocatalyst was carried out by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis diffuse reflectance (DR). The photocatalytic activity was evaluated with the degradation of the Orange II and Black 5 dyes. The materials presented the anatase phase and the band gap decreased with the iron-OG content. The presence of iron-graphene oxide allowed the degradation of dyes by the use of visible light.

Introducción

Actualmente, uno de los procesos más prometedores para el tratamiento del agua, es la degradación fotocatalítica con radiación solar, es una tecnología que lleva menos de tres décadas de investigación al nivel industrial con muy buenos avances. En países como Estados Unidos, Canadá, Japón y España, se han utilizado sustancias que ayudan a mejorar las reacciones de degradación fotocatalítica (García et al., 2011). Las sustancias más utilizadas son el reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y el TiO_2 . Uno de los casos donde se está aplicando el uso del dióxido de titanio (TiO_2), es en una de las industrias más contaminantes de Japón, que es la industria textil, en la que se utilizan procesos biológicos para el tratamiento de las aguas residuales. En los tratamientos biológicos se presentan dificultades en la remoción de algunos químicos, ya que las aguas residuales presentan altos contenidos de carbono orgánico total (COT) y colorantes. Para ello se está utilizando la fotocatalisis con el TiO_2 que puede degradar gran cantidad de colorantes químicos, con una eficiente separación y reutilización del TiO_2 (Garcés y Rodríguez., 2015). La oxidación fotocatalítica permite la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de la radiación solar o ultravioleta, usando catalizadores con el objeto de formar grupos hidroxilo, los cuales tienen un efecto oxidativo sobre los contaminantes químicos. El proceso de oxidación tiene lugar en la superficie del catalizador o semiconductor (TiO_2), siendo la fuente de energía radiación solar o ultravioleta. La fotocatalisis heterogénea mediante TiO_2 y la fotooxidación mediante compuestos férricos son dos métodos muy interesantes en el tratamiento de aguas residuales. Además, hay que tomar en cuenta que un semiconductor fotocatalítico debe ser química y biológicamente inerte, fotocatalíticamente estable, fácil de producir, fácil de activar mediante radiación solar, barato y no generador de riesgos medioambientales (Domínguez, 2012). A pesar de que varios semiconductores han sido empleados en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos, ha sido el dióxido de titanio (TiO_2) el semiconductor que ha recibido mayor interés en el desarrollo de aplicaciones en catálisis heterogénea. El TiO_2 absorbe principalmente luz UV, pero la mayoría de los estudios se centran en obtener TiO_2 bajo luz visible, con la adición de metales por dopado se puede aumentar la actividad del óxido de titanio en el rango de luz visible ($\lambda > 400\text{nm}$). El TiO_2 presenta un bajo costo, pues el titanio se encuentra en gran abundancia en la corteza terrestre (Domínguez, 2012). También, el TiO_2 presenta una actividad fotocatalítica relativamente alta, estabilidad frente a la foto-corrosión, es inerte químicamente y su toxicidad es baja. En general, las 3 principales fases más conocidas del TiO_2 son las estructuras cristalinas: brookita, anatasa y rutilo; las dos

últimas suelen ser las más activas desde el punto de vista fotocatalítico y han sido las más estudiadas (Carbajo, 2013). Entre la aplicación de diferentes dopantes del TiO_2 el Fe^{3+} es el dopante más estable y usado frecuentemente debido a configuración electrónica llena hasta la mitad $3d^5$, así que los electrones capturados o agujeros pueden liberarse fácilmente de Fe^{2+} o Fe^{4+} regenerándose a Fe^{3+} y luego emigrar a la superficie de los fotocatalizadores para iniciar las reacciones fotocatalíticas (Lezner et al., 2012). Sin embargo, en su aplicación a nivel industrial como fotocatalizador, se han encontrado limitaciones de regeneración.

Por otra parte, pocos estudios se han realizado en la incorporación de grafeno en el sistema de fotocatalisis. Se ha preparado TiO_2 con partículas de óxido de grafeno (GO) y reducidos para obtener compuestos de TiO_2 /grafeno (Williams et al., 2008). También, se han preparado materiales compuestos TiO_2 -grafeno por autoensamble de TiO_2 sobre grafeno (Wang et al., 2009). Farhangi et al. sintetizaron Fe dopado en nanotubos de TiO_2 sobre láminas de grafeno, usando CO_2 supercrítico para la fotodegradación de 17-estradiol, con buenos resultados (Farhangi et al., 2011). Sin embargo, actualmente, la comprensión de la transición del dopado TiO_2 -grafeno en fotocatalisis es poco clara.

Actualmente, existen muy pocos estudios que involucren el grafeno dopado en Fe-TiO_2 , pues es un sistema poco conocido. Por lo que en este trabajo se estudian fotocatalizadores de TiO_2 -Fe dopados con óxido de grafeno. Se busca con estos fotocatalizadores mejorar las propiedades fotocatalíticas de degradación de colorantes. El objetivo de este trabajo es estudiar las características estructurales y propiedades fotocatalíticas de los materiales Fe-OG/TiO_2 , con el fin de obtener materiales activos bajo la radiación de luz visible.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Síntesis de catalizadores Fe-OG/TiO_2 : se prepararon los materiales mediante el método sol-gel. El estudio se realizó a pH 7, a temperatura ambiente y agitación constante. Los materiales se prepararon con 1-butanol y butóxido de titanio. En la síntesis de todos los catalizadores se usó una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}=8$, y una relación de alcohol/alcóxido=10, se usó una concentración de 0.5 % Fe y 2 % de óxido de grafeno.

Se mezcló simultáneamente el 1-butanol y butóxido de titanio y se dejaron agitando por una hora para lograr homogeneizar la solución. Transcurrido este tiempo se

procedió a agregar el agua gota a gota en el cual se observó que la solución tomó un color blanco, se continuó con agitación por un tiempo de 24 horas a una temperatura ambiente. La mezcla se dejó secando por otras 24 horas en la estufa a una temperatura de 110 °C. Una vez que se terminó de calcinar, se impregnó la muestra con hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) en medio acuoso y se calcinó en una mufla a una temperatura de 450°C con una rampa de temperatura de 5°C/min por 6 horas. Los catalizadores obtenidos se impregnaron con 2 % w de óxido de grafeno (OG) y se secaron a 110°C.

La difracción de rayos X es una técnica que permite obtener información de los tipos de fases cristalinas, estructura de las mismas, grado de cristalinidad, además de una estimación del tamaño promedio de cristales. Para caracterizar las propiedades estructurales cristalinas de las muestras, se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 4-80 (2θ), tamaño de paso = 0.02 (2θ), y un tiempo de barrido/scan = 0.4 s. El análisis de UV de sólidos se realizó en un equipo LAMDA 25/35/45 UV/vis Perkin Elmer con un rango de 190-1100nm. El estudio de degradación de colorantes se realizó a diferentes tiempos, el muestreo se realizó por dos horas y media, a los colorantes Orange II y Negro reactivo 5. El estudio de la concentración de colorante se siguió por medio de un equipo LAMDA 25/35/45 UV/vis Perkin Elmer con un rango de 190-1100 nm.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X

En las Figura 1 se muestran los resultados individuales del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores. En general, se observa que los materiales son cristalinos y con tamaños de partícula pequeños, con excepción de la muestra no calcinada. En las Figuras 1A y 1B se muestran los difractogramas de la titania pura calcinada y no calcinada, se muestran los picos principales correspondientes a 2θ y son: 25.61°, 38.15°, 48.23°, 54.23°, 63.19°, 69.15° (May-Lozano et al., 2016), los picos anteriores son observados en todas las gráficas de los fotocatalizadores en difracción de rayos X, y los picos corresponden a la fase anatasa. Lo anterior significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. En el ángulo 30.7° se puede observar una pequeña cantidad casi indetectable de la fase brookita (Figura 1B). En la Figura 1C se muestra el estudio de difracción de rayos X del material sintetizado con hierro y óxido de grafeno impregnados sobre la titania, se observa que la fase dominante es la fase anatasa, además que los picos indican que la muestra tiene gran cristalinidad.

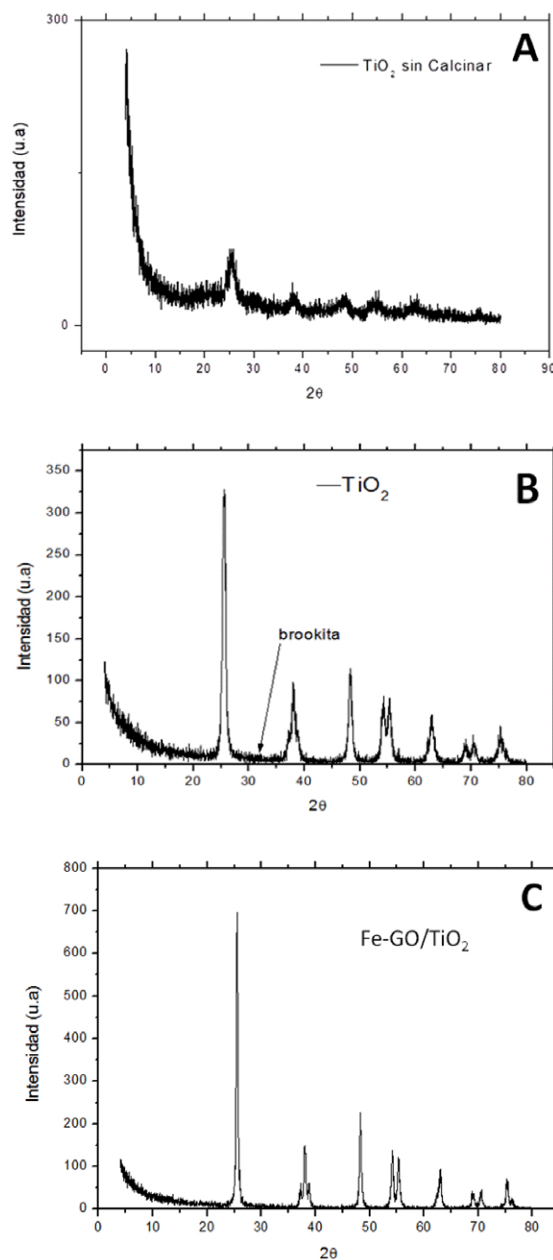


Figura 1. Difractogramas de todos fotocatalizadores.

Resultados de banda prohibida

Se obtuvieron valores de absorbancia en función de su longitud de onda de cada una de las muestras de los fotocatalizadores y se determinó la banda prohibida utilizando la función Kubelka-Munk. Se observó que la banda de absorción se encuentra por encima de los 350 nm para todos los fotocatalizadores. La absorbancia incrementa para los fotocatalizadores que se prepararon con 0.5% Fe-OG/TiO₂. Se observa que la banda prohibida disminuye con el contenido de Fe y óxido de grafeno.

Tabla 1. Valores de la banda prohibida.

Fotocatalizador	Banda prohibida (eV)
TiO ₂	3.07
0.5% Fe-OG/TiO ₂	2.90

Degradación de colorantes

En las siguientes Figuras 2 y 3 se muestra el comportamiento de la degradación de colorantes por la acción de los fotocatalizadores. En las Figuras se observa que en la degradación fotocatalítica con lampara UV existe mayor degradación que usando luz visible.

En la Figura 2 se muestran las curvas de concentración (mg/l) de los colorantes vs tiempo (min) del TiO₂ con UV y Luz visible. Observamos que con el colorante Negro reactivo 5 con UV se degrada en menor tiempo con respecto al Orange II, alcanzando una concentración final de 0.42 mg/l, mientras que con Orange II alcanzó una concentración de 1.54 mg/l. También, se observa que no hay una eficiente degradación fotocatalítica con luz visible para ambos colorantes, ya que las concentraciones se mantuvieron casi constantes durante toda la reacción.

En la Figura 3 se muestran las curvas de concentración (mg/l) de los colorantes vs tiempo (min) del 0.5% Fe-OG-TiO₂ con UV y luz visible. En general, se obtienen mejores actividades con el colorante Negro reactivo 5 que con el colorante Orange II. En la degradación donde se utilizó Orange II la mejor degradación se logró con luz ultravioleta, en el caso del colorante Negro reactivo 5 la degradación usando la luz visible fue mejor hasta los 60 minutos, pero después de ese tiempo nuevamente la actividad fue mejor cuando se utilizó luz ultravioleta. Un dato muy sobresaliente es que cuando se uso el Fe-oxido de grafeno se obtuvo una actividad aceptable al usar la luz visible.

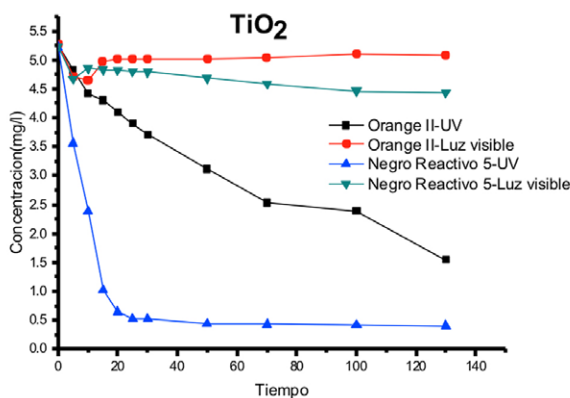


Figura 2. Comparación de las degradaciones de colorantes usando el TiO₂.

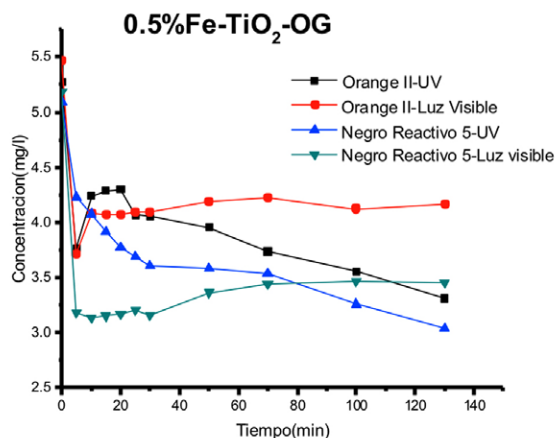


Figura 3. Comparación de las degradaciones de colorantes usando el Fe-OG-TiO₂.

Conclusiones

Los fotocatalizadores usados en este trabajo presentaron resultados con una gran actividad fotocatalítica. El uso del TiO₂ y luz UV decoloran al colorante Negro reactivo 5 casi en su totalidad entre un tiempo muy corto (20 minutos), mientras que en la degradación del Orange II con luz UV la degradación fue mínima (Figura 2). La presencia de hierro-oxido de grafeno permitió la degradación de colorantes azo mediante el uso de luz visible. Es importante resaltar la importancia de poder degradar colorantes o contaminantes presentes en medios acuosos mediante el uso de la luz visible, porque eso facilita la implementación de procesos a bajo costo.

Con la caracterización de UV-sólidos, a partir del método Kubelka-Munk se determinó la energía de banda prohibida. Con la difracción de rayos X se mostró la fase anatasa está presente en los fotocatalizadores. La contaminación de lagos, ríos y efluentes provenientes de la industria es un gran problema que requiere solución. En el caso de la banda prohibida, esta disminuyó con el dopado, lo que permite disminuir la energía necesaria para que los procesos fotocatalíticos puedan llevarse a cabo. Por lo que, actualmente se necesitan desarrollar procesos que no requieran mucha energía para su implementación, donde procesos donde se utiliza luz visible para la degradación de contaminantes son de gran interés en la investigación actual.

Referencias

Carbajo O. J. (2013). Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂.

Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, España
30-33.

Domínguez S. S. (2012). Estudio de la degradación fotocatalítica de dodecilsulfonato (DBS) en reactores con lámpara de mercurio y con leds. Tesis de Ingeniería Química, Universidad de Cantabria, España.

Farhangi N., Chowdhury R. R., Medina-Gonzalez Y., Ray M.B., Charpentier P.A. (2011). Visible light active Fe doped TiO₂ nanowires grown on graphene using supercritical CO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25-32.

García G, L. F., Mejía F. E. A., Santamaría A. J. J. (2011). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales., *Revista lasallista de investigación.*, vol. 1, no 1, 84-92.

Garcés G. L. F., Rodríguez R. A. (2015) Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO₂ y Fe³⁺ para aguas coloreadas., *Revista lasallista de investigación.*, 1(2), 55-57.

Lezner M., Grabowska E., Zaleska A. (2012) Preparation and photocatalytic activity of iron-modified titanium dioxide photocatalysts *Physicochemical Problems of Mineral Processing.*, 48, 192-200.

May-Lozano M., López-Medina R., Rojas-García E., Hernández-Pérez I., Martínez-Delgadillo S. A. (2016). Characterization of B-TiO₂ Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis., *Journal of Advanced Oxidation Technologies.*, Vol. 19, No. 2.

Wang D., Choi D., Li J., Yang Z., Nie Z., Kou R., Hu D., Wang C., Saraf L.V., Zhang J., Aksay I. A., Liu J. (2009). Self-assembled TiO₂-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion., *American Chemical Society Nano* 3, 907-914.

Williams G., Seger B., Kamat, P. V. (2008). TiO₂-graphene nanocomposites, UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide., *American Chemical Society Nano* 2, 1487-1491.