

Comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de dióxido de titanio

Lara Hernández Minerva^{1,2}, Espinoza Tapia Julio César¹, Hernández Pérez Isaías¹,
Hernández López Roberto Tito², May Lozano Marcos¹, Martínez Jiménez Anatolio¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

²Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Materiales.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

ihp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de dióxido de titanio por el método de rocío pirolítico ultrasónico, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito, las cuales se emplearon en la reacción de degradación fotocatalítica del colorante textil azo azul lanasol. A los materiales sintetizados se les evaluaron sus propiedades estructurales, texturales y ópticas, mediante DRX, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis. La reacción de fotodegradación se llevó a cabo en un reactor por lotes equipado con: camisa de enfriamiento, agitación magnética y lámpara de 10 W en un medio ácido. La variación en la concentración del colorante fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis ($\lambda = 190 - 900 \text{ nm}$); el desempeño fotocatalítico de las películas delgadas fue comparado con el de TiO_2 (Aldrich) en polvo.

Palabras clave: película delgada, fotocatalisis, TiO_2 , rocío pirolítico.

ABSTRACT

In this work titanium dioxide thin films were synthesized by ultrasound-spray pyrolysis method at different temperatures and times of deposition, these samples were employed in the photocatalytic degradation of blue lanasol textile azo-dye. The structural, textural, and optical properties of all synthesized materials were measured by XRD, scanning electron microscopy and UV-Vis spectroscopy. The photodegradation reaction was carried out in acidic media into a glass batch reactor, equipped with water surrounding jacket, magnetic stirrer and 10 W lamp. The change in concentration was monitored by UV-Vis spectroscopy ($\lambda = 190 - 900 \text{ nm}$); the photocatalytic performance of thin films was compared with a powder TiO_2 sample (Aldrich).

Key words: thin film, photocatalysis, TiO_2 , spray pyrolysis.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los contaminantes generados en la industria textil tienen un gran impacto en el medio ambiente, en especial los colorantes azoicos, ya que presentan una elevada estabilidad química, fotoquímica y biológica, por lo que no es posible su degradación natural o mediante los procesos convencionales, como son la adsorción, la floculación-precipitación y los lodos activados (Mancilla et al., 2001). Adicionalmente durante este tipo de procesos, se pueden generar contaminantes secundarios de mayor toxicidad o bien su acumulación en los diferentes cuerpos de agua, por lo que requiere de tratamientos adicionales para su eliminación total. Los colorantes azo o azoicos son la clase más amplia utilizada en la industria textil (cerca del 70%), están caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo (-N=N-), los cuales son obtenidos por síntesis química, debido a que no existen en la naturaleza, su empleo se ha generalizado debido a que presentan una elevada estabilidad química y fotoquímica, además de ser resistentes a la biodegradación (Gredanken, 2004). Los colorantes azoicos por si solos no ocasionan directamente daños carcinogénicos o mutagénicos pero al ser ingeridos por mamíferos, se degradan en el tracto intestinal y producen aminas alifáticas y aromáticas que si presentan estos efectos. Estos compuestos se unen a la cadena del DNA en el metabolismo celular por alquilación de uno de los nucleófilos inhibiendo su propagación y crecimiento del propio DNA. Esto da lugar a la formación y desarrollo de células anormales cancerosas. Algunas aminas liberadas de colorantes azo son: 4-Aminodifenil, 2-Amino-1-nitrotolueno, Benzidina, 4-Cloro-0-toluidina, entre otras (Van der Zee, 2002; Kim et al., 2005). La Figura 1 muestra la estructura química del colorante azul azo lanasol.

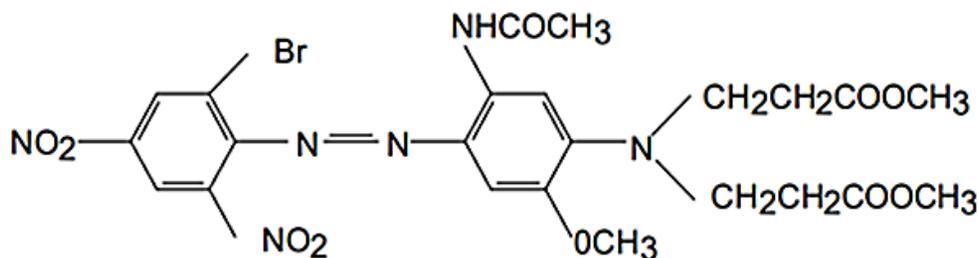


Figura 1. Estructura química del colorante tipo azo azul lanasol

Con el propósito de mitigar esta problemática, en el presente estudio se utilizó un proceso de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea), que permite la degradación total del compuesto contaminante, que es un proceso efectivo y económico que reduce la toxicidad de las aguas contaminadas gracias a la formación de una gran cantidad de radicales libres. Este proceso involucra la absorción de luz ultravioleta, presentándose reacciones simultáneas de oxidación y reducción, se requiere de una longitud de onda específica para este tipo de reacción se realice ($200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$). Los fotocatalizadores que promueven la reacción química son materiales semiconductores en diferentes formas como son el polvo, o en forma de películas delgadas (por lo general entre 100 - 10,000 nm de espesor) (Lee et al., 2006; Muruganandham et al., 2006).

El dióxido de titanio es un compuesto químico muy utilizado en procesos de oxidación avanzada (principalmente la fotocatalisis), y por su naturaleza presenta tres formas polimórficas: rutilo, anatasa y brookita. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región ultravioleta, y es un material anfotérico es decir que puede comportarse como un ácido o una base dependiendo al medio el que se encuentre, además es muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. En los procesos fotocatalíticos la mayor actividad el TiO_2 es en su forma anatasa, es un semiconductor con una brecha de energía prohibida

(E_g) de 3.2 eV, y es un fotocatalizador muy eficaz en las reacciones químicas inducidas por la luz (Ying-Chien et al., 2009; Needles, 1986).

METODOLOGÍA

Síntesis

Se empleó el método de rocío pirolítico ultrasónico para la obtención de películas delgadas de óxido de titanio, como soporte se emplearon sustratos de vidrio tipo portaobjeto (Corning), los cuales se limpiaron con un lavado ultrasónico (agua, metanol, acetona) y después son almacenados en una envoltura de papel aluminio para evitar la contaminación de la superficie. El equipo de rocío pirolítico ultrasónico cuenta con un dispositivo equipado con un sistema de gases de arrastre, encargado de transportar al material disuelto formando un aerosol, que se dispara a través de una boquilla hacia una parrilla de calentamiento; como precursor de la película se requiere de una solución de N, N-dimetilformamida y de acetilacetato de titanio (Alfa-Aesar). La parrilla donde se coloca los sustratos está constituida por una capa de estaño, en la cual se fijan las temperaturas de depósito (450 °C - 550 °C) se procede a realizar un rocío uniforme sobre la superficie del material durante el tiempo deseado para el depósito (3 minutos ó 6 minutos).

La caracterización de las películas obtenidas se realizó por DRX de haz rasante, en un equipo BROKER D8 acoplado a un tubo de rayos X con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 0.15409$ nm), con velocidad de barrido de 0.02 °/s y operado a 35 kV y 20 mA. Además de espectroscopia de UV-vis de reflectancia difusa (UVDRS), en un espectrofotómetro UV-vis Varian-Cary I, calibrado con polvos de MgO, las muestras se montaron en celdas de cuarzo, evitando las bandas de impurezas y cumpliendo las condiciones de Kubelka-Munk F(R). Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido NOVA-200 Nano Lab Dual Beam para observar su morfología.

Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación catalítica se utilizó una solución problema de 100 PPM de colorante azul azo lanasol, la cual se colocó en un reactor batch a una temperatura y presión ambiente (24 °C y 1 atm.), un medio ácido de reacción (pH de 2.5), una lámpara UV de $\lambda = 365$ nm como fuente luminiscente, volumen inicial de 250 ml y colocando 2 películas delgadas dentro del sistema como catalizadores; adicionalmente se añadió 0.1 ml de H_2O_2 al 30 % en volumen como agente oxidante en la reacción y tomaron muestras cada 20 minutos. El sistema de reacción se encuentra herméticamente cerrado al paso de la luz del medio ambiente, que a la vez impide el escape de la luz UV de la reacción. Adicionalmente para tener un punto de comparación en la eficiencia de la degradación se realizó la prueba a las mismas condiciones pero con 0.05 g TiO_2 en polvo como fotocatalizador. La degradación del colorante fue monitoreada mediante la Ley de Lambert Bert del espectro de UV-Vis de un equipo Perkin Elmer marca Lambda 35 a las longitudes de onda correspondientes de la molécula (604 nm, 321 nm y 256 nm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma de rayos X obtenido para la película se observa en la Figura 2, el cual muestra un patrón característico del TiO_2 anatasa para la muestra con depósito de 6 minutos de rocío; adicionalmente la imagen va acompañada de la imagen tomada a este compuesto con el microscopio.

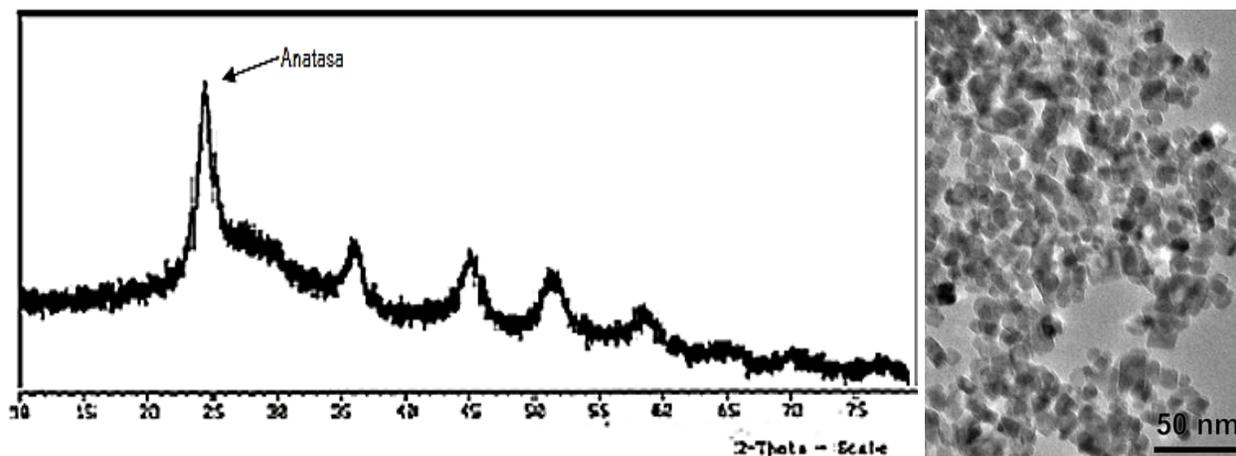


Figura 2. Difractograma de rayos X y microscopia SEM de la película de TiO₂ de 6 min. De depósito

En el caso de la microscopia SEM se observa que el compuesto obtenido presenta una conformación amorfa, con tamaños de partículas de tamaño semejante en la mayoría de los casos, manteniendo un diámetro promedio de 10 nm. Para los materiales sintetizados se obtuvo la transformada de Kubelka-Munk para determinar los valores de brecha de energía prohibida (E_g), Figura 3. Los resultados observados se encuentran considerados como materiales semiconductores porque sus valores de E_g son menores a 4 eV.

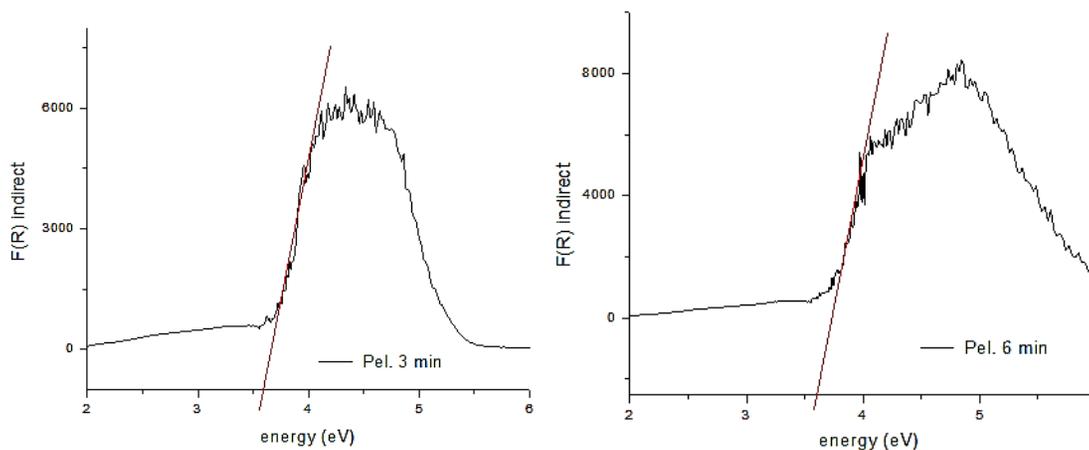


Figura 3. Espectro análisis de Kubelka-Munk de las películas delgadas de TiO₂

En el caso de la evaluación fotocatalítica de los materiales utilizados (película delgada y polvos) de la reacción de degradación del azul azo lanasol se presentan en la Figura 4. Los gráficos de % Conversión vs Tiempo (minutos) muestran que el material en polvo otorga una degradación cercana al 97 % y la película de 6 minutos de síntesis casi un 20 % en el mismo periodo de tiempo, lo que se atribuye al área de exposición en cada caso; debido a que el sustrato permite tener en la película un área menor, en cambio los polvos se dispersan con mayor facilidad en la solución y entran en contacto más fácilmente con la solución del medio para generar la reacción.

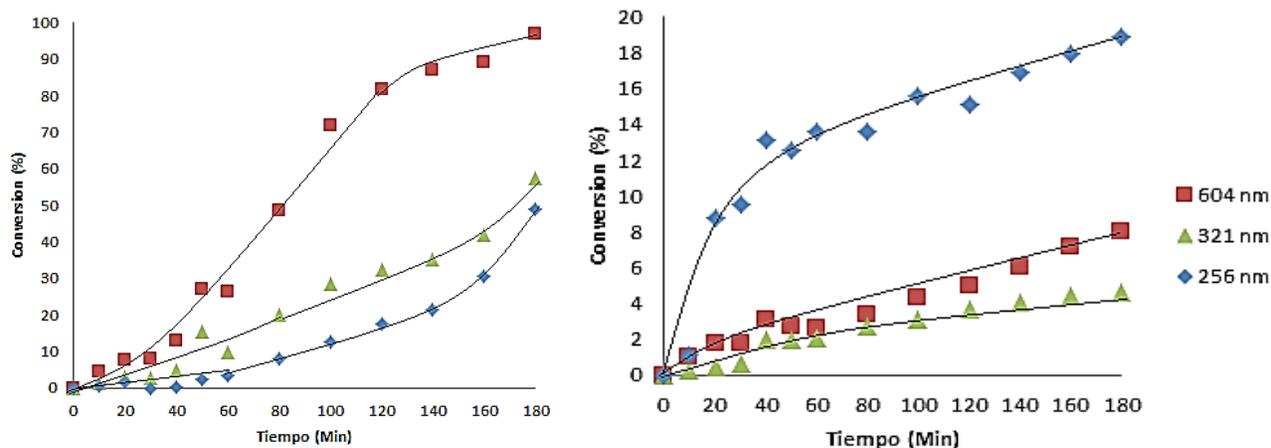


Figura 4. Curva de la fotodegradación con TiO2 polvo (izq.) y la película delgada de TiO2 (der.)

Los porcentajes de degradación de cada material semiconductor y su brecha de energía prohibida se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de las pruebas de fotodegradación realizadas al azul azo lanasol y brecha de energía prohibida de los materiales de TiO2 sintetizados

Material	Fotodegradación (%)			Band gap (E _g)	
	604 nm	321 nm	256 nm	Directa (eV)	Indirecta (eV)
TiO2 (Polvo)	97.1	57.4	49.1	3.5504	3.1951
P. Ti 3 min	10.2	5.4	8.4	3.7349	3.5632
P. Ti 6 min	8.0	4.6	18.9	3.7804	3.6471

La molécula del colorante presenta tres longitudes de onda características que son observados en el espectro de UV-Vis, cada longitud indica la presencia de cada grupo característico del compuesto, la banda a 604 nm se atribuye a la presencia de grupos aromáticos (anillos), a 321 nm a los grupos característicos de los compuestos azo (-N=N-) y a 256 nm a la presencia de compuesto derivados del nitrógeno.

El comportamiento cinético de las reacciones de degradación se apegan al modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood para reacciones de catálisis heterogénea, en la cual se dice que la velocidad de reacción superficial es proporcional al recubrimiento superficial. Resultados que se observan extraídos de la ecuación siguiente.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k K C}{1 + K C} \rightarrow \frac{dC}{dt} = k K C$$

En donde:

k Constante cinética observada (m^{-1}).

K Constante del modelo de Langmuir – Hinshelwood.

C Concentración de la especie orgánica.

t Tiempo de reacción.

La cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$\ln \frac{C_0}{C} / t = k - \frac{K(C_0 - C)}{t}$$

Sustituyendo los resultados experimentales en la ecuación anterior se obtiene el comportamiento cinético del sistema, el cual se observa en la Figura 5.

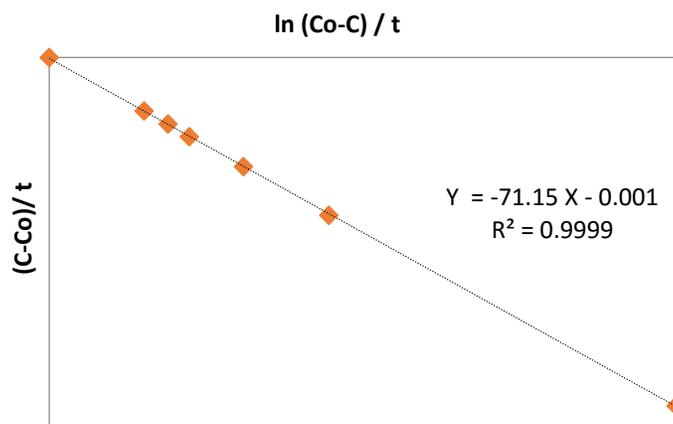


Figura 5. Comportamiento fotocatalítico del azul azo lanasol

El gráfico anterior muestra como resultado los siguientes valores a las constantes de la ecuación:

$$k = 71.15 \text{ m}^{-1} \quad K = 0.001$$

En este caso después de tomar en cuenta las sustituciones correspondientes, reacción se considera de pseudo orden 1, debido a que la constante de Langmuir – Hinshelwood se considera como muy pequeña tanto como para despreciarla del modelo de velocidad simplificando la expresión.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en la caracterización de las películas delgadas se observa que el método empleado para su síntesis (rocío pirolítico ultrasónico), es adecuado debido a que se pueden observar películas de titanio con un alto porcentaje de la fase anatasa, que es la que presenta actividad catalítica como fotocatalizador, además presenta una brecha de energía prohibida muy cercana a la que presenta el TiO_2 anatasa.

En el caso de la evaluación fotocatalítica del colorante se obtienen mejores resultados con el material en polvo comparado con las películas delgadas, esto se debe lógicamente a que el polvo presenta un

área mayor de contacto con el contaminante orgánico en comparación de las películas que solo presenta el área expuesta que tiene el soporte (es decir el sustrato). Adicionalmente se puede observar que aunque no se obtienen los mismos porcentajes de degradación durante los mismos periodos de tiempo ambas reacciones conservan un modelo de reacción de pseudorden 1 según Langmuir – Hinshelwood, mostrando que se apega en la regresión lineal correspondiente.

Para complementar el trabajo realizado es necesario efectuar un el análisis de los productos de reacción mediante técnicas de cromatografía/masas, con el propósito de establecer un mecanismo de degradación, con el que se pueda entender y describir la cinética de este proceso de una manera más apropiada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán y al Dr. Ricardo López Medina de la UAM – Azcapotzalco por el apoyo brindado para desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

Gredanken Aharon, (2004), Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 11, 47-55.

Kim, G-Y., Lee, K-B., Cho, S-H., Shim, J., Moon, S-H. (2005). Electroenzymatic degradation of azo dye using an immobilized peroxidase enzyme. *Journal of Hazardous Materials B126*, 183–188.

Lee, J-W, Choi, S-P, Thiruvengkatachari, R., Shim, W-G, Moon, He. (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments*, 69, 196-203.

Mancilla H. D., Lizama C., Gutara A. y Rodríguez J. (2001) Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil, Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, Blesa M.A. editor, Argentina, Editorial CYTED, 285-294

Muruganandham M., Swaminathan M. (2006), TiO₂ – UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials B135*, 78–86.

Needles H. L. (1986) “Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: a Concise Guide” *Noyes Publications*. Pags. 158-182.

Van der Zee, F.P. (2002). Anaerobic azo dye reduction. Tesis Doctoral, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142.

Ying-Chien C., Chih-Yu C., (2009), Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO₂ photocatalysis, *Environmental Chemical Letter*, Vol. 7, 347-352.