

Degradación fotocatalítica de los colorantes Orange II y Black 5 usando Ag-Eu/grafito-TiO₂

May Lozano Marcos*, Caballero Cruz Leonardo, Bravo González Brenda Isabel,
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro

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

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx

Recibido:
7/julio/2021

Aceptado:
27/septiembre/2021

Palabras clave:
Europio,
plata,
grafito-TiO₂

Keywords:
Europium,
silver,
graphite-TiO₂

RESUMEN

Se sintetizó el fotocatalizador Ag-Eu/grafito-TiO₂, primero por el método sol-gel se preparó la titania, después se dopó con grafito (1%) y con Eu y Ag (0.5%). Se estudió el efecto de la presencia de plata y europio en las propiedades fotocatalíticas del Ag-Eu/grafito-TiO₂. Los materiales preparados con TiO₂ presentan la fase cristalina anatasa. Los resultados indican que es bajo el efecto estructural de los materiales de TiO₂ cuando se adiciona grafito, europio y plata. Sin embargo, la diferencias en las propiedades fotocatalíticas fueron muy notables. La mejor actividad fotocatalítica se obtuvo con la luz UV y el colorante con mayor degradación fue el Black 5. Además, los materiales dopados con grafito y metales fueron activos con la luz visible.

ABSTRACT

The photocatalyst Ag-Eu/graphite-TiO₂ was synthesized, first by the sol-gel method the titania was prepared, then it was doped with graphite (1%) and with Eu and Ag (0.5%). The effect of the presence of silver and europium on the photocatalytic properties of Ag-Eu / graphite-TiO₂ was studied. Materials prepared with TiO₂ have the anatase crystalline phase. The results indicate that the structural effect of the TiO₂ materials is low when graphite, europium and silver are added. However, the differences in the photocatalytic properties were very notable. The best photocatalytic activity was obtained with UV light and the dye with the greatest degradation was Black 5. Furthermore, materials doped with graphite and metals were active with visible light.

Introducción

El problema de los colorantes de la industria textil se ha convertido en uno de los grandes problemas ambientales asociados a este sector. La contaminación del agua por colorantes es grave, pues los colorantes se acumulan en arroyos, ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos y afectan la vida silvestre y la salud del ser humano (Garcés y Arango, 2009). Algunos de los métodos para la degradación de colorantes son: procesos de la fotocatalisis, oxidación electrolítica, radiación ultravioleta (UV) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). La técnica de la fotocatalisis de degradación de colorantes textiles es la más utilizada usando el dióxido de titanio (TiO₂) (Garcés et al., 2005). La fotocatalisis, que es un proceso de oxidación avanzada (PAO), que puede ser la solución al problema de contaminación acuática de la industria textil. Existen varias sustancias como el europio (Eu), la plata (Ag), el grafeno (Gr) y el óxido de grafito (GO), que dopados con el dióxido de titanio (TiO₂) logran mayores resultados en la degradación de colorantes. El dióxido de titanio (TiO₂), es un óxido metálico semiconductor con propiedades fotocatalíticas cuando es excitado con luz ultravioleta (Leguizamón *et al.*, 2010). El europio y la plata pueden cambiar la absorción de la luz en la región de luz visible y pueden aumentar la actividad fotocatalítica (Myilsamy et al., 2016). El europio, podría tener una capacidad de mejorar la actividad fotocatalítica del TiO₂ debido a su efecto de trampa de electrones. Sin embargo, hasta ahora, hay pocos informes sobre Eu dopado con TiO₂. Es necesario un estudio sistemático sobre la preparación, caracterización y propiedades fotocatalíticas de este material. También entre las especies incorporadas en la red cristalina del TiO₂ está la plata que ha mostrado una mejora en la separación electrón-hueco y la transferencia de carga de interfase, ampliando el rango de absorción del TiO₂ al rango visible (Gómez y Moreno, 2010). Por otra parte, el grafito ha mostrado buena capacidad de remover colorantes. En este estudio se investiga la degradación fotocatalítica de los colorantes Orange II y Black 5, los cuales son usados ampliamente en la industria textil, además de que contienen estructuras químicas de difícil degradación. Se estudian los catalizadores de dióxido de titanio, dopados con el europio, la plata y grafito. para obtener una comparación de la capacidad de degradación de los colorantes.

Metodología

A un matraz se le agregó butóxido de titanio (marca Aldrich), después 1-butanol, finalmente y de gota en gota se le adicionó agua. El gel se mantuvo en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente, después se pasó a la estufa para secarse a 110°C durante 48 horas. El sistema se mantuvo bajo agitación obteniéndose un

polvo blanco. Al transcurrir las 48 horas de secado, se procedió a calcar en el horno a 450°C, con una rampa de 5°C/min, durante 6 horas. Primero, se impregnó el TiO₂ con grafito, después se le impregnó con los metales (Ag y Eu), utilizándose soluciones de AgNO₃ y Eu (NO₃)₃. Se utilizó una relación molar agua/alcóxido = 10 y alcohol/alcóxido= 4.

El 1% de grafito se agregó usando una agitacion con ultrasonido a 30 W y durante 60 minutos, después se colocó en una estufa para secarse a 110 °C durante 48 horas. El material restante (TiO₂-Grafito) se trituro durante dos horas para facilitar las posteriores impregnaciones. Los dopajes de Ag y Eu para formar el Ag-Eu/grafito-TiO₂ fue con 0.5% de plata y 0.5% de europio. El material se dejó agitando 3 horas en la estufa para secar a 110 °C durante 48 horas.

Método de degradación

Las reacciones fotocatalíticas se estudiaron mediante la degradación de los colorantes Naranja Ácido 7 (Orange II) y del Negro reactivo 5 (Black 5). En el estudio de las degradaciones se utilizó un reactor tipo Batch en un sistema cerrado, acuoso, a temperatura ambiente y con agitación. Se utilizó aire como agente oxidante y se empleó una lámpara visible (LED luz blanca 50W) y una luz UV (254 nm). Se utilizó 0.02 g de catalizador. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante un equipo UV-Visible.

Resultados y discusión

Estudio de rayos X (DRX)

En la figura 1A, se presenta el difractograma de rayos X correspondiente al TiO₂, el cual muestra los picos característicos más importantes localizados en 25.57, 38.05, 48.27, 54.27, 55.33, 63.03, 69.07, 70.63, y 75.35 grados (2 theta) (May-Lozano et al., 2016; Posa et al., 2016). Los picos corresponden a la titania en fase anatasa. En todos los materiales (Figura 1B y 1C) se observa lo mismo, pero sin observarse la presencia de grafito, europio o plata, lo anterior es debido a que los contenidos de estos materiales son muy pequeños.

En la tabla 1 se muestran los resultados de tamaño de cristal, observándose que el dopado aumenta el tamaño del cristal de las muestras.

Tabla 1. Tamaño del cristal de los fotocatalizadores.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
TiO ₂	20.5
TiO ₂ -Grafito	43.8
TiO ₂ -Grafito-Ag-Eu	34.7

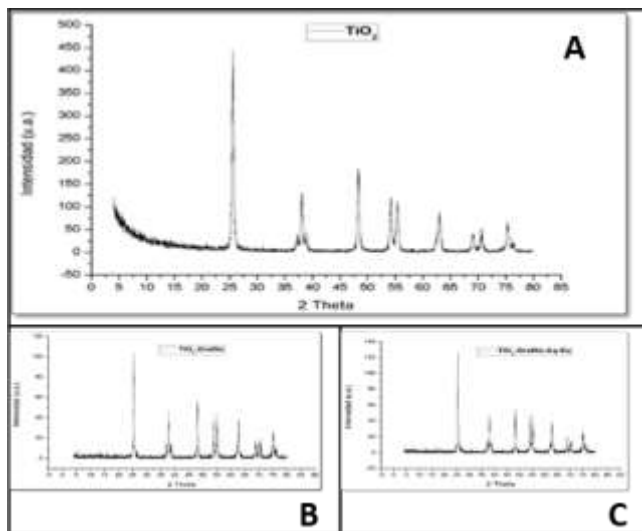


Figura 1. Espectroscopia de rayos X de las muestras.

Estudios de espectroscopia Raman

Los estudios de espectroscopia Raman se muestran en la figura 2, En la figura 2A, se observan los cuatro picos característicos del TiO₂ en la fase anatasa, a 200, 400, 500 y 700 cm⁻¹ (May-Lozano et al., 2016; Posa et al., 2016). En la figura 2B (TiO₂-Grafito) se observan una ampliación de los picos característicos correspondientes al grafito en 1250 y 1650 cm⁻¹, son picos muy pequeños (May-Lozano et al., 2016; Posa et al., 2016). En La figura 2C (TiO₂-Grafito) se observa los picos de la fase anatasa. En la figura 2D (TiO₂-Grafito-Ag-Eu) se observan los mismos picos de la fase anatasa y los picos adicionales corresponden a la plata y el europio (en el rango de 1500 a 3500 cm⁻¹) (May-Lozano et al., 2016; Posa et al., 2016; Mylsamy et al., 2016). Se observa un pico característico ubicado a 2500 cm⁻¹ relacionado con el europio, además se observan cambios en la intensidad.

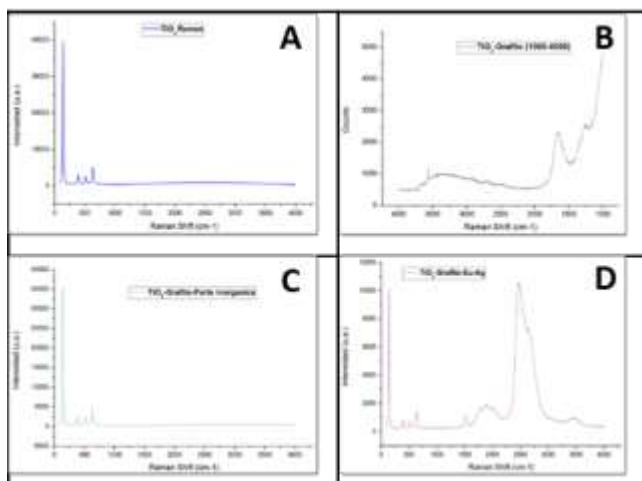


Figura 2. Estudios Raman de los fotocatalizadores.

Gráficas de estudios UV-Sólidos

Por la técnica de UV de sólidos se obtuvieron valores de absorbancia en función de su longitud de onda. Se observa que la banda de absorción se encuentra por encima de los 400 nm para el TiO₂, el mismo comportamiento se observó para los demás materiales (Figura 3A). En las Figuras siguientes (Figuras 3 B, C y D), se graficaron usando la función de Kubelka-Munk, para determinar la energía de la banda prohibida de los materiales y los resultados se muestran en la tabla 2. La función de Kubelka-Munk se graficó $[(F(R_{\infty}))]^{1/2}$ contra $h\nu$ para obtener el valor de la banda prohibida (Eg). Los resultados pertenecen al valor correspondiente a la titania en la fase anatasa y no muestran variaciones grandes entre ellos (May-Lozano, 2016; Posa et al., 2016).

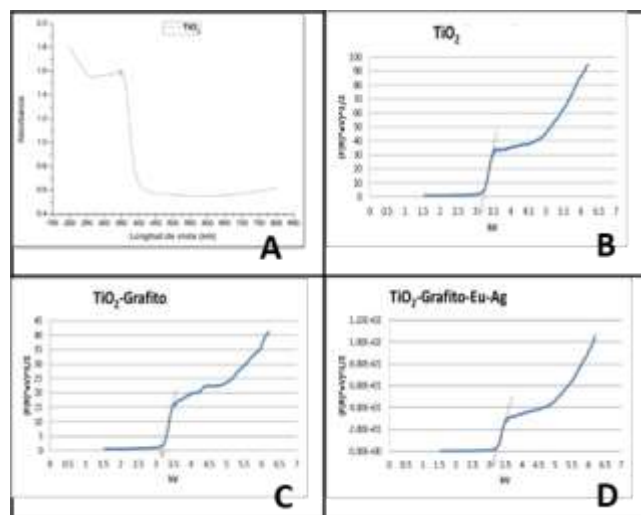


Figura 3. Estudios UV-vis de sólidos de las muestras.

Tabla 2. Valores de las bandas prohibidas.

Muestra	Banda prohibida (Ev)
TiO ₂	3.22
TiO ₂ -Grafito	3.22
TiO ₂ -Grafito-Ag-Eu	3.24

Actividad fotocatalítica

Se realizaron pruebas fotocatalíticas con los colorantes Orange II y Black 5 con luz visible y luz UV. En la figura 4, se observa la actividad fotocatalítica del TiO₂ puro, donde la actividad fotocatalítica es baja en presencia de luz visible, en ambos colorantes. Por otra parte, se observa que con el uso de luz UV es más fácil degradar el colorante Black 5.

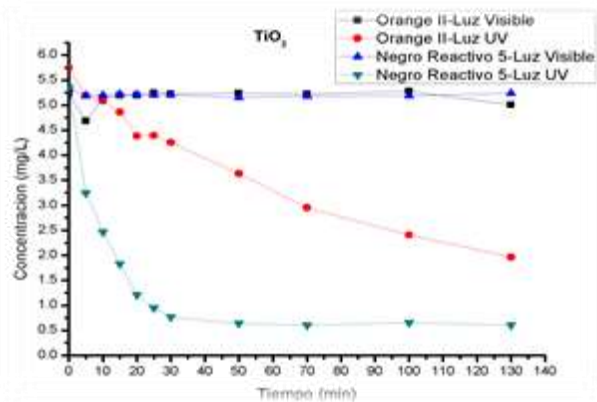


Figura 4. Comparación fotocatalítica del TiO₂ usando luz UV y visible.

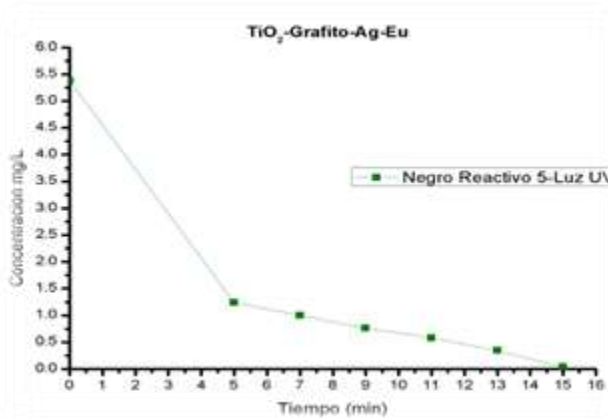


Figura 6. Degradación de Black 5 con TiO₂-Grafito-Eu-Ag con 0.010 gramos de catalizador.

En la figura 5, se muestra la degradación de los colorantes cuando se utilizó el catalizador TiO₂-Grafito-Eu-Ag, observándose una mejora en la actividad fotocatalítica en presencia de luz visible, sobre todo cuando se utilizó el colorante Black 5. Por otra parte, cuando se utilizó luz UV se encontró también una mejora importante en el caso de los 2 colorantes. Para poder cuantificar de actividad colorante Balck 5 con luz UV, se tuvo que realizar la fotoactividad con una concentración menor de catalizador (0.01 g), para poder realizar las mediciones en intervalos de tiempo más largos (ver figura 6). En la figura 7, se muestra el producto de la degradación del colorante Black 5, después de la reacción con UV, usando el TiO₂-Grafito-Eu-Ag.



Figura 7. Cubetas con decoloración total del Black 5, con luz UV usando el TiO₂-Grafito-Eu-Ag.

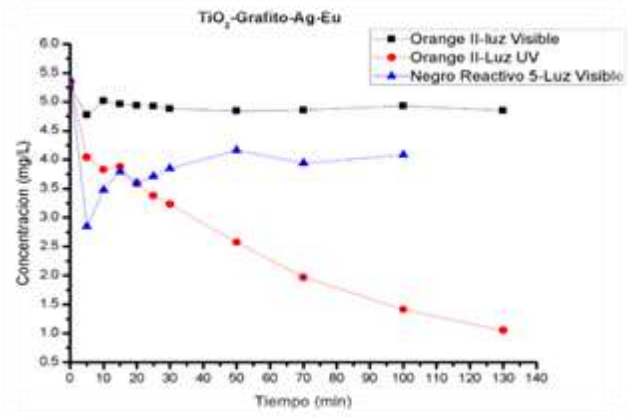


Figura 5. Comparación fotocatalítica del TiO₂-Grafito-Eu-Ag con 0.020 gramos de catalizador.

Conclusiones

Los materiales sintetizados presentan la fase cristalina anatasa. Todos los fotocatalizadores demostraron ser muy efectivos en radiación ultravioleta. Se observó que la actividad fotocatalítica del TiO₂ puro es baja en presencia de luz visible, en ambos colorantes. Con la luz UV es más fácil degradar el colorante Black 5.

El fotocatalizador TiO₂-Grafito-Ag-Eu demostró ser un excelente fotocatalizador, porque fue capaz de degradar al Orange II y el Black 5 en luz visible y luz ultravioleta. La actividad fotocatalítica del colorante Black 5 con luz UV, fue enormemente mejor que con los demás catalizadores en presencia del TiO₂-Grafito-Ag-Eu. Comparando ambos fotocatalizadores mencionados se concluye que los fotocatalizadores dopados con plata resultaron ser los más efectivos en luz visible.

Referencias

- Garcés G. L. F., Ángel M. L. H., Mesa G. A. P., Restrepo A. R., y Palacio J. A. S. (2005). Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis. *Revista Lasallista de Investigación*, 2(001), 15-18.
- Garcés G. L. F., Arango, R. A. (2009). Interacción del FeCl_3 y el TiO_2 con H_2O_2 en el tratamiento de residuos líquidos con Amarillo Novactive F4GL analizado mediante un modelo factorial. *Producción Más Limpia*, 4(1), 27-43.
- Leguizamón J., Quiñones C., Espinosa H., Sarria V. (2010). Fotosensibilización de TiO_2 con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua TiO_2 photosensibilization with a commercial dye for photodegradation of organic water polutas. *Revista UDC A Actualidad & Divulgación Científica*, 13(2), 185-190.
- May-Lozano M., López-Medina R., Rojas-García E., Hernández-Pérez I., Martínez-Delgadillo S. A. (2016). Characterization of B- TiO_2 Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis. *Adv. Oxide. Technol.* 19(2), 325-336.
- Myilsamy M., Mahalakshmi, M., Subha, N., Rajabhuvaneswari, A., Murugesan, V. (2016). Visible light responsive mesoporous graphene- $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanocomposites for the efficient photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *RSC Advances*, 6(41), 35024-35035.
- Posa V. R., Annaram V., Koduru J. R., Bobbala P., Madhavi V., Somala A. Reddy. (2016). Preparation of Graphene TiO_2 nanocomposite and photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation, *Journal of experimental nanoscience*, 11(9), 722-736.