

FOTODEGRADACIÓN DE AZUL DE METILENO USANDO HIDROGELES DE ALCOHOL POLIVINÍLICO CON NANOPARTÍCULAS DE TiO_2

Wilson Carhuapoma¹, Ángel Ramos², Alcides López³ y Julio Santiago²

¹ Universidad Nacional de Ingeniería

² Universidad Nacional Mayor de San Marcos

³ Instituto Peruano de Energía Nuclear

RESUMEN

Se ha preparado un material compuesto conteniendo nanopartículas de TiO_2 inmovilizadas en una matriz de alcohol polivinílico (PVA) parcialmente entrecruzada por radiación gamma. El sol de TiO_2 introducido en la matriz polimérica fue caracterizado por UV-VIS, microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X (DRX), mientras que el compuesto PVA- TiO_2 fue caracterizado por UV-VIS y DRX. La eficiencia de este material en fotocatalisis se evaluó frente al azul de metileno, observándose una rápida degradación del colorante a diferentes pH.

Palabras clave: Nanopartículas, TiO_2 , alcohol polivinílico, matriz polimérica.

ABSTRACT

A composite containing TiO_2 nanoparticles immobilized in a polyvinyl alcohol (PVA) matrix, which was partially crosslinked by gamma radiation, was prepared. The colloidal suspension of TiO_2 introduced in the polymeric matrix was characterized by UV-VIS, transmission electronic microscopy and X ray diffraction (XDR), whereas the composite PVA- TiO_2 was characterized by UV-VIS and XRD. The efficiency of this material in photocatalysis has been evaluated against methylene blue. A fast fotodegradation of the dyestuff has been observed in different pH values.

Keywords: Nanoparticles, TiO_2 , polyvinyl alcohol, matrix polymer.

I. INTRODUCCIÓN

La fotodegradación utilizando nanopartículas de TiO_2 es una de las alternativas prometedoras para degradar compuestos orgánicos (colorantes textiles, pesticidas y contaminantes en general)^[1] y destruir microorganismos presentes en sistemas acuosos^[2]. El proceso se basa en la generación de radicales oxidantes de gran alcance, $\bullet OH$. Pero la recuperación del fotocatalizador, después de la degradación o descontaminación, es costosa y complicada debido al tamaño de las partículas que oscilan entre 30-300 nm¹.

Una alternativa es inmovilizar las nanopartículas sobre sustratos inertes como el vidrio^[3], carbón^[4], zeolitas^[5] y montmorillonitas^[6]. Hasta el momento, se han estudiado, principalmente, soportes inorgánicos por su buena estabilidad fotoquímica comparada con sustratos orgánicos. En cambio, los soportes poliméricos orgánicos tienen la ventaja de ser de bajo costo y de fácil separación^[7, 8]. Se han preparado materiales compuestos polímero- TiO_2 con polímeros como el óxido de polietileno^[9], poliestireno^[10, 11], polivinilpirrolidona^[12], polietileno^[13] y polimetilacrilamida^[14], entre otros.

También, se ha preparado el compuesto alcohol polivinílico (PVA) -TiO₂, en el cual los numerosos grupos -OH estabilizan las nanopartículas de TiO₂ inhibiendo la agregación de las nanopartículas. Hay evidencias de que los grupos OH presentes en la superficie del TiO₂ interactúan con los -OH del PVA, produciéndose reacciones de condensación^[15]. Este material PVA-TiO₂ ha sido probado como membrana para separación de mezclas isopropanol-agua^[16].

En general, los materiales compuestos PVA-TiO₂ son buenos absorbedores de radiación UV, por lo que pueden ser aplicados en cosmética o como películas para empaque de alimentos^[16].

En este trabajo, presentamos la preparación de películas de PVA conteniendo nanopartículas de TiO₂ y se evalúa, por primera vez, su eficiencia en la fotodegradación del azul de metileno.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Preparación del sol de TiO₂^[17]

En un vaso de precipitados, se agregó 45 mL de agua con 0,45 mL de HNO₃ cc. (Merck). Luego, se adicionó, lentamente y gota a gota, 3,75 mL de isopropóxido de titanio (Aldrich); se dejó bajo agitación continua a 200 rpm durante 2 días hasta obtener un sol bastante transparente. Las nanopartículas obtenidas fueron estudiadas por microscopía electrónica de transmisión (MET) (Philips EM 400, operando en sus formas imagen y difracción de electrones de área selecta a 80 kV), difracción de rayos X (DRX, Rigaku Miniflex II) y espectroscopía UV-Visible (Helios gamma de Termo electrón).

Obtención de los Hidrogeles

Se preparó una solución de PVA (Fluka, 61000 MW, grado de hidrólisis 98%) al 10% (p/v) y se midió su viscosidad usando un viscosímetro brookfield (DV-Ultra III), se llevó a irradiar a 5 kGy (Gammacell 220, con fuente de Co-60) y se midió nuevamente

su viscosidad. Se acidificó el PVA irradiado hasta un pH de 2 usando HNO₃ y se agregó lentamente 24 mL del sol de TiO₂ obtenido anteriormente, todo bajo agitación continua hasta obtener una solución homogénea ligeramente celeste. La mezcla fue vertida en placas petri y se dejó secar a temperatura ambiente. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por DRX y UV/VIS.

Fotodegradación de azul de metileno

a) Con el sol de TiO₂

Se tomó 0,5; 1 y 2 mL de sol, 20 mL de una solución con 5 ppm de azul de metileno, se agregó HCl al 10% para llevar a pH 2 y se irradió con una lámpara UV (Ultravitalux, OSRAM, 300Watts), colocada a 30 cm de la solución, a diferentes tiempos. La fotodegradación del colorante se monitoreó por UV-VIS cada 15 min.

b) Con hidrogeles PVA-TiO₂

Se pesó 0,3 g de hidrogel seco cortado en trozos pequeños, se calentó a 50 °C por 2 horas para lavarlo e hincharlo. A este hidrogel se le agregó 20 mL de una solución con 5 ppm de azul de metileno, se ajustó el pH de la mezcla. La fotodegradación se realizó con una lámpara Ultravitalux como en el caso anterior. La fotodegradación del colorante se monitoreó por UV-VIS cada 15 min.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del sol de TiO₂

El sol de TiO₂ se preparó por el método sol gel a partir de isopropóxido de titanio en medio ácido. Al cabo de dos días de hidrólisis, se obtuvo una suspensión coloidal ligeramente azulada. El espectro UV-VIS de dicha solución se caracteriza por la presencia de una única banda de absorción centrada a 252 nm debido a la fuerte absorbancia de las nanopartículas de TiO₂ (ver Figura N.º 1). La banda de absorción se muestra anormalmente asimétrica. Esta banda se distorsiona completamente para concentraciones mayores.

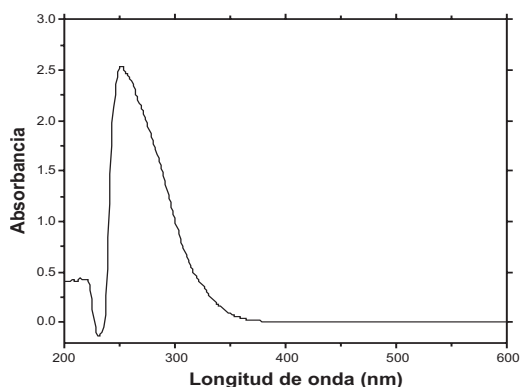


Figura N.º 1. Espectro Uv-vis del sol de TiO_2 .

El tamaño de las partículas obtenidas fue entre 50-100 nm (Figura N.º 1), encontrándose una gran dispersión de tamaños. A partir del patrón de difracción de electrones (ver recuadro de la Figura N.º 2) se obtuvieron las distancias interplanares, cuyo análisis y comparación con la base de datos, Tabla N.º 1^[18], nos indica que el TiO_2 en el coloide se encuentra como una mezcla de las fases principales: anatasa, rutilo y broquita, pero también se encontraron algunos valores que coincidían fases poco conocidas como TiO y Ti_3O_5 .

El sol obtenido se secó por simple evaporación del solvente y se le analizó por difracción de rayos X, obteniéndose un patrón de difracción con picos anchos, que dan cuenta del tamaño nanométrico de dichas partículas, Figura N.º 3. Para asignar dichos picos a fases de TiO_2 se ha comparado dicho patrón de difracción con el obtenido para el TiO_2 co-

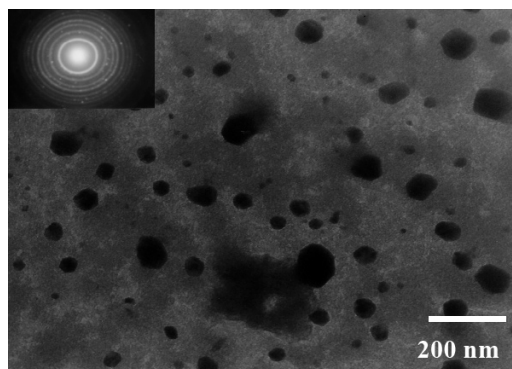


Figura N.º 2. Imagen MET del sol de TiO_2 y su respectivo patrón de difracción de electrones.

mercial Degussa P-25, Figura N.º 3b, el cual presenta picos identificados plenamente a las fases anatasa (A) y rutilo (R). Se deduce que el polvo obtenido a partir del sol de TiO_2 presenta adicionalmente la fase broquita (B), identificada principalmente por la presencia de los picos a 31° y 25° . Este último pico se superpone con el de la anatasa.

Tabla N.º 1. Distancias interplanares y fases asociadas en el sol de TiO_2 obtenido.

$d(\text{Å})$	Fases
3,11	Rutilo
2,96	Broquita
2,11	TiO
1,87	Anatasa
1,67	Rutilo
1,48	Ti3O5

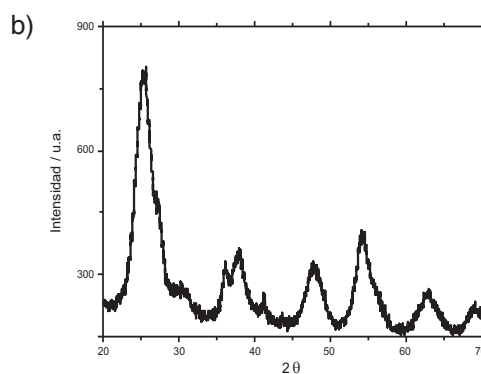
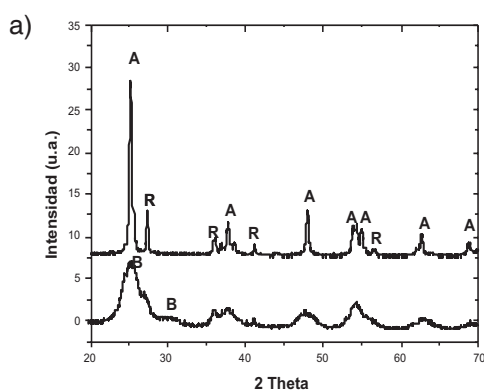


Figura N.º 3. Patrón de difracción de rayos X de a) polvo obtenido a partir del sol de TiO_2 , y b) TiO_2 Degussa P-25 comparado con el polvo de TiO_2 .

Caracterización del hidrogel

El aumento de la viscosidad de la solución polimérica, de 244 Cp antes de la irradiación a 431 Cp después de la irradiación, nos indica que ha ocurrido un entrecruzamiento parcial de las cadenas del polímero con la respectiva formación de un hidrogel. Se sabe que el aumento en la dosis de radiación aumenta el grado de entrecruzamiento del PVA hasta obtener materiales completamente insolubles^[19].

Para la caracterización de los hidrogeles de PVA-TiO₂ por UV-VIS, las películas fueron hinchadas previamente en agua destilada y se usó como blanco hidrogeles de PVA (ver Figura N.º 4). Se observa que el máximo de absorción del TiO₂ dentro de la matriz de PVA, alrededor de 250 nm, coincide con el valor obtenido a partir del sol de TiO₂ (ver Figura N.º 1).

El PVA es un polímero parcialmente cristalino que presenta 3 picos de difracción característicos localizados a 19.8º, 22.9º y 40.6º^[20]. En la Figura N.º 5 se comparan los patrones de difracción del hidrogel de PVA, PVA-TiO₂ y del polvo obtenido a partir del sol de TiO₂. Se puede observar que en el patrón de difracción del hidrogel PVA-TiO₂, el pico a 4º es más pronunciado que el caso del PVA solo^[21] y que coincide con el pico teórico de la fase rutilo del TiO₂.

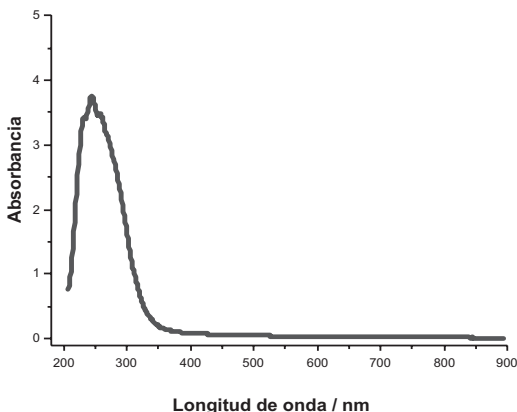


Figura N.º 4. Espectro UV-VIS del hidrogel PVA-TiO₂.

Fotodegradación del azul de metileno

a) Usando el sol de TiO₂

Para el estudio de fotodegradación usando los hidrogeles PVA-TiO₂, se utilizó el azul de metileno como material de referencia. Este colorante tiene un máximo de absorbancia a 660 nm y puede ser usado para monitorear la fotodegradación. Se determinó que la proporción óptima del sol de TiO₂ es del 10% (2 mL del sol en 20 mL de mezcla final) (ver Figura N.º 6).

b) Usando hidrogeles PVA-TiO₂

La fotodegradación del azul de metileno usando hidrogeles de PVA-TiO₂ se realizó a diferentes pH, obteniéndose una mayor velocidad de fotodegradación a pH 10 (ver Figura N.º 7). Sin embargo, hay que mencionar que el azul de metileno se degrada en presencia de iones OH⁻ y luz UV.

IV. CONCLUSIONES

Se obtuvo nanopartículas de TiO₂ de tamaño nanométrico usando la técnica de sol-gel utilizando como precursor el tetraisopropóxido de titanio. Las nanopartículas presentan todas las fases de TiO₂, siendo las más predominantes la anatasa y el rutilo.

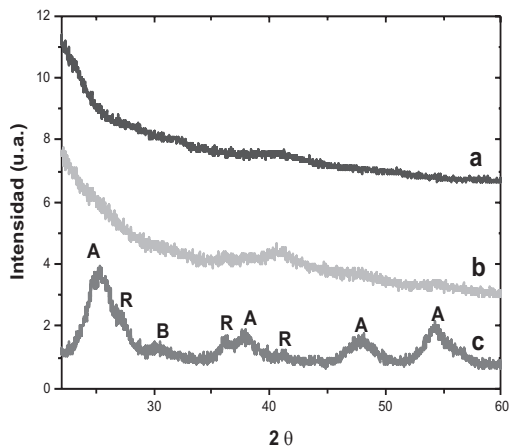


Figura N.º 5. Patrones de difracción de a) hidrogel de PVA, b) hidrogel de PVA-TiO₂, y c) sol de TiO₂ en polvo.

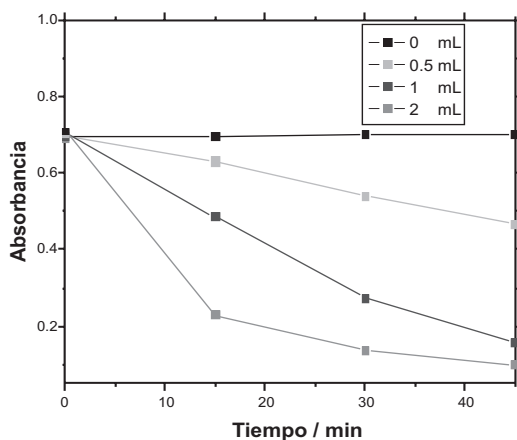


Figura N.º 6. Disminución del máximo de absorbancia del azul de metileno (663nm) en función del tiempo.

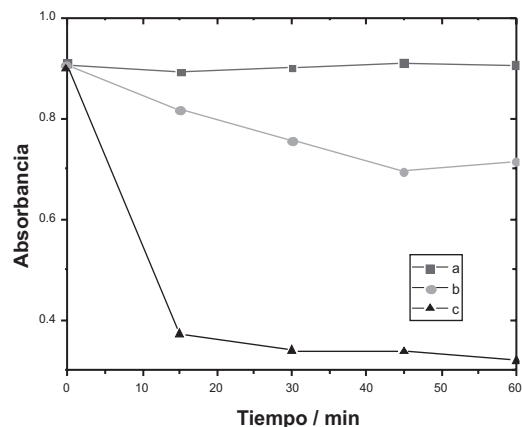


Figura N.º 7. Fotodegradación del azul del metileno en función del tiempo a) pH 2, b) pH 6 y c) pH 10.

Tanto el sol de TiO₂ como los hidrogeles PVA-TiO₂ tienen buena eficiencia en la fotodegradación del azul de metileno.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Allen N, Edge M (2008). *Polym Degrad Stability*; 93: 1632-1646.
- [2] Guillard C, Bui T, Felix C, V Moules (2008). *C R Chimie*; 11: 107-113.
- [3] Yu H, Lee S, Yu J, Ao C (2006). *J Mol Catal A*; 246: 206.
- [4] Xu C, Killmeyer R, Gray L, Khan M (2006). *Appl Catal B*; 64: 312.
- [5] Shankar M, Anandan S, Venkatachalam N, Arabindoo B, Murugesan V (2006). *Chemosphere*; 63: 1014.
- [6] Kun R, Mogyorosi K, Dekany I (2006). *Appl Clay Sci*; 32: 99.
- [7] Sohn B, Kim T and Char K (2002). *Langmuir*; 18: 7770-7772.
- [8] Hussain F, Hojjati M, Okamoto M and Gorga R (2006). *J Composite Mater*; 40: 1511-1575.
- [9] Sung Y, Park K, Park S, Anilkumar G (2006). *J Cryst Growth*; 286: 173.
- [10] Luo H, Sheng J, Wan Y (2008). *Mater Lett*; 62: 37-40.
- [11] Zan L, Tian L, Liu Z, Peng Z (2004). *Appl Catal A*; 264: 237.
- [12] MP Zheng, YP Jin, GL Jin, MY Gu (2000). *J Mater Sci Lett*; 19: 433-436.
- [13] Zhiyong Y, Laub D, Bensimon M, Kiwi J (2008). *Inorg Chim Acta*; 361: 589-594.
- [14] Tang Q, Lin J, Wu Z, Wu J, Huang M, Yang Y (2007). *Eur Polymer J*; 43: 2214-2220.
- [15] Chen X (2002). *J Mater Sci Lett*; 21: 1637-1639.
- [16] Sairam M, Patil M, Veerapur R, Patil S, Aminabhavi T (2006). *J Membrane Sci*; 281: 95-102.
- [17] Ramos A, Carhuapoma W, López A, Santiago J (2007). *Informe Científico Tecnológico IPEN*; 2007: 98-102.
- [18] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 1995.
- [19] Berkowitch J, Charlesby A, Desreux V (2003). *J Polym Sci*; 25: 490-492.
- [20] Abdel-Malik T, Abdel-Latif R, Sawaby A, Ahmed S (2008). *J Appl Sci Res*; 4: 331-336.
- [21] Ricciardi R, Auriemma F, De Rosa C, Lauprêtre F (2004). *Macromolecules*; 37: 1921-1927.