

Síntesis sonoquímica de Ni(OH)₂-Ag₂O para la fotodecoloración del Rojo-Congo

Garibay-Febles Vicente¹, Melo-Máximo Dulce Viridiana², Espinoza-Tapia Julio César³,
Melo-Máximo Lizbeth⁴, Hernández-Pérez Isafas⁵, González-Reyes Leonardo^{5*}

¹Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, Ciudad de México, México.


²Tecnológico de Monterrey, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Estado de México, México.

³Cinvestav – IPN, Nanociencias y Nanotecnología. Av. IPN No. 2508, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07360, México.

⁴Instituto Tecnológico de Tlalnepantla. Av. Instituto Tecnológico S/N, Tlalnepantla de Baz, , Estado de México, C.P. 54070, México.

⁵UAM – Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

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

ORCID : 0000-0003-4154-1594

Recibido:

30/junio/2022

Aceptado:

29/septiembre/2022

Palabras clave:

Sonoquímica,
Ni(OH)₂-Ag₂O,
Rojo-Congo

Keywords:

Sonochemistry,
Ni(OH)₂-Ag₂O,
Congo Red dye

RESUMEN

El presente estudio muestra resultados preliminares de la síntesis sonoquímica del sistema Ni(OH)₂-Ag₂O para la fotodecoloración del colorante Rojo-Congo con luz dentro del rango del visible. Análisis morfológico, estructural y de superficie muestran una estructura tipo laminar con tamaños promedio de cristal de 5 nm y una distribución homogénea del Ag₂O en la superficie del Ni(OH)₂. La actividad fotocatalítica fue evaluada a una concentración de 50 ppm a temperatura ambiente usando radiación visible. La correlación de los resultados estructurales y de superficie son analizados y reportados.

ABSTRACT

The present study shows preliminary results of the sonochemical synthesis of the Ni(OH)₂-Ag₂O system for the photodecoloration of the Congo-Red dye with light within the visible range. Morphological, structural and surface analyzes show a lamellar type structure with average crystal sizes of 5 nm and a homogeneous distribution of Ag₂O on the Ni(OH)₂ surface. Ni(OH)₂-Ag₂O were subjected to catalytic activity for dye decolorization of Congo-Red (CR, 50 mg/L) at room temperature using visible radiation. Correlation of structural and surface results are analyzed and reported herein.

Introducción

Una de las clases más importantes de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos son los colorantes y sus derivados, y estos contaminantes son identificados por su alta toxicidad y por la coloración de los efluentes hídricos industriales, lo que representa uno de los problemas ambientales más significativos (Patil et al., 2013; Tedsree et al., 2011; Gong et al., 2007). Los colorantes son compuestos aromáticos con dos grupos viz, esto es, los cromóforos y los auxocromos que son los responsables del color y de la intensidad del color, respectivamente (Fu et al., 2015; Elazab et al., 2014; Zhang et al., 2011). De acuerdo con el índice de color (C.I), más de 10,000 tipos de colorantes sintéticos son identificados. Estos colorantes pueden ser clasificados de acuerdo con el método de aplicación. Esta clasificación comprende tres categorías de colorantes que corresponde a su disolución en medios acuosos que incluye la forma aniónica, catiónica y acida (Cai et al., 2016).

Para disminuir el impacto ambiental y la contaminación, una gran cantidad de métodos se han implementado para el tratamiento de aguas residuales y remoción de colorantes, por lo que estas tecnologías están basadas, principalmente, en métodos fisicoquímicos tales como: adsorción, coagulación y precipitación, filtración mediante membranas, fotocatalisis, procesos de oxidación, oxidación electroquímica, descomposición por microorganismos o componentes enzimáticos (Chen et al., 2016; Zhang et al., 2014; Wang et al., 2013). Específicamente, el Rojo-Congo es un colorante aromático caracterizado por su compleja estructura química debido a la presencia de varios centros reactivos y grupos funcionales. El colorante Rojo-Congo es también conocido por tener una alta solubilidad en soluciones acuosas y, por lo tanto, es ampliamente usado en la industria textil, pinturas, procesos de coloración de papel y en la industria del plástico (Seo et al., 2010; Cai et al., 2004; Behnoudnia et al., 2014). Como resultado de estas actividades industriales, los efluentes hídricos industriales contaminados con colorantes, por ejemplo, Rojo-Congo tienen que eliminar la coloración del agua antes de su descarga al medio ambiente.

Desarrollos recientes en procesos avanzados de oxidación (PAO) ha permitido incrementar el poder oxidativo y la degradación de colorantes contenidos en aguas residuales. Estos procesos generalmente involucran UV/H₂O₂, UV/O₃ o UV/Reactivo Fenton empleados en procesos para la degradación oxidativa de contaminantes, obteniéndose un incremento en la remoción de colorantes en efluentes acuosos (Zhong et al., 2016).

El uso de semiconductores en PAO ha mostrado un incremento en la eficiencia de decoloración y una alta estabilidad química. Cuando las partículas del semiconductor son iluminadas con luz UV, los electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción debido a la fotoexcitación, dejando una deficiencia electrónica o huecos. Durante el proceso de fotoexcitación se genera el par electrón-hueco el cual puede recombinarse o interactuar con otras moléculas. Ambos procesos, reductivo y oxidativo, puede ocurrir en la superficie de la partícula del semiconductor fotoexcitado (Pan et al., 2012; Zhen et al., 2015).

Sin embargo, el uso de semiconductores en PAO, TiO₂ y ZnO, muestran una brecha entre bandas de ~3.2 eV lo cual requiere una energía en la región del espectro de luz ultravioleta ($\lambda < 387$ nm) para su excitación (Chen et al., 2012A). Por lo tanto, es necesario fabricar materiales que puedan ser excitados dentro de la región de luz visible. Algunos óxidos semiconductores compuestos de dos o más óxidos con diferentes niveles energéticos han mostrado una mayor eficiencia fotocatalítica debido a una separación de cargas más eficientes y disminución del tiempo de recombinación. En este sentido Ni(OH)₂ es uno de los más importantes hidróxidos metálicos de transición que han sido usados para procesos fotocatalíticos.

Por lo tanto, para incrementar la actividad fotocatalítica mediante luz en el espectro del visible es necesario diseñar materiales que incrementen la selectividad y eficiencia de degradación de colorantes contenidos en aguas residuales. Para este objetivo, el uso de metales depositados en la superficie del fotocatalizador incrementa la fotocatalisis ya que modifica la superficie e incrementa la fotoconductividad; en donde los metales funcionan como donadores de electrones por lo que la recombinación del par electrón-hueco es reducida. La incorporación de plata (Ag) en la superficie del fotocatalizador cumple con el propósito de incrementar la fotoconductividad (Chen et al., 2012B).

En la presente investigación, se reporta la síntesis sonoquímica de Ni(OH)₂ y la incorporación de Ag₂O en su superficie. La eficiencia de la actividad fotocatalítica del sistema Ni(OH)₂-Ag₂O se evaluó en la fotodegradación del colorante Rojo-Congo. Análisis microestructural y de superficie muestran la eficacia del método de síntesis.

Metodología

Síntesis sonoquímica del sistema Ni(OH)₂-Ag₂O

Todos los productos químicos utilizados en este trabajo fueron de calidad analítica y se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional.

Para obtener una relación de Ni(OH)₂-90% y Ag₂O-10% en peso del catalizador. Se utilizaron Ni(C₄H₇O₂) (98%) como fuente precursora de níquel y AgNO₃ como fuente de plata, respectivamente. Se mezclaron 10 g de precursor de níquel con acetona (50 mL, grado reactivo) y metanol (50 mL), grado reactivo; la mezcla se agitó con un agitador magnético durante 15 min a temperatura ambiente hasta que se formó una suspensión, que luego se sometió a ultrasonido con un procesador ultrasónico (20 kHz) durante 40 min. Después de este tiempo, se agregaron 4 g de AgNO₃ en el sistema seguido de sonicación adicional por 30 minutos. Finalmente, el precipitado obtenido se lavó con etanol y agua desionizada varias veces y luego se secó al aire a 60 °C usando una parrilla con agitación magnética.

Caracterización estructural y superficial

La morfología de la muestra obtenida de síntesis fue investigada con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB, FEI-Nova 200 NanoLab, Hillsboro, OR, USA) operado a 10 kV. La información cristalográfica fue desarrollada mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR) en un microscopio FEI-Titan, 300 kV con corrector de aberración esférica (Cs = 1.2 nm). El análisis superficial se realizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) usando un equipo Thermo Fisher Scientific ESCALAB 250 equipado con un monocromador Al K_α (hν = 1486.6 eV). La energía de resolución fue de 1.2 eV. Todas las energías de enlace fueron referidas a C1s a 285.0 eV.

Fotodecoloración del Rojo-Congo

Se eligió Rojo Congo (RC) como colorante sintético de interés industrial y ecológico para estudiar la capacidad de decoloración de la obtenida de síntesis sonoquímica. La concentración inicial de colorante RC fue de 50 mg/L y 200 mg del catalizador Ni(OH)₂-Ag₂O en una mezcla de 200 mL. La mezcla se agitó a temperatura ambiente para lograr una dispersión completa y estable de la solución preparada. La solución fue iluminada con una lámpara de 13 W con una λ = 463 nm (E = 2.678 eV). El monitoreo de la decoloración se registró con la disminución de la absorbancia a λ = 498 nm en intervalos de tiempo específicos. El porcentaje de decoloración del colorante RC se calculó utilizando la ecuación. (1):

$$\text{Decoloración (\%)} = [(A_i - A_t)/A_i] \times 100 \quad (1)$$

En donde A_i: absorbancia inicial del colorante; A_t: absorbancia del colorante en cualquier intervalo de tiempo. a concentración del colorante Rojo Congo inicial fue de 50 ppm en un volumen de 200 mL.

Resultados y discusión

Caracterización morfológica y química

La morfología de la muestra Ni(OH)₂-Ag₂O obtenida de síntesis sonoquímica corresponde a estructuras tipo laminar de orden nanométrico. Esta morfología laminar es característica de Ni(OH)₂ que es el compuesto de mayor concentración obtenido durante la síntesis, como se observa en la micrografía de MEB de la figura 1a). El análisis químico elemental confirma que la composición de la muestra de síntesis está constituida por Ni y Ag confirmando la viabilidad de la técnica de sonoquímica para la síntesis de fotocatalizadores.

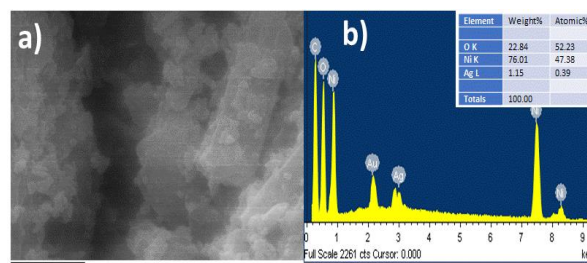


Figura 1. Micrografías de microscopía de barrido en donde se observa la morfología y el análisis químico elemental de la muestra Ni(OH)₂-Ag₂O.

En la figura 2 se muestra la distribución química elemental de la muestra Ni(OH)₂-Ag₂O, en donde se confirma que el Ag₂O se encuentra dispersa homogéneamente en la superficie del Ni(OH)₂.

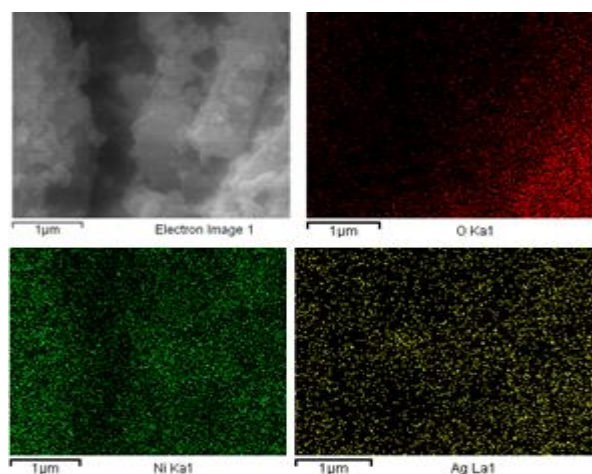


Figura 2. Micrografías de MEB y sus respectivo mapeo químico elemental sobre la superficie de la muestra Ni(OH)₂-Ag₂O.

Caracterización cristalográfica

Imágenes de METAR son mostradas en la figura 3, en donde se ilustra que la muestra obtenida corresponde a un material policristalino y de orden nanométrico.

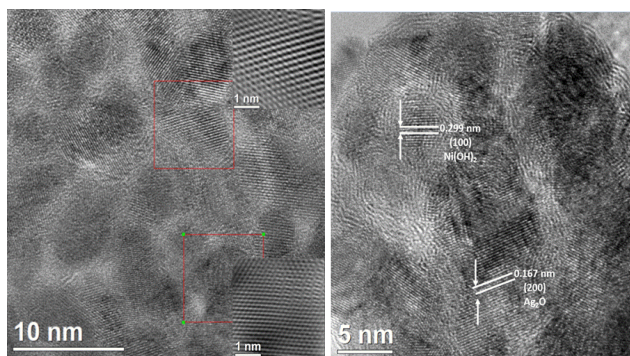


Figura 3. Micrografías de METAR. Se muestra la orientación cristalográfica preferencial del Ni(OH)₂ es en el plano (100) y de Ag₂O en el plano (220).

Las nanopartículas de Ni(OH)₂ muestran una orientación cristalográfica en el plano (100) con una distancia interplanar de 0.299 nm y con un tamaño de cristal promedio de 5 nm.

Asimismo, se confirma la existencia de Ag₂O en la superficie de Ni(OH)₂ con una orientación cristalográfica preferencial en el plano (200) y con una distancia interplanar de 0.167 nm y tamaño promedio de 3 nm, lo que coincide con la fase cubica de Ag₂O.

La distribución de los nanocristales de Ag₂O en la superficie de Ni(OH)₂ es homogénea y no se observan agregados o segregación como segunda fase, lo que asegura una máxima exposición de todos los cristales de Ag₂O a la solución con Rojo Congo y, en consecuencia, tener una alta eficiencia en la generación del par electrón-hueco e incremento de la actividad y eficiencia fotocatalítica.

Caracterización electrónica de superficie

La superficie de la muestra fue analizada mediante un análisis XPS. En la figura 4 se muestra las señales características de Ni 2p_{3/2} (857.1 eV) y 2p_{1/2} (875.2 eV) con dos señales “satélite” a 880.7 eV y 862.3 eV, respectivamente.

Asimismo, se confirma la existencia de Ag₂O con la señal de Ag 3d localizado a 368 eV que es característico de cristales de Ag₂O (Yu et al., 2013).

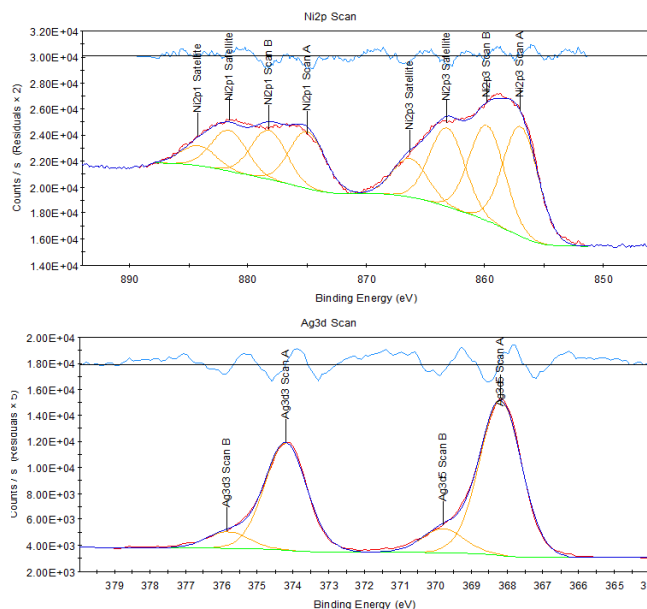


Figura 4. Análisis de superficie mediante XPS. se muestra los picos característicos de Ni 2p_{3/2} y de Ag₂O con la señal de Ag 3d.

Fotodecoloración del Rojo-Congo

Se investigó la eficiencia fotocatalítica del sistema Ni(OH)₂-Ag₂O usando una solución acuosa de colorante Rojo-Congo con una concentración inicial de 50 ppm en un sistema de reacción por lotes, el cual se monitoreo la intensidad de longitud de onda máxima del Rojo-Congo a 498 nm (λ max) durante 180 min.

La eficiencia de decoloración alcanzo un 95%, figura 5, confirmando que la incorporación de plata (Ag) en la superficie del fotocatalizador cumple con el propósito de incrementar la fotoconductividad y la eficiencia en la foto decoloración de colorantes tipo azo.

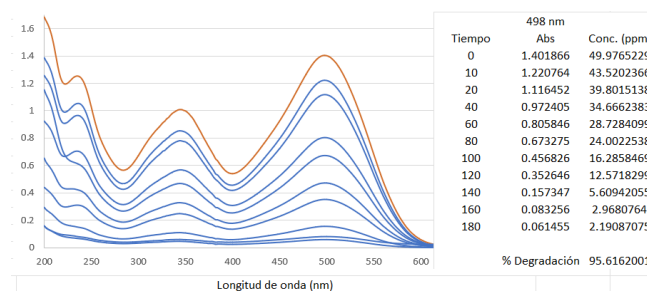


Figura 5. Eficiencia de decoloración del Rojo-Congo con la muestra Ni(OH)₂-Ag₂O.

Conclusiones

Se logro la síntesis por sonoquímica del sistema policristalino de Ni(OH)₂-Ag₂O. El análisis morfológico y

crystalográfico muestra una estructura tipo laminar con tamaños de cristal de orden nanométrico, además se logró la dispersión homogénea de Ag₂O en la superficie del Ni(OH)₂.

La eficiencia de decoloración alcanzo el 95% con el uso de luz visible y estos resultados sirven como referencia para trabajos futuros dirigidos a establecer metodologías en degradación de colorantes contenidos en aguas residuales con el uso de energías dentro del espectro visible.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido mediante el proyecto CB003-20. "Anisotropía en Nanoestructuras de Dióxido de Titanio (TiO₂) con Impurezas de Óxidos de Metal y su Influencia en las Propiedades Optoelectrónicas". Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Área de Química de Materiales.

Referencias

Behnoudnia F., Dehghani H., (2014). *Dalton Trans.* 43, 3471–3478.

Cai Y., Tan F., Qiao X., Wang W., Chen J., Qiu X., (2016). *RSC Adv.* 6, 18407–18412.

Cai F. S., Zhang G. Y., Chen J., Gou X. L., Liu H. K., Dou S. X., (2004). *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 4212–4216.

Chen T., Quan W., Yu L., Hong Y., Song C., Fan M., Xiao L., Gu W. Shi W., (2016). *J. Alloys Compd.*, 686, 628–634.

Chen Y. C., Zheng F. C., Min Y. L., Wang T., Wang Y. X., Zhang Y. G., Chen Y. C., Zheng F. C., Min Y. L., Wang T., (2012A). *Colloids Surf., A*, 395, 125–130.

Chen Y. C., Zheng F. C., Min Y. L., Wang T., Zhang Y. G., Wang Y. X., (2012B). *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 23, 1592–1598.

Elazab H. A., Moussa S., Gupton B. F., El-Shall M. S., (2014). *J. Nanopart. Res.*, 16 (7), 1–11.

Fu Y., Huang T., Zhang L., Zhu J., Wang X., (2015). *Nanoscale* 7, 13723–13733.

Gong P., Li H., He X., Wang K., Hu J., Tan W., Zhang S., Yang X., (2007). *Nanotechnology*, 18, 10741–10746.

Pan L., Li L., Chen Y., (2012). *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 62, 364–369.

Patil D. S., Pawar S. A., Devan R. S., Gang M. G., Ma Y. R., Kim J. H., Patil P. S., (2013). *Electrochim. Acta*, 105, 569–577.

Seo Y. I., Hong K. H., Kim D. G., Kim Y. D., (2010). *Colloids Surf., B*, 81, 369–373.

Tedsree K., Li T., Jones S., Chan C. W., Yu K. M., Bagot P. A., Marquis E. A., Smith G. D., Tsang S. C., (2011). *Nat. Nanotechnol.*, 6, 302–307.

Yu J., Wang S., Cheng B., Lin Z., Huang F., (2013). *Catal. Sci. Technol.*, 3, 1782–1789.

Wang M., Tian D., Tian P., Yuan L., (2013). *Appl. Surf. Sci.*, 283, 389–395.

Zhang Y., Yan W., Sun Z., Li X., Gao J., (2014). *RSC Adv.*, 4, 38040–38047.

Zhang P., Shao C., Zhang Z., Zhang M., Mu J., Guo Z., Liu Y., (2011). *Nanoscale*, 3, 3357–3363.

Zhen J., Liu D., Wang X., Li J., Wang F., Wang Y., Zhang H., (2015). *Dalton Trans.*, 44, 2425–2430.

Zhong J., Duan B., Yan B., Feng Y., Zhang K., Wang J., Wang C., Shiraishi Y., Yang P., Du Y., (2016). *RSC Adv.*, 6, 72722–72727.