

Efecto del Cu en la actividad fotocatalítica del TiO₂: degradación del colorante RB5

Hernández Romero Oscar Uriel¹, Hernández Simbron Erik Ricardo¹, Medina Mendoza Manuel, Pérez Olvera Luis David¹, May Lozano Marcos², Rojas García Elizabeth²

¹Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología.
Av. Emiliano Zapata s/n. Colonia el Tráfico, Estado de México, CP 50400.

²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

oskr.hdz23@gmail.com

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó y caracterizó TiO₂ dopado con Cobre (5 y 30 % de Cu). Además, se utilizó el catalizador que contiene 5 % de Cu para realizar pruebas de fotodegradación del colorante RB5. Las técnicas usadas para caracterizar los materiales fueron rayos X, y la determinación de áreas específicas y distribución de diámetros de poro se estudió mediante la adsorción de nitrógeno. Se determinó la banda prohibida mediante Kubelka-Munk. Se utilizó como fuente de titania el TiO₂ Degussa P25 y como dopante el sulfato de Cobre. Los materiales sintetizados presentaron buenas propiedades fotocatalíticas. Se obtuvo un materiales tipo mesoporoso que contienen anatasa y una menor proporción de rutilo. En la degradación del colorante RB5 el material con Cobre mostró mejor actividad y también se mejoró la actividad en presencia de H₂O₂.

Palabras clave: Cu-TiO₂, RB5, fotocatálisis.

ABSTRACT

In this work, the copper doped titanium was synthesized and characterized (5 and 30% Cu). Furthermore, the catalyst with 5% Cu was used in the degradation of a dye. The band gap was determined by Kubelka-Munk. Degussa P25 TiO₂ was used and the dopant was copper sulfate. The techniques used to characterize the materials were X-rays and determining specific areas and pore diameter distribution were performed by nitrogen adsorption. The synthesized materials showed good photocatalytic properties. Mesoporous materials containing anatase type and a smaller proportion of rutile were obtained. The material synthesized with 5% copper showed better activity, and degradation was also improved in the presence of H₂O₂.

Key words: Cu-TiO₂, RB5, photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

En la industria textil se desechan muchos contaminantes, entre ellos se encuentran los colorantes. Los colorantes son difíciles de eliminar y como alternativa se han desarrollado nuevas tecnologías enfocadas a reducir estos contaminantes desde el proceso de fabricación. Actualmente, muchos de los estudios se están orientando en tratar de resolver el problema de la contaminación de los desechos industriales mediante procesos en los que se utilice la degradación fotocatalítica. El sistema más investigado consiste en sintetizar un semiconductor como el TiO₂ dopado con un metal, lo que permite obtener mejores fotocatalizadores. Lo anterior mejora la actividad y selectividad, además de que las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo bajo luz visible. Uno de los materiales que han mostrado mejoras en este sentido son los materiales a base de Cu-TiO₂. (Li J. et al., 2012; Cheng-Yen Tsai et al., 2013).

METODOLOGÍA

Método de síntesis

Se prepararon materiales de TiO₂ (Degussa P25), impregnados con sulfato de Cobre (CuSO₄ (II)-5 H₂O), para obtener contenidos de 5 y 30 % de Cobre. Se mezcló metanol con sulfato de Cobre (100 mL metanol/g de CuSO₄) y se mantuvo bajo agitación hasta formar una disolución. Posteriormente, se agregó el TiO₂ Degussa y se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos a 40 ° C. Después, la muestra se colocó bajo ultrasonido por 15 minutos a 70 ° C y se conservó a 60 ° C por 2 horas. Finalmente se calcinó a 350 ° C por 8 horas.

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de sólidos se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos, se utilizó un difractómetro Philips X'Pert, operando en el modo de 2 θ . Se analizaron las muestras en el intervalo de 10 a 80 2 θ grados utilizando una radiación K α , tubo Cu (35 kV, 25 mA) a 2° s⁻¹ factor de ciclo y longitud de onda $\lambda = 0.15405$ nm. Las áreas superficiales se calcularon por el método BET y el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH) en el estudio se utilizó en un aparato de adsorción de nitrógeno BELSORP-max a una temperatura alrededor de 73 K. La muestra se trató a 150 ° C antes de la medición. Las propiedades ópticas (E_g) de los materiales se determinaron utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 2 de doble haz) que opera en el modo de reflectancia difusa. El cálculo de la banda prohibida (E_g) fue obtenida por extrapolación de la región lineal de la transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción del UV-vis.

Degradación fotocatalítica de RB5

La degradación del colorante RB5 se estudió mediante una reacción fotocatalítica, usando como catalizador TiO₂ Degussa y el CuTiO₂ (Cu 5 %). Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tipo Bach agitado; que se colocó dentro de una caja de papel de aluminio a temperatura ambiente. La reacción se agitó y se utilizó H₂O₂ como agente oxidante. En un reactor con 25 ml de solución de colorante RB5 se añadieron 0.5 g del catalizador con una concentración inicial de 100 mg/L de colorante y 1 mL de H₂O₂. El reactor fue irradiado con luz visible, colocándose el reactor directamente en el sol. El estudio de la reacción se lleva a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 2, que determinó la cantidad de colorante degradado y el estudio se llevó a cabo durante aproximadamente 80 minutos. En todos los casos, se llevaron a cabo estudios sin catalizador y el colorante no se degradó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

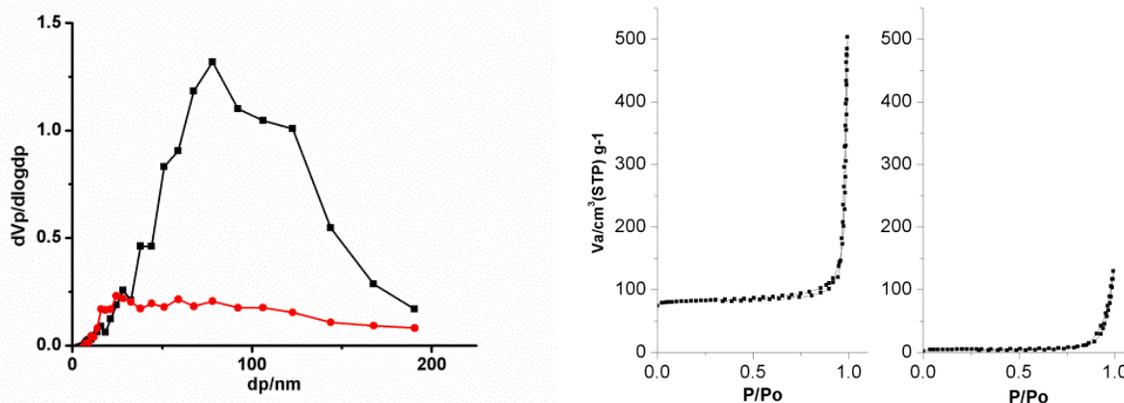
Resultados de la banda prohibida

El TiO₂ Degussa P25 tiene una banda prohibida de 3.2 eV (Tech. Bull., 1991), al compararlos con el material dopado con Cu (Tabla 1), se observa una disminución de la energía para pasar a la banda de conducción. Por lo que, puede ser un prospecto potencial para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO₂.

Propiedades texturales

Los resultados de las áreas específicas se muestran en la Tabla 1, conforme se aumenta la cantidad de Cobre, se observa una disminución del área superficial. Lo mismo ocurre con el diámetro de poro. El área superficial del TiO₂ Degussa P25 es de 45 m²/g aproximadamente (Tech. Bull., 1991). Los resultados del área superficial muestran que la mayor área superficial se obtiene con menor concentración de Cobre dopado. Una explicación de por qué disminuyen las áreas con el aumento de Cobre impregnado, se puede explicar, entendiéndolo que parte del Cobre bloquea los poros, con lo cual disminuye parte del área superficial presente en el TiO₂.

La explicación anterior está de acuerdo con las distribuciones de diámetro de poro mostradas en la Figura 1, en la cual se observa una disminución del volumen adsorbido, con una gran disminución del pico correspondiente a los poros mesoporosos. Considerando, que no es posible la destrucción de los poros, pues el material no fue sometido a condiciones distintas de tratamiento, solo se modificó la cantidad de Cobre. Por otra parte, la isoterma es del tipo IV característica de materiales mesoporosos (Figura 2) (IUPAC, 1972).



Figuras 1 y 2. Distribución de diámetro de poro e isoterma de adsorción de las muestras TiO₂-5% Cu y TiO₂-30% Cu.

Tabla 1. Resultados obtenidos por el método BET.

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Eg (eV)
TiO ₂ -5%Cu	40.4	63.2	0.665	2.9
TiO ₂ -30% Cu	15.3	49.5	0.199	3.0

Difracción de rayos X

El TiO₂ Degussa P25 presenta una relación Anatasa: Rutilo 80-70:20-30 (Tech. Bull., 1991). El estudio de difracción de rayos X (Figura 3) del fotocatalizador de TiO₂ Degussa P25 y 5CuTiO₂ muestra los picos característicos de la fase anatasa (May-lozano et al., 2014) y los resultados confirman que los materiales son muy cristalinos. Se observa que la impregnación del TiO₂ (Degussa) con Cobre no cambia las propiedades cristalográficas del material pues sus difractogramas son muy parecidos (Figura 3). Por lo que, no se modifican las proporciones en las fases, anatasa y rutilo. Además, en el caso del difractograma que contiene 5 % de Cobre no se ven los picos característicos del Cu₂O, debido probablemente, a que gran parte del Cobre se ha anclado a la red.

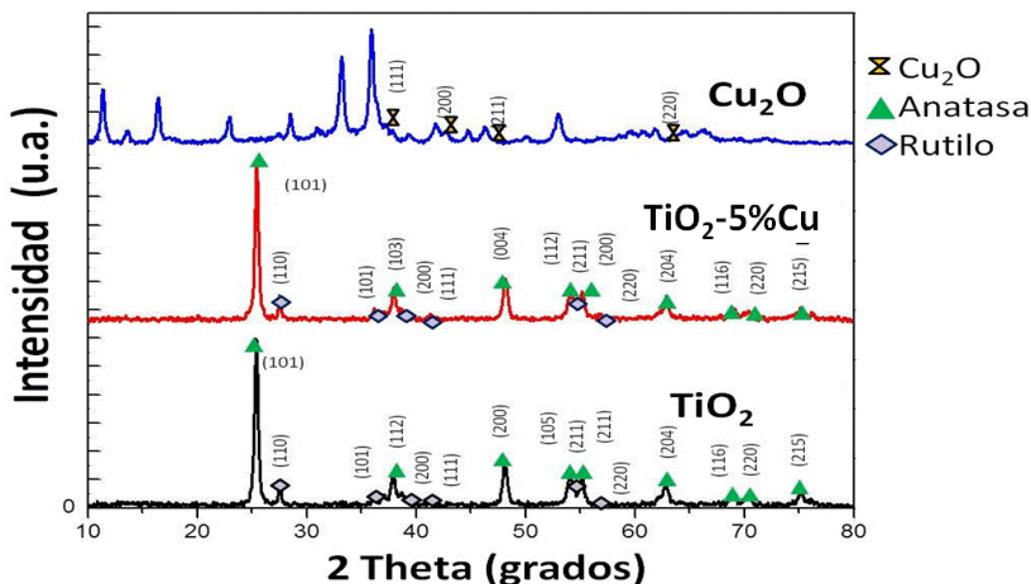


Figura 3. Espectro de difracción de rayos X sintetizados.

Estudio de microscopia MEB

Se le realizó un estudio de microscopia MEB (microscopia electrónica de barrido) a la muestra sintetizada con 5% de Cobre impregnada sobre TiO₂ y la fotografía muestra una estructura muy porosa con partículas ligeramente esferoidales. La figura 1 muestra una varias partículas presentes en el material.

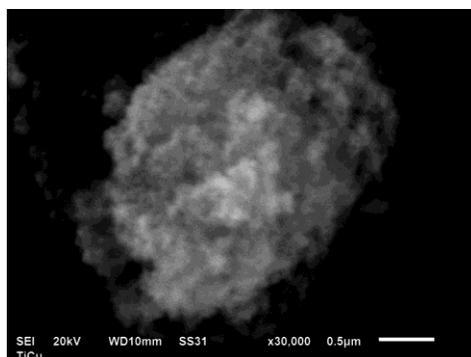
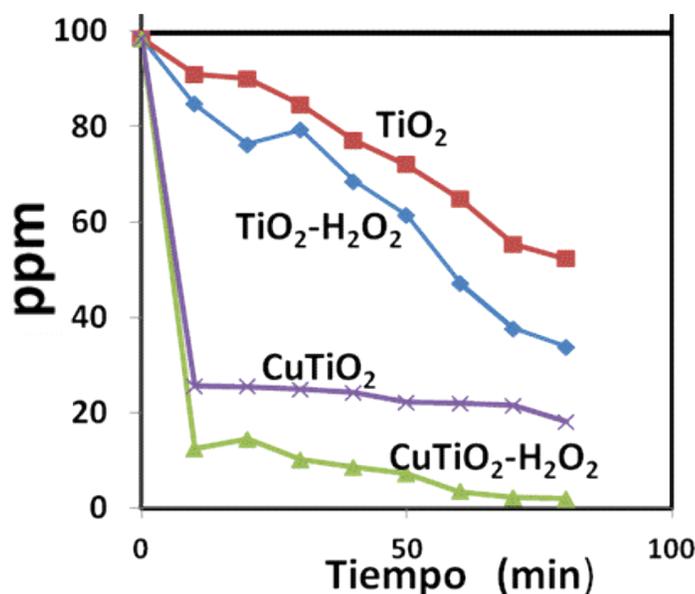


Figura 1 Microscopia MEB del TiO₂ dopada con 5 % de Cobre.

Degradación fotocatalítica del colorante RB5

La degradación del colorante RB5 se estudió mediante la reacción fotocatalítica usando como catalizador el CuTiO₂ (Cu 5 %). No se le realizó la prueba fotocatalítica al material con 30 % de Cu, debido a que presenta menos área superficial y mayor contenido de Cu, lo que provoca que la mayor actividad se lleve en los sitios metálicos del Cobre y no en un sistema mixto TiO₂-Cu. En la literatura los contenidos de Cobre que muestran mejores actividades, están entre 0.5 a 5 % de Cu. Los resultados obtenidos de la actividad indican que la presencia de Cobre mejora notablemente la degradación del colorante RB5 (Figura 4). Además, que la actividad se mejora cuando se añade H₂O₂ durante la reacción. Hay que notar que los fotocatalizadores que contienen Cobre son muy activos pero muestran una temprana desactivación en estas condiciones de reacción (Figura 4).



Figuras 4. Degradación fotocatalítica usando TiO₂ Degussa, TiO₂ dopado con 5 % de Cobre y usando H₂O₂.

CONCLUSIONES

Los resultados indican en la síntesis de materiales a base de Cobre impregnados sobre TiO₂ Degussa P25, se tiene buenas propiedades fotocatalíticas. Que se tienen materiales porosos del tipo mesoporosos, que a contenidos mayores de Cobre existe la obstrucción de los poros del TiO₂. La banda prohibida disminuyó en las muestras con mejor actividad fotocatalítica. Que se tienen materiales con picos característicos de materiales cristalinos. Se observó que la fase principal es la anatasa y que tiene una fase en menor proporción que es el rutilo. En la degradación del colorante RB5, se observó una influencia importante en el contenido de Cobre en el catalizador y por otra parte, la actividad aumentó al añadirse H₂O₂ durante la reacción.

REFERENCIAS

Cheng-Yen Tsai, Hsing-Cheng Hsi, Tien-Ho Kuo, Yu-Min Chang, Jian-Hong Liou; Preparation of Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst with Thermal Plasma Torch for Low-Concentration Mercury removal; Aerosol and Air Quality Research, 13: 639–648, 2013.

IUPAC, "Manual of symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", Butterworth, Londres, (1972).

Li J, Zhen D, Sui G, Zhang C, Deng Q, Jia L; Nanocomposite of Cu-TiO₂-SiO₂ with high photoactive performance for degradation of rhodamine B dye in aqueous wastewater; J Nanosci Nanotechnol. 2012 Aug;12(8):6265-70.

May-Lozano M., Ramos-Reyes G.M., López-Medina R., Martínez-Delgadillo S. A., Flores-Moreno J., and Hernández-Pérez I., Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO₂:Orange II Photodegradation, International Journal of Photochemistry Volume 2014, Article ID 721216, 8 pages.

Technical Bulletin Pigments, Aerosil Aluminum Oxide C and TiO₂ for Catalyst, Degussa (1991).