

Degradación sono-fotocatalítica de orange II usando $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

May Lozano Marcos, Chiñas López S. G., López Medina Ricardo,
Rojas García Elizabeth, Martínez Delgadillo Sergio Alejandro, González Reyes Leonardo

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas Av. San
Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal, México

mml@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (1% de Fe) y muestras de TiO_2 puro (como referencia) fueron sintetizados por el método sol-gel. Los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se prepararon para obtener un contenido de 1% de hierro. El TiO_2 sintetizado fue mezclado y molido con nanopartículas Fe_2O_3 . Se determinó su estructura cristalográfica, parámetros de red y tamaño de partícula por difracción de rayos X. El área específica y diámetro de poro fueron determinados por el método BET (N_2 adsorción). Además, se realizaron estudios de degradación mediante reacciones fotocatalíticas y sono-fotocatalíticas, en la degradación del colorante Orange II (ultrasonido 250, 500 y 1000 kHz). Los materiales calcinados mostraron ser nanopartículas mesoporosas de TiO_2 en fase anatasa, con excelentes propiedades sono-fotocatalíticas. La mejor actividad sono-fotocatalítica resultante fue mediante el uso de ultrasonido de 500 KHz. La longitud de onda de la fuente de luz no fue importante en las reacciones fotocatalíticas.

Palabras clave: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ultrasonido, sono-fotocatálisis.

ABSTRACT

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (1% Fe) samples and pure TiO_2 (as reference) were synthesized by the sol-gel method. The $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts were prepared to obtain a content of 1% of iron. The synthesized TiO_2 was mixed and ground with Fe_2O_3 nanoparticles. Their crystallographic structure, lattice parameters and particle size were determined by X-ray diffraction. The specific area and pore diameter was studied by BET method (N_2 adsorption). In addition, degradation studies using Orange II dye sono-photocatalysis were performed (ultrasound 250, 500 and 1000 kHz). The calcined materials showed TiO_2 nanoparticles in anatase phase and the mesoporous structures showed excellent sono-photocatalytic properties. Best sono-photocatalytic activity resulted with the use of ultrasound to 500 KHz. The wavelength of the light source was not important in photocatalytic reactions.

Key words: $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, ultrasound, sono-photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

El TiO₂ es de interés en los proyectos de investigación, porque posee una gran variedad de propiedades funcionales y aplicaciones, por ejemplo en sensores de gas, dispositivos en la conversión de energía solar (fototérmica y fotovoltaica), generación de hidrógeno mediante energía solar, en cosmética y en fotocatalisis. Se presenta en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, siendo las dos primeras las más comunes, la anatasa destaca como más usada en el tratamiento de aguas residuales (Bauer et al, 2006; Pey Clemente J., 2014).

El TiO₂ satisface los requisitos de un fotocatalizador: ser fotoactivo, absorber luz, ser inerte en el medio de reacción, tanto química como biológicamente, ser fotoestable al no modificar su estructura física o química bajo irradiación luminosa y ser económico. Sin embargo, presenta algunas desventajas, su activación se alcanza en el intervalo del UV, la cual es solo una pequeña fracción de la energía solar (< 10%). Se han desarrollado numerosas investigaciones con la finalidad de aumentar su eficiencia y lograr su activación en el intervalo del visible. La opción viable para lograr este objetivo es modificando su superficie con otros compuestos que permitan alterar su energía de banda prohibida por lo general estos compuestos suelen ser metales de transición o nobles (por ejemplo Fe y Zn) (Pey Clemente J., 2014).

METODOLOGÍA

Método de síntesis

Para la preparación del TiO₂, en un matraz de tres bocas se mezcló butanol con isopropóxido de titanio a temperatura ambiente, después se agregó una cantidad de agua (destilada), que se añadió gota a gota en la solución. Las relaciones molares $X = \text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$ utilizadas fueron 8 y 16, la solución se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Entonces, las muestras se secaron a 120 °C en la estufa durante 2 días y finalmente se calcinaron en una mufla a 450 °C por 3h.

La síntesis del Fe₂O₃/TiO₂ (%1Fe) se realizó por el método de impregnación incipiente, se disolvieron las nanopartículas de Fe₂O₃ en 2 mL de 2-propanol. Posteriormente, en un mortero de ágata se colocó 1 g de TiO₂ al cual se le añadió la disolución del Fe₂O₃ y se trituroó durante 1 hora a lo largo de este tiempo se agregó un total de 10 mL de agua desionizada, los polvos obtenidos se secaron a 90°C durante 24 horas y se calcinó a 400°C durante 2 horas.

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de los 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 20 a 80 2 θ grados utilizando una radiación CuK α (35 kV, 25 mA) con un factor de ciclo de 2° s⁻¹ y una longitud de onda de $\lambda = 0.15405$ nm. Las áreas específicas se calcularon por el método BET y el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH). Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77K fueron obtenidas en un equipo BELSORP-max (BELJAPAN). La muestra fue pre-tratada a 250 °C en flujo de N₂ 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 catalítica de Orange II

La degradación del colorante Orange II (Figura 1) se estudió mediante la reacción fotocatalítica usando como catalizador el TiO₂. 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 oxígeno o H₂O₂ como agente oxidante. En un reactor con 25 ml de solución de colorante Orange II se añadieron 0.05 g del catalizador con una concentración inicial de 10 mg/L de colorante. El reactor fue irradiado con una lámpara UV de 365 nm (5 W) y una con una lámpara de luz visible (lámpara Alios de 3800 lúmenes). 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 200 minutos. La cuantificación de las absorbancias se analizó en la longitud de onda de 485 nm. En todos los casos, se llevaron a cabo estudios sin catalizador y el colorante no se degradó.

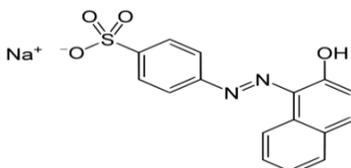


Figura 1 Estructura tautomérica del Orange II.

Degradación Sono-fotocatalítica

El estudio Sonoquímico se realizó utilizando tres tipos de ultrasonido de alta frecuencia (250 KHz, 500KHz y 1000 KHz) con un nivel de potencia eléctrica del transductor de 100%. En el montaje se instaló un transductor dentro de un contenedor de plástico de 40x40x20 cm, en el que se introdujo agua de 4 cm por encima del transductor, colocando sobre éste un reactor. En el reactor se añadió 100 mL de solución del colorante Orange II y 0.02 g del catalizador (Fe₂O₃, TiO₂ o Fe₂O₃/TiO₂). Para el estudio sono-focatalítico se utilizó el mismo montaje, añadiendo una lámpara con fuente de irradiación UV sobre el reactor. Todas las reacciones se estudiaron durante 1 hora, la reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante toda la reacción. La degradación fue monitoreada por espectroscopia UV-visible, así como cromatografía de líquidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de la banda prohibida

Los resultados de la banda prohibida (E_g) no indican un aumento progresivo de la energía conforme aumenta la cantidad de agua durante la síntesis.

Tabla 1. Resultados de las bandas prohibidas de los materiales.

Fotocatalizador	H ₂ O/Alcóxido	E _g (eV)
Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -8	8	3.25
Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -16	16	3.26

Propiedades texturales

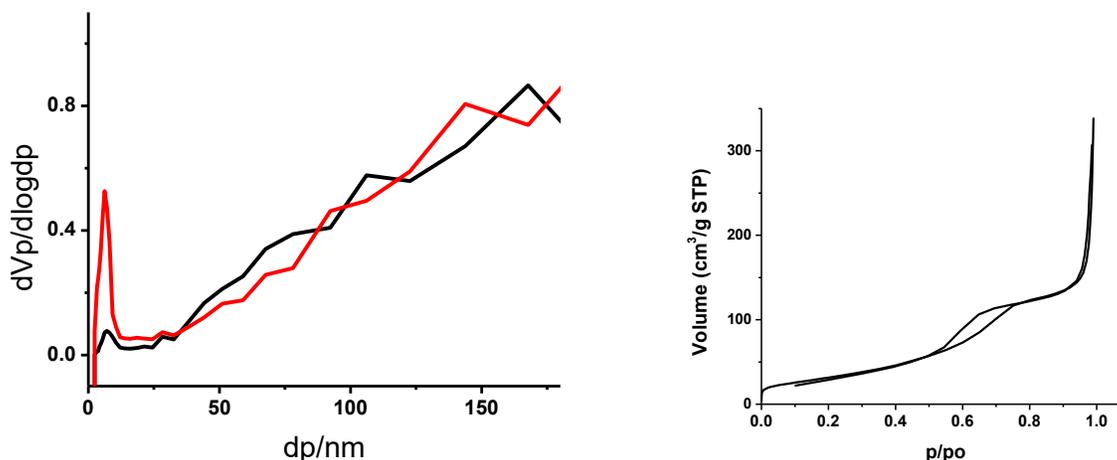
Los resultados de las áreas específicas se muestran en al a Tabla 2, conforme se aumenta la cantidad de agua durante la síntesis, se observa un aumento del área superficial. Lo que no ocurre con el diámetro y volumen de poro, lo anterior permite visualizar el efecto del agua de síntesis en las

propiedades texturales de los fotocatalizadores. Los resultados del área superficial muestran que la mayor área superficial se obtiene a mayores concentraciones de agua de síntesis (TiO₂-16). Una explicación de por qué se obtienen mayores áreas a concentraciones mayores de agua, es que la cantidad de agua que no reacciona es eliminada durante la calcinación y deja un diámetro de poro diferente al salir del sólido.

Tabla 2. Resultados obtenidos por el método BET.

Fotocatalizador	Diámetro de poro [nm]	area superficial BET (m ² /g)	Volumen de poro [cm ³ g ⁻¹]
Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -8	93.7	15.38	93,7
Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ -16	17.48	27.28	17.5

La explicación anterior concuerda con las distribuciones de diámetro de poro mostradas en la Figura 2, en la cual se observa un aumento en la intensidad en el pico de diámetro del microporos alrededor de los 7 nanómetros. Por lo que la muestra Fe₂O₃-TiO₂-16 con mayor contenido de agua durante la síntesis presenta mayor intensidad en este pico. Lo anterior indica que la microporosidad aumenta con el aumento de la relación de agua de síntesis. Por otra parte, la isoterma de Fe₂O₃-TiO₂-16 (Figura 3) corresponde a un material mesoporoso tipo IV (IUPAC, 1972). El Fe₂O₃-TiO₂-8 presenta una isoterma semejante (no mostrado).



Figuras 2 y 3. Distribución de diámetro de poro e isoterma de adsorción de la muestra Fe₂O₃-TiO₂-16.

Como resultante del estudio de caracterización de los 2 materiales sintetizados se decidió realizarle solo pruebas de sonofotoactividad al material Fe₂O₃-TiO₂-16 (H₂O/alcóxido=16), pues este presenta mejor área específica.

Difracción de rayos X

El estudio de difracción de rayos X (Figura 4) del fotocatalizador de Fe₂O₃-TiO₂-16 muestra los picos característicos de la fase anatasa (May-lozano et al., 2014) y los resultados indican materiales muy cristalinos.

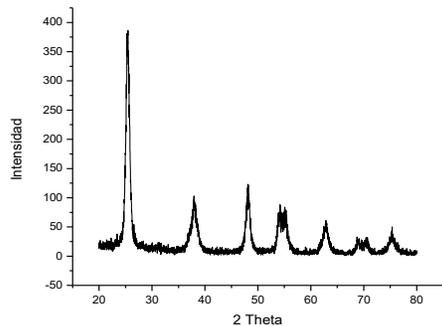
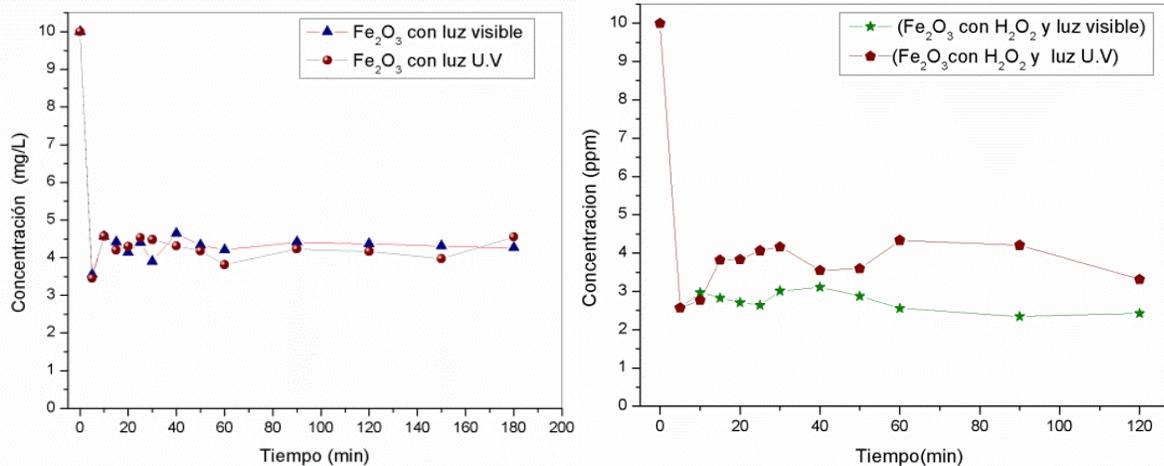


Figura 4. Espectro de difracción de rayos x correspondiente al Fe_2O_3 -TiO₂-16.

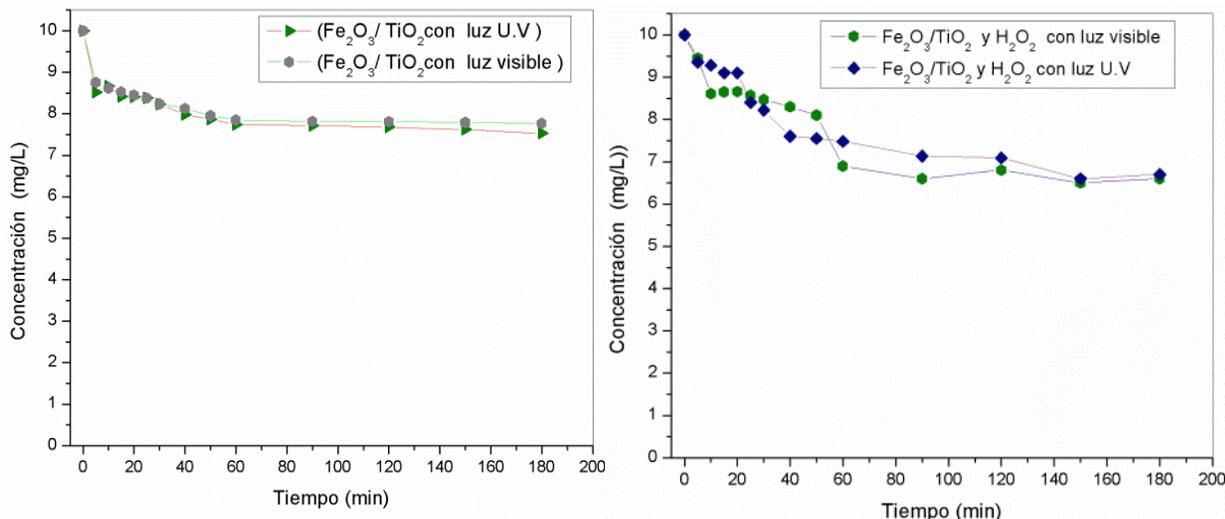
Fotodegradación y sono-fotodegradación del Orange II

La degradación de Orange II mediante fotocatalisis se muestra en la Figura 5, de la muestra Fe_2O_3 utilizando diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta). En la Figura 6, se utiliza Fe_2O_3 como fotocatalizador en presencia de H_2O_2 . Los resultados indican que la actividad prácticamente no varía al cambiar el tipo de lámpara utilizada durante la reacción. Además, se observa una pequeña mejora de actividad cuando durante la reacción se utilizó H_2O_2 en presencia de luz visible. También, se observa una buena actividad antes de los 10 minutos de reacción y después una desactivación aparente del catalizador.



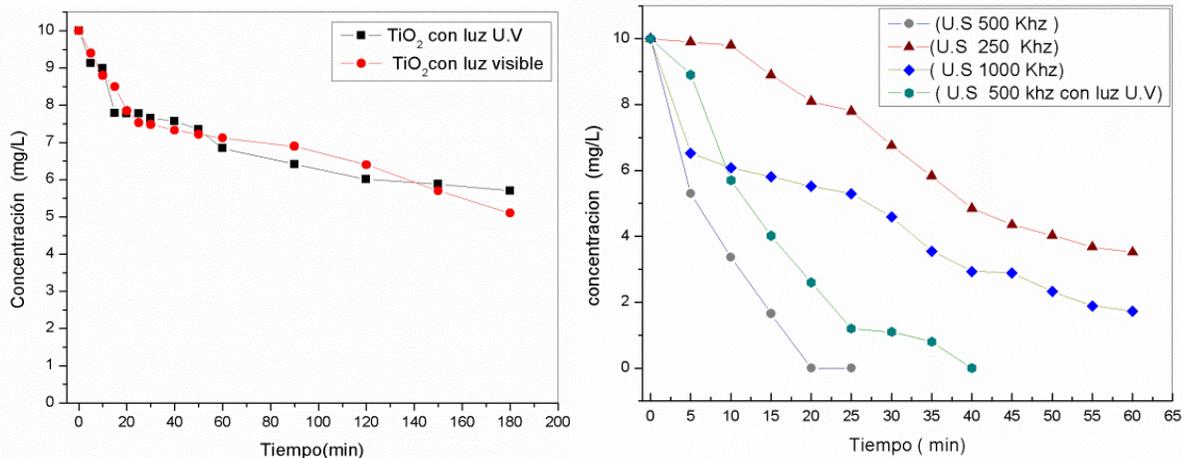
Figuras 5 y 6. Degradación fotocatalítica usando Fe_2O_3 con diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta) y en presencia de H_2O_2 .

La degradación de Orange II con Fe_2O_3 -TiO₂-16 se realizó utilizando lámparas en la región visible y ultravioleta (Figura 7). En la Figura 8, se muestra la degradación del Orange II utilizando Fe_2O_3 -TiO₂-16 en presencia de H_2O_2 . En general, los resultados de las dos Figuras indican que la actividad prácticamente no varía al cambiar el tipo de lámpara utilizada durante la reacción y que los resultados muestran una desactivación paulatina de los fotocatalizadores. La muestra de Fe_2O_3 -TiO₂-16 muestra menor actividad que el Fe_2O_3 (Figuras 5 y 6), tanto en reacciones donde se utilizó H_2O_2 y distintas lámparas en presencia de luz visible. También, se observa una buena actividad antes de los 10 minutos de reacción y después una desactivación aparente del catalizador.



Figuras 7 y 8. Degradación fotocatalítica usando Fe₂O₃-TiO₂ con diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta) y en presencia de H₂O₂.

En la Figura 9, se muestra la actividad de degradación fotocatalítica del TiO₂ puro, se puede observar que la actividad es mejor en los sólidos a base de Fe₂O₃-TiO₂-16, cuando se usaron distintos tipos de lámpara. La desactivación paulatina no es tan importante como con los catalizadores que contienen Fe₂O₃. La menor actividad en Fe₂O₃-TiO₂-16 (Figura 7) puede deberse a que el Fe₂O₃ obstruye los centros activos del TiO₂ y a que el Fe₂O₃ se desactiva en forma más rápida.



Figuras 9 y 10. Degradación fotocatalítica usando TiO₂ con diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta) y degradación sono-fotocatalítica (U.S) sin luz y con luz ultravioleta.

La Figura 10 muestra los resultados en donde la reacción catalítica se llevó a cabo en presencia de ultrasonido de alta frecuencia. En la reacción se utilizó el Fe₂O₃-TiO₂-16, utilizando distintas frecuencias de ultrasonido 250, 500 y 1000 KHz. La mejor actividad se obtuvo en frecuencias de 500 KHz y la presencia de la lámpara con luz ultravioleta tuvo un efecto negativo en la actividad catalítica.

CONCLUSIONES

Los catalizadores $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ se prepararon para obtener un contenido de 1% de hierro. Los sonofotocatalizadores presentaron nanopartículas mesoporosas de TiO_2 y se encontró la fase anatasa con una aceptable área específica. Los materiales mostraron excelentes propiedades sonofotocatalíticas y la mejor actividad sonofotocatalítica fue mediante el uso de ultrasonido de 500 KHz. La longitud de onda de la fuente de luz usada durante las reacciones no fue muy importante en la degradación del Orange II.

REFERENCIAS

Bauer S., Cléber S. & Schmuki P. (2006). TiO_2 nanotubes Tailoring the geometry in $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{HF}$ electrolytes. *Electrom. Comm.*, 8, 1321-1325.

May-Lozano M., Ramos-Reyes G.M., López-Medina R., Martínez-Delgadillo S. A., Flores-Moreno J., and Hernández-Pérez I., (2014). Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B- TiO_2 :Orange II Photodegradation, *International Journal of Photochemistry* Volume, Article ID 721216, 8 pages.

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

Pey Clemente J. (2014). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatalisis Solar) para tratamiento y reutilización de efluentes, *Tesis de Doctorado*. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de ingeniería textil y papelera.