

Efecto de los iones Ce^{3+} y Sm^{3+} en la actividad fotocatalítica y la morfología de nanopartículas de TiO_2 empleadas en la degradación de rodamina B

Rodrigo Domínguez Flores^a, Laura Nadxieli Palacios Grijalva^b Anatolio Martínez Jiménez^{c*}, María Verónica Estrella Suárez^d y Benjamín Vargas Arista^a

^aDivisión de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C. P. 54070 México ^aDepartamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C. P. 54070 México.

^cÁrea de Física Atómica Molecular Aplicada, Ciencias Básicas – DCBI, Universidad Autónoma Metropolitana – Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, C. P. 02200 México.

^dDepartamento de Ingeniería Eléctrica, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico s/n, Col. La Comunidad, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, C. P. 54070 México.

*E-mail: amartinez@azc.uam.mx.

Recibido 12 de Febrero del 2019, Aceptado 07 de Mayo del 2019.

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 dopadas con iones de tierras raras (1%w $Ce_2O_3-TiO_2$, 5%w $Ce_2O_3-TiO_2$, 1%w $Sm_2O_3-TiO_2$ y 5%w $Sm_2O_3-TiO_2$) por el método sol-gel, bajo condiciones controladas utilizando tetraisopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) como precursor de TiO_2 , los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica (AFM). Los patrones de difracción de rayos X mostraron que los nanomateriales preparados presentan la fase tetragonal anatasa del TiO_2 . La fotoactividad de los catalizadores sintetizados se probó en la degradación fotocatalítica de una solución de rodamina B expuesta a las siguientes longitudes de onda de radiación (254 nm y 405 nm). De acuerdo a la evaluación catalítica de los materiales relacionada con el tamaño de partícula de cada uno, se llega a la conclusión que los materiales con tamaño de partícula fino (≤ 39 nm) y con distribución homogénea son los mejores para la fotodegradación de la rodamina B por tanto, el material que presenta el mejor comportamiento fotocatalítico en la región visible (405 nm) es 1%w Sm_2O_3/TiO_2 , lo cual fue demostrado por las diferentes técnicas usadas y en particular gracias a la técnica de espectroscopia de fluorescencia.

Palabras clave: fotocatalisis, morfología, TiO_2 , rodamina B.

Abstract

TiO_2 nanoparticles doped with rare earth ions were synthesized (1% w $Ce_2O_3-TiO_2$, 5% w $Ce_2O_3-TiO_2$, 1% w $Sm_2O_3-TiO_2$ and 5% w $Sm_2O_3-TiO_2$) by the sol-gel method, under controlled conditions using titanium tetraisopropoxide ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) as a precursor of TiO_2 , the materials were characterized by X-ray diffraction, atomic force microscopy (AFM). The X-ray diffraction patterns showed that the prepared nanomaterials have the tetragonal anatase phase of TiO_2 . The photoactivity of the synthesized catalysts was tested in the photocatalytic degradation of a rhodamine B solution exposed to the following radiation wavelengths (254 nm and 405 nm). According to the catalytic evaluation of the materials related to the particle size of each one, it is concluded that materials with fine particle size (≤ 39 nm) and homogeneous distribution are the best for the photodegradation of rhodamine B therefore, the material that has the best photocatalytic behavior in the visible region (405 nm) is 1% w $Sm_2O_3-TiO_2$, which was demonstrated by the different techniques used and in particular by the fluorescence spectroscopy technique.

Keywords: photocatalysis, morphology, TiO_2 , rhodamine B.

1. Introducción

La nanotecnología es un conjunto de métodos y técnicas para manipular las propiedades de la materia y tiene como objetivo la síntesis de materiales con aplicaciones novedosas y características mejoradas. Entre

los diversos materiales, las nanopartículas desempeñan un papel especial en una amplia gama de aplicaciones y, en particular, hay una gran cantidad de estudios relacionados con las nanopartículas de TiO_2 [1].

El uso de colorantes orgánicos, principalmente en la industria textil, ha provocado graves problemas

ambientales debido a que éstos son vertidos indiscriminadamente en los mantos hídricos, lo cual representa un peligro para la higiene pública, la salud y el medio ambiente, ya que algunos colorantes contienen metabolitos tóxicos, carcinógenos, mutagénicos o teratogénicos. Por lo tanto, la eliminación de tintes en aguas residuales es de vital importancia [2-3].

Wang et al. [4] mencionan que los nanomateriales de TiO_2 son fotocatalizadores útiles para ser empleados en la degradación de pigmentos orgánicos debido a su fuerte poder oxidativo, nula toxicidad, relativo bajo costo, estabilidad química y alta fotoactividad; sin embargo su amplia banda energética ($E_g = 3.2$ eV) representa una limitante para su aplicación debido a que la titania requiere radiación UV (10–400 nm) para su fotoactivación [5], por esta razón es necesario modificar químicamente el TiO_2 con óxidos metálicos tipo lantánidos para ajustar su energía de banda prohibida, de tal forma que el fotocatalizador resultante pueda trabajar en la región visible (400–800 nm) del espectro electromagnético [6], aprovechando como fuente de luz la radiación solar [7].

Este estudio se centra en la comparación del desempeño de estos fotocatalizadores a base de TiO_2 en la fotodegradación de un pigmento de rodamina B de calidad analítica diluido en agua. La rodamina B es uno de los tintes más importantes, que es ampliamente utilizado como colorante en textiles y productos alimenticios. Se ha comprobado que la rodamina B es tóxica y cancerígena, y su degradación biológica es lenta [8]. Por lo tanto, es importante investigar la forma de eliminar el pigmento rodamina B contenido en aguas residuales. Las reacciones fotocatalíticas se inician cuando el semiconductor de TiO_2 absorbe energía (un fotón o $h\nu \geq E_g$) y se excita un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, luego se forma un orificio en la banda de valencia, estos portadores de carga son las especies responsables del proceso redox y de cambiar el E_g a la región visible. En este estudio, se sintetizaron una serie de semiconductores de TiO_2 dopados con tierras raras (Ce^{3+} y Sm^{3+}).

2. Parte experimental

2.1 Síntesis de las nanopartículas

Las nanopartículas de titania se obtuvieron por hidrólisis de TIP en una mezcla de EtOH anhidro, HCl, HNO_3 y H_2O , mediante el método sol-gel [9] a temperatura controlada, seguido de 2 horas de calcinación a 500 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de aire; en el caso de los materiales dopados con iones de tierras raras (Ce^{3+} y Sm^{3+}), se añadió el compuesto lantánido correspondiente (nitrato hexahidratado de cerio (III) [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] y nitrato hexahidratado de samario (III) [$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$]) en la etapa anterior a la hidrólisis.

En la tabla 1 se muestra un resumen de las cantidades de cada reactivo con las que se llevó a cabo la síntesis de los materiales, cabe señalar que estas cantidades fueron

obtenidas después de realizar los cálculos estequiométricos necesarios para preparar 5 g de material.

Tabla 1. Síntesis de materiales.

Material	TiO_2 (mol)	EtOH (mL)	Compuesto lantánido (g)	TIP (mL)	HCl (mL)	HNO_3 (mL)	H_2O (mL)
TiO_2	0.0626	120.4	N/A	17.98	1.6	3.8	4.5
1% Ce_2O_3/TiO_2	0.0607	89.5	0.5144	18.4	1.5	12.1	4.4
5% Ce_2O_3/TiO_2	0.0542	79.9	2.2979	15.7	1.4	10.8	3.9
1% Sm_2O_3/TiO_2	0.0606	89.3	0.5378	18.3	1.5	12.1	4.4
5% Sm_2O_3/TiO_2	0.0536	79.0	2.3835	15.5	1.3	10.7	3.9

2.2 Técnicas de caracterización

Los nanomateriales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X en un difractor Philips X'Pert con radiación $Cu K\alpha$ de 1.5045 Å que funcionaba a 40 kV y 25 mA, en un rango de barrido de 10–80 ° (2 θ).

El barrido de las morfologías de superficie de los fotocatalizadores obtenidos se realizó con una punta de silicio con radio nominal menor a 10 nm por microscopía de fuerza atómica con un microscopio de sonda de barrido Digital Instruments de Bruker en modo tapping.

2.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

La reacción se llevó a cabo con difusión de aire y, por tanto, el oxígeno estaba implicado en la reacción, se añadieron 5 mg de fotocatalizador a 50 ml de solución de RhB con una concentración inicial de 10 ppm bajo agitación constante. La solución se agitó durante 60 min en un reactor de vidrio con radiación UV (254 nm, 365 nm) y visible (405 nm).

La distancia entre la lámpara y el reactor que contiene la suspensión de colorante fue de 12 cm. La fotodegradación se evaluó mediante la técnica de espectroscopía de fluorescencia en un equipo Varian Cary Eclipse con un detector PMT a 540 V que funcionaba con $\lambda_{ex} = 573$ nm y $\lambda_{em} = 545 - 700$ nm, se tomaron alícuotas de 5 ml cada 10 min durante una hora.

3. Resultados y discusión

3.1 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción correspondientes a los polvos preparados son mostrados en la figura 1, los picos de difracción de todas las muestras preparadas a 2 θ : 25.48°, 37.70°, 38.87°, 48.17°, 53.88°, 55.26°, 62.46°, 69.29°, 70.07° y 75.23° pueden ser indexados como: (1 0 1), (1 0 3), (0 0 4), (2 0 0), (1 0 5), (2 1 1), (2 0 4), (1 1 6), (2 2 0) y (2 1 5) planos que fueron confirmados por medio de la carta de difracción (JCPDS número 21-1272).

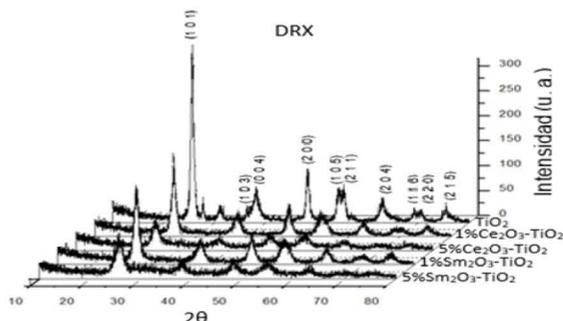


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los materiales fotocatalíticos de TiO_2 .

3.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Mediante la técnica de AFM se determinó el tamaño promedio de partícula, los resultados se muestran en la tabla 2, los valores reportados son producto de un muestreo estadístico de 10 mediciones de partículas individuales por material.

Tabla 2. Tamaño promedio de partícula

Nanopartículas	Tamaño promedio de partícula (AFM) [nm]
TiO_2	57
1% $Ce_2O_3-TiO_2$	39
5% $Ce_2O_3-TiO_2$	37
1% $Sm_2O_3-TiO_2$	29
5% $Sm_2O_3-TiO_2$	23

Las imágenes de AFM se tomaron de un área de $0.5 \times 0.5 \mu m^2$ con una escala vertical de 60 nm y son presentadas para discutir el efecto del dopaje con lantánidos en la morfología superficial de las nanopartículas de dióxido de titanio. Las nanopartículas de TiO_2 sin dopar (figura 2) muestran granos aglomerados con diámetros que varían de 30 a 60 nm.

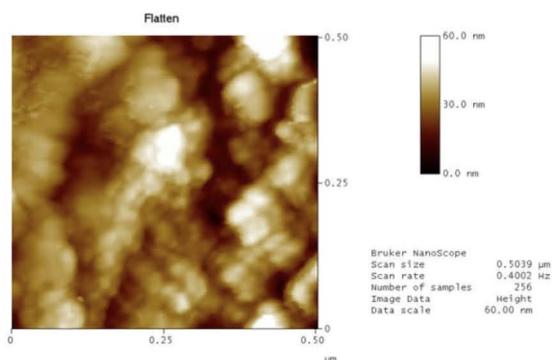


Figura 2. Imagen de AFM en 2D del TiO_2

En la figura 3 se observó la topografía del TiO_2 preparado por la técnica sol-gel, en la cual fue posible apreciar en forma evidente la aglomeración de las

nanopartículas.

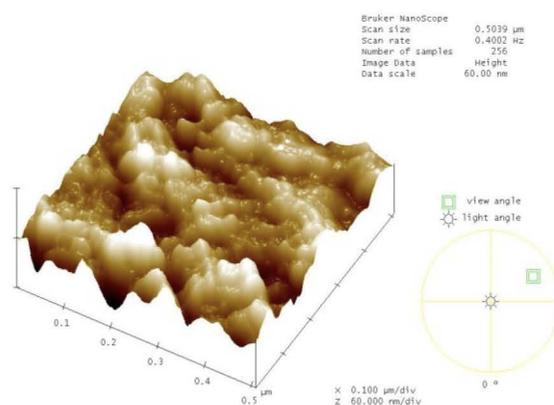


Figura 3. Imagen de AFM en 3D del TiO_2

El material 1% $Ce_2O_3-TiO_2$ (figura 4) muestra una distribución de tamaño de grano más homogénea con diámetros que van de 15 a 60 nm.

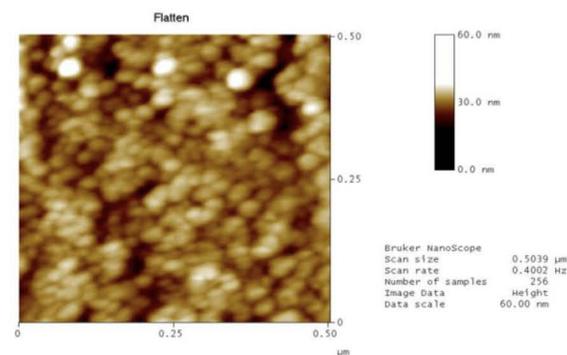


Figura 4. Imagen de AFM en 2D del 1% $Ce_2O_3-TiO_2$.

En la figura 5 se observó la topografía del 1% $Ce_2O_3-TiO_2$, en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO_2 es posible controlar la aglomeración de partículas, logrando así una distribución homogénea de las mismas.

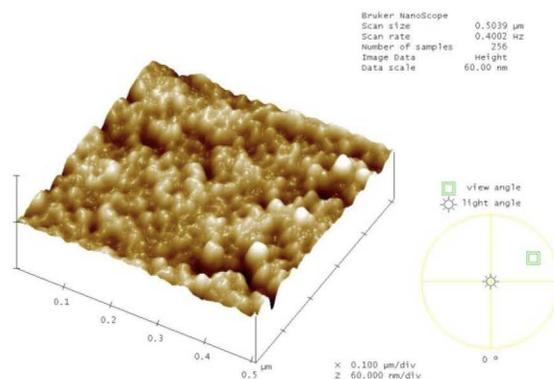


Figura 5. Imagen de AFM en 3D del 1% $Ce_2O_3-TiO_2$.

Mientras que el material 5% $Ce_2O_3-TiO_2$ (Figura 6) muestra un tamaño de grano más refinado, pero con una distribución de tamaños de partícula heterogénea con

diámetros que van desde 10 a 60 nm.

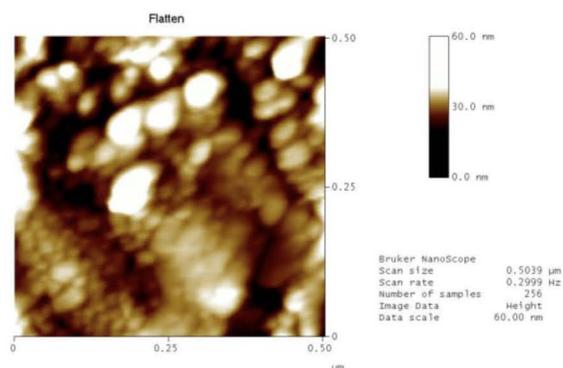


Figura 6. Imagen de AFM en 2D del 5% Ce_2O_3 - TiO_2 .

En la figura 7 se observó la topografía del 5% Ce_2O_3 / TiO_2 , en la cual fue posible apreciar que al dopar el TiO_2 con un mayor contenido de Ce_2O_3 (5%) es posible obtener partículas más finas en comparación con la figura 5, aunque con una distribución heterogénea de tamaños debida a cierto grado de aglomeración de estas.

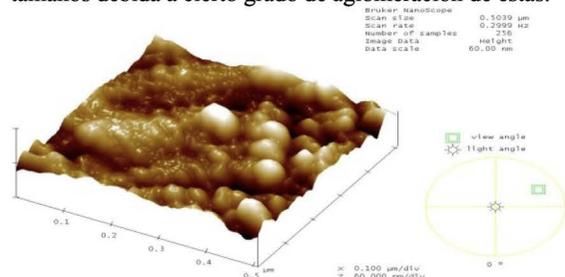


Figura 7. Imagen de AFM en 3D del 5% Ce_2O_3 - TiO_2 .

Los resultados obtenidos sobre la morfología del TiO_2 al doparlo con Sm_2O_3 son similares a los que se obtuvieron con el Ce_2O_3 .

3.3 Evaluación catalítica

En este trabajo se realizó la evaluación catalítica de los nanomateriales preparados principalmente en la región del UV, usando lámparas de 254 nm (ultravioleta cercano UV-C) además leds de 365 nm (ultravioleta cercano UV-A) y luz visible con leds de 405 nm. Es importante resaltar que se eligieron las λ mencionadas con la finalidad de caracterizar el comportamiento de los materiales preparados en la región UV del espectro y el principio del espectro visible.

En la figura 8, se observó que al excitar los nanomateriales con una lámpara UV de 254 nm (radiación UV-C en el ultravioleta cercano) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la rodamina B fue el material el TiO_2 sin dopar, esto debido que la concentración de la rodamina B disminuyó en forma notable con este material.

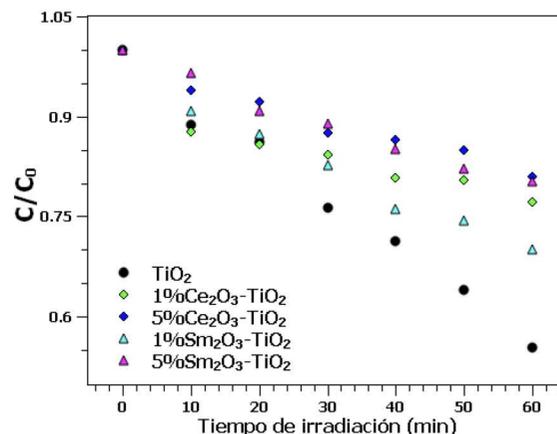


Figura 8. Fotodegradación de rodamina B a 254 nm

En la figura 9, se observó que al excitar los nanomateriales con un arreglo de 4 leds de 405 nm (luz visible) el fotocatalizador que presentó mejor rendimiento de fotodegradación de la rodamina B fueron 1% Sm_2O_3 / TiO_2 y el 5% Sm_2O_3 / TiO_2 , debido a la fotoactividad exhibida.

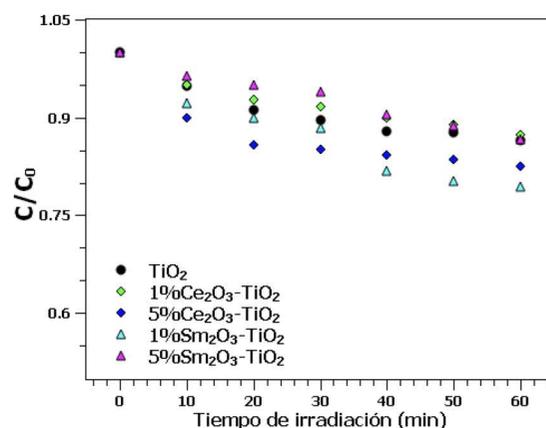


Figura 9. Fotodegradación de rodamina B a 405 nm

4. Conclusiones

Tanto la morfología como la actividad fotocatalítica de las diferentes muestras de titania dopadas con tierras raras dependen de la cantidad de dopante empleada durante la síntesis sol-gel. Los patrones de DRX demuestran que la fase anatasa del TiO_2 predomina en todas las muestras preparadas y se observó que la variación en los agentes dopantes y su cantidad solo afectan la intensidad de los picos observados, indicando un efecto sobre el tamaño de cristal, pero no en la estructura cristalina. El análisis de AFM muestra que a menor cantidad de dopante (1%) el tamaño de partícula del material resulta más fino (≤ 39 nm) y con una distribución homogénea de partículas en comparación con la titania pura y muestras con mayor contenido de dopante (5%). De acuerdo a la evaluación catalítica de los materiales relacionada con el tamaño de partícula de cada uno, se llega a la conclusión que los materiales con

tamaño de partícula fino (≤ 39 nm) y con distribución homogénea son los mejores para la fotodegradación de la rodamina B por tanto, el material que presenta el mejor comportamiento fotocatalítico en la región visible (405 nm) es 1% Sm_2O_3/TiO_2 , lo cual fue demostrado por las diferentes técnicas usadas y en particular gracias a la técnica de espectroscopia de fluorescencia.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la UAM y en específico al Laboratorio de Física Aplicada del Área de Física Atómica Molecular Aplicada por el apoyo en la realización del presente trabajo experimental, al ITTLA por el tiempo concedido para realizar investigación y fortalecer así la colaboración con otras instituciones. Rodrigo Domínguez agradece al CONACYT por la beca de maestría No. 622390 que le fue otorgada.

6. Referencias

1. Lusvardi, G.; Barani, C.; Giubertoni, F.; Paganelli, G. *Materials*. **2017**, 10, 1-11.
2. Rasalingam, S.; Peng, R.; Koodali, R. *J. App. Catal. B*. **2015**, 174-175, 49-59.
3. Pol, R.; Guerrero, M.; García-Lecina, E.; Altube, A.; et. al. *App. Catal. B*. **2016**, 181, 270-278.
4. Wang, Y.; Yan, Z.; Wang, X. *Int. J. Photoenergy*. **2014**, 1-7
5. Ryabchuk, V. K.; Kuznetsov, V. N.; Emeline, A. V.; et. al. *Molecules*. **2016**, 21, 1-20.
6. Fang, S.; Lv, K.; Li, Q.; Ye, H.; Du, D.; Li, M. *App. Surf. Sci.* **2015**, 358, 336-342.
7. de Oliveira Melo, M.; Almeida Silva, L. J. *Brazz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 1399-1406.
8. Bao, L.; Meng, M.; Sun, K.; Li, W.; Zhao, D.; Li, H.; He, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 40890, 1-12.
9. Palacios-Grijalva, L. N.; Martínez-Jiménez, A.; Bautista-Arce, V.; Ruíz-Calderón, A. *Química Hoy Chem. Sci.* **2013**, 3, 31-35