

Degradación fotocatalítica de anaranjado de metilo con dióxido de titanio obtenido por ultrasonido

Vanessa Martínez¹, José Solís^{1,2,*}, Alcides López^{1,2}

¹ Universidad Nacional de Ingeniería Av. Tupac Amaru 210 Rimac, Lima, Perú

² Instituto Peruano de Energía Nuclear Av. Canadá 1470 San Borja, Lima, Perú

Resumen

Se sintetizó TiO₂ a partir de una solución alcohólica de isopropóxido de titanio sometida a la radiación ultrasónica entre 1 y 3 h. El material obtenido resultó ser amorfo y de tamaño de cristal muy pequeño. Luego de un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 300 °C por 1 h se obtuvo la fase anatasa del TiO₂ con un tamaño de grano entre 10 y 37 nm. Se estudió sus propiedades fotocatalíticas usando radiación ultravioleta UV-A para la remoción y degradación del anaranjado de metilo acuoso con un importante rendimiento. Se tomaron muestras de cuatro grupos para hallar una relación entre la actividad fotocatalítica de las muestras con el tiempo de sonicación.

Palabras claves: Anaranjado de metilo, Fotocatálisis, Dióxido de titanio, Sonoquímica

Abstract

TiO₂ was synthesized from a titanium isopropoxide alcoholic solution subjected to ultrasonic radiation between 1 and 3 hours. The material obtained was found to be amorphous and of very small crystalline size. After a heat treatment in air at 300 °C for 1 h TiO₂ anatase phase with a grain size between 10 and 37 nm, was obtained. Photocatalytic properties were studied using UV-A ultraviolet radiation for removing degradation of aqueous methyl orange with an important performance. Samples of four groups were taken, to find a relationship between the photocatalytic activities of samples with sonication time.

1. Introducción

En la actualidad, el dióxido de titanio es uno de los materiales más estudiados e investigados por sus múltiples aplicaciones en diversos campos, tales como componentes ópticos, sensores de gas, catalizadores, fotocatálisis, celdas solares, etc. Siendo un factor esencial su estructura a nanoescala. Las propiedades importantes del TiO₂ son su fotoestabilidad, su bajo costo, baja toxicidad. El TiO₂ más popular (por su eficiencia) usado por los investigadores es el P25 producido por la compañía Degussa en forma de polvo nanoestructurado [1].

La degradación de sustancias contaminantes diluidas en el agua por medio de la fotocatálisis (FC), usando semiconductores con una banda óptica E_g ancha ha sido objeto de múltiples estudios durante los últimos años [2]. Los llamados procesos de oxidación avanzada están basados en la acción de un agente redox reactivo que eventualmente lleva a una completa mineralización del contaminante orgánico. Estos procesos comprenden métodos como la ozonación

fotocatalítica y la fotocatálisis; en este último, el agente redox (catalizador) es un material semiconductor que al interactuar con un fotón de mayor energía o igual a la que separa las bandas de conducción y de valencia, se activa generando un par electrón hueco e⁻ / h⁺ de este par generado, el electrón presenta alta energía actuando como reductor y el hueco tiene un alto potencial de oxidación. En general, para una degradación eficiente en medio acuoso, los compuestos orgánicos deben ser adsorbidos sobre la superficie del catalizador, donde su oxidación puede ocurrir directamente por la transferencia de electrones o indirectamente por la formación de radicales OH• resultantes de la disociación del agua. Los detalles del mecanismo dependerán de la fuerza de adsorción de los compuestos orgánicos, así como de los potenciales de oxidación del adsorbato y del agua. El oxígeno debe estar también presente para actuar como aceptor de e⁻ y así completar eficientemente el consumo del par e⁻/h⁺. En general, puede llevar al

* Correspondencia autor: jsolis@uni.edu.pe

contaminante hasta su completa mineralización, sin generar intermediarios contaminantes como sucede con la cloración, la cual lo convierte en una tecnología limpia para la naturaleza.

Las principales causas del bajo rendimiento del efecto fotocatalítico del TiO_2 se deben a la corta permanencia en el estado excitado del par electrón hueco creado (10^{-9} s) que no da tiempo suficiente a los procesos de oxidación y reducción de las sustancias adsorbidas en su superficie [2]; de aquí que la prolongación del estado excitado se ha convertido en una búsqueda permanente. La disminución de la recombinación se viene desarrollando mediante procesos superficiales, tales como la implantación de iones metálicos, la creación de vacancias de O, aumentando la población de iones Ti^{3+} , soportados sobre semiconductores de ancho de banda prohibida diferentes en magnitud y en los bordes energéticos de las bandas de valencia y de conducción, soportados sobre electrodos conductores transparentes o sobre sustratos metálicos, etc.

En el presente trabajo se sintetizó la fase anatasa del TiO_2 mediante el uso de la sonoquímica y se estudió sus propiedades fotocatalíticas mediante la degradación de soluciones acuosas de anaranjado de metilo y diferentes grupos de micropartículas de TiO_2 .

2. Experimental

Para la síntesis del TiO_2 por la técnica sonoquímica se preparó una solución precursora que consiste de una mezcla de 10 ml de isopropóxido de titanio IV con 40 ml de etanol a temperatura ambiente, esta mezcla tiene un color blanquecino (pH entre 6 y 7). La solución precursora contenida en un vaso precipitado se coloca en el sonicador (Branson 2210, frecuencia: 47 kHz), se desgasifica durante 5 min y se irradia en un baño ultrasónico a una temperatura de 60 °C.

Las muestras fueron separadas en cuatro grupos con diferentes tiempos de sonicación:

- Grupo 1: 1 h
- Grupo 2: 1.5 h
- Grupo 3: 2 h
- Grupo 4: 3 h

Las muestras después de ser irradiadas fueron centrifugadas y el líquido sobrenadante fue descartado. Luego del correspondiente lavado el material se secó a 70 °C durante 12 h. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h.

La estructura cristalina del material obtenido fue caracterizada por difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda=0.15045$ nm) a 30 kV, 20 mA. El tamaño medio de los nanocristales se calculó empleando el método Scherrer. La morfología de las partículas de TiO_2 obtenidos se analizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) Philips 505.

La actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos fue evaluada midiendo la degradación del colorante anaranjado de metilo en una solución acuosa. Los experimentos se llevaron a cabo en un sistema como el mostrado en la Figura 1, compuesto por una lámpara Osram Ultra Vitalux de 300 W, la cual se ubica ~25 cm sobre un recipiente de vidrio boro silicatado donde se encuentra 100 ml de una solución acuosa con una concentración de 20 ppm bajo agitación magnética, en esta solución se diluye 0.1 g de TiO_2 en 100 ml del anaranjado de metilo. La absorbancia de la solución fue monitoreada cada media hora de tiempo de iluminación. Las medidas espectrofotométricas se realizaron en un espectrómetro UV-Vis Shidmazu 2001.

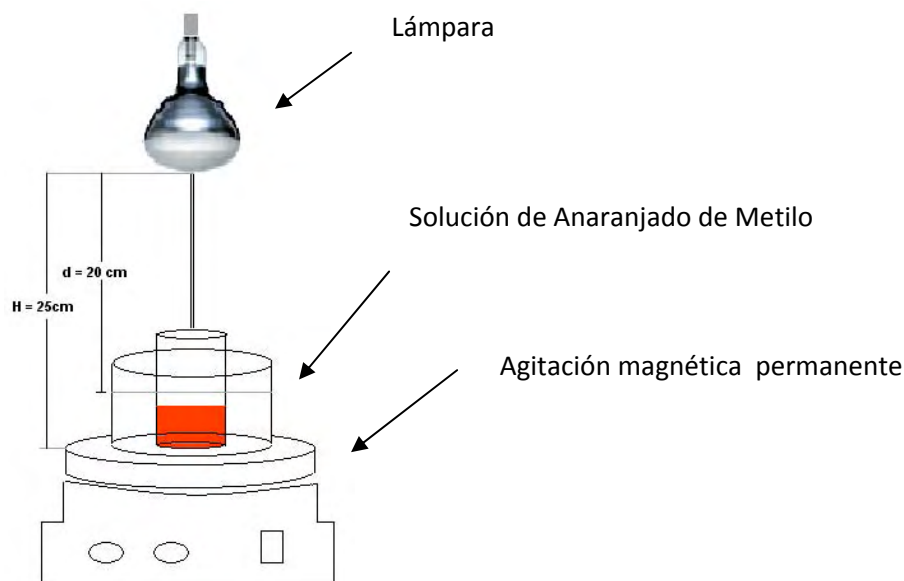


Figura 1. Esquema del fotoreactor en funcionamiento.

3. Resultados

Las muestras obtenidas luego de la sonicación tienen un difractograma de rayos X correspondiente a un material amorfo y con el tamaño de los cristalitas muy pequeño.

Luego las muestras fueron tratadas térmicamente a 300 °C por 1 h. La Figura 2 muestra los difractogramas de las

nanopartículas de TiO₂ obtenidas luego del tratamiento térmico. El tamaño de grano medio calculado empleando la fórmula de D. Scherrer fue:

Grupo 1: 37 nm

Grupo 2: 17 nm

Grupo 3: 22 nm

Grupo 4: 10 nm

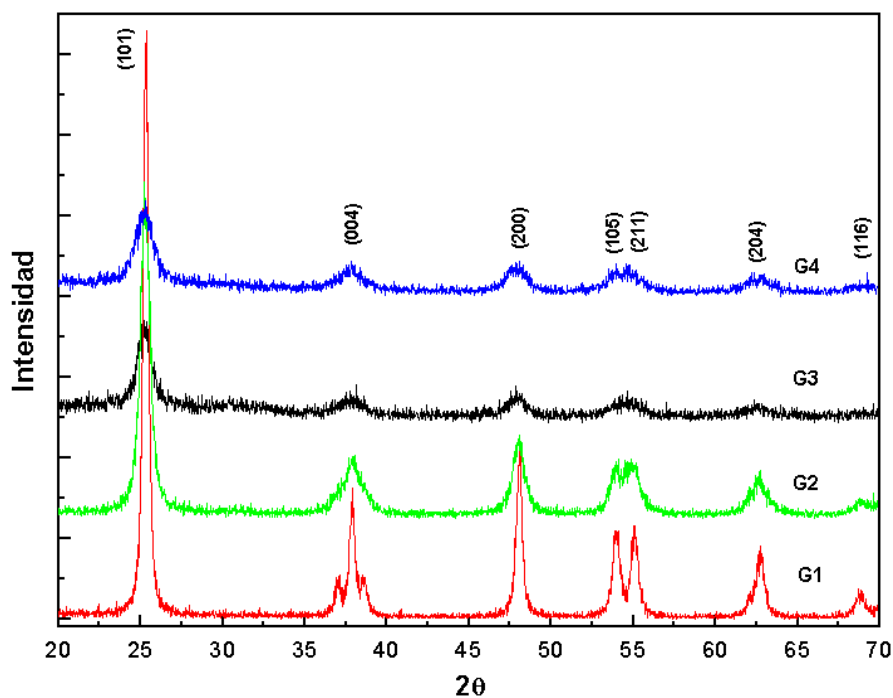
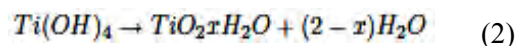
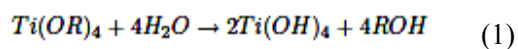


Figura 2. Difractogramas de las muestras de TiO₂ obtenidas con diferentes tiempos de sonicación (1, 1.5, 2 y 3 h), luego del tratamiento térmico a 300 °C por 1 h.

El dióxido de titanio se puede obtener al hacer reaccionar el isopropóxido de titanio con el etanol, cumpliéndose las siguientes relaciones:



donde R es el grupo ethyl [2].

Las Figura 3 muestra las micrografías hechas en microscopio electrónico de barrido de las partículas de TiO_2 obtenidas luego de un tratamiento térmico de 300 °C. La morfología de las partículas son esféricas, aparentemente huecos cuyos diámetros promedio de los Grupos 1, 2, 3 y 4 son 3,6; 0,55; 1,00 y 0,40 μm respectivamente.

En la Figura 4 se observa la actividad fotocatalítica de las muestras obtenidas y para comparación se tiene la que corresponde al P25.

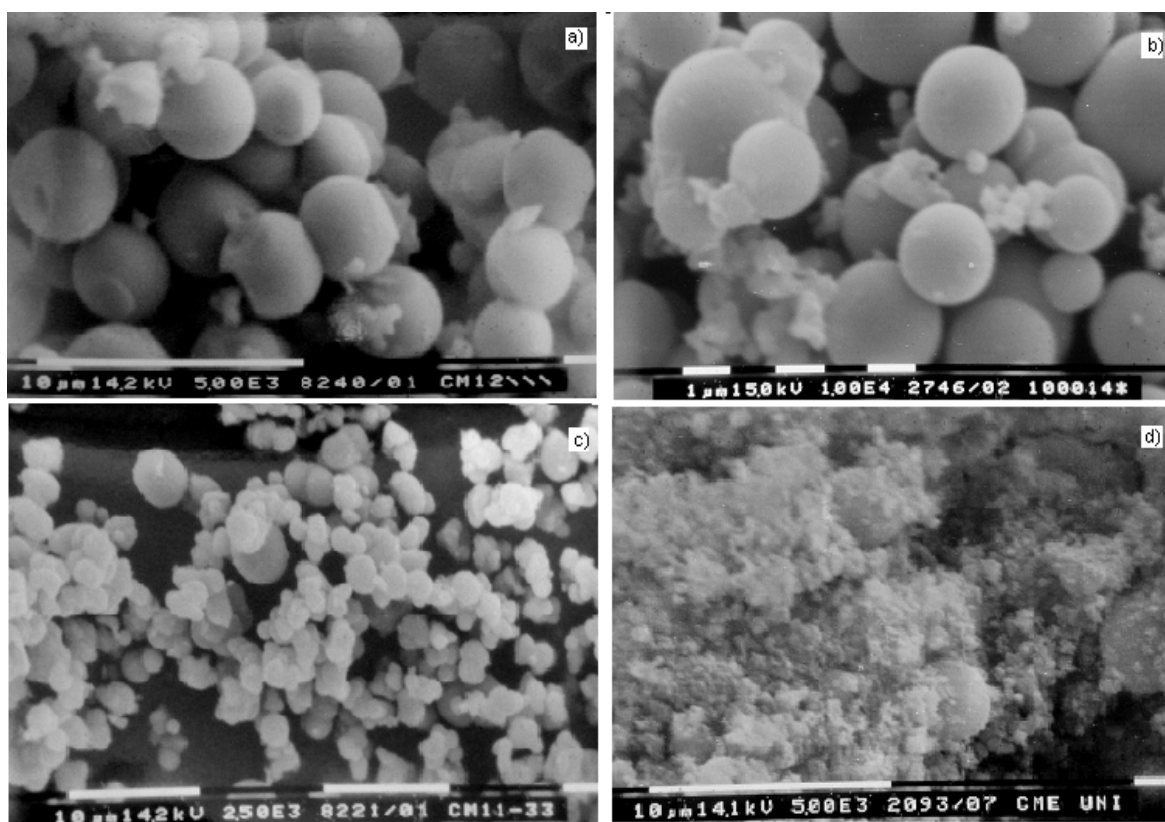


Figura 3. Micrografía SEM de las partículas de TiO_2 obtenidas con un tiempo de sonicación de a) 1 h, b) 1,5 h, c) 2 h y d) 3 h.

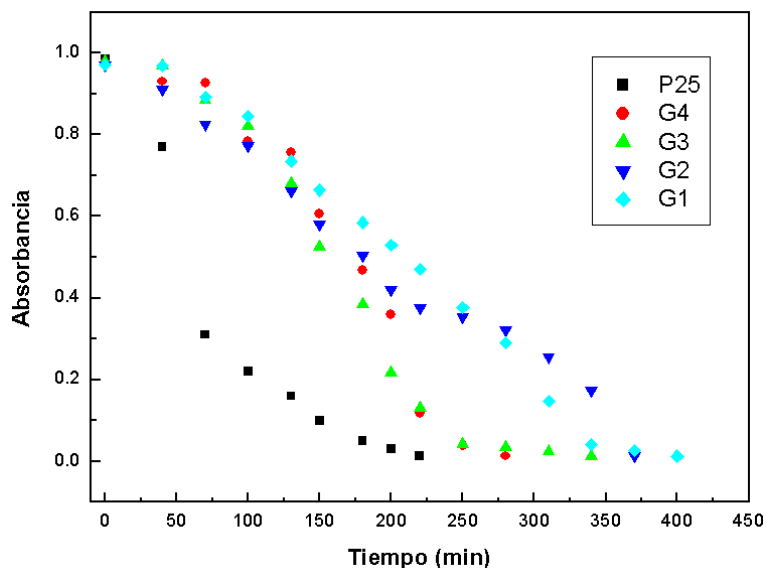


Figura 4. Curva de absorbancia en función del tiempo de iluminación para las muestras obtenidas con tiempos de sonicación entre 1 y 3 h comparadas con el dióxido de titanio comercial (P25).

4. Conclusiones

Se obtuvo partículas de dióxido de titanio mediante el método ultrasónico en la escala nanoestructurada, aunque aglomeradas en forma de esferas de tamaño micrométrico.

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que cuando el tiempo de sonicación es de una hora, las partículas obtenidas se componen principalmente de la fase anatasa y broquita y que al incrementarse este tiempo, la fase predominante cambia a anatasa; por otro lado, se observa que el tamaño de grano disminuye hasta una escala nanoestructurada a medida que se incrementa el tiempo de sonicación.

De los grupos estudiados, los mejores resultados para la fotodegradación del anaranjado de metilo corresponden a los grupos 3 y 4, que son las muestras con tiempo de sonicación de 2 y 3 horas respectivamente, lo que indica que hay una relación directa entre la degradación fotocatalítica y el tiempo de sonicación de la

muestra, de acuerdo a cómo se incrementa la superficie reactiva con la disminución del tamaño de grano.

Se hizo la misma prueba de fotodegradación usando el TiO_2 P25 para tener una referencia del rendimiento alcanzado con las muestras de la presente investigación, obteniéndose resultados algo más lentos en los primeros 150 minutos pero pasando los 200 minutos los rendimientos se hacen muy similares, lo cual nos indica una buena performance de las muestras.

5. Referencias

- [1]. Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and applications. BKC, Tokio, Japan; 1999.
- [2]. López A., Producción de películas delgadas de dióxido de titanio y su evaluación en la fotodegradación de materiales orgánicos. [Tesis doctoral]. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería; 2008.