

DESARROLLO DE SISTEMAS FOTOACTIVOS TiO₂/FIBRA ÓPTICA

Development of TiO₂/optical fiber photoactive systems

RESUMEN

Películas de TiO₂ soportadas sobre fibra óptica fueron obtenidas empleando el método sol-gel combinado con dip-coating y un método alternativo a partir de suspensiones acuosas de TiO₂. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante DRX, FTIR, Área Superficial BET, SEM y EDS. Los resultados mostraron que con el método sol-gel se consiguen películas uniformes, estables y con una buena adherencia. Los sistemas desarrollados a partir de suspensiones de TiO₂ presentaron resquebrajamiento y poca uniformidad como resultado del método de soporte utilizado. Es de esperar que las características de las películas obtenidas induzcan propiedades fotoactivas en este tipo de materiales.

PALABRAS CLAVES: dip-coating, fibra óptica, fotocatalisis, sol-gel, TiO₂

ABSTRACT

TiO₂ films supported on optical fibers were obtained by two different methods: sol-gel combined with dip-coating and an alternative method from TiO₂ P-25 aqueous suspensions. The fibers obtained were characterized by DRX, FTIR, BET, SEM and EDS. Results showed that with the sol-gel method uniform, stable and well supported films can be obtained. The coated fibers prepared from the TiO₂ aqueous suspensions showed fractures and poor uniformity, as a result of the coating method. It should be expected that the characteristics of the obtained films induce photoactive properties in this kind of materials.

KEYWORDS: dip-coating, optical fiber, photocatalysis, , sol-gel, TiO₂

BIVIANA LLANO

Ingeniera Química,
Estudiante Doctora en Ingeniería
Universidad de Antioquia
ebala482@udea.edu.co

JUAN MIGUEL MARÍN

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

LUÍS ALBERTO RÍOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio, TiO₂, uno de los materiales más versátiles y de amplio uso, ha emergido como el mejor fotocatalizador debido a su poder de oxidación bajo iluminación, unido a su gran estabilidad y no toxicidad [1,2], convirtiéndose en un excelente prospecto en purificación ambiental [3]. Se emplea además como catalizador heterogéneo, sensor de gases, en soportes protectores activos ópticamente; como pigmento en pinturas, tintas, textiles; como material de carga en plásticos, cauchos, papel; y en celdas solares para la concentración de energía [2,4].

En las aplicaciones fotocatalíticas, el TiO₂ puede ser empleado como semiconductor intrínseco o extrínseco al ser dopado con metales, otros óxidos semiconductores o colorantes, y puede ser dispuesto en suspensiones o soportado sobre diferentes sustratos [5]. Los mecanismos fotocatalíticos han sido discutidos ampliamente en la literatura, en la cual se hace énfasis en el efecto de factores tales como la estructura cristalina, el tamaño de partícula, área y propiedades superficiales del semiconductor, propiedades ópticas, entre otras, todas

ellas variables que tienen influencia en la actividad fotocatalítica.

Los sistemas fotorreaccionantes compuestos de reactor y catalizador, usualmente emplean TiO₂ en suspensión con la desventaja de que la luz incidente sobre el fotocatalizador debe atravesar el medio de reacción, siendo absorbida y dispersada por éste, quedando espacios en los cuales la luz no alcanza a llegar. Además, se requieren etapas adicionales de separación del fotocatalizador. Esto ha conducido al desarrollo de sistemas que utilizan el catalizador soportado sobre un sustrato fijo, entre los cuales se encuentran: acero, aluminio, vidrio, materiales cerámicos, carbón activado, fibras textiles, concreto, etc [6-9]. Sin embargo, este tipo de dispositivos también presentan desventajas y ofrecen limitantes al proceso fotocatalítico como son la baja utilización de la luz debido a la absorción y dispersión de ésta en el medio de reacción y restricciones en los procesos de transporte de masa.

En los últimos años se han venido incrementado los estudios de fotorreactores con fibra óptica, empleados principalmente en la fotodegradación de compuestos

orgánicos en agua y más recientemente en gases. Estos sistemas, en los cuales la fibra óptica actúa como soporte del dióxido de titanio y como medio de transporte de la luz, fueron concebidos para dar solución a los problemas que presentan los reactores con el fotocatalizador soportado. La ley de Snell-Descartes (ecuación 1) explica el principio por el cual operan los fotorreactores de fibra óptica:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (1)$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción del medio 1 y el medio 2 y θ_1 y θ_2 son el ángulo incidente en el medio 1 y el ángulo refractado en el medio 2, respectivamente. La luz puede viajar a través de una fibra óptica mediante el principio físico denominado Reflección Total Interna (RTI), el cual ocurre bajo dos condiciones: $n_1 > n_2$ y $\theta_1 > \arcsin(n_2/n_1)$. En el caso de una fibra óptica recubierta con dióxido de titanio el principio de la RTI no se cumple debido a que el índice de refracción del TiO_2 soportado, en el UV cercano, es aproximadamente 2.4, mientras que el índice de refracción del núcleo de la fibra (SiO_2 , sílice fundida) es alrededor de 1.5 [10]. Así, en la interface $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, cuando un fotón de luz UV incide sobre la fibra, independiente del ángulo incidente, el flux de luz se divide en dos partes: una parte es reflejada al interior del núcleo de la fibra y la otra es refractada hacia el TiO_2 soportado sobre la fibra. La porción de luz refractada viaja al interior de la fibra y, en cada contacto con la interface sufre pequeñas pérdidas por refracción, permitiendo que el TiO_2 soportado sobre la fibra óptica absorba esta radiación y se active para degradar los contaminantes adsorbidos superficialmente, de acuerdo al principio de operación de la fotocatalisis heterogénea (Figura 1).

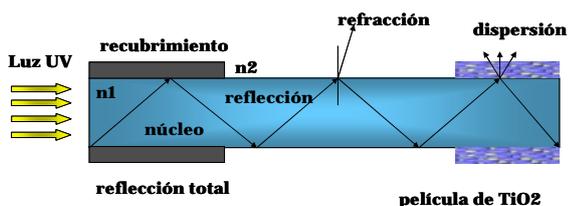


Figura 1. Diagrama de los procesos que ocurren en una fibra óptica con su recubrimiento original, sin recubrimiento y con TiO_2 soportado.

Marinangeli y Ollis [11-13] fueron los primeros en proponer y realizar un estudio teórico sobre el uso de la fibra óptica como soporte y medio de transmisión de la luz, al considerar la fibra análoga al poro de un catalizador en cuya superficie se da la reacción. Posteriormente Bauer y colaboradores [14] demostraron experimentalmente esta idea, al diseñar un fotorreactor de fibra óptica y usarlo en la degradación del 4-clorofenol. Peill y Hoffmann [15-17] diseñaron, construyeron y modelaron un fotorreactor de fibra óptica en el cual

degradaron 4-clorofenol, pentaclorofenol y dicloroacetato. Choi y colaboradores [18] investigaron la oxidación fotocatalítica de la acetona en aire, en un reactor de fibra óptica. Recientemente, Danion y colaboradores [19] estudiaron la degradación del ácido hidroxibutanodioico en un reactor de múltiples fibras ópticas, en el cual optimizaron parámetros tales como: espesor de la película de TiO_2 , longitud de la fibra y la intensidad de la luz.

En el presente estudio se han evaluado los métodos sol-gel combinado con dip.coating y un método alternativo a partir de suspensiones prefabricadas de TiO_2 comercial, Degussa P-25, mediante los cuales se depositó TiO_2 sobre fibra óptica y con los que se pretenden obtener películas delgadas, uniformes, con buena cobertura y fuerte adhesión del TiO_2 . Las fibras así obtenidas fueron caracterizadas mediante Difractometría de Rayos X, DRX, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier, FTIR, Área superficial BET, SEM y Análisis de composición química por EDS.

2. METODOLOGÍA

2.1 Preparación de las muestras. Se utilizó fibra óptica con un diámetro de 0.5 mm, con núcleo de sílice fundida y recubrimiento óptico de sílice fundida dopada con flúor. La fibra se cortó en piezas de 15 cm. de longitud y su recubrimiento polimérico fue retirado mediante calcinación en mufla a 500°C durante 10 horas. El recubrimiento óptico se removió por tratamiento químico con acetona sumergiendo las fibras durante 5 minutos, seguidamente se trataron con NaOH 2M durante 2 horas y finalmente se lavaron con agua destilada. Para soportar el TiO_2 sobre la fibra óptica se utilizaron dos métodos: sol-gel a partir de isopropóxido de titanio y a partir de soluciones acuosas de TiO_2 comercial, Degussa P-25.

2.2 Método Sol-gel. La solución sol-gel se preparó disolviendo 18 ml de isopropóxido de titanio en 162 ml de isopropanol para obtener una solución al 10 % V/V. La solución se deja bajo agitación por 1 hora cubierta con papel parafínico para evitar el contacto con el vapor de agua del ambiente y así evitar la precipitación de la solución. La fibra óptica pretratada fue sumergida en esta solución por dip-coating, utilizando una velocidad de inmersión y emersión igual: 2.4 mm/s. Después de extraer la fibra de la solución, se produce la hidrólisis sobre la superficie de la fibra en contacto con el vapor de agua del ambiente. Posteriormente, las fibras se calcinan en mufla a 450°C por 1 hora. Este procedimiento se repitió dos veces con el fin de obtener fibras con 1, 2 y 3 capas de TiO_2 .

2.2.1 Obtención de TiO_2 polvo. Con el fin de realizar algunas caracterizaciones, se preparó TiO_2 en polvo utilizando la solución sol-gel a partir de la cual se sintetizó el TiO_2 sobre la fibra óptica, tratando de que su composición fuera lo más similar posible a la del TiO_2

soportado; para esto se precipitó la solución utilizando una mínima cantidad de agua (0.2 % de agua destilada) ya que las reacciones de hidrólisis y condensación que conllevan a la formación del TiO_2 sobre la fibra se producen con el vapor de agua del ambiente. El precipitado obtenido se filtró y se secó en estufa a 80°C para favorecer la evaporación del isopropanol. Posteriormente se calcina a 450°C por 1 hora.

2.3 Suspensiones prefabricadas de TiO_2 . Se prepararon suspensiones al 5, 8 y 11 % de TiO_2 comercial, Degussa P-25, en agua destilada. Las soluciones se dejaron bajo agitación durante 1 hora. El soporte del TiO_2 sobre la fibra se realizó por inmersión sin control de la velocidad de emersión, con posterior calcinación a 450°C durante 1 hora. Este procedimiento se repitió dos veces para obtener fibras con 1, 2 y 3 capas de TiO_2 soportado.

2.4 Caracterización. Para las muestras obtenidas por el método sol-gel se realizó DRX con el fin de determinar la fase cristalina del TiO_2 soportado sobre la fibra y como método indirecto para determinar el tamaño de los cristales obtenidos. Se empleó un difractómetro Miniflex, Rigaku con fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$.

Estas muestras también fueron caracterizadas por FTIR utilizando un espectrómetro IRPrestige-21 /FTIR-8400S; Área Superficial BET, Gemini V2.00, Micromeritics, SEM y análisis químico por EDS, JEOL JSM 5910LV.

Las fibras obtenidas a partir de suspensiones acuosas de TiO_2 fueron caracterizadas mediante SEM.

3. RESULTADOS

3.1 Método Sol-gel. El espectro DRX realizado al polvo de TiO_2 proveniente de la solución coloidal a partir de la cual se obtuvo la película depositada sobre la fibra, figura 2, revela la presencia de un pico principal a $2\theta = 25.079^\circ$, característico de la fase cristalina anatasa.

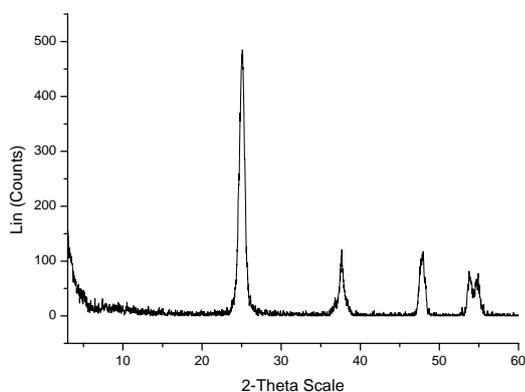


Figura 2. Espectro de Difracción de Rayos X del polvo de TiO_2 obtenido a partir de la solución sol-gel.

Utilizando la ley de Scherrer, ecuación 2, se obtuvo un tamaño promedio de cristal de 9 nm.

$$\Gamma = \frac{0.94\lambda}{\phi \cos \theta} \quad (2)$$

Γ = anchura del pico a altura media, en radianes

ϕ = Tamaño de los cristales

θ = posición del pico de difracción

λ = longitud de onda de la radiación, $\text{CuK}\alpha = 0.154059$ nm.

El espectro IR, figura 3, realizado al polvo de TiO_2 anteriormente mencionado, evidencia la banda característica alrededor de 634 cm^{-1} correspondiente al enlace Ti-O.

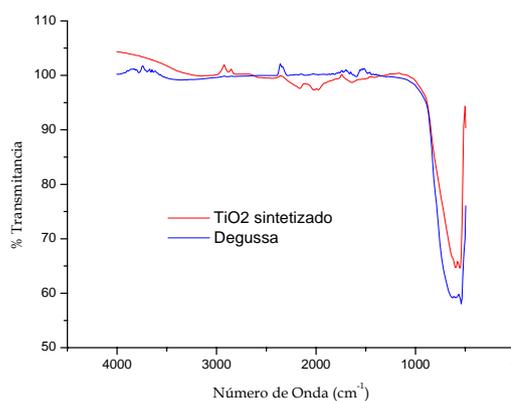


Figura 3. Espectro Infrarrojo del polvo de TiO_2 obtenido a partir de la solución sol-gel.

El área superficial BET se obtuvo para la solución coloidal a partir de la cual se sintetizó el TiO_2 . La medición no se efectuó a la fibra óptica ya que está no posee la cantidad de TiO_2 mínima requerida para efectuar el análisis. El área superficial BET obtenida fue de $67\text{ m}^2/\text{g}$ y el tamaño de poro, según el método BJH, es de 77 \AA . El área superficial obtenida se encuentra dentro del rango esperado y es comparable a la del TiO_2 comercial, Degussa P-25, cuyo valor es de $50\text{ m}^2/\text{g}$.

Las imágenes SEM para las fibras soportadas con TiO_2 mediante el método sol-gel combinado con dip-coating permite evidenciar la presencia de una capa homogénea de TiO_2 y sin resquebrajamiento de la película, figura 4. Se observa además pequeños agujeros de nucleación o de crecimiento del TiO_2 soportado. Como puede observarse en la figura 6, la película es uniforme para todas las fibras: 1, 2 y 3 capas soportadas. Este resultado está

acorde con el método de síntesis sol-gel, en el cual la formación de las partículas de TiO_2 se realiza directamente sobre la superficie del sustrato; estas crecen lentamente permitiendo la formación de películas delgadas. La primera película formada sobre la fibra óptica se adhiere firmemente debido a las interacciones entre los OH de la sílice (fibra óptica) y los OH de la solución sol-gel.

El análisis químico por EDS muestra cómo a medida que el número de capas soportadas aumenta de 1 a 3, el contenido de TiO_2 aumenta de 1.26 % a 8.67 % en peso, evidenciando una relación directamente proporcional entre el número de capas y la cantidad de TiO_2 depositado.

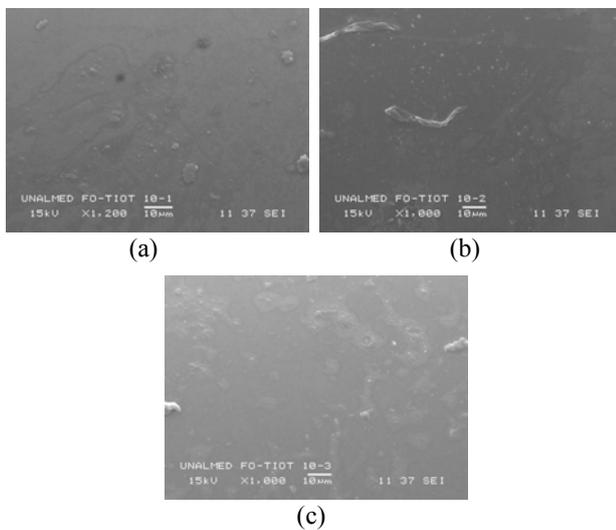


Figura 4. Imágenes SEM para las fibras soportadas por el método sol-gel: (a) 1 capa, (b) 2 capas y (c) 3 capas.

3.2 Suspensiones prefabricadas de TiO_2 . Las micrografías SEM realizadas a las fibras soportadas a partir de estas suspensiones muestran la conformación de películas de TiO_2 con poca uniformidad y con presencia de resquebrajamiento; este comportamiento es más generalizado en las fibras obtenidas con la suspensión al 5 %, aún con 3 películas de material soportadas. Como se observa en la Figura 5a para este caso (5 %), es notoria la presencia de espacios entre las capas en donde la película no se formó o se desprendió.

Para el caso de las fibras soportadas a partir de suspensiones al 8 %, también se evidencia la debilidad de la película, la cual presenta espacios huecos entre las dos capas soportadas, figura 5b, pérdida del material soportado y espacios sin soportar en donde puede observarse el núcleo de la fibra óptica. Cuando la fibra presenta contenidos de TiO_2 del 11 %, aún con una capa soportada, la película presenta más uniformidad y cobertura, lo que indica que para concentraciones de la

suspensión de dióxido de titanio por debajo del 11 % las películas generadas no son óptimas.

En el caso de las películas soportadas sobre la fibra óptica a partir de suspensiones de TiO_2 comercial, Degussa P-25, el proceso de adherencia se da en primera instancia por las interacciones electrostáticas entre la sílice fundida y el TiO_2

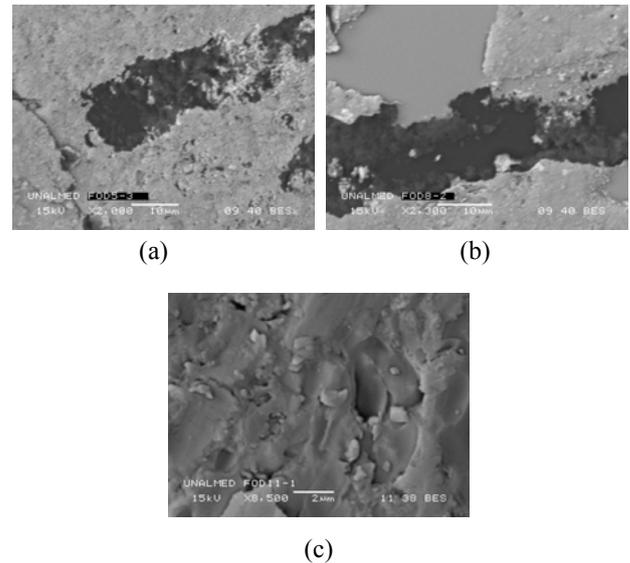


Figura 5. Imágenes SEM para las fibras soportadas por inmersión a partir de suspensiones de TiO_2 comercial, Degussa P-25: (a) 5 % con 3 capas, (b) 8 % con 2 capas y (c) 11 % con 1 capa.

La poca uniformidad y el resquebrajamiento de las películas puede atribuirse principalmente a la técnica de soporte, ya que al no haber control de la velocidad de emersión, como en el caso del dip-coating, es difícil obtener películas delgadas, homogéneas y bien soportadas.

4. CONCLUSIONES

Se soportaron películas de TiO_2 sobre fibra óptica mediante dos diferentes rutas: sol-gel combinado con dip-coating y a partir de suspensiones de TiO_2 prefabricado. El proceso sol-gel combinado con dip-coating permitió obtener películas delgadas, uniformes, bien adheridas y de igual espesor y, en contraste, las películas de TiO_2 obtenidas a partir de suspensiones acuosas de TiO_2 comercial, Degussa P-25, mostraron poca uniformidad, escasa adherencia, diferente espesor y baja cobertura de TiO_2 .

Estos resultados ponen de manifiesto que parámetros como: velocidad de hidrólisis y condensación en la solución sol-gel al formar la película, formación de la película directamente sobre el sustrato, tipo de enlace químico que se establece entre la sílice y la solución sol-

gel precursora (puentes de hidrógeno) y velocidad de emersión durante el proceso de soporte, ejercen efectos sinérgicos que deben ser controlados en el proceso para la generación de un material con características adecuada para una determinada aplicación.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el mejor soporte sobre la fibra óptica se obtuvo con el método sol-gel combinado con dip-coating, especialmente aquellas fibras obtenidas después de tres procesos sucesivos de impregnación, en las cuales se alcanzó hasta un 8.67 % en peso de TiO₂ incorporado.

Es de esperar que la calidad de las películas obtenidas, la presencia de anatasa como fase cristalina y áreas superficiales de hasta 67 m²/g potencien el desarrollo de propiedades fotoactivas en este tipo de materiales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS y a la Universidad de Antioquia por la subvención de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Kim and H. Kim *Colloids and surfaces A: Physchem. Eng. Aspects*, 207, p.p. 263-269, 2002.
- [2] A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis-Fundamentals and Applications", BKC, Inc. Tokyo, 2001.
- [3] Z. Lide, M. Jimei, *Nanomaterials and Nanostructure*, Beijing: Science Publisher, pp. 1-100, 2001.
- [4] A. Fujishima, T. Rao and D.J. Tryk, *J. of Photochem. and Photobio. C: Photochem. Rev.*, 1, p.p. 1-21, 2000.
- [5] G.M. Restrepo. Tesis Doctoral. Instituto Ciencias de los Materiales de Sevilla, Sevilla, 1999.
- [6] R. Yuang, R. Guan, P. Liu, J. Zheng, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 293, p.p. 80, 2007.
- [7] Y. Chen, D. D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, p.p. 255, 2006.
- [8] L.F. Cueto, E. Sánchez, L.M. Torres-Martínez, G.A. Hirata, *Materials Characterization*, 55, p.p. 263, 2005.
- [9] Y. Dong, Z. Bai, R. Liu, T. Zhu, *Atmospheric Environment*, 41, p.p. 3182, 2007.
- [10] R. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 136, p.p. 111, 2000.
- [11] R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, *AIChE*, 23, p.p. 415, 1977.
- [12] R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, *AIChE*, 26, p.p. 1000, 1980.
- [13] R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, *AIChE*, 28, p.p. 245, 1982.
- [14] K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, *Environ. Sci. Technol.*, 28, p.p. 670, 1994.
- [15] N.J. Peill, M.R.Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2974, 1995.
- [16] N.J. Peill, M.R.Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2806.
- [17] N.J. Peill, M.R.Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 398.
- [18] W. Choi, J.Y. Ko, H. Park, J.S. Chung, *Appl. Catal. B: Environ.* 31 (2001) 209.
- [19] A. Dannon, J. Disdier, C. Guillard, F. Abdelmalek, N. Jaffrezic-Renault, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168 (2004) 161.