
SEMICONDUCTORES ALTERNOS AL TiO_2 COMO FOTOCATALIZADORES PARA LA DEGRADACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Ortega López Mercedes Yudith, Salinas Gutiérrez Jesús M., Guzmán Velderrain Vanessa, Delgado Vigil Manuel D., López Ortiz Alejandro, Collins-Martínez Virginia*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Depto. de Materiales Nanoestructurados, Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua, Chih. México. Tel: +52 (614)439 11 29, *e mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

RESUMEN

Esta investigación busca disminuir una de las limitantes de los procesos fotocatalíticos, la cual consiste en contar con fotocatalizadores más eficientes, que se activen en el espectro de la luz solar (energía de banda prohibida entre 1.5 a 3eV). El objetivo de este trabajo es estudiar un semiconductor alternativo al TiO_2 cuya banda prohibida sea menor a la de éste (< 3.2eV), el cual incluye la síntesis, caracterización y evaluación de ferritas de zinc (ZnFe_2O_4) preparadas por co-precipitación y tratamiento hidrotérmico para la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos bajo luz visible. La caracterización de los materiales se realizó por XRD, BET, SEM, TEM y espectroscopia UV-Vis. Los materiales presentaron principalmente la fase cristalina de ZnFe_2O_4 y partículas de tamaño nanométrico (~10nm). Los resultados preliminares de actividad indican que bajo luz fluorescente, estos materiales son potencialmente candidatos a utilizarse como catalizadores en degradación fotocatalítica.

Palabras clave: Nanopartículas, ZnFe_2O_4 , Degradación fotocatalítica, Síntesis hidrotérmica.

INTRODUCCION

El problema de la contaminación ambiental debe considerarse como primera solución la disminución de la generación de contaminantes. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones realizar esta reducción conlleva a inversiones muy costosas.

De esto último, se ve la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de tratamiento que apunten al manejo adecuado y completo de los contaminantes a precios accesibles. Los procesos avanzados de oxidación (AOP, por sus siglas en inglés) ofrecen la posibilidad de destruir completamente a la mayoría de los contaminantes orgánicos y la inversión inicial y los costos de operación son relativamente menores comparados con las tecnologías convencionales.

Los AOP son capaces de producir cambios drásticos en la estructura química de los contaminantes, al grado de transformarlos en compuestos inofensivos tanto para los seres vivos como al medio ambiente [1]. Estos procesos se basan en la generación de especies transitorias poderosas, como el radical hidroxilo (HO^\bullet), el cual se puede producir por medios fotoquímicos y no fotoquímicos. Estas especies poseen una gran capacidad para oxidar materia orgánica. Una de las principales ventajas de los AOP frente a los métodos tradicionales es que logra una destrucción completa del contaminante, llevándolo a su mineralización, en lugar de solo cambiarlo de fase.

El proceso de fotocatalisis heterogénea para la eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés) es un proceso catalítico activado por energía lumínica, capaz de excitar a un semiconductor (fotocatalizador) al grado de hacer que se comporte como un material conductor (electrones en la banda de conducción). En la superficie del fotocatalizador se desarrollan reacciones de oxidación-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, mismos que reaccionan con las especies a su alrededor, rompiendo enlaces moleculares y reduciendo u oxidando las moléculas hasta convertirlas en compuestos menos complejos [2].

Existen semiconductores con propiedades idóneas para desarrollar estos procesos fotocatalíticos, como por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , FeOOH , ZnS , etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos, están presentes

en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales [2].

El semiconductor policristalino más estudiado en fotocatalisis es el dióxido de titanio en su fase Anatasa, sin embargo, una de las desventajas de éste como fotocatalizador radica en su activación, la cual se alcanza en el intervalo de la luz ultravioleta y este es solo una pequeña fracción de la energía solar (<10%). Por tal motivo, una de las metas principales para mejorar la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos es contar con materiales que se activen con la luz visible. Uno de los caminos para alcanzar esta meta, es buscar materiales alternos al TiO₂ que trabajen en el espectro de energía de luz visible.

En la literatura se puede encontrar que la mezcla de los óxidos de titanio y hierro han generado un corrimiento de la absorción de luz hacia zonas de menor energía. Así mismo autores como Zhang, et al [3], Fan et al [4] y Valenzuela et al [5] reportan resultados favorables de ferritas de zinc para la fotodegradación de compuestos orgánicos.

OBJETIVO

El presente trabajo tiene como principal objetivo, el obtener semiconductores nanoparticulados cuya energía de banda prohibida se encuentre en el rango de la luz visible, los cuales posean: una alta fotoactividad para oxidar moléculas orgánicas y producir compuestos inocuos en fase gas, que sean amigables con el ambiente y que puedan ser aplicados a procesos de tratamientos de compuestos orgánicos. El material seleccionado que puede cumplir con el objetivo planteado es el ZnFe₂O₄.

EXPERIMENTAL

Síntesis

El ZnFe₂O₄ se preparó por el método de co-precipitación química mediante tratamiento hidrotérmico, utilizando dos tipos de surfactantes, en la Tabla I se presenta la nomenclatura utilizada.

Tabla I. Nomenclatura de los materiales obtenidos por el método de co-precipitación química.

Nombre	Descripción
ZnFe ₂ O ₄ PEG	Sintetizado por co-precipitación química con polietilenglicol
ZnFe ₂ O ₄ DPA	Sintetizado por co-precipitación química con dipropilamina

Para preparar las nanopartículas de ZnFe₂O₄ PEG, se modificó el método propuesto por Köseoğlu Yüksel, et al. [6]. Se utilizó (Fe(NO₃)₃·9H₂O y (Zn(NO₃)₂·6H₂O (J. T. Baker) en una relación molar (2:1). Como agente surfactante se utilizó polietilenglicol (PEG) a una temperatura de 50°C, adicionado a la mezcla de nitratos a un flujo de 5 ml/min por medio de una bomba peristáltica. La mezcla se mantuvo en agitación constante y a un pH básico de 13. Este pH básico es requerido para influir en la velocidad de la reacción de precipitación del complejo; en un medio altamente alcalino el tamaño de partícula es menor. Este efecto es reportado por Ruiz Camacho, et al. [7], el cual indica que es posible controlar el tamaño de partícula en función al pH y estos resultados concuerdan con los reportados por ellos. Para obtener el material cristalino y nanoparticulado se utilizó una autoclave, la cual se mantuvo a 130°C durante 12 horas, luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto se lavó con agua destilada y alcohol etílico para la eliminación de cualquier residuo; posteriormente se filtró y secó a 80 °C durante 4 horas para finalmente llevarlo a su caracterización y evaluación fotocatalítica.

Para sintetizar las nanopartículas de ZnFe₂O₄ DPA por co-precipitación química, se varió el método propuesto por Hu Xialing, et al. [8]. Se emplearon cantidades estequiométricas de nitrato férrico nanohidratado y nitrato de zinc hexahidratado. El NaOH, agente precipitador, se adicionó a la mezcla de nitratos con un flujo aproximado de 5 ml/min, utilizando una bomba peristáltica. Por último, se agregó la dipropilamina (DPA) y se mantuvo en agitación. Igualmente que para la reacción anterior el pH de las soluciones precursoras fue controlado en un grado básico de 13, para precipitar los hidróxidos correspondientes. Para obtener el óxido cristalino y en tamaño nanométrico se lleva a una reacción hidrotérmica utilizando una autoclave a 175 °C durante 6 horas. Se dejó enfriar la autoclave y el sólido obtenido se secó, posteriormente se lavó para dejarla libre de sales de sodio, con agua destilada y alcohol etílico, para finalizar se trata

térmicamente a 80 °C por 2 horas.

Caracterización de los Polvos

La fase cristalina se determina mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractómetro PANalytical modelo X'Pert PRO con detector X'Celerator, el área superficial específica se estimó mediante la fisisorción de N₂ utilizando el método BET en un equipo Autosorb-1, Gas Sorption System (Quantachrome Corporation). El tamaño de partícula de los materiales y su morfología se determinó por microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM, TEM) mediante un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM 5800-LV, equipado con un sistema EDS (Energy Dispersive Spectrometer) marca EDAX modelo DX prime y un microscopio electrónico de transmisión marca Philips modelo CM-200. El espectro de absorción de luz se realizó empleando espectroscopia ultravioleta-visible (UV/Vis) a través de un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 10 con esfera de integración.

Preparación de la Película Fotocatalítica

Los polvos de ZnFe₂O₄ se suspenden en agua destilada y se dejan en agitación por aproximadamente 10 minutos, hasta obtener una tinta, la cual se utiliza para recubrir el tubo de cuarzo. Se vierte la suspensión y se gira para obtener un recubrimiento homogéneo. Posteriormente se seca utilizando aire caliente. La película obtenida presenta una adherencia adecuada para el manejo del tubo, que en el sistema de evaluación fotocatalítica corresponde al fotorreactor.

Evaluación Fotocatalítica

El sistema para llevar a cabo la evaluación fotocatalítica de los materiales, esquematizado en la Figura 1, está integrado por un fotorreactor, iluminación artificial y equipo de análisis con recolección de datos.

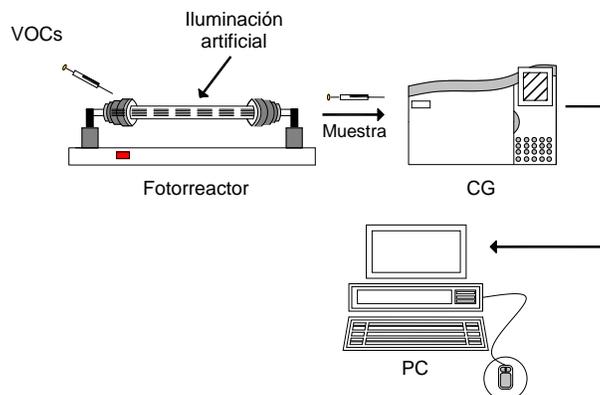


Figura 1. Esquema del sistema fotocatalítico experimental para la evaluación de los materiales.

El fotorreactor fue construido usando un tubo de cuarzo con un diámetro de 5 cm y una longitud de 28.5 cm, el cual fue recubierto internamente por la suspensión de $ZnFe_2O_4$ en estudio. Para cerrar el tubo se utilizaron dos bridas ciegas de aluminio atornilladas entre sí por varillas roscadas y el sello hermético se logró utilizando empaques de neopreno. La fuente de irradiación fue una lámpara de 15 W, GE. La determinación de la concentración de los reactivos iniciales y los cambios de composición de la fase gaseosa en el fotorreactor durante el curso de los experimentos fue controlada por cromatografía de gases, realizada por medio de un cromatógrafo de gases (GC) marca Perkin Elmer Clarus 500, utilizando dos detectores en forma simultánea, detector de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID).

La introducción de la molécula orgánica modelo (VOC) a degradar (etileno) se realizó en forma manual empleando una jeringa especial para gases.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X

En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción de rayos X de ambas ferritas de zinc en estudio.

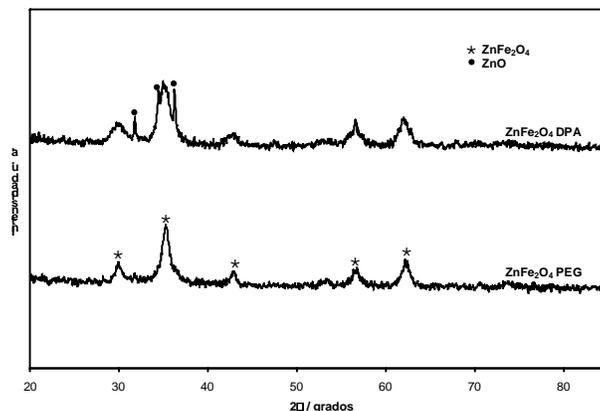


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las ferritas de zinc sintetizadas.

El análisis de los patrones de difracción de la Figura 2 indica que ambos materiales son cristalinos, donde se pueden observar las reflexiones correspondientes a los planos cristalográficos (220), (311), (222), (400), (422) y (440) característicos a la estructura cúbica del ZnFe_2O_4 . La ferrita obtenida utilizando el PEG solo la fase ZnFe_2O_4 esta presenta, mientras que para la ZnFe_2O_4 DPA además de la fase de la ferrita de zinc se presentan trazas de óxido de zinc (ZnO), las cuales pueden deberse perdida de la sal de Fe durante el proceso de precipitación. Se puede apreciar en los difractogramas que hay una diferencia en el ancho de los picos entre ambas muestra ZnFe_2O_4 PEG y ZnFe_2O_4 DPA, evidenciándose picos más anchos para la muestra ZnFe_2O_4 DPA. Esta gran anchura indica un tamaño de cristal más pequeño que el de la ZnFe_2O_4 PEG.

Ecuación de Scherrer

A partir de la información de rayos X y haciendo uso de la ecuación de Scherrer, se calcularon los tamaños de cristal de los materiales, de donde se obtiene que tanto la muestra ZnFe_2O_4 PEG, como la ZnFe_2O_4 DPA presentan nanocristales, (< 10 nm). La muestra ZnFe_2O_4 DPA es la que presenta el tamaño de cristal más pequeño, ~ 5 nm ya que el de la ZnFe_2O_4 PEG es de ~ 9 nm. Estos resultados concuerdan con lo que se aprecia en los patrones de difracción de rayos X, puesto que el ancho de pico que exhibe la muestra ZnFe_2O_4 DPA es mayor con relación a los de la muestra de ZnFe_2O_4 PEG. Por otro lado, al comparar estos tamaños de cristal con los que se reportan en la literatura, de ferritas de zinc obtenidas bajo condiciones similares [6, 8], estos son 30% menores que los publicados. Esta disminución puede atribuirse a que la adición de los

precursores se realiza a un flujo muy controlado, lo que conlleva a controlar en forma más efectiva el pH de la síntesis.

Área superficial BET

El área superficial específica de los fotocatalizadores es de 70 para la ZnFe_2O_4 PEG y 104 para $(\text{ZnFe}_2\text{O}_4 \text{ DPA}) \text{ m}^2/\text{g}$. Los valores de área superficial alcanzados son obtenidos por el tamaño de partícula tan pequeño de los materiales y no por porosidad, dado que las isothermas no presentan histéresis (material no poroso).

Análisis por EDS

El análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) realizado en diferentes zonas de la muestra indica que los materiales sintetizados están libres de contaminantes, tales como el sodio. Los únicos elementos detectados fueron el zinc, hierro y oxígeno, en proporciones cercanas a las estequiométricas.

Microscopia electrónica de transmisión

En la Figura 3 se presentan las imágenes de TEM para la ZnFe_2O_4 PEG y la ZnFe_2O_4 DPA, ambas obtenidas a magnificaciones de 50 kX. En dichas imágenes se puede observar una similitud entre sus morfologías. Presentando partículas esféricas homogéneas, con una distribución de tamaño que centra entre 10 y 5 nm, respectivamente. Estos resultados son similares a los reportados por Hu, et al [8] quienes obtuvieron partículas de ZnFe_2O_4 de forma esférica con un tamaño estimado de alrededor de 10 nm.

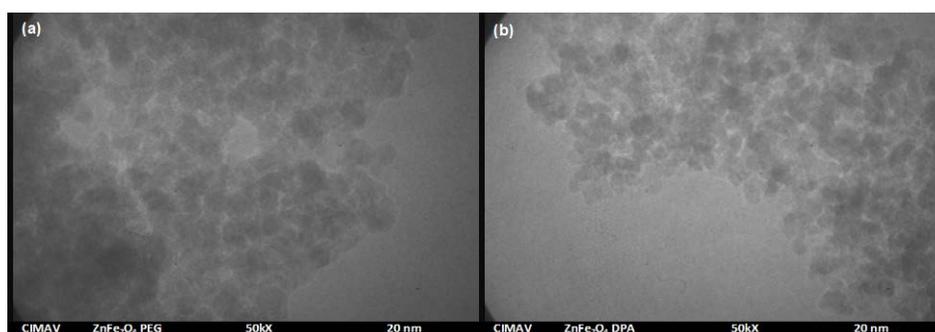


Figura 3. Imágenes de TEM a magnificaciones de 50kX, (a) ZnFe_2O_4 PEG y (b) ZnFe_2O_4 DPA.

Los espectros UV/Vis de reflectancia difusa obtenidos de los polvos de las muestras de ZnFe_2O_4 PEG se presentan en la Figura 4. La energía de borde a la banda prohibida puede ser calculada a partir de los datos de reflectancia por la función de Kubelka-Munk, que para este material es de 1.81 eV.

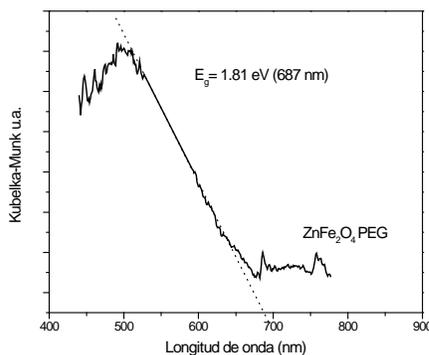


Figura 4. Espectros UV/Vis de reflectancia difusa de la ZnFe_2O_4 PEG.

La Figura 5 exhibe el espectro UV/Vis de los polvos de la ferrita de zinc obtenida con DPA. El valor de la energía de banda prohibida se encuentra en el rango de la luz visible (1.94 eV), al igual que para la ferrita preparada con PEG.

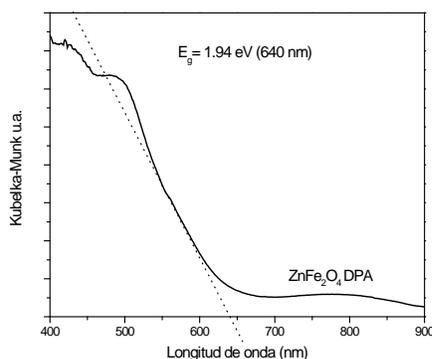


Figura 5. Espectros UV/Vis de reflectancia difusa de la ZnFe_2O_4 DPA.

Los resultados obtenidos para la banda prohibida (rango luz visible) de ambas muestras son muy comparables entre ellos y con los reportados por Fan, et al. [4].

La evaluación fotocatalítica de los materiales se llevó a cabo determinando los valores de las constantes de velocidad de reacción (Figura 5), los cuales, son muy cercanos entre ambos materiales. La constante de velocidad de reacción específica (por unidad de masa

de catalizador) de la $ZnFe_2O_4$ DPA es solo 1.4 veces mayor que la de la ferrita obtenida mediante PEG.

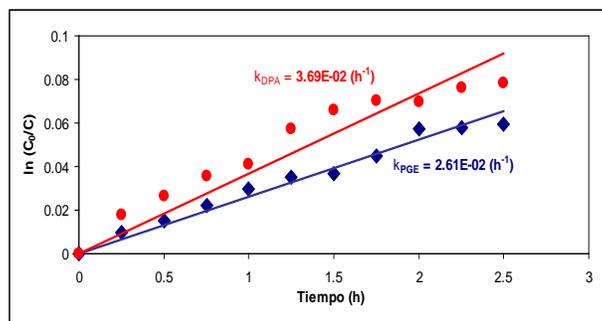


Figura 5. Valores de constantes de velocidad obtenidos.

Sin embargo, cuando estos valores son afectados por el área superficial (constante de velocidad de reacción intrínseca), la relación entre constantes se invierte. Lo que representa que la constante de velocidad intrínseca para la $ZnFe_2O_4$ PEG es mayor que la correspondiente a la ferrita por DPA. Este comportamiento es consistente si se asocia con la pureza del material, dado que la $ZnFe_2O_4$ DPA contiene trazas de ZnO como lo evidencian los patrones de difracción de rayos X.

CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ por el método de co-precipitación química, el cual es un método simple, económico y reproducible. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras revelan únicamente la estructura cristalográfica de la $ZnFe_2O_4$ para $ZnFe_2O_4$ PEG y para $ZnFe_2O_4$ DPA también la estructura del ZnO. Las imágenes de TEM muestran la formación de nanopartículas esféricas homogéneas de tamaño nanométrico. (~ 5 y 10 nm). Finalmente, los resultados preliminares de la evaluación fotocatalítica nos indican que la $ZnFe_2O_4$ DPA es más activa cuando se compara por masa de catalizador. Mientras que cuando se confrontan las constantes de velocidad por unidad de área, la $ZnFe_2O_4$ PEG es ligeramente más activa. Este comportamiento es consistente si se relaciona con la pureza del material, dado que la $ZnFe_2O_4$ DPA contiene trazas de ZnO.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al M. C. Enrique Torres, a la M.C Karla Campos y al Ing. Luis de la Torre por sus aportaciones en los resultados de DRX, SEM y espectroscopia UV-Vis, respectivamente. Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo en financiamiento e infraestructura.

REFERENCIAS

- [1] Jaramillo Páez C. A., Taborda Ocampo G., La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes, Revista Universidad de Caldas, (2006) 71 – 88.
- [2] Sánchez Benigno, Cardona Ana Isabel, Peral José y Litter Marta I, Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: estado del arte, 2001.
- [3] Zhang Guo-Ying, Sun Ya-Qiu, Gao Dong-Zhao, Xu Yan-Yan, Quasi-cube $ZnFe_2O_4$ nanocrystals: Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity with TiO_2 (Degussa P25) as nanocomposite, Mater. Res. Bull. 45 (2010) 755–760.
- [4] Fan Guoli, Gu Zhijun, Yang Lan, Li Feng, Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique, Chem. Eng. J. 155 (2009) 534-541.
- [5] Valenzuela M.A., Bosch P., Jiménez-Becerrill J., Quiroz O., Páez A.I., Preparation, characterization and photocatalytic activity of ZnO , Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$, J. Photochem. Photobiol., 148 (2002) 177-182.
- [6] Köseoğlu Yüksel, Baykal Abdülhadi, Toprak Muhammet S., Gözüak Fatma, Cemil Başaran Ali and Aktaş, Bekir, Synthesis and characterization of $ZnFe_2O_4$ magnetic nanoparticles via a PEG-assisted route, J. Alloys Compd., [Volume 462, Issues 1-2](#), 25 August 2008, Pages 209-213.
- [7] Ruiz Camacho B., Torres Rodríguez M., Solorza Feria O., Síntesis y caracterización de electrocatalizadores de Pt y Pt-Au para su aplicación en una celda de combustible PEM, México D.F., 2007.

- [8] Hu Xiaoling, Guan Ping and Yan Xin, Hydrothermal synthesis of nano-meter microporous zinc ferrite, [China Particuology](#), [Volume 2, Issue 3](#), June 2004, Pages 135-137.
- [9] Wang Hulin, Yang Yong, Xu Jian, Wang Hong, Ding Mingyue, Li Yongwang, Study of bimetallic interactions and promoter effects of FeZn, FeMn and FeCr Fischer–Tropsch synthesis catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 326 (2010) 29–40.
- [10] Bardhan A., Ghosh C.K., Mitra M.K., Das G.C., Mukherjee S., Chattopadhyay K.K., Low temperature synthesis of zinc ferrite nanoparticles, *Solid State Sci.* 12 (2010) 839–844.