

Scientia Et Technica
ISSN: 0122-1701
scientia@utp.edu.co
Universidad Tecnológica de Pereira
Colombia

Granda, Fidel; Pino, Andrea; Maya, Nelly; Marín, Juan Miguel; Rios, Luis; Restrepo, Gloria
Soporte y caracterización de películas de TiO2 sobre recubrimientos poliméricos con actividad fotoinducida.
Scientia Et Technica, vol. XIII, núm. 36, septiembre, 2007, pp. 245-249
Universidad Tecnológica de Pereira
Pereira, Colombia

Disponible en: http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84903645

Cómo citar el artículo
Número completo
Más información del artículo
Página de la revista en redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

SOPORTE Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO_2 SOBRE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS CON ACTIVIDAD FOTOINDUCIDA.

Support and characterization of TiO_2 films on polymeric coverings with photo induced activity

RESUMEN

Se soportó TiO_2, sobre recubrimientos poliméricos de argollas metálicas, utilizando el método del agente ligante, los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados por MO, FTIR, UV-vis y actividad fotocatalítica mediante CG.

Según los resultados, el método de impregnación es eficiente para soportar TiO_2 sobre los recubrimientos poliméricos, la morfología de las películas depositadas depende de la mezcla inicial y el dispersante del agente ligante también actúa sobre el polímero soporte, favoreciendo de esta manera la adhesión del TiO_2, adicionalmente a los recubrimientos se les determinó la actividad fotoinducida alcanzando degradaciones del 60% en la degradación de metanol en fase gaseosa.

PALABRAS CLAVES: Actividad fotoinducida, Agente ligante, Fase gas, Metanol, Película delgada, Silicona, TiO_2.

ABSTRACT

TiO2 was supported on polymeric coverings of metallic hoops, using the linking agent method; the obtained coverings were characterized by OM, FTIR, UV – vis and catalytic activit by GCy.

According to the results, the impregnating method is efficient to support TiO2 on the polymeric coverings, the morphology of the deposited films depends on the initial mixture and the dispersing of the ligante agent also acts on the polymeric support, favoring this way the adhesion of the TiO2, additionally to the coverings the photo induced activity obtaining degradations about 60% in the degradation of methanol in gaseous phase.

KEYWORDS: *Photo induced activity, Linking agent, gaseous phase, Methanol, Thin film, Silicone, TiO_2.*

FIDEL GRANDA
Ingeniero Químico,
Doctorando en Ingeniería
ecfgr693@udea.edu.co,

ANDREA PINO
Ingeniera Química
apino8@gmail.com

NELLY MAYA
Ingeniera Química
lunemagp@epm.net.co

JUAN MIGUEL MARÍN
Dr. en Ciencias Químicas,
Profesor
Universidad de Antioquia,
ejmms402@udea.edu.co

LUIS RIOS
Dr. En Ciencias Naturales
Profesor
Universidad de Antioquia,
Larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO
Dra. En Ciencias Químicas
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El TiO_2 ha sido uno de los materiales más atractivos en la investigación experimental en las últimas décadas debido a su importancia científica y tecnológica. Por ejemplo, la producción de hidrógeno por electro-fotólisis del agua con TiO_2 se ha venido estudiando como una nueva fuente de energía, también el tratamiento de aguas residuales usando dióxido de titanio como catalizador, el desarrollo de materiales auto limpiables bajo irradiación de luz solar al igual que el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas. [1,2] Estos procesos se basan en la característica que posee el TiO_2 de poder activarse y generar especias altamente reactivas bajo irradiación UV, es biológico y químicamente inerte, de fácil consecución y barato. En algunas de las investigaciones mencionadas anteriormente el TiO_2 se ha utilizado en como una fase sólida dispersa en el sistema (polvo), por otra parte para otros usos se ha visto la ventaja de usarlo en forma de película delgada sobre un soporte para su mejor manipulación en el sistema [3]. Para lograr esto se han utilizado diferentes métodos catalogados como químicos o físicos, entre los que se encuentran la precipitación, los depósitos químicos de vapor, el bombardeo a bajas presiones, el uso de aerosoles, métodos difusivos, o métodos en los que se utiliza una sustancia ligante como en le método sol gel ó métodos de soporte usando agentes ligantes [4-6].

En este trabajo se estudió el uso de un agente ligante (silicona comercial) de fácil adquisición para el soporte de polvos finos de TiO_2 sobre un soporte (argollas continuas recubiertas con material polimérico) en forma de películas delgadas, para su posterior uso en el área de las fotociencias. Tanto las películas obtenidas, como los componentes del sustrato y de la mezcla precursora de las soluciones usadas para el soporte fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas para conocer su

Fecha de Recepción: 25 Mayo de 2007
Fecha de Aceptación: 3 Agosto de 2007

influencia en el desempeño final de las películas obtenidas.

2. EXPERIMENTAL

Para la impregnación del TiO_2 (Degusta P-25) sobre el soporte (argollas continuas metálicas recubiertas de material polimérico) se utilizó el método de impregnación por Agente Ligante [5], en el cual se utilizó tolueno como solvente (J.T.Baker, 99.9%) y silicona líquida (Merlet-to®) como agente ligante, las cantidades de cada reactivo se determinaron de acuerdo a un diseño de experimentos tipo factorial, variando la cantidad de silicona entre 1.2% y 2.4% y la cantidad de dióxido titanio entre 1.5% y 3,5%; completando 9 diferentes impregnaciones; adicionalmente para los análisis se realizó el procedimiento a una argolla sin silicona ni TiO_2 para observar el efecto del solvente sobre la superficie.

Los reactivos de partida se mezclaron durante 6 horas en un mezclador Vibrax VXR Basic (IKA®), posteriormente se procedió a secar las muestras a 100ºC durante 6 horas en un horno convectivo convencional (Yamato DX 600).

Las características morfológicas de las películas impregnadas se estudiaron empleando Microscopía Óptica, MO (NICO ref. Eclipse E200); la composición química de los soportes obtenidos se analizó mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier utilizando la herramienta de Atenuación Total de la Reflectancia, FTIR - ATR (IR Prestige-21 SHIMADZU); la cantidad de TiO_2 sobre la superficie se determinó empleando Espectroscopía Visible, UV-vis (Spectronic 20, Bausch & Lomb), siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [7] y su fotoactividad se determinó evaluando tanto la degradación de metanol en fase gas empleando Cromatografía Gaseosa, CG.

La fotodegradación del metanol se realizó midiendo la capacidad de fotodegradativa de cada una de las argollas impregnadas. El contaminante elegido para estas pruebas fue metanol, que mezclado con una corriente sintética de aire alcanzó una concentración de 210 ppmv, la cual se hizo pasar a través de un reactor ubicado en un sistema de fotorreacción, En este sistema el aire contenido en un tanque pasa a través de un controlador de flujo másico y se mezcla con el contaminante que se encuentra en un baño frío a -13 ºC. El gas portador del contaminante es aire sintético (80 % N_2, 20 % O_2), que al mezclarse con el metanol forma la corriente reaccionante que entra en contacto con la superficie de los soportes impregnados con TiO_2, los cuales bajo la radiación de 3 lámparas BLB de 4 watts cada una, (obteniendo con esto 8 W/m^2 en el lugar de reacción), iniciaron las reacciones que producen la degradación del contaminante.

Los gases de entrada y salida del reactor se analizaron con un Cromatógrafo de Gases con detector de conductividad térmica (GC-TCD), mediante el cual se midió el porcentaje de degradación en cada argolla.

3. RESULTADOS

Para la adición del TiO_2 se realizaron los ensayos establecidos en el diseño de experimentos utilizando para cada caso el mismo orden de adición de los reactivos: silicona, solvente y por último el catalizador. Se impregnaron las argollas de acuerdo al diseño de experimentos, adicionando los reactivos en el siguiente orden: solvente, silicona y por último el TiO_2. Mediante este procedimiento se pretendía observar el efecto del orden de la adición de los reactivos en las características finales de la película obtenida.

Todas las películas obtenidas presentaron resquebrajamientos debido a la eliminación del solvente y a la forma del soporte. Al eliminar el solvente, hay un reacomodamiento molecular de los componentes de la película y ésta colapsa parcialmente generando algunas grietas, pero al estar soportada sobre una superficie cilíndrica, el efecto del reordenamiento molecular es mayor, ya que se aumentan los esfuerzos intramoleculares y se generaliza la forma agrietada final de las películas.

3.1 Caracterización de las películas obtenidas.

Análisis FTIR – ATR

Los análisis FTIR – ATR en las impregnaciones se realizaron para conocer las características superficiales de las películas impregnadas y verificar la adhesión del TiO_2 sobre el recubrimiento polimérico de las argollas. En la figura 1 se aprecia la banda de absorción característica del TiO_2 (banda ancha alrededor de 640 cm^{-1}) producida por la excitación del enlace Ti-O-Ti en la molécula del fotocatalizador. Se observa además la presencia de bandas a 2924, 2854, 1728, 1226, 1118 y 1018 cm^{-1}, la cuales son características de la silicona empleada como agente ligante. [8].

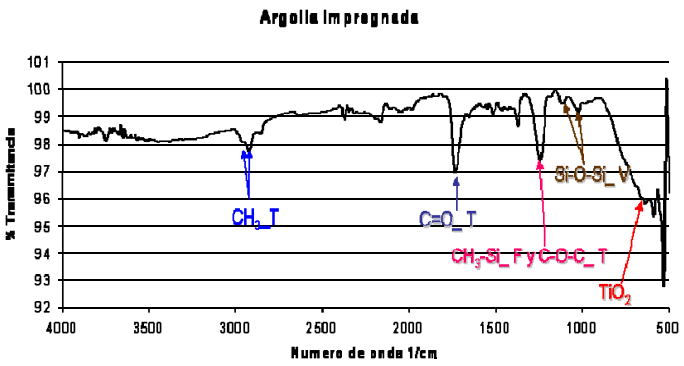
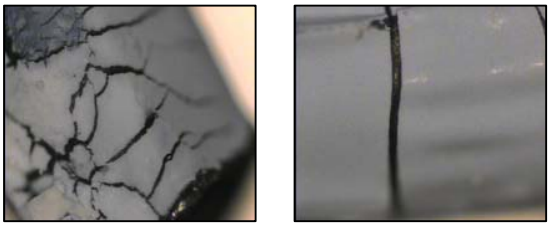


Figura 1. Espectro FTIR – ATR de una argolla impregnada.

Efecto del orden de adición de los reactivos

Las imágenes MO de las películas obtenidas al variar el orden de adición de los reactivos, muestran que este factor influye en la morfología final de la película impregnada. Al adicionar la silicona después del solvente, se obtuvo una película brillante, poco porosa, con tamaño de grano pequeño y con pocas grietas pero grandes y uniformes. Una mayor disolución de la silicona en la suspensión causa que su presencia en la película sea mayor y se obtengan características como las descritas anteriormente, típicas de materiales con altos contenidos poliméricos. En las películas en las que se adicionó primero la silicona, no se apreció una dilución total de la silicona en la mezcla, observándose en la película final una mayor porosidad, una dependencia del tamaño de grano de la cantidad del TiO_2, menos brillo y grietas que aunque más pequeñas se encontraron en mayor cantidad, con menor uniformidad y más susceptibles a los esfuerzos mecánicos experimentados por las películas, (Fig. 2).



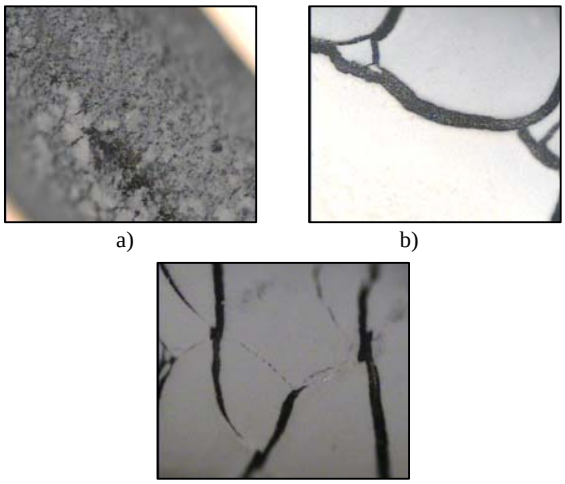
a) b)

Figura 2**:** Imágenes MO a 50X de las películas con mayor cantidad de catalizador y menor cantidad de silicona. a) Adicionando primero la silicona, b) adicionando primero el solvente.

Efecto de las cantidades adicionadas

El efecto de las cantidades de los reactivos adicionados se aprecia en mayor proporción en aquellas pruebas en las que el solvente se adicionó después de la silicona puesto que, como se mencionó anteriormente, hubo menos disolución de silicona y por ende menos presencia de ésta en la película. Es así como se puede apreciar que a mayor cantidad de silicona en la suspensión, la película presenta menos grietas y mayor brillo; de igual forma, una mayor presencia de TiO_2 en la suspensión, genera un mayor tamaño de grano de catalizador en la película formada. Se observa también que a mayor cantidad de silicona, disminuye el tamaño de grano, la porosidad de la película y el tamaño de las grietas; mientras que en las películas que poseen mayor cantidad de TiO_2 las grietas son más considerables al igual que el tamaño de grano y el espesor de la misma, constituyéndose de esta forma un efecto sinérgico entre las cantidades de TiO_2 y de silicona presentes.

Al observar la película con menor cantidad de catalizador y menor cantidad de silicona, figura 3a, las aglomeraciones de TiO_2 son muy uniformes y se distribuyen sobre toda la superficie separadas por pequeñas grietas, y su espesor es el menor obtenido. De otra parte, la película con mayor cantidad de TiO_2 y mayor cantidad de silicona, Figura 3b, presenta gran espesor, poco agrietamiento y tamaño de granos grande y con cúmulos sobre la superficie. Es posible apreciar también que la película con mayor cantidades de TiO_2 pero menor cantidad de silicona, figura 2a, es muy agrietada, poco brillante, con buena porosidad y tamaño de grano apreciable; mientras que la película con mayor cantidad de silicona y menor cantidad de TiO_2, figura 4c, presenta menor cantidad de grietas, aunque de mayor tamaño, mayor brillantez, menor porosidad, menor tamaño de grano y menor espesor.



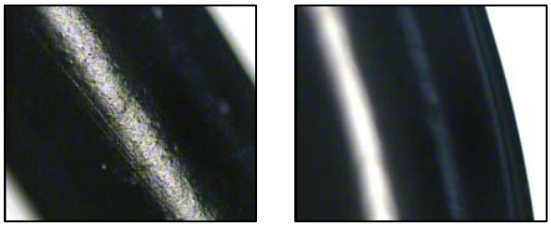
a) b)

c)

Figura 3: Imágenes MO a 50X a) película con menor cantidad de TiO_2 y menor cantidad de silicona, b) película con mayor cantidad de TiO_2 y mayor cantidad de silicona, c) Imagen MO de la película con menor cantidad de TiO_2 y mayor cantidad de silicona.

Efecto del solvente

En la imagen MO correspondiente al soporte tratado con el solvente, figura 4a, se observa una superficie que presenta rugosidades, pérdida de brillo y pequeños agujeros uniformes distribuidos sobre toda la superficie, lo que indica que hubo una dilución ligada al grado de swelling del polímero en el solvente utilizado y a la fracción soluble que tiene el polímero [9]. Estos efectos del solvente sobre la superficie benefician la impregnación del TiO_2 sobre la misma, ya que al generarsen estas imperfecciones la adhesión del catalizador por medio de la silicona es mayor que en superficies totalmente lisas como las mostradas en la Figura 4b.



a) b)

Figura 4: Imágenes MO a 50X a) recubrimiento polimérico afectado por el solvente, b) recubrimiento polimérico inicial.

Efecto de la velocidad de agitación

Durante la preparación de las películas de TiO_2, la velocidad de rotación seleccionada para la agitación de la mezcla resultó ser un parámetro importante para obtener una buena impregnación. A velocidades bajas de rotación los componentes se precipitan generando películas muy pobres en TiO_2, mientras que a altas velocidades las partículas de TiO_2 no se impregnan porque no alcanzan a adherirse a la superficie del soporte conduciendo, nuevamente, a la generación de películas muy pobres en TiO_2.

La Tabla 1 nos muestra el análisis Elemental de TiO_2 por Colorimetría en cada uno de los soportes impregnados en el orden 2 (solvente, silicona, TiO_2)

Tabla 1. Cantidad de TiO_2 impregnado por gramo de soporte fotoactividad

Muestra	gr TiO2/gr soporte
1	0,0010440
2	0,0012439
3	0,0012280
4	0,0010094
5	0,0014650
6	0,0013579
7	0,0009650
8	0,0008083
9	0,0019789

3.2 Pruebas de actividad catalítica.

La tabla 2 nos muestra los resultados de las pruebas de actividad catalítica que fueron realizadas para cada una de las argollas impregnadas.

De acuerdo a los resultados anteriores se observa que la película que mostró mayor actividad catalítica es la correspondiente a el experimento No 1-orden 2, las cuales obedecen a las siguientes condiciones: orden 2, 1.5% de TiO_2 y 1.8% de silicona.

Tabla 2. Resultados de las pruebas de actividad catalítica

Experimento No	% de degradación	
	Orden 1*	Orden 2*
1	55	60
2	0	3
3	21	14
4	4	27
5	5	34
6	3	27
7	3	20
8	22	3
9	1	43

* Orden de adición de los reactivos:
Orden 1: Ligante → TiO_2 → Solvente.
Orden 2: Solvente → Ligante → TiO_2.

Todas las pruebas mostraron un comportamiento similar, en el que se observa una etapa inicial de adsorción del contaminante sobre el catalizador, luego la concentración alcanza un equilibrio correspondiente a la fotodegradación. (Fig. 5)

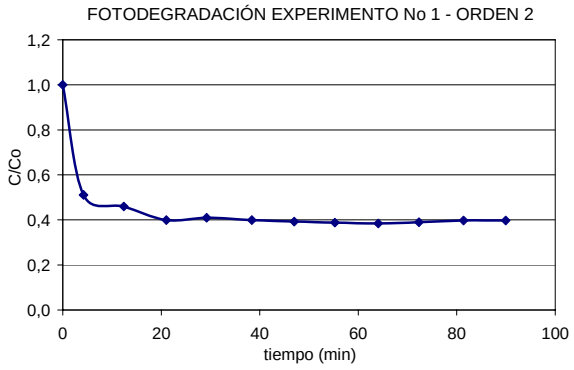


Figura 5: Cambio de la concentración en le tiempo para el experimento de mayor fotodegradación

Adicionalmente se realizaron 2 blancos; adsorción en oscuro y fotólisis, en los cuales se muestran los equilibrios de adsorción sobre el catalizador que sufren las moléculas del contaminante y el efecto de la radiación incidente sobre el contaminante, conocido como fotólisis. Cabe notar que aunque la radiación tiene un efecto notable en la degradación del metanol, la acción combinada del TiO_2 con la radiación es mucho más eficiente para la destrucción del mismo, justificando así el uso de la fotocatálisis heterogénea en los procesos de degradación en fase gas de VOCs con miras al desarrollo de tecnologías para la remediación atmosférica en los futuros días.

4. CONCLUSIONES

El método del agente ligante es eficiente para el soporte de polvos de TiO_2 prefabricado sobre los recubrimientos poliméricos debido a que se obtienen recubrimientos uniformes, mecánicamente estables y de fácil manipulación para su posterior aplicación. Tanto el material soporte, como el agente ligante son económicos y de fácil adquisición por ser materiales de uso común, lo que lo convierte en un método de bajo costo de soporte de materiales semiconductores.

La morfología de las películas depositadas depende tanto del orden en el que se realice la mezcla inicial de los reactivos utilizados para el soporte, como de las cantidades que se adicionen de estos, ya que existe sinergia entre las cantidades de estos y la naturaleza de los mismos.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] M. Okuya, N. Prokudina, K. Música, S. Kaneko. "TiO_2 thin films synthesized by the spray pyrolysis deposition (SPD) technique" Journal of the European Ceramic Society, vol 19. pp. 903-906, Jun 1999.

[2]. A. Fujishima, X. Zhang. "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches" C. R. Chimie, vol 9, pp 750–760, May – Jun 2006.

[3]. A. Vorontsov, D. Kozlov, P. Smirniotis and V. Parmon. "TiO_2 Photocatalytic Oxidation: III. Gas-Phase Reactors". Kinetics and Catalysis, vol 46, No. 3. pp. 437-444. May 2005.

[4]. M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, CYTED, Ciemat 2004, p. 388.

[5]. Muradov, Z. Nazim. "Method for immobilizing semiconductors and noble metals on solid surfaces" US patent 5,246,737.

[6]. O. Carp, C. Huisman, A. Reller. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide" Progress in Solid State Chemistry, vol 32 pp 33–177, Jan 2004.

[7]. H. Chun, Y. Wang, H. Tang. "Preparation and characterization of surface bond conjugated TiO_2/SiO_2 and Photocatalysis for azo dyes" Applied Catalysis B: environmental. vol 30 pp 277-285 Mar 2001.

[8]. I. Skeist. *Hand book of Adhesives*. Van Nostrand reinold, Second Edition, New jersey, 1977, p. 921

[9] Monteavaro L, Da Silva E, Costa A, Samios D, Gerbase A, Petzhold C. "Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization"Journal of the American Oil Chemists´ Society. vol 82. pp 365–371, May 2005.