

Estudio del Ag/grafeno-TiO₂ en la fotocatalisis de colorantes

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

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:

Degradación,
plata,
grafeno-TiO₂

Keywords:

Degradation,
silver,
graphene-TiO₂

RESUMEN

Síntesis y caracterización de nanopartículas de TiO₂ dopadas con grafeno/Ag y su actividad fotocatalítica en la degradación de Orange II y Black-5. Durante la degradación se utilizaron dos distintas fuentes de luz, luz UV y visible. En este trabajo se preparó titania por el método sol-gel y se dopó con grafeno y plata, posteriormente, fue caracterizada mediante rayos X, Raman y UV de sólidos. Los resultados mostraron que la titania sintetizada se encuentra en la fase cristalina anatasa, tanto en el sólido puro como dopado. Los resultados de las bandas prohibidas son cercanos al valor que presenta la fase anatasa. Los estudios confirman que existe muy poca actividad fotocatalítica cuando se utiliza la titania pura, en presencia de luz visible. Los resultados de las reacciones fotocatalíticas de la degradación del colorante Black 5 y Orange II indican que la degradación fotocatalítica mejora cuando se utiliza el TiO₂-grafeno-Ag con luz visible.

ABSTRACT

Synthesis and characterization of graphene/Ag-TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity in the degradation of Orange II and Black-5. During the degradation, two different light sources were used, UV and visible light. In this work, titania was prepared by the sol-gel method and it was doped with graphene and silver, later, it was characterized by X-rays, Raman and UV of solids. The results showed that the synthesized titania is found in the anatase crystalline phase, both in the pure and doped solid. The results of the forbidden bands are close to the value of the anatase phase. Studies confirm that there is very little photocatalytic activity when pure titania is used in the presence of visible light. The results of the photocatalytic degradation reactions of Black 5 and Orange II dye indicate that photocatalytic degradation improves when TiO₂-graphene-Ag is used with visible light.

Introducción

La contaminación del agua por colorantes es una de las grandes preocupaciones a nivel mundial, pues los colorantes pueden acumularse en arroyos, ríos, lagos, presas y depósitos subterráneos, afectando muchos de los ecosistemas (Garcés y Arango, 2009). La gran cantidad de aditivos y colorantes desechados son una familia amplia que puede tener efectos adversos en la salud de los consumidores y en el medio ambiente (Arroyave *et al.*, 2013). Por lo anterior se deben de tomar medidas para degradar o eliminar estos colorantes del medio ambiente. 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). La integración de grafeno adherido en un fotocatalizador y los efectos plasmónicos de las nanopartículas depositados de un metal, llevan a una alta eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes (Huang *et al.*, 2016).

Orange II es un colorante azoico y tensioactivo aniónico clasificado como ácido. Es resistente a la degradación de la luz, la acción de O₂ y ácidos o bases comunes. El colorante Negro reactivo 5 (NR5) es un di-azo sulfónico, formado por un complejo auxocrómo-cromóforo, constituido por el grupo azo y anillos aromáticos, además el colorante presenta en su estructura un grupo de sodio (+NaSO₂).

Metodología

A un matraz se le agregó butóxido de titanio, después 1-butanol, finalmente y de gota en gota se le adicionó agua. Se mantuvo en agitación durante 2 horas, después se pasó a la estufa para secarse a 110°C durante 48 horas. Al transcurrir las 48 horas de secado, se procedió a calcinar en el horno a 450°C, durante 6 horas. Primero, se impregnó el TiO₂ con óxido de grafeno, después se le impregnó con los metales Ag, utilizándose una solución de AgNO₃. Se utilizó una relación molar agua/alcóxido = 10 y alcohol/alcóxido = 4.

El 1% de óxido de grafeno se agregó usando una agitador con ultrasonido a 30 W y durante 60 minutos. Transcurridos los 60 minutos se pasó al agitador magnético para lograr un mezclado homogéneo.

Después se colocó en una estufa para secarse a 110°C durante 48 horas. El dopaje con Ag para formar el Ag/grafeno-TiO₂ fue con 1% de plata. 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) o 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)

El difractograma de la figura 1A, de rayos X correspondiente al TiO₂, muestra los picos característicos de la fase anatasa localizados en 25.5, 38.0, 48.2, 54.2, 55.3, 63.0, 69.0, 70.6, y 75.3 grados (2 θ) (May-Lozano *et al.*, 2016; May-Lozano *et al.*, 2020; Posa *et al.*, 2016). En todos los materiales TiO₂-Grafeno (Figura 1B) y TiO₂-Grafeno-Ag (Figura 1C) se observan los mismos picos característicos de la fase anatasa. 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 -Grafeno	35.7
TiO ₂ -Grafeno-Ag	38.9

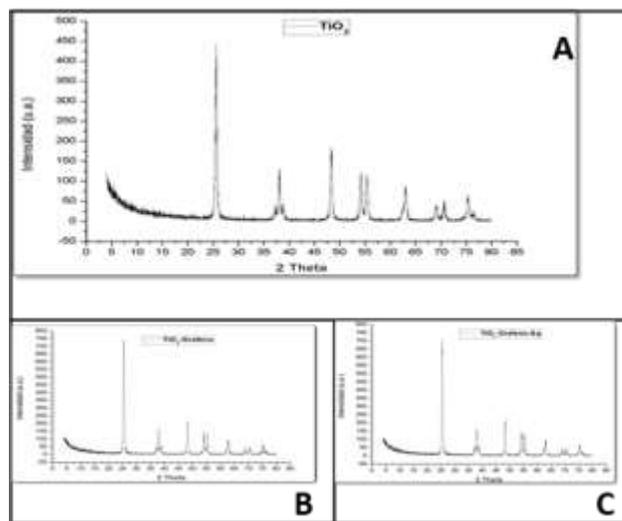


Figura 1. Espectroscopia de rayos X de las muestras.

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 (May-Lozano et al., 2016; May-Lozano et al., 2020; Posa et al., 2016). En todos ellos (Figura 2B y 2C) se observan las bandas características a 146 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 516 cm⁻¹ y 637 cm⁻¹, que corresponden a la fase anatasa del TiO₂ (May-Lozano et al., 2016; May-Lozano et al., 2020; Posa et al., 2016). Además de los picos característicos de la fase anatasa, se observan dos picos Raman típicos de la banda D centrados a 1346 cm⁻¹ y el pico G a 1587 cm⁻¹, estos indican la presencia de óxido de grafeno (May-Lozano et al., 2020). Por otro lado, los picos característicos de la plata no se observan en los espectros.

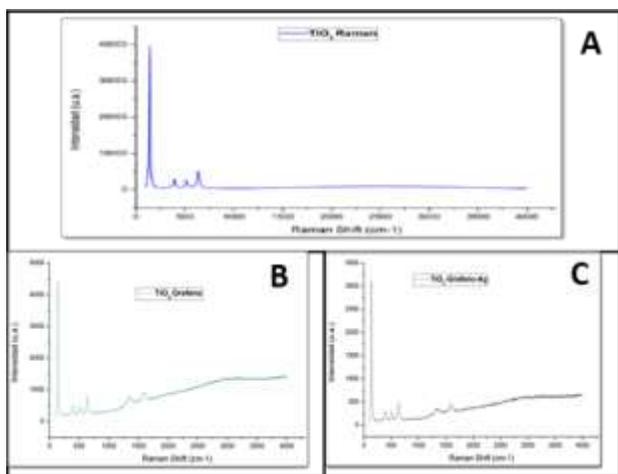


Figura 2. Estudios Raman de los fotocatalizadores.

Estudios de UV-Sólidos

En la figura 3 (A, B y C) se graficaron en función de Kubelka-Munk, se graficó $[(F(R_{\infty}))^{1/2}]^2$ contra $h\nu$ para obtener el valor de la banda prohibida (Eg).

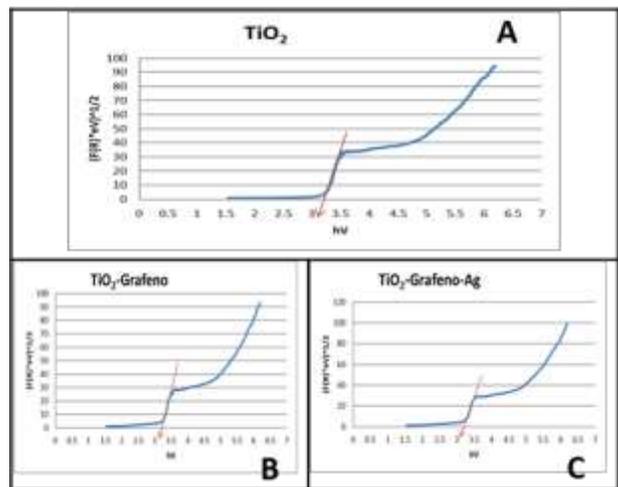


Figura 3. Estudios UV-vis de sólidos de las muestras.

En la Tabla 2 se muestran los valores de las bandas prohibidas y se observa que las magnitudes de las bandas se modifican levemente con el dopaje de las muestras (May-Lozano et al., 2020).

Tabla 2. Valores de las bandas prohibidas.

Muestra	Banda prohibida (Ev)
TiO ₂	3.22
TiO ₂ -Grafeno	3.21
TiO ₂ -Grafeno-Ag	3.20

Actividad fotocatalítica

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron con los colorantes Orange II y Black 5 con luz visible y UV. El TiO₂ puro presenta una baja actividad fotocatalítica en presencia de luz visible en los dos colorantes (Figura 4). Se obtuvo una notoria mayor actividad del colorante Black 5 con el uso de luz UV.

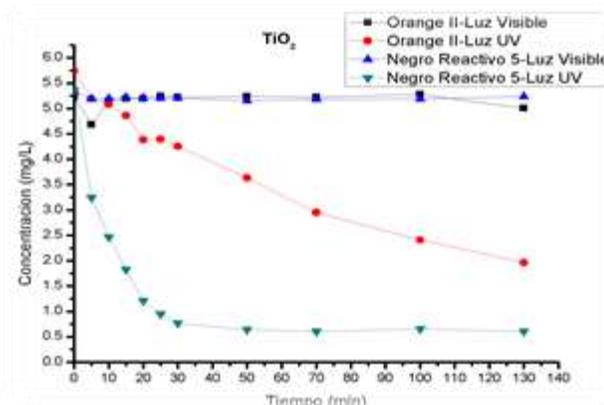


Figura 4. Comparación fotocatalítica del TiO₂ usando luz UV y visible.

En la figura 5, se muestra la degradación de los colorantes cuando se utilizó el catalizador TiO₂-Grafeno-Ag. Los resultados indican un comportamiento muy parecido a la titania sola, teniéndose baja actividad cuando se usó luz visible. Por otra parte, cuando se utilizó luz UV se encontró también una mejora importante en el caso de los 2 colorantes, la mayor actividad se obtuvo con el colorante Black 5.

En la figura 6, se muestra la actividad fotocatalítica del TiO₂-Grafeno-Ag, con los dos colorantes variando el tipo de luz. Se observa una sorprendente mejora en la degradación con luz visible. Es tanta la mejora con la luz visible, que en el caso del Orange II la degradación del colorante fue mejor que con que con luz UV. Pero, aun así, la mejor actividad fue obtenida con el colorante Black 5, con una fuente de luz UV.

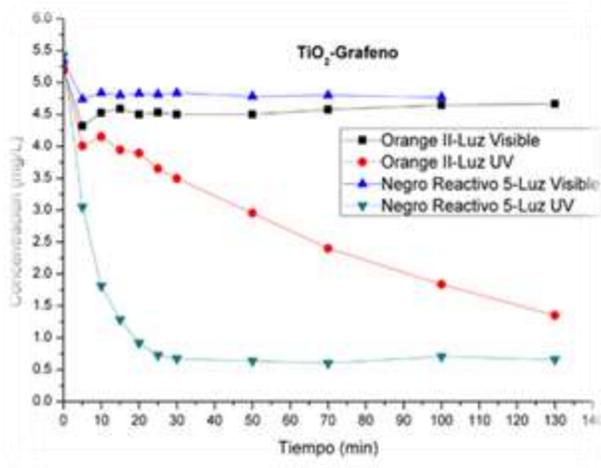


Figura 5. Comparación fotocatalítica del TiO₂-Grafeno.

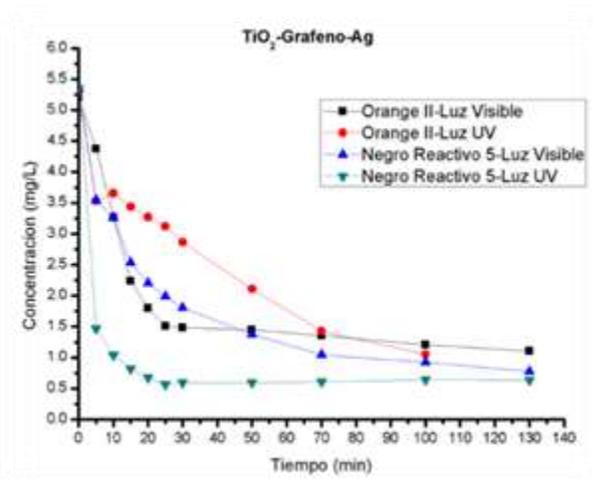


Figura 6. Comparación fotocatalítica del TiO₂-Grafeno-Ag.

Conclusiones

Los estudios indican que la titania sintetizada se encuentra en la fase anatasa, con una banda prohibida semejante a la anatasa y tiene una banda prohibida cercana 3.2 eV. Los materiales dopados también se encuentran en la fase anatasa. Los estudios de degradación de colorantes indican una dependencia importante entre la eficiencia de degradación y la longitud de onda de la lámpara utilizada.

Con la presencia del dopante metálico, la plata, se tuvo una actividad importante con el uso de la luz visible, indicando que el dopado con plata modifica los mecanismos de degradación. Por otra parte, los resultados en general indican que es más difícil degradar al Orange II.

Referencias

Arroyave R. J. A., Rodríguez G. E. M., Barón A. C. A., Moreno S. C. C. (2013). Degradación y mineralización del colorante rojo punzó empleando el reactivo de Fenton. *Producción Más Limpia*, 8(2), 48-58.

Garcés G. L. F. Arango R. A. (2009). Interacción del FeCl₃ y el TiO₂ con H₂O₂ en el tratamiento de residuos líquidos con Amarillo Novactive F4GL analizado mediante un modelo factorial. *Producción Más Limpia*, 4(1), 27-43.

Huang H. J., Zhen S. Y., Li P. Y., Tzeng S. D., y Chiang H. P. (2016). Confined migration of induced hot electrons in Ag/graphene/TiO₂ composite Nano rods for plasmonic photocatalytic reaction. *Optics Express*, 24(14), 15603-15608.

Leguizamón J., Quiñones C., Espinosa H., Sarria V. (2010). Fotosensibilización de TiO₂ con un colorante comercial para fotodegradación de contaminantes orgánicos en agua TiO₂ photosensibilization with a commercial dye for photodegradation of organic water pollutants. *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-TiO₂ Synthesized under Different Conditions of Hydrolysis. *Adv. Oxide. Technol.* 19(2), 325-336.

May-Lozano M., Lopez-Medina R., Mendoza Escamilla V., Rivadeneyra-Romero G., Alonzo-García A., Morales-Mora M., González-Díaz M.O., Martínez-Delgadillo S.A. (2020). Intensification of the Orange II and Black 5 degradation by sonophotocatalysis using Ag-graphene oxide/TiO₂ systems. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 158, 108175-108186.

Myilsamy M., Mahalakshmi, M., Subha, N., Rajabhuvaneswari, A., Murugesan, V. (2016). Visible light responsive mesoporous graphene-Eu₂O₃/TiO₂ 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 TiO₂ nanocomposite and photocatalytic degradation of Rhodamine-B under solar light irradiation. *Journal of experimental nanoscience*, 11(9), 722-736.