

ARTÍCULO ORIGINAL

EFICIENCIA FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS MULTICAPAS
TiO₂Ag/TiO₂ CRECIDAS POR MEDIO DE LA TÉCNICA SOL-GELPHOTOCATALYTIC EFFICIENCY OF TiO₂Ag/TiO₂ MULTILAYER
FILMS GROWN BY SOL-GEL TECHNIQUEKatherine Villa¹, Fernando Gordillo^{1,2} & Fabián Zarate¹¹Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío Apdo. Postal 2639 Armenia, Colombia.²Centro de Investigación en Ciencia aplicada y Tecnología Avanzada del I.P.N.,
Unidad Legaria. Av. Legaria 694. Col. Irrigación México D.F, México 11500.
Correo electrónico: fgordillo@uniquindio.edu.co, kathe178@hotmail.com

ABSTRACT

The Biologist (Lima) 8:29-34.

Heterogeneous photocatalysis is a new oxidation advanced technology (OAT); it has become an alternative method for air and water purification as a very efficient for removing organic pollutants in the environment, such as pesticides, colors, and microorganisms, and they are completely mineralized by this process. One of the most common photocatalyst is titanium dioxide (TiO₂) for being cheap, reusable, nontoxic, resistant to photocorrosion, and with high oxidant power. However for this material, the efficient use of sunlight in photocatalysis needs a lower energy threshold for the photoexcitation. One way is by doping the TiO₂ with transition metals and non-metallic impurities. In this work, the growth of multilayer films TiO₂Ag/TiO₂ through the sol-gel technique is reported. As substrates were used conventional microscope slides, which were impregnated sequentially by immersion-extraction, with a solution containing the precursor of TiO₂ and with one containing the precursor adding AgNO₃ to a constant concentration of 15%. The number of impregnated layers was varied and the sintering temperature used was 600 °C. These films were characterized by x-ray diffraction and UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic efficiency of the films was measured by the decolorization of a solution of methylene blue and those that showed better results were used to test on contaminated water samples, evaluating its power in the disinfection of total and fecal coliforms, and the organic load decrement (OLD) after the photocatalytic process.

Key words: Multilayers, photocatalysis, sol-gel, titanium dioxide.

RESUMEN

Entre las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación (TAO) se encuentra la fotocatalisis heterogénea; ésta se ha convertido en una alternativa para la purificación de aire y agua por ser un método muy eficiente en la remoción de contaminantes orgánicos presentes en el medio, tales como pesticidas, colorantes, y microorganismos, los cuales son totalmente mineralizados por este proceso. Uno de los fotocatalizadores más utilizados es el dióxido de titanio (TiO₂) por ser barato, reutilizable, no tóxico, resistente a la fotocorrosión, y de alto poder oxidante. Sin embargo, para que sea eficiente con el uso de luz solar se necesita bajar su umbral de energía para la fotoexcitación. Una forma de hacerlo es a través del dopaje del TiO₂ con metales de transición e impurezas no metálicas. En este trabajo se reporta el crecimiento de películas multicapas TiO₂Ag/TiO₂ por medio de la técnica sol-gel. Como sustratos se usaron vidrios portaobjetos convencionales, los cuales se impregnaron por inmersión-extracción secuencial, con una solución conteniendo el precursor del TiO₂ y con una conteniendo el precursor más nitrato de plata (AgNO₃) a una concentración constante del 15 %. Se varió el número de capas impregnadas y se usó una temperatura de sinterización de 600 °C. Estas películas se caracterizaron mediante difracción de rayos X y espectroscopia UV-Vis. La eficiencia fotocatalítica de las películas se midió a través de la decoloración de una solución de azul de metileno y las que mostraron mejores resultados se utilizaron para hacer pruebas sobre muestras de agua contaminada evaluando su poder en la desinfección de coliformes totales y termotolerantes, y en la disminución de la carga orgánica (DQO) después del proceso fotocatalítico.

Palabras clave: Dióxido de titanio, fotocatalisis, multicapas, sol-gel.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen grandes problemas medioambientales de contaminación. Por este motivo aplicaciones científico-tecnológicas, en aspectos como limpieza del agua o aire, depuración de contaminantes u obtención de energías más limpias, están teniendo un incremento considerable; una de las tecnologías más prometedoras es la fotocatalisis heterogénea que se fundamenta en la generación de radicales libres en un medio, a partir de reacciones de oxidoreducción producidas por la irradiación de un semiconductor con luz. De esta forma se pueden degradar contaminantes orgánicos, bacterias y virus presentes en él (Peiró 2003). El problema que presenta el uso particular del TiO_2 radica en que la longitud de onda necesaria para la excitación de sus electrones se encuentra en la región UV, lo que condiciona la aplicación industrial rentable de este proceso.

Recientes investigaciones se han centrado en la posibilidad de mejorar el desempeño de este fotocatalizador modificando su estructura mediante el control del tamaño cristalino, acoplamiento de semiconductores, modificación de la adsorción, o dopaje (Pankove 1971, Dariusz & Horst 2008).

En particular con la impurificación del TiO_2 se pretende favorecer la separación de cargas y por tanto la eficiencia del proceso. De esta forma la acumulación de electrones, y por tanto la velocidad de reducción del oxígeno se logra incrementar (Kobayakawa *et al.* 2005).

En este trabajo fueron crecidas multicapas $\text{TiO}_2\text{Ag}/\text{TiO}_2$ por la técnica sol-gel, y la evaluación de su actividad fotocatalítica fue hecha sobre agua residual contaminada. Los resultados presentados muestran que para un

número intermedio de capas impregnadas secuencialmente se obtiene un alto rendimiento en la eliminación de microorganismos inmersos en agua de hasta 100%, así como aumento de su pH.

MATERIALES Y MÉTODOS

La solución utilizada para los recubrimientos por sol-gel fue preparada de la siguiente manera: como precursor se usó tetraaisopropóxido de titanio ($\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$), el cual se disolvió en etanol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$) dentro de una cámara de guantes en un medio gaseoso inerte de nitrógeno y se mantuvo en agitación; luego se añadió ácido nítrico (HNO_3) diluido y finalmente a una parte de esta solución se adicionó nitrato de plata (AgNO_3) disuelto en agua a una concentración de 15%. Como substratos fueron usados vidrios portaobjetos de 25,4 x 76,2 mm que se impregnaron por inmersión-extracción secuencial a una velocidad de 1 cm s^{-1} . Primero con la solución que incluía el precursor del TiO_2 y luego con la otra conteniendo el precursor más AgNO_3 para obtener películas multicapas tipo "sándwich" que fueron marcadas como S1, S4, S10, S13, S16, y S19. Luego de cada inmersión se hizo el secado a 210°C durante 15 min y finalmente, después de tener un número de capas impregnadas de tres en tres desde 3 hasta 18, se sinterizaron a temperaturas de 600°C durante 1 h. La fase cristalina de las películas fue identificada por medio de difracción de rayos X utilizando un difractómetro (D8 advance Bruker) con radiación $\text{CuK}\alpha$, voltaje de aceleración 35 kV y una corriente aplicada de 35 mA. Para estudiar la absorción de luz en las películas, se hicieron análisis espectroscópicos usando un espectrofotómetro UV-Vis (Hewlett

packard, fabricado en Palo Alto California, Estados Unidos), en un rango de longitud de onda de 200 a 700 nm. La presencia de los grupos funcionales en las películas fue examinada por medio de un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF prestige 21, Shimadzu) en el modo de reflectancia total atenuada (RTA) con una resolución de 4 cm⁻¹ en un rango de 500-4000 cm⁻¹, utilizando el promedio de 32 barridos.

La actividad fotocatalítica de las películas de TiO₂ fue evaluada al examinar los cambios en la coloración de una cantidad de solución de azul de metileno 60 μM proporcional al área de la película. Luego de radiar la película inmersa en la solución, contenida en una celda de cuarzo de 1x1x 4,5 cm³, durante 5 h con luz UV proveniente de una lámpara de 15W se examinó la absorbancia de la solución en el espectrofotómetro UV-Vis antes descrito. Posteriormente se examinó la actividad fotocatalítica de estas películas sobre muestras de agua contaminada residual proveniente de una quebrada; entre las pruebas que se llevaron a cabo con el agua contaminada, antes y después de la acción fotocatalítica, están la presencia de coliformes termotolerantes y totales, pH y la demanda química de oxígeno (DQO)(Villa 2008).

RESULTADOS

La serie de seis películas se caracterizó por medio de difracción de rayos X y de espectroscopia UV-Vis. En los difractogramas de rayos X para todas las películas crecidas se encontró un pico situado alrededor de 2θ = 25° correspondiente a la dirección (101) de la fase anatasa del TiO₂. El

tamaño de los cristales fue estimado usando la ecuación de Scherrer (Jiang *et al.* 1999):

$$\lambda = \frac{0,9}{L \cos \theta} \quad (1)$$

Donde *L* es el espesor del cristal, λ es el ancho del máximo medio de la reflexión de Bragg, θ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo de difracción. Los resultados obtenidos indican que a mayor número de capas, los picos de DRX se vuelven aparentemente más estrechos, evidenciando un leve aumento en la cristalinidad de las películas con esta variable, como se muestra en la Fig. 1. Los valores encontrados muestran tamaños de grano entre 20 y 44 nm como se puede observar en la tabla 1.

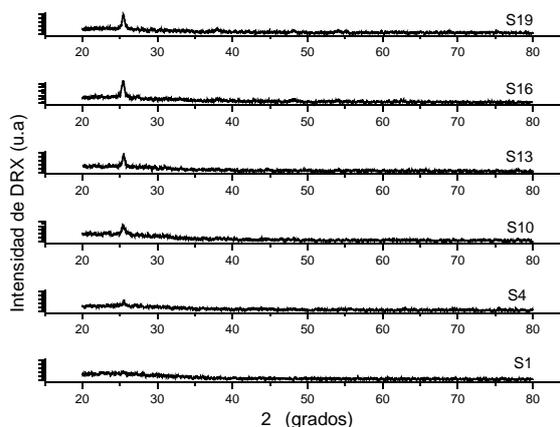


Figura 1. Difractograma de rayos X para las multicapas TiO₂Ag/TiO₂ variando el número de impregnaciones en forma secuencial desde 3 hasta 18.

Considerando los espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos para las películas se estimaron los valores de *E_g*, suponiendo transiciones indirectas (Pankove, 1971) para las que se tiene que:

$$\left(\frac{h\nu}{E_g} \right)^2 = A_i \left(h\nu - E_g \right), \quad (2)$$

donde h es la energía del fotón, A_i es un parámetro independiente de la energía del fotón para las transiciones respectivas y E_g es la energía del ancho de banda prohibida. En la tabla 1 se puede observar que para todas las películas los valores encontrados se encuentran alrededor de 3,2 eV, reportado para la fase anatasa.

En la Fig.2, se muestra el espectro IRTF para la película S1, en el que se puede observar una banda alrededor de 2900 cm^{-1} que puede estar relacionada con las vibraciones de los enlaces C-H correspondientes al etanol o a los grupos alcóxido. Adicionalmente, aparecen dos bandas alrededor de 1430 y 1600 cm^{-1} correspondientes a la vibración de flexión simétrica y asimétrica, respectivamente, del enlace C-H. Probablemente esto se deba a la presencia de residuos orgánicos del tipo etóxido. La banda alrededor de 1034 cm^{-1} puede asignarse a los enlaces TiO-R de los grupos alcóxidos sin hidrolizar. Por último, la banda centrada en 890 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Si-O del sustrato (vidrio).

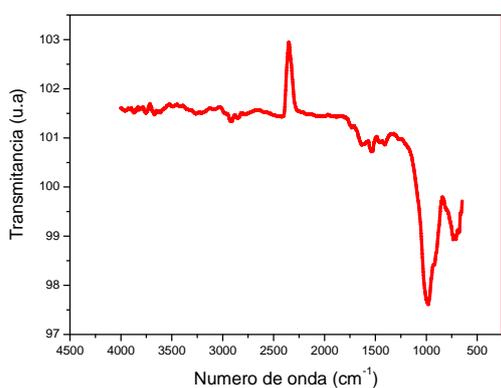


Figura 2. Espectro IRTF para la película S1.

La eficiencia fotocatalítica de estas películas fue evaluada midiendo la disminución en la concentración de una solución de azul de metileno en agua. La concentración inicial

($60\text{ }\mu\text{M}$) disminuyó drásticamente después de 5 h de irradiación con luz UV, en especial cuando se usó la película S13, como se muestra en la Fig. 3. La concentración del azul de metileno (AM) fue determinada por medio de una curva de calibración de la absorbancia (660 nm) en función de la concentración del azul de metileno en el rango de $6\text{-}60\text{ }\mu\text{M}$ (Villa 2008). Los resultados de esta evaluación aparecen en la Tabla 1.

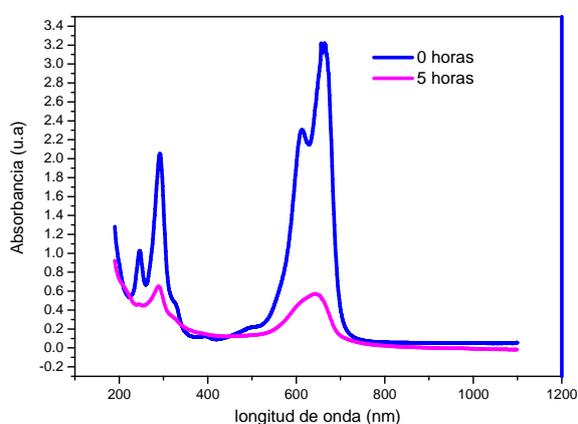


Figura 3. Comparación entre los espectros correspondientes a la solución de AM $60\mu\text{M}$ antes y después de 5 h de irradiación con luz UV para la muestra S13.

Tabla 1. Tamaño de grano de las películas para la fase anatasa (L), ancho de energía de la banda prohibida (E_g), y el porcentaje de reducción de concentración (C) de la solución de AM después de 5 h de irradiación con luz UV.

Muestra	Número de capas	E_g (eV) $\pm 0,05$	L (nm) $\pm 0,6$	Reducción C.de AM (%)
S1	3	3,2	-	71
S4	6	3,4	44	88
S10	9	3,3	20	84
S13	12	3,2	27	91
S16	15	3,2	22	85
S19	18	3,2	29	72

En la Tabla 2 se muestran los resultados de las pruebas de DQO y coliformes totales y termotolerantes de la muestra de agua considerada, donde se observa una evidente disminución de estas cuantificaciones incluyendo la acción de la luz ultravioleta, lo cual muestra la alta eficiencia de estas películas semiconductoras en la eliminación de bacterias y en la disminución de la carga orgánica. Las muestras de agua contaminada usadas con las películas S13, S16 y S19 no presentaron inicialmente coliformes termotolerantes por lo que no se pudo determinar en este caso los posibles cambios respectivos.

Tabla 2. Razón entre pH de la muestra de agua contaminada antes y después del tratamiento fotocatalítico. Porcentaje de reducción DQO, de coliformes termotolerantes y de coliformes totales, luego de este proceso.

Muestra	pH/pH ₀	Reducción DQO (%)	Reducción Coliformes termotolerantes (%)	Reducción Coliformes totales (%)
S4	0,98	66	99	99
S10	0,59	67	100	100
S13	1,17	83	---	100
S16	0,57	29	---	48
S19	1,16	5	---	100

DISCUSIÓN

Los difractogramas mostraron que el número de capas crecidas no modifica de manera sustancial el tamaño de las estructuras cristalinas en las películas multicapas. Esto está de acuerdo con los valores obtenidos del ancho de banda de energía prohibida correspondientes a la fase anatasa en las muestras crecidas. Los espectros IRTF

evidencian la calidad de los crecimientos, pues no se encuentran elementos que puedan tener alguna función negativa para el proceso fotocatalítico. Aunque los valores de reducción DQO, de coliformes termotolerantes y totales indican que todas las muestras tienen alta eficiencia fotocatalítica, la S13 tiene una actividad fotocatalítica más completa para la desinfección de agua contaminada (Herrmann 2001). El hecho de que en este caso el pH aumente es algo positivo pues implica disminución en la acidez, que es un factor de alto impacto para el desarrollo de la vida acuática. Aparentemente un número de capas superior a 16 tiene repercusión negativa en la eficiencia para la reducción de DQO, por lo que se puede decir que no es aconsejable utilizar un mayor número de impregnaciones, ya que posiblemente el área de contacto superficial se ve afectada (Gelover 2006). La incorporación de Ag en los crecimientos multicapas es determinante para aumentar la actividad fotocatalítica debido a sus propiedades antimicrobiales y a su función como recolector de electrones generados por la fotoexcitación del TiO₂ (Choi *et al.* 1994, Banerjee *et al.* 2006, Valentin *et al.* 2007, Portela 2008).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a José Gómez por la toma de los difractogramas de rayos X, a la Universidad del Quindío por la financiación de este trabajo a través del proyecto 421 y al Programa de Química de la Universidad del Quindío por la disposición del espectrofotómetro.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Banerjee S.; Gomal J.; Muraleedharan P.; Tyagi A.K. & Raj, B. 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, 90:1378-1383.
- Choi W.; Termin A. & Hoffmann M.R. 1994. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, 98: 13669-13679.
- Dariusz, M. & Horst, K. 2008. The nature of nitrogen-modified titanium dioxide photocatalysts active in visible light. *Angewandte Chemie International Edition*, 47: 9975–9978.
- Gelover S.; Gómez L.A.; Reyes K, & Leal M.T. 2006. A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. *Water Research*, 40, 3274–3280.
- Herrmann J.M. 2001. *Solar Safe Water. Capítulo 10. Destrucción de Contaminantes Orgánicos por Fotocatálisis Heterogénea*. Laboratorio de Química del Medioambiente, (LACE, UMRr CNRnrS Nn°5634), Université Claude Bernard Lyon1 Francia. 153 p.
- Jiang, H.G.; Ruhle, M. & Lavernia, E.J. 1999. On the applicability of the X-ray diffraction line profile analysis in extracting grain size and microstrain in nanocrystalline materials. *Journal of Materials Research*, 14: 549-559.
- Kobayakawa, K.; Murakami, Y. & Sato, Y. 2005. Visible-light active N-doped TiO₂ prepared by heating of titanium hydroxide and urea. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170: 177–179.
- Pankove, J.I. 1971. *Optical Processes in Semiconductors*. Dover Publications, inc. New York. Usa. pp. 37-42.
- Peiró A.M. 2003. *Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química Verde: Eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos - preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Departamento de Química. Bellaterra. 34p.
- Portela, R. R. 2008. *Eliminación fotocatalítica de H₂S en Aire Mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, Departamento de Química. Santiago de Compostela. España, 28p.
- Valentin C.D.; Finazzi E.; Pacchioni G.; Selloni A.; Livragi, S., Paganini M.C. & Giamello E. 2007. N-doped TiO₂: Theory and experiment. *Chemical Physics*, 339:46-56.
- Villa, K. 2008. *Crecimiento de películas delgadas de TiO₂ por la técnica Sol-gel*. Tesis de pregrado. Universidad del Quindío (Colombia). 41p.

Fecha de recepción: 14 de octubre del 2009.
Fecha de aceptación: 20 de marzo del 2010.