

EFECTO DE FOTODEGRADACION PRODUCIDO POR RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ Y TiO₂-SiO₂ OBTENIDOS POR SOL-GEL.

Photodegradation effects of TiO₂ y TiO₂-SiO₂ films made for Sol-Gel.

RESUMEN

El método sol-gel es adecuado para la fabricación de sistemas binarios, con propiedades de interés a nivel industrial. Al adicionar SiO₂ a un sistema de TiO₂, las propiedades generales de este último se verán modificadas. En el caso de las propiedades fotocatalíticas, la adición de un 30% de SiO₂, afecta significativamente el comportamiento de este sistema aún si se compara con otro al que se ha adicionado solo un 10% de este óxido, haciéndolo más eficiente en los procesos de fotodegradación del azul de metileno, presente en una solución de 3.5mM. Este efecto se estudio, analizando el espectro de absorbancia de una solución de azul de metileno, concretamente a 665nm, donde esta presenta su máximo de absorbancia.

PALABRAS CLAVES: sol-gel; recubrimientos; TiO₂-SiO₂, Fotodegradación; Azul metileno;

ABSTRACT

Sol-gel method is adapted for the production of binary systems, with properties of interest at industrial level. When adding SiO₂ to a system of TiO₂, the general properties of this last one will be modified. In the case of the photocatalist properties, the addition of 30% of SiO₂, affects the behavior of this system significantly if it is compared with another to the one that has been added alone 10% of this oxide, making it more efficient in the processes of fotodegradación of the blue metilen, present in a solution of 3.5mM. This effect study it, analyzing the spectrum of absorbance of a solution of blue metilen, concretely at 665 nm, where this it presents your maximum absorbance.

KEYWORDS: sol-gel; thin films; TiO₂-SiO₂, photodegradation; blue metilen

1. INTRODUCCIÓN

Es muy frecuente en los laboratorios de Fotoquímica Aplicada realizar experiencias de fotodegradación de agentes contaminantes vía oxidación utilizando oxígenos singlete producido por la utilización de colorantes denominados sensibilizadores o fotosensibilizadores. El fenómeno consiste, básicamente, en la absorción de luz ultravioleta o visible, por una molécula de fotosensibilizador, lo que la lleva inmediatamente a un estado excitado. En estas condiciones, la molécula del fotosensibilizador puede colisionar con una molécula de oxígeno en estado fundamental y en dicha colisión, mediante un proceso de transferencia de energía por intercambio electrónico, generar un nuevo oxígeno singlete y llevara el fotosensibilizador a su estado fundamental. En el proceso global, el exceso de energía proviene de la excitación de la molécula del fotosensibilizador se transfiere al oxígeno presente en el medio, mediante una colisión, durante el tiempo de vida del estado excitado del fotosensibilizador; todo lo anterior da como resultado la formación de oxígeno singlete [1], especie química excitada del oxígeno molecular que presenta un fuerte carácter oxidante y que se puede utilizar en procesos limpios de desinfección y de oxidación de contaminantes [2]. Los sensibilizadores

más comúnmente utilizados para la generación de oxígeno singlete son la *fenalena*, el *rosa de bengala*, el *azul de metileno* y, recientemente los compuestos de coordinación basados en *complejos de rutenio(II)* [1]. Buena parte del esfuerzo actual en investigación, sobre nuevos materiales fotosensibilizadores, tiene como objetivo el desarrollo de fotosensibilizadores anclados sobre polímeros insolubles, que permitan llevar a cabo el proceso de fotosensibilización en fase heterogénea, liberando el oxígeno singlete al medio circundante evitando que éste se vea contaminado por el propio fotosensibilizador; el óxido de titanio, en su fase anatasa, depositado como película el material más comúnmente utilizado. Debido a que la radiación ultravioleta excita al TiO₂, y provoca la generación de pares electrón/hueco, $TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$, estas especies cargadas eléctricamente migran rápidamente a la superficie donde son atrapadas y promueven una enérgica reacción de oxidación-reducción (redox) que aumenta la velocidad de la generación de oxígeno singlete [3]. La adición de SiO₂ al sistema, facilita los procesos de anclaje, y mejora el rendimiento de las reacciones de fotodegradación, disminuyendo la probabilidad de la recombinación del electrón/hueco generado [4].

Este efecto de fotodegradación tiene la posibilidad de aplicarse para el tratamiento de aguas residuales en

ANA M.

GUZMÁN PALACIOS.

Ingeniería Física. Pregrado.

Universidad del Cauca.

amgzman@ucauca.edu.co

ALEJANDRA M.

FERNÁNDEZ SOLARTE.

Ingeniería Física. Pregrado.

Universidad del Cauca.

alfito08@hotmail.com

JORGE E. RODRÍGUEZ PÁEZ.

Físico Ph. D.

Universidad del Cauca.

jnpaez@ucauca.edu.co

ENRIQUE VERA LOPEZ

Físico Ph. D.

Universidad Pedagógica y

Tecnológica de Colombia.

evera@tunjia.uptc.edu.co

industrias, en terapias fotodinámicas a nivel de medicina donde se busca eliminar tumores, como fuente alternativa de energía en celdas solares, entre otras [4].

En el presente estudio se analizó la fotodegradación de una solución de azul de metileno, cuyo máximo de absorción se ubica en un valor de longitud de onda de 665nm, expuesto a la acción luz ultravioleta y a la de recubrimientos de TiO₂ y TiO₂-SiO₂. Este sistema, según las indicaciones de la IUPAC, es adecuado para estudiar la velocidad de fotodegradación [5]

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso de conformación de recubrimientos mediante el método sol-gel, consta principalmente de dos etapas. En la primera se obtienen soles estables de Ti y Si, teniendo como precursores el tetrabutoóxido de titanio-TBT Aldrich y el tetraetilortosilicato-TEOS Aldrich, respectivamente, disueltos en etanol-Mallinckrodt. Debido a las características hidrofílicas del TBT, fue necesario adicionar acetilacetona J. T. Baker, compuesto que disminuye la velocidad de hidrólisis del precursor de titanio este. En la tabla No.1 se indican las cantidades empleadas para conformar los soles. El sistema se mantiene en continua agitación, a temperatura ambiente, para garantizar la uniformidad del sistema al ir adicionando cada uno de los reactivos.

	<i>Relación [Ti/Si]</i>	<i>Num. De capas y tipo de sustrato</i>	<i>Temp de trat, termico.</i>
RTA11C1d-400	100/0	1-delgado	400
RTS91C1d-400	90/10	1-delgado	400
RTS73C1d-450	70/30	1-delgado	450

Tabla 1. Cantidad en mililitros de los diferentes reactivos utilizados para conformar los soles de Ti -Si, para una solución de 50 ml. * La relación [Ti/AcacH]= [1/1] permanece constante

Para la obtención de los recubrimientos se utilizó, el método de inmersión-extracción, "Dip Coating", a una velocidad de 0.454 mm/s. Después de realizar un estudio sistemático y cuidadoso tanto de las características del sistema como de las condiciones experimentales, se encontró que los valores más adecuados para conformar recubrimientos homogéneos y sin defectos, fueron: viscosidad del sol 2,2 cP, durante 30 minutos a 80°C de las películas depositadas sobre el sustrato y un tratamiento térmico que facilita la salida del agua presente, a una velocidad de calentamiento de 3°C/min para llevar el sistema a 100°C, temperatura a la que se mantiene durante 30 minutos y un ascenso de la temperatura, a igual velocidad, hasta una temperatura de

350, 400, 450 o 500°C, para densificar las muestras y eliminar la fase orgánica.

Una vez sinterizada la película, se estudió la homogeneidad y los defectos presentes dentro de esta, utilizando para ello Microscopia Óptica. El equipo empleado para este estudio fue un microscopio de alta resolución Marca Nikon microphoto con un sistema de análisis de imágenes Leica-Qwin.

Con espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) se determinaron los enlaces químicos presentes a nivel superficial, usando el equipo Termo VG ESCALAB 250. Dado el gran número de variables involucradas en la conformación de las películas se optó por emplear un sistema de nomenclatura que se indica en la tabla 2.

<i>Ti/Si</i>	<i>TEOS (ml)</i>	<i>TBT (ml)</i>	<i>AcacH (ml)</i>	<i>Agua (ml)</i>	<i>Etanol (ml)</i>
	-	10.9	3.23	0.84	34.95
100/0		8			
90/10	0.93	10.00	2.92	0.88	35.26
70/30	2.31	8.29	2.43	0.91	36.05

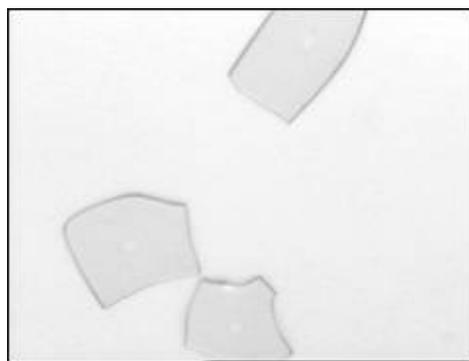
Tabla 2. Nomenclatura empleada para diferenciar los recubrimientos conformados.

Para estudiar el efecto de fotodegradación del azul de metileno se utilizaron películas sinterizadas a las temperaturas mencionadas. Para ello se preparó una disolución de 3.5 mM, en la que se colocó la película sometiendo a una radiación incidente de 365nm, durante 5 minutos, tiempo después del cual la solución se analizó utilizando un espectrofotómetro y analizando la evolución en el de la banda de absorción a 665 nm característica de este compuesto. Este procedimiento se realizó cada 5 minutos hasta completar 30 minutos. El sistema se mantuvo en continua agitación para evitar gradientes de concentración dentro de la solución. El espectrofotómetro empleado para obtener el espectro de absorbancia fue el Spectronic Genesys 5.

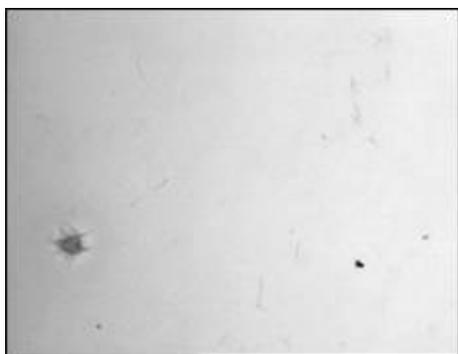
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopia Óptica.

Las películas obtenidas, empleando las condiciones anteriormente mencionadas, se observan en la figura 1, imágenes tomadas empleando Microscopia Óptica. Se analizaron recubrimientos con diferentes composiciones, específicamente los recubrimientos con alto contenido de titanio, [Ti/Acac]: [1/1] y [Ti/Si]: [90/10], figuras 1(a) y 1(b) respectivamente y que fueron sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Como se observa en las fotografías, los recubrimientos presentaron pequeñas partículas incrustadas, en forma de araña, relacionadas posiblemente con cristales de la fase anatasa del TiO₂ [6]. Este tipo de incrustaciones fueron más notorias cuando se emplean sustratos de 1 mm.



(c)



(b)



(a)

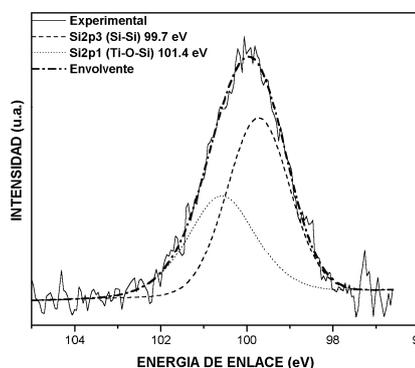
Figura 1. Fotografías obtenidas con Microscopia Óptica de las superficies de las muestras: (a) RTA11C1d-450, (b)RTS91C1d-400 y, (c)RTA73C1d-80.

Los recubrimientos conformados con el sistema [Ti/Si]: [70/30], figura 1(c), presentaron incrustaciones en formas poligonales, similares a trozos de vidrio, que sobresalen sobre la superficie y que estarían relacionados, posiblemente, con el SiO₂. La ausencia de incrustaciones en forma de araña, como se observó en las muestras anteriores (figura 1(a) y 1(b)) llevan a prever que este sistema no sea tan eficiente en el proceso de autolimpieza, tal como se indicará más adelante.

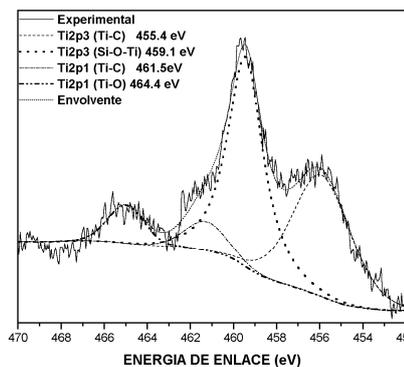
3.2. Analisis microestructural mediante XPS.

Para el sistema [Ti/Si]: [90/10] y analizando el espectro de XPS, en el rango de energías donde se encuentran los enlaces del Ti 2p_{1/2} (figura 2(a)), se evidencia la presencia de un pico a 459.1 eV que se puede asociar a un enlace tipo Ti-O-Si [7].

Otra característica particular que presentan los espectros de la figura 2(a), es la presencia del enlace Ti-C (461.5 eV) que se ve favorecido con el tratamiento térmico. Por lo tanto, el tratamiento térmico facilitaría el rompimiento y la formación de nuevos enlaces, así como los fenómenos difusionales que permitirían el desplazamiento de los átomos para conformar estructuras más organizadas.



(b)



(a)

Figura 2. Deconvolución de los Picos correspondientes al (a) Ti2p y (b) Si2p en la muestra RTS91C1d-400.

El análisis del pico asociado al Si2p (figura 2(b)), reitera la presencia del enlace Si-O-Ti, si se considera el pico a 101.4 eV [8]

Al considerar el sistema [Ti/Si]: [70/30], el pico correspondiente al Si2p (figura 3), indica la formación de una estructura más ordenada de la red de sílice, condición que se justifica al considerar los picos a 103,1 y 103,7 eV

que se pueden asociar, según la literatura [9;10], a estructuras tipo cristobalita y cuarzo, respectivamente.

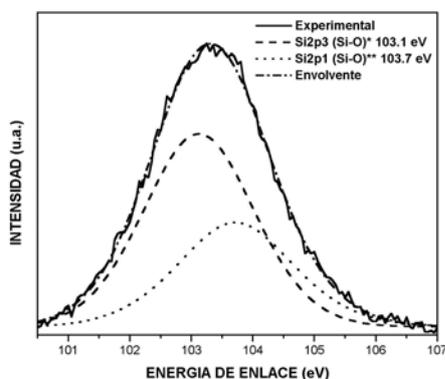


Figura 2. Deconvolución del pico correspondiente al Si2p de la muestra RTS73C1d-400. *Cristobalita. **Cuarzo.

3.3 Propiedades fotocatalíticas.

Las reacciones de fotodegradación en el sistema se ven afectadas por la presencia dentro de la estructura del TiO₂ de elementos, tales como silicio y carbón, que mejoran la eficiencia de los procesos de fotocatalisis, previniendo la recombinación del par electrón hueco formado [10;11].

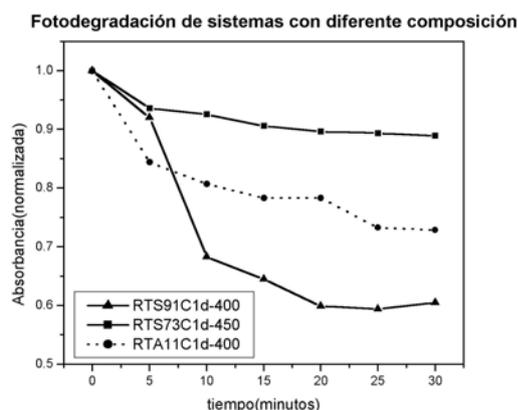


Figura 3. Curvas de fotodegradación de la solución de azul de metileno obtenidas cuando se introducen en ella diferentes recubrimientos como fotocatalizadores

Al comparar los resultados obtenidos para los diferentes recubrimientos considerados como fotocatalizadores que contenían diferente concentración de titanio-silice (figura 3), se observa que el efecto de fotodegradación es menor cuando actúa como fotocatalizador el recubrimiento RTS73C1d-450, con mayor concentración de silice ([Ti/Si]: [70/30]). Aunque la presencia de silicio en el sistema favorece la fotodegradación tal como se puede concluir al comparar los resultados obtenidos para el recubrimiento RTS9C1d-400 con los del RTA11C1d-400, debe existir una concentración de Si óptima pro

encima de la cual se invertiría el comportamiento del sistema.

4. CONCLUSIONES.

Para una concentración baja de silicio se conforma una estructura donde hay enlaces del tipo Ti-O-Si, garantizando la presencia de una red de silicio como titanio. El silicio actuaría como un dopante que se introduciría en la matriz de TiO₂, conformada por enlaces tipo Ti-O-Ti, sustituyendo al titanio para formar cadenas Ti-O-Si-O-Ti. Al aumentar la concentración de silicio se favorecería la formación de redes con enlaces Si-O-Si-O-Si que al ser tratadas térmicamente generarían estructuras cristalinas tipo cristobalita o cuarzo a temperaturas $\geq 400^\circ\text{C}$.

La naturaleza orgánica de los precursores, y las condiciones a las que se realizaron los tratamientos térmicos, calentando lentamente ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), permitieron que las reacciones se desarrollaran completamente, independiente de la concentración de los precursores, favoreciéndose la formación de enlaces con el carbón, tales como Ti-C.

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que el silicio, en una proporción adecuada, actúa como dopante que permite disminuir la velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco que se generan en el TiO₂ y por lo tanto favorece la formación del ¹O₂ en el sistema. Este efecto es importante cuando se considera la propiedad de fotodegradación del sistema porque al incrementar la concentración del oxígeno singlete se favorece la oxidación de las especies que se quieren eliminar del medio.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por COLCIENCIAS Proyecto código 1109-06-17621. Agradecimientos especiales a la unidad de Microscopía de la Universidad del Cauca y al laboratorio de Física del Plasma.- Universidad Nacional – Sede Manizales por el análisis de XPS.

6. BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. Orellana, L. Villén y M. Jiménez-Hernández, "Solar Safe Water: Capítulo 9: Desinfección mediante fotosensibilizadores: principios básicos". Laboratorio de Fotoquímica Aplicada, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, España. 2005.
- [2] D. García Fresnadillo. "Solar Safe Water. Capítulo 14. Fotosensibilización y el sensibilizador: síntesis, propiedades y limitaciones", 2005.
- [3] C. Anderson y J. Allen "An Improved Photocatalyst of TiO₂-SiO₂ Prepared by a Sol-Gel Synthesis" *J. Phys. Chem.* 99, 9882-9885. 1995.

[4] I. Justicia Antó, “Capas primes fotodegradatives de TiO₂ anatasa sensibles a la llum visible aplicacions mediambientals”, Tesis doctoral de programa de ciencia de materiales Universidad Autonoma de Barcelona. 2004.

[5] L. Rodríguez Páez, J. Matoušek J., “Properties of sol-gel TiO₂ layers on glass substrate” *Ceramics – Silikáty*, **48**(2), 66-71, 2004.

[7] J. E. Gonçalves, S. C. Castro, A. Y. Ramos, M. Alves, Y Gushikem, “X-ray absorption and XPS study of titanium mixed oxides synthesized by the sol-gel method”., 2001

[8] C. D. Wagner, J. F. Moulder, L. E. Davis, W. M. Riggs, “Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perking-Elmer Corporation”, Physical Electronics Division [end of book]. 1979

[9] C. D. Wagner, D. E. Passoja, H. A. Six, H. F. Hillery, J. A. Taylor, T. G. Kinisky, W. T. Jansen. “Auger and photoelectron line energy relationships in aluminium-oxygen and silicon oxygen compounds”. *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol 21, N° 4, 933-944. 1982.

[10] Wang B. L., Hu L.L.2005, “Effect of water content in sol on optical properties of hybrid sol-gel derived TiO₂/SiO₂/ormosil film” *Materials Chemistry and Physics*, **89**, 417-422. 2005

[11] J. Matos, J. Laine, J. M. Herrmann, D. Uzcategui, J. L. Brito. “Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation”. *Applied Catalysis B: Environmental* **70**, 461-469. 2007.