

Síntesis y caracterización de Cu-TiO₂: fotodegradación del Orange II

Hernández Romero Oscar Uriel¹, Hernández Simbron Erik Ricardo¹, Medina Mendoza Manuel¹
Salazar Salazar Rodrigo, Pérez Olvera Luis David¹, May Lozano Marcos²

¹Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología
Av. Emiliano Zapata s/n. Colonia el Tráfico, Estado de México, CP 50400.

²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

oskr.hdz23@gmail.com

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se prepararon sólidos a base de TiO₂ Degussa P25 impregnado con 5 y 30% de Cobre. El TiO₂ Degussa fue impregnado con sulfato de Cobre y calcinado a 350 °C. Se determinó sus fases cristalográficas por difracción de rayos X. El área específica fue medida mediante el método BET (Adsorción de nitrógeno) (N₂ adsorción). Se le realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de EDS y FTIR. Además, se realizaron estudios de degradación del colorante Orange II. Los materiales son porosos con fases cristalográficas anatasa y rutilo. Sus aglomerados son partículas de forma aproximada a una esfera y con rugosidad superficial. Los estudios de EDS y FTIR demostraron la presencia de Cobre y azufre en el TiO₂ Degussa P25. La mejor actividad fotocatalítica se obtuvo con el fotocatalizador con mayor cantidad de Cobre, y en las reacciones donde se usó luz ultravioleta.

Palabras clave: Cu-TiO₂, Orange II, fotocatalisis.

ABSTRACT

The solids were prepared with TiO₂ Degussa P25 impregnated with 5 to 30% copper. TiO₂ Degussa was impregnated with copper sulphate and calcined at 350 °C. Crystallographic phases were determined by X-ray diffraction. The specific area was measured by BET method (nitrogen adsorption) (N₂ adsorption). Studies were performed by scanning electron microscopy (SEM), EDS and FTIR analysis. Furthermore, degradation studies Orange II dye were performed. The solids are porous with crystallographic phases anatase and rutile. Its particles are irregularly agglomerated and surface roughness. The EDS and FTIR studies demonstrated the presence of copper and sulfur on TiO₂ Degussa P25. The best photocatalytic activity was obtained with the photocatalyst with more copper and also in reactions where ultraviolet light was used.

Key words: Cu-TiO₂, Orange II, photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO₂) es un semiconductor que es sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética principalmente en la región del UV, tiene comportamiento anfótero y no es tóxico. Por lo anterior, el TiO₂ es el material más estudiado y utilizado para la degradación de moléculas orgánicas presentes en el agua. Actualmente, se han estudiados sistemas a base de TiO₂ en conjunto con metales para mejorar las propiedades fotocatalíticas de la titania. Por lo que se le han agregado metales como el Cobre, observándose que se mejoran las propiedades de degradación (Kang et al.1999; Cheng-Yen et al. 2013).

METODOLOGÍA

Método de síntesis

Para la preparación del catalizador dióxido de titanio (Degussa P25) impregnado con Cobre (TiO₂-CuSO₄) se realizó el cálculo estequiométrico para la obtención de 6 g de los catalizadores a concentraciones de 5% y 30% en peso del Sulfato de Cobre (CuSO₄).

Posteriormente, el CuSO₄ fue colocado en un matraz diluido en metanol, con una relación de 60 ml por gramo de CuSO₄, colocándose en una parrilla de agitación magnética hasta mezclado total. A continuación se agregó el catalizador Degussa P25 a la solución (CuSO₄ + CH₃-OH), sometiéndolo a una agitación constante durante 30 minutos a la temperatura de 40°C.

Al término de la agitación, se expuso a irradiación ultrasónica durante 50 minutos, sin elevar la temperatura de la cuba ultrasónica a más 30° C. Al término de la síntesis del catalizador, el producto fue secado a una temperatura de 60°C, hasta la eliminación del líquido y se calcinó a una temperatura de 350°C durante 8 horas. Finalmente, el producto obtenido se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo.

Tabla 1. Características principales del TiO₂ Degussa P25 (Tech. Bull., 1991)

TiO ₂ Degussa P25	
Energía de ancho de banda	$E_G = 3.2 \text{ eV}$
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3,5 g/cm ³
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	(50±15) m ² /g
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3,87 / 2,5-3
Tamaño medio de partícula (TEM)	20-40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70 : 20-30
Densidad de estados extrínsecos (BC)	$5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, T ambiente
Densidad superficial de grupos OH ⁻	$10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de sólidos se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos y las áreas superficiales se calcularon por el método BET y el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH). El cálculo de la banda prohibida (Eg) 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

Mediante reacciones catalíticas y fotocatalíticas se estudiaron las degradaciones del Orange II. Se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch en un sistema cilíndrico cerrado, acuoso, a temperatura ambiente y con agitación. Se utilizó H₂O₂ como agente oxidante y se empleó una lámpara ultravioleta y visible. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante un equipo UV-Visible.

En un reactor con 25 ml de solución de colorante Orange II se añadieron 0.025 g del catalizador con una concentración inicial de 7 mg/L de colorante. El reactor fue irradiado con una lámpara UV de 256 nm (5 W) y bajo luz visible (luz de sol). Se determinó la cantidad de colorante degradado y el estudio se llevó a cabo aproximadamente 180 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.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades texturales

Los resultados de las áreas específicas obtenidos por el método BET, muestran que la mayor área superficial se obtiene con menor concentración de Cobre dopado (Tabla 1). Lo anterior indica que el dopado con exceso de Cobre (30% de Cu) probablemente obstruye la porosidad del TiO₂. El diámetro de poro indica la presencia de poros en los catalizadores (IUPAC, 1972).

Tabla 2. Resultados obtenidos por el método BET

Sólido	% Cu	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
5CuTiO ₂	5	40.4	63.2
30CuTiO ₂	30	15.3	49.5

Difracción de rayos X

Los resultados de rayos X (Figura 1), de los materiales a base de TiO₂ Degussa P25, presentaron como es de esperarse la presencia picos de anatasa en $2\theta = 25.4^\circ$ (101), 38.0° (004), 48.2° (200), 54.1° (105), 55.1° (211), 62.8° (204), 68.9° (116), 70.3° (220), y 75.2° (205); y un pequeño pico característico del rutilo a $2\theta = 27.4^\circ$ (110) (May-lozano et al., 2014). Los resultados anteriores confirman el contenido de fases del TiO₂ Degussa P25 (Tabla 1).

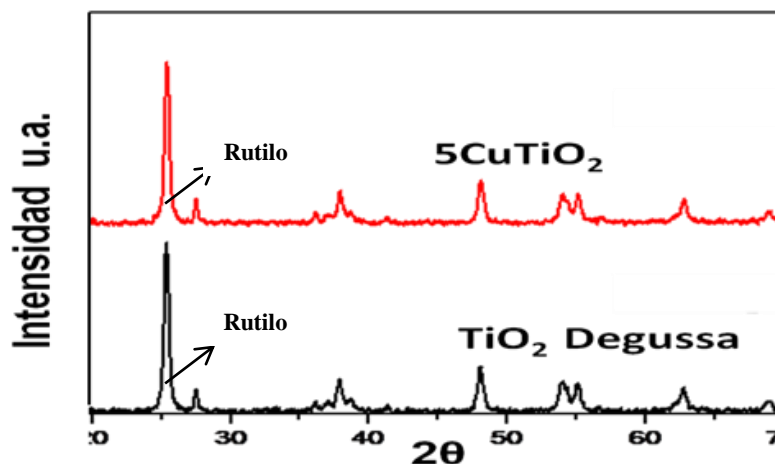


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X correspondiente al 5Cu-TiO₂

Microscopía MEB

En la Figura 2 se muestran las microscopías MEB (Microscopía electrónica de barrido) de la muestra 5CuTiO₂, la cual fue preparada con sulfato de Cobre durante las síntesis. En las microscopías se observan partículas de distintos tamaños (Microscopía 2A) y forma de los aglomerados tiende a ser muy semejante a esferas, pero sus formas estrictamente no cumplen completamente con la definición de una esfera. Por otra parte, las partículas en su superficie muestran formaciones rugosas, irregulares y desordenadas (Microscopía 2B). Además, a la muestra de 5% de Cobre impregnada sobre la titania Degussa, se le realizaron estudios de EDS (energía dispersiva de Rayos X), para cuantificar los elementos presentes en la superficie del material (Figura 3). Lo que se puede observar es la presencia de Ti, Cu y O, como era de esperarse, pero se observa la presencia de azufre, que por supuesto está relacionado con el sulfato de Cobre adicionado durante la impregnación. La presencia de azufre en los materiales se debe a que el azufre se adsorbe fuertemente y no se desprende del TiO₂ aun a 350 °C. El carbono observado debe su origen al etanol usado en la síntesis, que no pudo ser evaporado y se degradó a compuestos carbonosos.

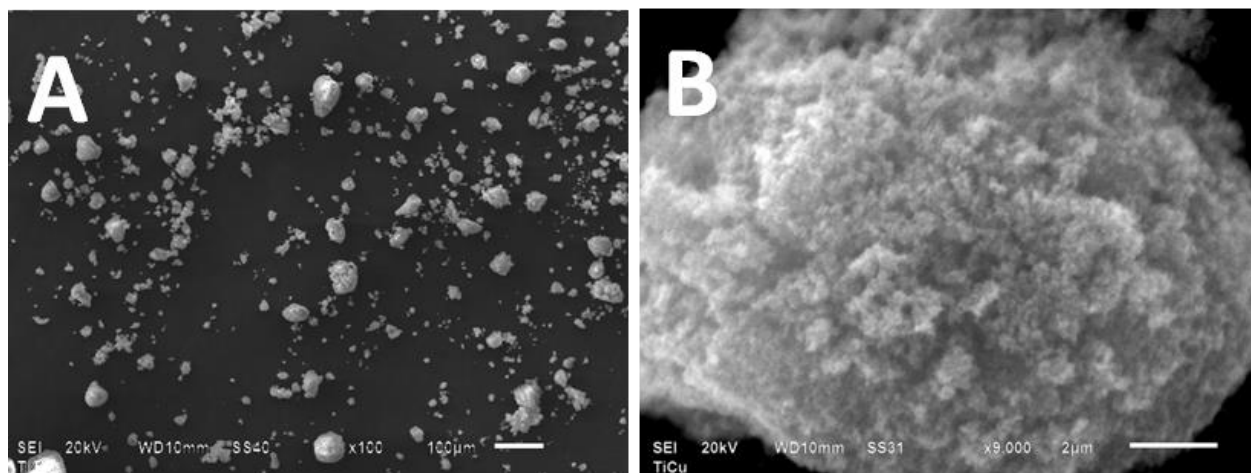


Figura 2. Microscopías MET de la muestra 5CuTiO₂.

Elemento	Atomic%
C K	14.54
O K	63.56
S K	0.44
Cu K	0.48
TiK	20.99
Total	

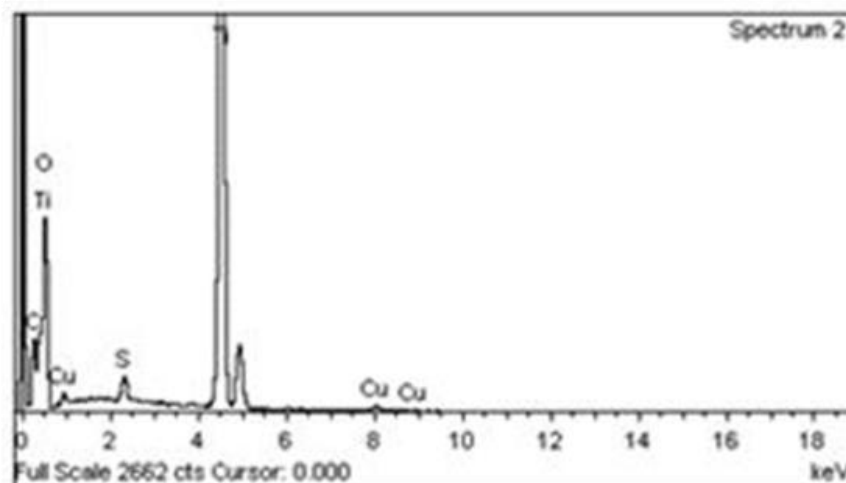


Figura 3. EDS de la muestra 5CuTiO₂

Estudios de FTIR

El espectro de IR (Figura 4) muestra los picos característicos de las vibraciones O-Ti-O (429 y 735 cm⁻¹). Para las muestras aparece varias bandas por 1000 cm⁻¹, esas bandas están asociadas a con las vibraciones del Cu-O (Telles, 2009) y Ti-O (Wang et al. 2009). Los picos cercanos a 1060 cm⁻¹ corresponden a grupos sulfato (Hudson et al. 2013). Los picos pequeños pronunciados muy estrechos pueden deberse a vibraciones Cu-O (entre 500 y 750 cm⁻¹) (Telles, 2009), estos aparecen en la muestra con mayor contenido de Cobre (Figura 4). Los picos observados de 400-700 cm⁻¹ corresponden a la vibraciones Ti-O y el pico aproximadamente a 1644 cm⁻¹ es característico de los grupos H-O del agua adsorbida sobre la superficie (Radwa y Ghoneim, 2013; Hudson et al. 2013). Lo anterior, está de acuerdo con los resultados de EDS donde se observa la presencia de Cobre y azufre en las muestras.

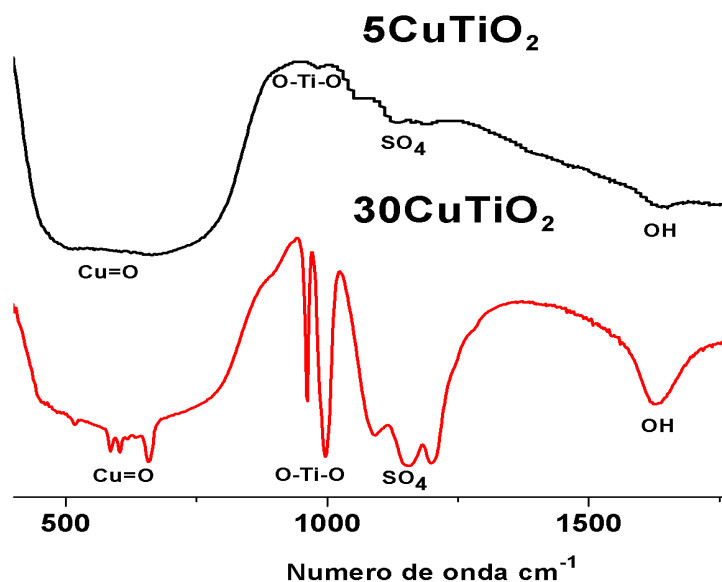


Figura 4 Espectros de FTIR de las muestras 5CuTiO₂ y 30CuTiO₂

Fotocatálisis del Orange II

El estudio fotocatalítico de la degradación del colorante Orange II, se muestra en la Figura 5. Todas las pruebas se realizaron en presencia de H_2O_2 . Las pruebas realizadas utilizando luz visible no mostraron una marcada diferencia en su actividad. Por otra parte, al cambiar a una lámpara en la región ultravioleta (254 nm de emisión) los fotocatalizadores con el mismo contenido de Cobre presentaron una mayor degradación del colorante Orange II (Figura 5). Además, si comparamos los resultados de la Figura 5, se observa que la mejor actividad se obtuvo con el material sintetizado con 30 % de Cobre, obteniéndose la decoloración total a los 90 minutos.

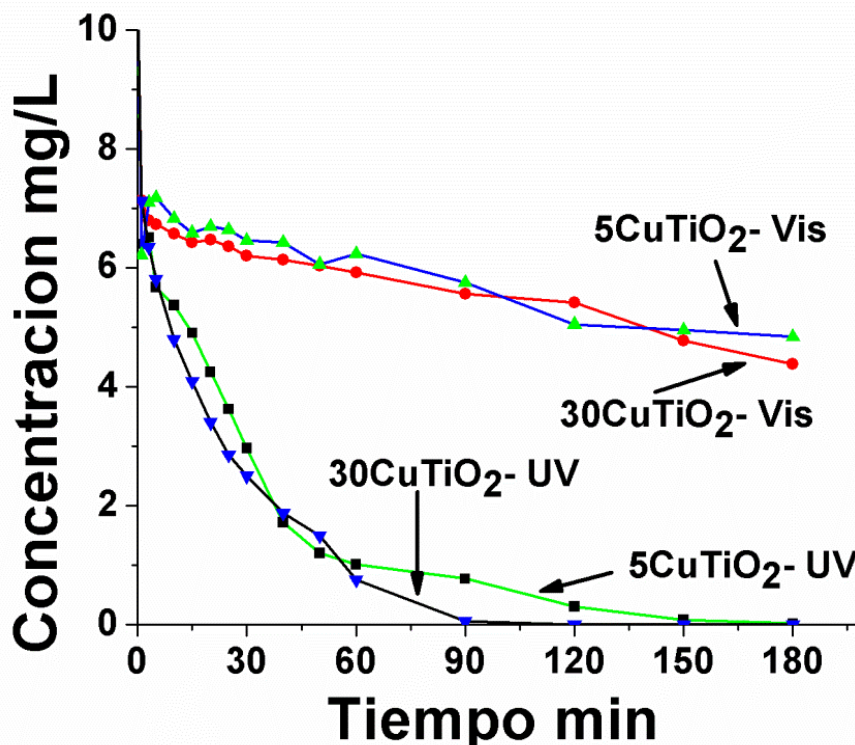


Figura 5. Degradación del colorante Orange II, en presencia de H_2O_2 de los fotocatalizadores $5CuTiO_2$ y $30CuTiO_2$.

CONCLUSIONES

Los fotocatalizadores fueron preparados con 5 y 30 % de Cobre soportados sobre TiO_2 Degussa P25. Los sólidos sintetizados son materiales porosos con fases cristalógraficas características del TiO_2 Degussa P25, formada por anatasa y algo de rutilo. Están constituidas por partículas de forma de esferas con mucha rugosidad superficial. Los estudios de EDS y FTIR demostraron la presencia de Cobre y azufre en el material calcinado, lo que es indicativo de que el Cobre es responsable de las reacciones catalíticas, y que el azufre está fuertemente adsorbido en la superficie del TiO_2 . Los materiales mostraron excelentes propiedades fotocatalíticas y la mejor actividad de la degradación del Orange II se obtuvo cuando se utilizó el 30 % de Cobre ($30CuTiO_2$) y se usó la lámpara ultravioleta.

Más resultados sobre cristalinidad, porosidad y actividad catalítica serán próximamente publicadas.

REFERENCIAS

Hudson W. P. Carvalho, Marcus V. J. Rocha, Peter Hammer, Teodorico C. Ramalho, (2013), TiO₂-Cu photocatalysts: a study on the long- and short-range chemical environment of the dopant, *J Mater Sci.* 48:3904–3912.

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

Kang Yong Song, Young Tae Kwon, Guang Jin Choi, and Wan In Lee, (1999), Photocatalytic Activity of Cu/TiO₂ with Oxidation State of Surface-loaded Copper, *Bull. Korean Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 8 957-960.

Wang, S., Xu, H., Qian, L., Jia, X., Wang, J., Liu, Y. & Tang, W. (2009), CTAB-assisted synthesis and photocatalytic property of CuO hollow microspheres. *Journal Solid State Chemistry* 182: 1088-1093.

Cheng-Yen Tsai, Hsing-Cheng Hsi, Tien-Ho Kuo, Yu-Min Chang, Jian-Hong Liou, (2013), Preparation of Cu-Doped TiO₂ Photocatalyst with Thermal Plasma Torch for Low-Concentration Mercury removal; *Aerosol and Air Quality Research*, 13: 639–648.

Radwa A. Elsalamony, Salwa A. Ghoneim, (2013), TiO₂ anatase nano-powder prepared by a gamma ray irradiation and photocatalytic activity; *2nd International Conference on Energy Systems and Technologies* 18 – 21 Feb., Cairo, Egypt.

Technical Bulletin Pigments, Aerosil Aluminum Oxide C and TiO₂ for Catalyst, (1991). Degussa.

Tellez J. (2009). Síntesis de Micro/Nanoestructuras de óxido de Cobre I y II en dispersión coloidal. Tesis de Maestría, IPN. Centro de investigaciones en ciencia aplicada y tecnología avanzada.