ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO EN FASE ANATASA

Ariel Kleiman [1], María Laura Vera [2], Adriana Márquez [1], Marta Litter [2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 1017-1021

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO EN FASE ANATASA

Ariel Kleiman [1], María Laura Vera [2], Adriana Márquez [1], Marta Litter [2]*

1: Instituto de Física del Plasma, CONICET-Dpto. de Física, FCEN, Universidad de Buenos Aires. Argentina
2: Unidad de Actividad Química, CAC, Comisión Nacional de Energía Atómica. San Martín, Buenos Aires, Argentina

** E-mail: amarquez@df.uba.ar*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

En este trabajo se presentan resultados de experimentos fotocatalíticos realizados con películas delgadas de anatasa obtenidas mediante un arco catódico sobre sustratos de vidrio a distintas temperaturas. Se realizaron ensayos con 4-clorofenol y de reducción de Cr(VI) en presencia de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido cítrico. Se comparó la respuesta fotocatalítica de estos films con la de un recubrimiento obtenido por inmersión mediante dip-coating en una suspensión de TiO_2 Degussa P-25. Las muestras fueron caracterizadas además por difracción de rayos X (XRD), tests de adhesión y mediciones de transmisividad. Las placas recubiertas con TiO_2 por descarga de arco dieron buenos porcentajes de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA y mostraron una muy buena adhesión.

Palabras Claves: *TiO_2, Anatasa, Fotocatálisis, Arcos catódicos*

Abstract

This work presents results of photocatalytic experiments realized with anatase thin films grown with cathodic arcs on glass substrates at different temperatures. Experiments with 4-chlorophenol and Cr(VI) reduction in presence of ethylenediaminetetraacetic (EDTA) and citric acid were realized. The photocatalytic response of these films was compared with that of a film prepared by dip-coating immersion in a TiO_2 Degussa P-25 suspension. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), adhesion tests, and transmittance measurements. The coatings obtained with the cathodic arc presented good Cr(VI) reduction percentages and showed a very good adhesion.

Keywords*: TiO_2, Anatase, Photocatalysis, Cathodic arcs*

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio ha sido extensamente investigado, debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas que le permiten ser un material apto para una gran variedad de aplicaciones [1]. Una de las áreas que ha despertado mayor interés es el empleo de películas delgadas de TiO_2 en procesos de fotocatálisis heterogénea [2] aplicados a la purificación de agua. El proceso fotocatalítico es iniciado por la absorción de un fotón con energía igual o mayor que el band-gap del TiO_2 (~ 3 eV) que produce un par hueco-electrón en la superficie, los cuales son removidos mediante quimiabsorción, dando lugar a la formación de O^{2-} y HO. Ambas especies, altamente reactivas, participan en la degradación de los microorganismos descontaminando el agua en forma simple y económica.

El TiO_2 presenta tres fases cristalinas distintas: rutilo, anatasa y brookita, siendo las dos primeras las comúnmente observadas en películas delgadas. El rutilo es la única fase termodinámicamente estable, mientras que las otras dos son metaestables a cualquier temperatura pero pueden retenerse en materiales nanoestructurados [3]. Se ha encontrado que la fase anatasa es la que resulta más eficiente en procesos fotocatalíticos [4].

La producción de películas delgadas de TiO_2 ha sido desarrollada por una gran variedad de técnicas de deposición, tales como sol-gel, sputtering, ablación láser, CVD, dip-coating y arcos catódicos. Recientemente se ha estudiado la eficiencia de films de TiO_2 obtenidos por técnicas de anodización y

ablación láser pulsada en la degradación de ácido esteárico. Las películas crecidas por ablación láser mostraron una mayor actividad pero presentaron una mala adhesión al sustrato [5].

Los arcos catódicos resultan atractivos en la producción de recubrimientos superficiales por su simplicidad comparada con otras tecnologías y por la alta tasa de evaporación. En estos equipos se genera una descarga eléctrica de alta corriente (~100 A) y baja tensión (~20 V) entre dos electrodos inmersos en una cámara de vacío. Desde la superficie del cátodo son eyectados iones metálicos con energías entre 20-100 eV. Si se inyecta un gas reactivo a presiones entre 10^{-2}-10^{3} Pa, los iones se combinan químicamente con el gas y pueden depositarse una gran variedad de compuestos. Las características del recubrimiento obtenido dependen fuertemente de la temperatura durante el proceso de deposición. Sobre sustratos de vidrio, a temperaturas menores a 300 ºC se obtiene TiO_2 amorfo, y a temperaturas entre 300-400 ºC se obtiene anatasa [6]. El TiO_2 amorfo puede cristalizarse en un tratamiento térmico posterior a 400 ºC.

El cromo hexavalente es un contaminante de aguas residuales industriales (galvanoplastía, acabado de metales, procesos electrónicos, pigmentos y pinturas, tintura de cueros, etc.). Debido a su toxicidad aguda, sus efectos carcinogénicos y mutagénicos y su alta movilidad en aguas, su concentración en agua potable ha sido regulada en muchos países. La remoción del Cr(VI) se realiza generalmente por reducción a Cr(III), que se considera no tóxico. El agregado de un donor de electrones como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) acelera notablemente la reducción fotocatalítica del Cr(VI) [7]. El sistema mixto Cr(VI)/EDTA puede ser considerado como modelo de aguas residuales reales, en los que están presentes a la vez sustancias oxidantes y reductoras.

En este trabajo se presenta el estudio de la respuesta fotocatalítica, en distintos ensayos, de películas de anatasa obtenidas por arcos catódicos, y se compara con la respuesta de un recubrimiento de TiO_2 Degussa P-25 realizado por inmersión mediante dip-coating.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El equipo utilizado para la obtención de los recubrimientos ha sido descrito en detalle anteriormente [8]. Se empleó un arco continuo de 120 A entre un cátodo de titanio y la cámara de vacío que actuó como ánodo conectada a tierra. Se trabajó en un ambiente de oxígeno a presiones en el rango 1-3 Pa. Se utilizaron sustratos de vidrio de 3x3 cm^2, colocados a 30 cm del cátodo, sobre un calefactor que permitió fijar la temperatura hasta 400 ºC con una precisión del 10%. Se obtuvieron muestras a temperatura ambiente y a 400 ºC con tiempos de exposición a la descarga de 5 min. Las películas crecidas a temperatura ambiente fueron calentadas posteriormente a 400 ºC durante 1 h en aire a presión atmosférica.

Para comparar la eficiencia fotocatalítica, se recubrió por dip-coating (a una velocidad de 3,3 mm/seg) una placa de vidrio con una capa de TiO_2; para el recubrimiento se usó una suspensión de TiO_2 Degussa P-25 (5% p/v en agua, pH 2,5 ajustado con $HClO_4$ 1 M). Luego de la impregnación, la placa se secó en estufa a 75 ºC por 20 h y se calcinó en mufla a 400 ºC durante 1 h.

Las muestras fueron pesadas antes y después de ser recubiertas para determinar gravimétricamente la cantidad de TiO_2 adherida. La estructura cristalina de los films fue analizada por difracción de rayos X (XRD) (Philips PW 3710) con la técnica de incidencia rasante empleando un ángulo de incidencia de 1º. Se midió la transmisividad de los films en el rango 300 a 800 nm (Shimadzu UV3101PC). Se estudió también la adhesión de los films al sustrato realizando los test scotch y scratch. Para el scotch se utilizó una cinta adhesiva comercial y se emplearon muestras de aproximadamente 1 cm^2. Para el scratch (CSEM Revetest) se empleó una punta de diamante de 0,2 mm de radio con una carga máxima de 10 N a una velocidad de 2 N/mm y se observó la superficie con microscopio óptico.

Se realizaron ensayos de fotocatálisis para tres soluciones diferentes: 4-clorofenol en agua Milli-Q $2 \cdot 10^{-4}$ M a pH 3, solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7.H_2O$) a pH 2 con una relación de concentraciones molares [ácido cítrico]/[Cr(VI)] = 1,25 y solución de dicromato de potasio y EDTA ([EDTA]/[Cr(VI)] = 1,25) a pH 2. En todos los casos el pH fue ajustado con $HClO_4$ 1M. Se expusieron a la luz UV muestras de 5,32 cm^2 de área de cada uno de los films en placas de Petri de vidrio de borosilicato sumergidas en 30 ml de cada solución. El sistema se irradió con un reflector Philips QVF 135 (máxima emisión en el UV a 365 nm), con una intensidad media de 5300 $\mu W/cm^2$ medida con un radiómetro Spectroline DM-

365 XA (λ = 365 nm). La irradiación se realizó durante 3 h en los primeros dos ensayos y durante 6 h en el último. Los cambios en la concentración de Cr(VI) se siguieron por espectroscopía UV (espectrofotómetro de arreglo de diodos UV-Vis HP 8453 A) midiendo la absorbancia a 352 nm de las muestras diluidas 1/10 en agua Milli-Q. Para la medición de 4-clorofenol se midió la absorbancia a 225 nm. Previamente a cada ensayo, las muestras fueron lavadas con abundante agua Milli-Q y secadas en estufa a 75 ºC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las películas de TiO_2 depositadas mediante el arco catódico resultaron transparentes, con una tonalidad uniforme a inspección visual. En la Figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a una muestra crecida a 400 ºC y otra crecida a temperatura ambiente y cristalizada en tratamiento térmico posterior. En la misma figura se indican los picos de Bragg correspondientes a anatasa. Se observa que ambas muestras estas compuestas puramente por anatasa. En la Figura 1 se encuentra también el difractograma obtenido para un recubrimiento de P-25 realizado por dip-coating que, como se observa, contiene también pequeñas cantidades de TiO_2 en fase rutilo. En la Tabla 1 se muestra la cantidad de TiO_2 (μ) adherida a cada muestra. Puede observarse que la masa depositada en la muestra obtenida a temperatura ambiente duplica a la cantidad presente en la muestra crecida a 400 ºC. Esta relación coincide con la que se observa para las áreas debajo de los picos máximos de XRD (Figura 1). En general, las muestras cristalizadas en la deposición tuvieron menos masa que las cristalizadas en tratamiento térmico.

Se observó que la transmisividad media, para longitudes de onda mayores a 360 nm, fue de aproximadamente 80% en las muestras crecidas por arcos y cercana al 90% en la obtenida por dip-coating. En todos los casos, se observó una abrupta caída de la transmisividad para longitudes de onda menores debido a la absorción UV.

Al realizar el test de la cinta adhesiva a la muestra obtenida por dip-coating se observó que el material se desprendió casi completamente. En las muestras crecidas por arco no se advirtió desprendimiento del film en este test. Luego del scratch se observó material desprendido, ya para la carga mínima, en la muestra crecida a temperatura ambiente (Figura 2a), mientras que en la obtenida a 400 ºC (Figura 2b) no se advierte desprendimiento de material, sino sólo fracturas en el sustrato debido al esfuerzo realizado por la punta de diamante.

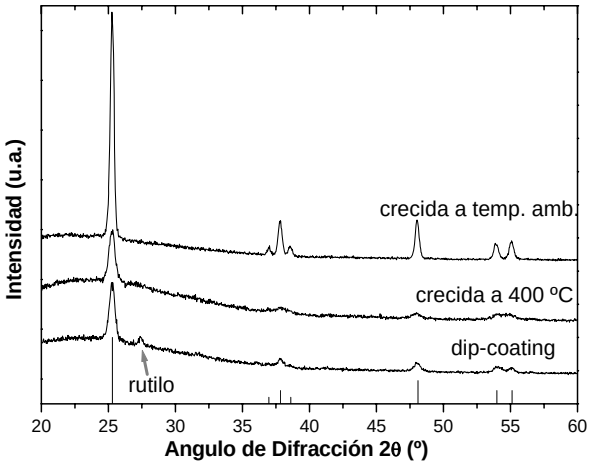


Figura 1. Difractogramas de rayos X. Las barras indican las posiciones de los picos de Bragg para anatasa.

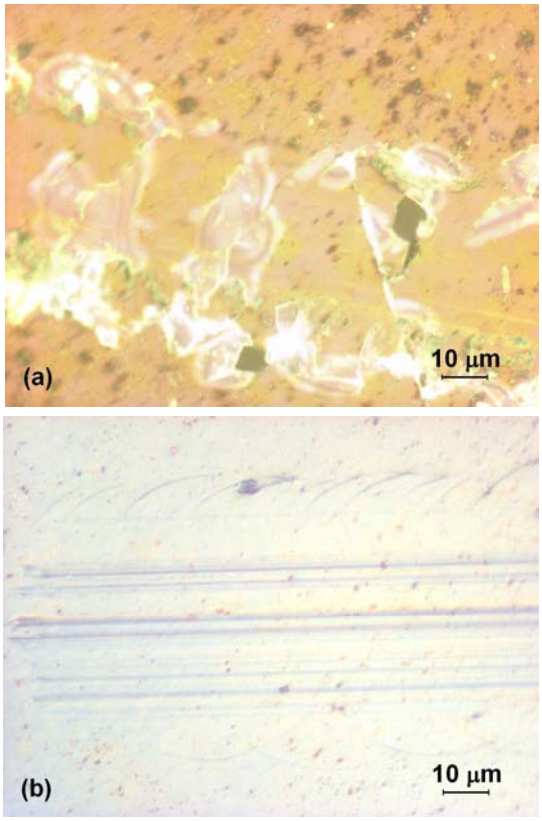


Figura 2. Fotografías de los films crecidos a (a) temperatura ambiente y (b) 400 ºC tomadas con microscopio óptico luego del scratch.

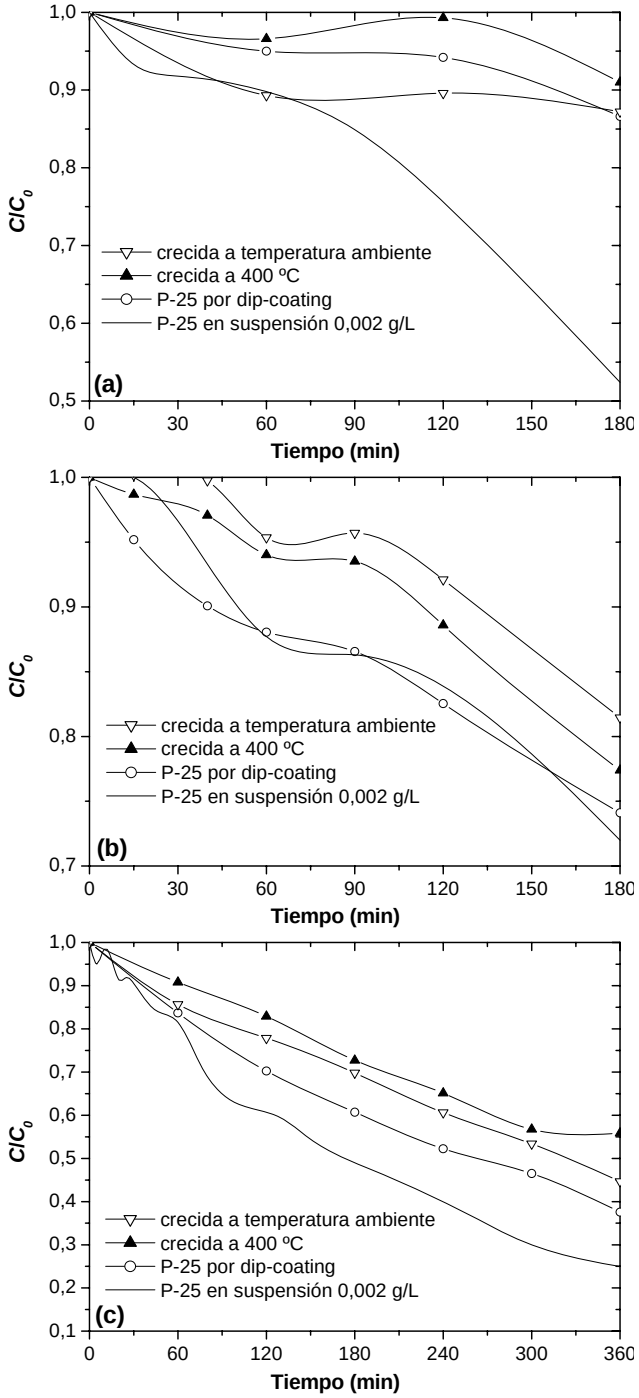


Figura 3. Variación de la concentración relativa en el tiempo de irradiación para los ensayos de (a) 4-clorofenol, (b) dicromato de potasio-ácido cítrico y (c) dicromato de potasio-EDTA.

Tabla 1. Cantidad de TiO_2 adherida a las muestras (μ).

Film crecido	*μ (mg/cm²) ± 10%*
a temp. amb.	0,067
a 400 ºC	0,033
por dip-coating	0,023

En la Figura 3 se muestran los resultados de los ensayos de fotocatálisis obtenidos para los films crecidos por arco catódico y la muestra obtenida por dip-coating. Se grafican también los resultados para una suspensión de P-25 de concentración 0,002 g/L a modo de referencia. Esta concentración se determinó a partir de la cantidad de TiO_2 en la muestra obtenida por dip-coating y del volumen de solución irradiado. En la Figura 3a se muestra la variación de la concentración relativa de 4-clorofenol registrada para las tres muestras. Se observan, luego de las 3 horas de irradiación, decaimientos cercanos al 13 % para los films obtenidos por dip-coating y por arco a temperatura ambiente, y del 9 % para el film crecido a 400 ºC. Para el ensayo de reducción de Cr(VI) en ácido cítrico (Figura 3b) se observan disminuciones del 26 % para la muestra obtenida por dip-coating y 23 y 19 % para las crecidas por arcos a 400 ºC y temperatura ambiente, respectivamente. En la Figura 3c, donde se muestran los resultados de reducción de Cr(VI) en EDTA, se observan decaimientos del 40, 27 y 30 %, respectivamente, a las 3 horas, y del 63, 44 y 53 % a las 6 horas de irradiación. La disminución de la eficiencia del P-25 soportado respecto de la suspensión, que se observa en algunos casos, puede asociarse a limitaciones de transferencia de masa por la menor área disponible. En el experimento de dicromato de potasio-EDTA se observaron las mejores respuestas de los films. La mayor eficiencia en la reducción de Cr(VI) de la muestra obtenida por dip-coating puede atribuirse a la peculiar reactividad intrínseca del TiO_2 Degussa P-25 [9].

4. CONCLUSIONES

Todos los films estudiados en este trabajo presentaron a la anatasa como fase predominante y resultaron altamente transparentes en el rango visible. En los ensayos realizados con 4-clorofenol se registraron actividades relativamente bajas en todas las muestras. En cambio, se obtuvieron muy buenos porcentajes de reducción de Cr(VI) en presencia de EDTA, y los resultados obtenidos para los films sintetizados con arcos catódicos no se alejaron significativamente del de la placa recubierta con P-25 empleada como control. En la reducción de Cr(VI) en presencia de ácido cítrico, la actividad resultó levemente menor para todas las muestras, comparada con la del ensayo de EDTA; aunque en este caso los resultados fueron similares al que se obtuvo para el P-25 en suspensión. Si bien la

respuesta fotocatalítica de los films crecidos con arcos catódicos resultó, en general, ligeramente menor, los mismos poseen una adhesión ampliamente superior, en particular las muestras crecidas a 400 ºC que superaron ambos tests.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, el CONICET y la Universidad de Buenos Aires. Los autores agradecen la colaboración de Diego Lamas (CINSO, CONICET-CITEFA) en los estudios de XRD, Martín Mirenda (DQIAQF, FCEyN, UBA) en las mediciones de transmisividad y Elena Forlerer (CAC-CNEA) en el test de scratch.

6. REFERENCIAS

[1] Diebold U. *Surf. Sci. Rep.* 2003; **48**: 53-229.

[2] Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T. *TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and applications*. Tokyo (Japón): BKC, 1999.

[3] Zhang H, Banfield JF. *J. Phys. Chem.* 2000; **B 104**: 3481-3487.

[4] Jang HD, Kim SK, Kim SJ. *J. Nanopart. Res.* 2001; **3**: 141-147.

[5] Brunella MF, Diamanti MV, Pedeferri MP, Di Fonzo F, Casari CS, Li Bassi A. *Thin Solid Films.* 2007; **515**: 6309-6313.

[6] Kleiman A, Márquez A, Lamas DG. *Surf. Coat. Technol.* 2007; **201**: 6358-6362.

[7] Doménech X, Litter MI, Mansilla HD, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea; Remoción de Contaminantes Metálicos". Texto colectivo elaborado por la Red CYTED VIII-G, M.A. Blesa (Editor), La Plata (Argentina): Digital Grafic, 2001, p. 121-141.

[8] Márquez A, Blanco G, Fernández de Rapp ME, Lamas DG, Tarulla R. *Surf. Coat. Technol*. 2004; **187**: 154-160.

[9] Navío JA, Testa JJ, Djedjeian P, Padrón JR, Rodríguez D, Litter MI. *Applied Catalysis A* 1999; **178**: 191-203.