XII CMC - Congreso Mexicano de Catálisis
Guanajuato, Gto.
13 – 15 de Abril 2011

Recubrimientos Fotocatalíticos sobre Sustratos Poliméricos para Fotodegradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) a Baja Temperatura.

Vanessa Guzman-Velderrain, Yudith Ortega López, Jesús Salinas Gutiérrez, Manuel David Delgado Vigil, Alejandro López Ortiz, Virginia H. Collins-Martínez*

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

El dióxido de titanio (TiO_2) presenta varias aplicaciones en el área de catálisis. Actualmente se estudia como fotocatalizador para degradar compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Este trabajo reporta la síntesis, caracterización y evaluación de películas fotocatalíticas sobre polipropileno (PP) para la degradación de VOCs. Dos soluciones para recubrir se prepararon (R1 y R2) por la técnica de Sol-Gel y se depositan sobre el PP por el método de inmersión a velocidad constante. La actividad de las películas se evaluó en un fotorreactor bajo irradiación de luz UV a temperatura ambiente y presión atmosférica, analizando el gas producto por CG. Los análisis por EDS indican que el Ti esta presente en el área recubierta. Las energías de bandgap de las películas en estudio son cercanas a las del P25. El recubrimiento con mejor actividad y adherencia es el R2, el cual presenta una morfología con mayor densificación, efecto originado por las partículas de P25 adicionadas.

Palabra claves: Fotocatálisis, TiO_2, Polipropileno, VOC, Sol-Gel.

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) has several applications in the catalysis field. Nowadays, this material is being studied as a photocatalyst for the degradation of volatile organic compounds (VOCs). The present research reports the synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of TiO_2 thin films over polypropylene (PP) for the degradation of VOCs. Two coatings were prepared (R1 and R2) through the sol-gel technique and deposited over PP by dip-coating at constant drawing speed. The activity of the coatings was evaluated in a photo-reactor under UV irradiation and at ambient pressure and temperature with the product gas analyzed by GC. EDS analysis of the coatings indicate that Ti is present only over the coated areas. Band gap energies obtained for the studied coatings were close to the one for P25. R2 coating showed the highest activity and adhesion, which presents a greater densification morphology, effect originated by the addition of P25 particles.

Keywords: Photocatalysis, TiO_2, Polypropylene, VOC, Sol-Gel.

Recubrimientos Fotocatalíticos sobre Sustratos Poliméricos para Fotodegradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) a Baja Temperatura.

Vanessa Guzman-Velderrain, Yudith Ortega López, Jesús Salinas Gutiérrez, Manuel David Delgado Vigil, Alejandro López Ortiz, Virginia H. Collins-Martínez*

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

El dióxido de titanio (TiO_2) presenta varias aplicaciones en el área de catálisis. Actualmente se estudia como fotocatalizador para degradar compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Este trabajo reporta la síntesis, caracterización y evaluación de películas fotocatalíticas sobre polipropileno (PP) para la degradación de VOCs. Dos soluciones para recubrir se prepararon (R1 y R2) por la técnica de Sol-Gel y se depositan sobre el PP por el método de inmersión a velocidad constante. La actividad de las películas se evaluó en un fotorreactor bajo irradiación de luz UV a temperatura ambiente y presión atmosférica, analizando el gas producto por CG. Los análisis por EDS indican que el Ti esta presente en el área recubierta. Las energías de bandgap de las películas en estudio son cercanas a las del P25. El recubrimiento con mejor actividad y adherencia es el R2, el cual presenta una morfología con mayor densificación, efecto originado por las partículas de P25 adicionadas.

Palabra claves: Fotocatálisis, TiO_2, Polipropileno, VOC, Sol-Gel.

Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) son emitidos tanto por materiales sólidos como líquidos y sus concentraciones son más altas en ambientes cerrados. Son muchas las causas de contaminación del aire en espacios cerrados, los más frecuentes son los sistemas de calefacción, aire acondicionado así como en los sistemas de refrigeración de alimentos.

Una de las tecnologías más adecuadas para la remoción o eliminación de los VOCs es la oxidación fotocatalítica, la cual ya ha sido aplicada en el tratamiento de agua, donde se ha demostrado que el proceso de oxidación fotocatalítica es capaz de mineralizar un gran número de compuestos orgánicos entre ellos el benceno, hidrocarburos clorados y oxigenados, alcanos, etc. [1].

En los procesos de oxidación avanzados (PAO's) se utilizan especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente radical OH. Éste radical puede ser generado mediante procesos fotoquímicos, los cuales poseen alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. Éstos se pueden dividir en dos grupos principales: sistemas no-fotoquímicos; que son aquellos que no involucran la irradiación UV en sus reacciones para generar radicales OH y sistemas fotoquímicos, los cuales requieren el suministro de radiación UV para llevar a cabo la oxidación completa mediante producción de hidroxilos.

La catálisis heterogénea permite la degradación, e incluso mineralización de

contaminantes orgánicos presentes en agua y aire, mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxigeno en el medio de reacción [1].

Uno de los materiales más viables para la fotocatálisis es el dióxido de titanio (Degussa P25) por sus buenas propiedades ópticas y electrónicas. Es un material semiconductor que se puede activar químicamente por luz.

Debido a que el TiO_2 tiene una banda prohibida de 3.2eV no es conveniente en usos con radiación solar por lo que se requiere de luz UV artificial, generalmente proveniente de lámparas fluorescentes para su activación, lo que lo hace un material viable para su uso en ambientes cerrados. Además, presenta una buena actividad antibacterial bajo este tipo de iluminación [2].

Recientemente se ha estudiado el TiO_2 mediante el desarrollo de películas delgadas sobre sustratos sólidos con el objeto de inmovilizarlo. Entre los métodos usados para la preparación de estas películas se encuentran la depositación con laser pulsante (PLD) y con vapores químicos (CVD), siendo ambas técnicas muy costosas [3,4]. Un método más económico para el desarrollo de películas de TiO_2 es mediante la técnica de sol-gel combinada con recubrimiento por inmersión (dip-coating) [5].

Desde el punto de vista de aplicación práctica, es necesario depositar películas delgadas de TiO_2 sobre diversos sustratos sólidos como: vidrio, cerámica y plásticos a fin de utilizar éste fotocatalizador en diversos campos de la industria. En la actualidad el TiO_2 en sustratos poliméricos se encuentra en etapa de desarrollo en comparación con otros sustratos (vidrio y cerámica). Los polímeros recubiertos con películas fotocatalíticas pueden ser ampliamente utilizados en diversas áreas de la industria de la construcción, automotriz, envasado de alimentos, juguetes, utensilios de cocina, electrodomésticos, etc. Sin embargo, se requieren temperaturas elevadas para sintetizar el TiO_2 por métodos convencionales, las cuales pueden comprometer la estabilidad térmica del polímero. Por lo anterior es necesario el desarrollo de técnicas alternas para la síntesis de recubrimientos fotocatalíticos sobre sustratos poliméricos que sean altamente activos a la degradación de compuestos orgánicos volátiles.

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis y evaluación de un recubrimiento fotocatalítico para la degradación de propano (molécula modelo) sobre sustratos de polipropileno (PP). Este polímero se seleccionó dado que es de uso común, económico, además de resistente a la manipulación y a muchos ambientes.

Experimental

Preparacion del sustrato.

Las películas se depositaron sobre placas de polipropileno (PP) de 1.5 cm de ancho y 2.7 cm de largo, las cuales previamente fueron lavadas con detergente desengrasante y enjuagadas varias veces con agua destilada para posteriormente dejarse secar a temperatura ambiente. De forma análoga para las pruebas de evaluación fotocatalítica se recubrió el interior de tubos de PP de una pulgada de diámetro interno.

Preparacion de la solución precursora del recubrimiento.

Se sintetizaron dos soluciones precursoras del recubrimiento mediante la técnica de sol-gel, que fueron aplicados a placas de polipropileno por inmersión. El primer recubrimiento (R1) se preparó siguiendo el procedimiento propuesto por Langlet M. et al. [6] mezclando 4 ml de butóxido de titanio con 22 ml de etanol bajo agitación continúa. Posteriormente, se adicionan 0.2 ml de H_2O, hasta obtener una solución homogénea. Después, se agregan 2.85 ml de una solución acida (HCl 0.5M en etanol a 1:8 Vol.) hasta obtener un pH de 1.3. La placa se recubre y se deja secar a temperatura ambiente para después ser sometida a un tratamiento térmico en autoclave con una atmosfera de 50% agua-etanol por 4 horas a 100°C. Para el segundo recubrimiento (R2) se utilizo el método

planteado por Medina-Valtierra et. al. [7] quienes disolvieron 2.97 ml de isopropóxido de titanio en 30 ml de etanol, en agitación continua por 1h. A esta disolución se añadieron 0.5 ml de una solución de HNO_3-H_2O (1:16 Vol.) y 12 ml adicionales de etanol. A la solución resultante se le agregaron 40 mg de TiO_2 (Degussa P25) y se agitó por 4 h para posteriormente recubrir la placa, la cual se secó a 70°C por 2 h.

Caracterización

La morfología se obtuvo por microscopia electrónica de barrido (SEM) usando un JEOL-JSM-5800-LV, equipado con un sistema de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para el análisis elemental de las muestras. Para obtener el espectro de absorción de luz de los materiales se utilizó la técnica de espectroscopia UV/Vis usando un espectrofotómetro Perkin Elmer (lambda-10) equipado con esfera de integración. La determinación de la adherencia del recubrimiento se llevó a cabo mediante pruebas de pérdida de material por gravimetría, haciendo uso de una cinta Highland 6200 de ¾ de pulgada y una balanza electrónica Sartorius modelo BP211D, la cual tiene una sensibilidad de cienmilésimas de gramo. El procedimiento consiste en pesar la placa antes y después de recubrir y por diferencia de peso se determina el peso de la película. La cinta también se pesa antes y después de adherir al recubrimiento y por diferencia de peso se encuentra el peso del material perdido por falta de adherencia. Para esto, la cinta se pega al recubrimiento y se desprende del sustrato mediante un jalón. El porcentaje de pérdida de material durante la prueba de adherencia se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\%\,\text{Pérdida de material} = \frac{\text{g de material removido}}{\text{g de pelicula}} \times 100 \qquad (1)$$

Degradación fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica de las películas de TiO_2 en estudio, se realizó en un reactor batch hecho de PP recubierto en su interior con las soluciones precursoras. Para irradiar las películas se utiliza una lámpara de luz negra ubicada en el interior del tubo como se muestra en la Figura 1. La degradación se llevó a cabo utilizando propano como molécula modelo a una concentración inicial de 20 ppm. Los productos se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer modelo Clarus 500 equipado con detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID). Se llevó a cabo una degradación fotocatalítica utilizando TiO_2-P25 en polvo para utilizarse como referencia.

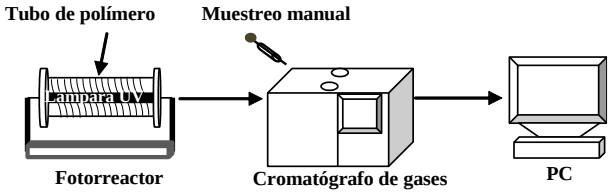

Figura 1. Esquema del sistema de degradación fotocatalítica utilizado para la evaluación de los recubrimientos.

Resultados y Discusión

Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 2 se presenta la imagen de SEM obtenida a 100x.

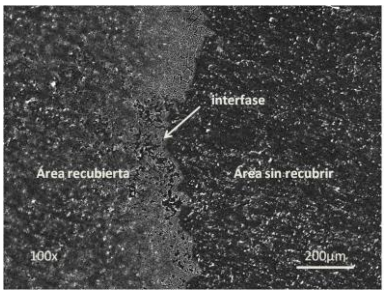

Figura 3. Imagen de SEM del R1 a baja magnificación.

En esta Figura claramente se puede observar la interfase por una capa de recubrimiento, entre la placa de polipropileno y el recubrimiento R1. Esta interfase se aprecia por un ligero cambio tanto de color como de morfología, la zona recubierta adquiere una tonalidad más clara que la zona sin recubrir y su superficie es aparentemente más lisa.

En la Figura 4 se presenta la imagen de SEM del recubrimiento R1 a un mayor magnificación (1000x), en donde se pueden observar una película fracturada, lo que puede atribuirse a problemas en la aplicación del recubrimiento (velocidad de entrada y salida del polímero de la solución). Este comportamiento puede explicarse con lo que reporta Barati et al. [8] quienes indican que estos problemas principalmente se asocian al estrés térmico que se genera por la alta velocidad de secado de la solución precursora.

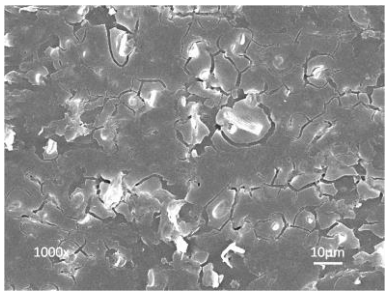

Figura 4. Imagen de SEM del R1 a 1000x.

En la Tabla 1 se presentan los datos de la composición elemental del recubrimiento R1 obtenido por el análisis realizado por EDS. Este análisis se realizó en cuatro diferentes zonas; puntual-recubierta, puntual-fractura, general-recubierta y general sin recubrir.

Tabla 1. Análisis por EDS del recubrimiento R1 en las cuatro zonas.

Elemento	Análisis Puntual Recubierta		Análisis Puntual Fractura		Análisis General Recubierta		Análisis General Sin Recubrir	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
C	64.50	81.47	100	100	81.39	89.76	94.86	96.09
O	11.54	10.94	---	---	9.24	7.65	5.14	3.91
Ti	23.97	7.59	---	---	9.37	2.59	---	---
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

De manera general, los resultados de las zonas que incluyen el recubrimiento indican la presencia de carbono asociada a la composición del polímero, mientras que el titanio y el oxigeno se atribuyen a la composición de la película de TiO_2. Por otro lado, en la zona sin recubrir en su totalidad se exhibe el carbono que únicamente se asocia al polímero. Asimismo, en el análisis puntual sobre la fractura se indica solo la presencia de carbono, confirmando la ausencia de recubrimiento sobre el sustrato.

La micrografía electrónica de barrido a obtenida a baja magnificación del segundo recubrimiento (R2) sobre la placa de PP se presenta en la Figura 5. En esta imagen se aprecian las zonas con y sin recubrimiento además de la interfase. Al igual que el caso anterior se observa la capa límite indicando el inicio de la película.

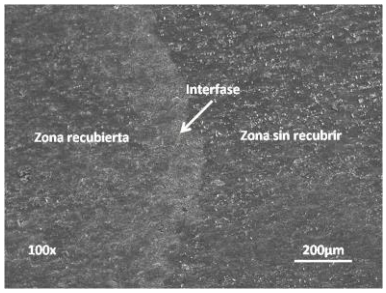

Figura 5. Imagen de SEM del R2 a baja magnificación.

En la Figura 6 se muestra la imagen de SEM del R2 a una magnificación de 1000x.

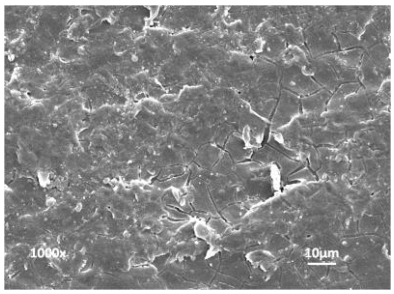

Figura 6. Imagen de SEM a 1000x de R2.

En esta Figura se puede observar un recubrimiento homogéneo con una cantidad mucha menor de fracturas, comparado con el R1. Este resultado se atribuye a la presencia de las partículas de P25 que fueron adicionadas, las cuales incrementan el densificado de la película haciéndola mas compacta, lo que provoca que se disminuya la velocidad de evaporación del solvente debido a un efecto

difusional, lo que conlleva a que se presente un secado mas lento [9].

La distribución de elementos (Tabla 2) sobre el sustrato se encontró que al igual que R1 solo presenta elementos asociados al TiO_2 en el área donde fue aplicado el recubrimiento. Al realizar los análisis puntuales tanto en la zona recubierta como en las fracturas, se encontró que ambas contienen Ti. Sin embargo, en esta última zona existe una menor cantidad de éste debido al desprendimiento del recubrimiento.

Tabla 2. Análisis por EDS del recubrimiento R2 en las cuatro zonas.

Elemento	Análisis Puntual Recubierta		Análisis Puntual Fractura		Análisis General Recubierta		Análisis General Sin Recubrir	
	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %	Wt %	At %
C	80.60	86.77	93.73	95.48	86.78	90.82	95.03	96.22
O	14.85	12.00	5.74	4.39	10.92	8.58	4.97	3.78
Ti	4.55	1.23	0.53	0.14	2.30	0.60	---	---
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Espectroscopia UV-Vis.

La técnica UV-Vis se utilizó para determinar el valor de la energía de la banda prohibida de los diferentes materiales (substrato, recubrimientos y TiO_2-P25). En la Figura 7 se muestra el espectro UV-Vis del TiO_2-P25 expresado en unidades de Kubelka-Munk.

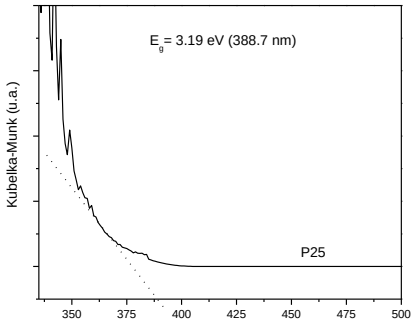

Figura 7. Espectro UV-Vis del TiO_2-P25 en unidades de Kubelka-Munk.

En esta Figura se puede observar que el valor de la energía umbral de la banda prohibida es de 3.2 eV. Este valor coincide con los valores publicados en la literatura [10 y11].

En las Figuras 8 y 9 corresponden a los espectros de absorción UV-Vis de los recubrimientos R1 y R2, respectivamente.

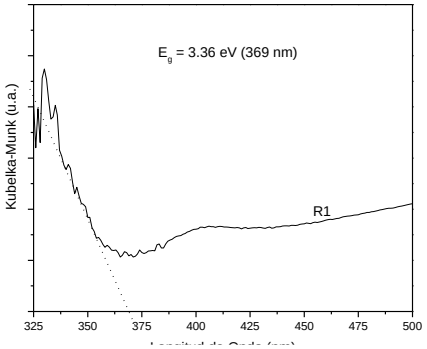

Figura 8. Espectro UV-Vis del recubrimiento R1 en unidades de Kubelka-Munk.

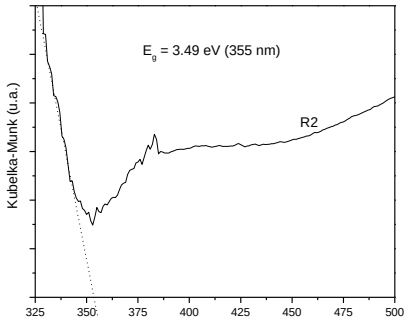

Figura 9. Espectro UV-Vis del recubrimiento R2 en unidades de Kubelka-Munk.

El análisis de estos espectros considerando la función de Kubelka-Munk se obtiene que la energía de borde del TiO_2 en el R1 es 3.36 eV, mientras que el valor de la energía en R2 es 3.49 eV. Considerando que estos materiales se presumen en fase amorfa, dado que los resultados de difracción de rayos X (no mostrados en este trabajo) no mostraron información útil para discernir grado de cristalinidad, los valores del band gap son similares a los reportados por Eufinger et al. [12].

Adherencia del Recubrimiento

En la Tabla 3 se muestran los resultados de pérdida de material de ambos recubrimientos, observando que el recubrimiento R1 es la que sufre mayor perdida

de material. Este problema de falta de adherencia se relaciona a la presencia de una gran cantidad de fracturas que presenta esta película.

Tabla 3. Resultados de adherencia de los recubrimientos en estudio.

Recubrimiento	Pérdida de material (%)
R1	13.79
R2	1.41

Actividad fotocatalítica

La Figura 10 muestra el porcentaje de conversión (X,%) del propano a CO_2 que presentan las películas evaluadas, cuando están expuestas a luz negra. En esta Figura también se presenta el TiO_2-P25 como referencia (bajo las mismas condiciones de iluminación y carga de catalizador, masa). Como puede observarse la conversión que exhibe a 4 h de iluminación el recubrimiento R2 y el P25 son muy semejantes. Este resultado es muy alentador, dado que aunado a los resultados de adherencia, esta película es muy prometedora a poderse emplear en sistemas fotocatalíticos para tratamientos de aire. Mientras que al comparar las conversiones entre R1 y R2 la gran perdida de material que sufre R1 provocan que se su fotoactividad disminuya considerablemente.

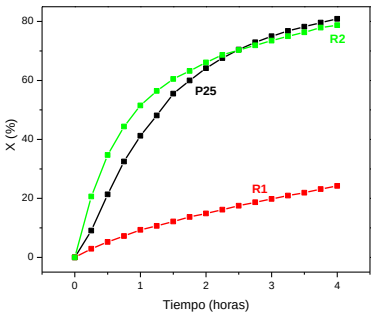

Figura 10. conversion del Propano a CO_2 en funcion del tiempo.

Conclusiones

Se logró sintetizar un recubrimiento base TiO_2 (R2) sobre PP que posee propiedades fotocatalíticas semejantes a las del TiO_2-P25. La adición de partículas de P25 a la solución precursora ayuda a que el material se compacte (densifique) disminuyendo el proceso de agrietamiento y aumentando la adherencia de la película al polímero. Hasta el momento falta información sobre la caracterización del recubrimiento, se sugiere mantener la investigación en esta línea.

Referencias

[1] C. Rubiano, W. Laguna: Estudio sobre las posibilidades de aplicación de la fotocatálisis heterogénea a los procesos de remoción de fenoles en medio acuoso Universidad Nacional de Colombia Medellín, 2004.

[2] A. Fujishima and T. N. Rao. Interfacial photochemistry: Fundamentals and applications Pure&App/. Chem. Vol 70 No. 11 (1998) pp 2177-2187.

[3] S. Yamamoto, T. Sumita, Sugiharuto, A. Miyashita, H. Naramoto Preparation of epitaxial TiO_2 films by pulsed laser deposition technique. Thin Solid Films 401 (2001) 88–93.

[4] M. Nakamura, S. Kato, T. Aoki, L. Sirghi and Y. Hatanaka Formation mechanism for TiO_x thin film obtained by remote plasma enhanced chemical vapor deposition in H_2–O_2 mixture gas plasma; Thin Solid Films 401 (2001) 138–144.

[5] C. Guillard , D. Debayle, A. Gagnaire, H. Jaffrezic, and J.-M/ Herrmann Physical properties and photocatalytic efficiencies of TiO_2 films prepared by PECVD and sol–gel methods, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 1445–1458.

[6] M. Langlet, A. Kim and M. Audier Sol-Gel preparation of photocatalytic TiO_2 Films on polymer substrates; J. Sol-Gel Sci. Techn. 25 (2002) 223-234.

[7] J. Medina-Valtierra, J. GarcíaServin, C.Frausto Reyes y S.Calixto; Encapsulamiento de anatasa comercial en películas delgadas de TiO_2 depositadas sobre Micro-Rodillos de vidrio para la fotodegradación del fenol. Rev. Mex. Ing. Quim.4 (2005) 191-200.

[8] N. Barati , M.A. Faghihi Sani, H. Ghasemi, Z. Sadeghian, S.M.M. Mirhoseini, Preparation of uniform TiO_2 nanostructure film on 316L stainless steel by sol–gel dip coating, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 8328–8333.

[9] G. Balasubramanian, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan Titania powder modified sol-gel process for photocatalytic applications J. Mater Sci. 38 (2003) 823– 831.

[10] J. Grzechulska, A.W. Morawsk Photocatalytic labyrinth flow reactor with immobilized P25 TiO_2 bed for removal of phenol from water Appl. Catal B: Environmental 46 (2003) 415–419.

[11] Hegde M., Nagaveni k. and Sounak R. Synthesis, structure and photocatalytic activity of nano TiO_2 and nano $Ti_{1-x}M_xO_{2-\delta}$ (M = Cu, Fe, Pt, Pd, V, W, Ce, Zr), Indian Acad. Sci. vol. 65 no. 4 (2005) pp 641-645.

[12] K. Eufinger, D. Poelman, H. Poelman, R. De Gryse, G.B. Marin Photocatalytic activity of dc magnetron sputter deposited amorphous TiO_2 thin films; Appl. Surf. Sci. 254 (2007) 148–152.

Agradecimientos

Se le agradece a la M.C. Karla Campo, al Ing. Luis de la Torre y al M.C. Enrique Torres por sus aportaciones, así como al CIMAV y al CONACYT.