

Síntesis, caracterización y evaluación de una película de polipirrol electropolimerizada con nanopartículas de TiO_2 , para utilización en Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

Karol Villamil*, María Cortés*, Catalina Arredondo*, Víctor Sarria* , César Quiñones**

*Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogota, Colombia.
E-mail:vsarria@uniandes.edu.co

**Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

RESUMEN

Se realizó la síntesis de un nuevo material con características fotocatalíticas, el cual consiste en una película de polipirrol electropolimerizada con nanopartículas de titanio degussa p-25 usando la técnica de voltametría cíclica. Esta película se caracterizó por medio de difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Análisis por energía dispersa de rayos X (EDX). Por medio de los resultados de la caracterización del material se puede corroborar la presencia de titanio en el polipirrol de forma casi uniforme. Posteriormente, se evaluó la eficiencia del material fotocatalizador, por medio de experimentos de degradación de un contaminante modelo (fenol) irradiando con luz ultravioleta (UV) y con luz blanca. Usando el material sintetizado, se logró la degradación del fenol tanto con luz UV como con luz blanca, con un eficiencia del 98% y 38% respectivamente. El fotocatalizador soportado, representa una nueva aproximación para superar las limitaciones de la fotocatalisis heterogénea, al no necesitar la posterior separación del TiO_2 y al ser activo con luz blanca.

Palabras clave: Dióxido de titanio, polipirrol, fotocatalisis heterogénea, POAs, fotodegradación.

ABSTRACT

The synthesis of a new material with photocatalytic characteristics consists of a film of polypyrrole electropolymerized with nanoparticles of titanium Degussa P-25. The material film was synthesized using the technique of cyclic voltammetry. This film was characterized using X-ray Diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray Analysis (EDX). From the results of the characterization of the material, the presence of TiO_2 in polypyrrole film of almost uniform form was corroborated. The photoactivity of this material was evaluated, performing several degradation experiments of a model pollutant (phenol) under the irradiation of UV light and visible light. Phenol degradation efficiencies of 98% and 38%, were attained using the UV lamp and visible light, respectively. Nevertheless, using the UV lamp was more efficient, this material open an interesting approach to use visible light for photocatalysis degradation of phenol. Immobilization of TiO_2 on a conducting polymer could represent a new alternative to the immobilization of TiO_2 catalyst.

Keywords: Titanium, polypyrrole, heterogeneous photocatalysis, photodegradation.

1. INTRODUCCION

En los últimos años los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) se han presentado como una nueva alternativa para el tratamiento de aguas residuales que contienen compuestos difícilmente biodegradables [1].

Uno de los POAs más prometedores es la fotocatalisis heterogénea. Este proceso necesita luz ultravioleta (UV) y un fotocatalizador, para generar radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) por medio de un mecanismo de oxidoreducción. Estos radicales tienen un alto potencial de oxidación, lo que favorece la degradación de compues-

tos orgánicos presentes en el agua, transformándolos en intermediarios biodegradables, CO_2 y agua [2].

El fotocatalizador más utilizado es el TiO_2 , este es un material semiconductor que si es irradiado con luz de longitudes de onda menores de 380 nm, puede obtener la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (bandgap), y de esta forma generar radicales hidroxilo [3].

Sin embargo, la fotocatálisis presenta dos grandes limitaciones para su aplicación en la remediación ambiental. (i) Generalmente el TiO_2 es utilizado en suspensión, por lo que es necesario realizar un proceso de separación posterior a la fotoreacción. (ii) La fuente de luz que usualmente se utiliza para esta clase de procesos es la luz UV.

Por esta razón se han planteado soportar el TiO_2 sobre una superficie para evitar una separación posterior a la fotoreacción, usando un material de soporte adecuado para disminuir el bandgap [4].

Los polímeros conductores, polímeros con la capacidad de conducir la electricidad [5,6] se presentan como una alternativa viable para soportar el TiO_2 . Estos podrían aportar ventajas importantes a los POAs. Los polímeros son materiales de fácil manejo y muy versátiles. Adicionalmente, el polímero por ser un material conductor podría de alguna forma disminuir la distancia entre la banda de valencia y la banda de conducción. Esto traería como consecuencia una disminución en la energía necesaria para excitar el electrón disminuyendo el fenómeno de recombinación. Además al disminuir la energía necesaria para llevar a cabo la fotoreacción, el proceso podría realizarse con luz visible de forma eficiente, lo que sería muy ventajoso desde el punto de vista ambiental y económico.

En esta investigación, se plantea realizar la síntesis, la caracterización y la evaluación de una película de polímero conductor (polipirrol) electropolimerizada con nanopartículas de TiO_2 , para utilización en procesos de oxidación avanzada (POAs). Se espera obtener un material con propiedades fotocatalíticas, para la remoción de contaminantes orgánicos en agua.

2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis

2.1.1 Síntesis del Material Fotocatalizador (Polipirrol con nanopartículas de TiO_2)

La síntesis del material se realizó en una celda electroquímica (Figura 1), utilizando como electrodo de referencia (Ag/AgCl), electrodo de trabajo (Au o vidrio conductor) y contraelectrodo (lamina de Au).

Primero se realizó la limpieza del electrodo de trabajo;

para el electrodo de Au se utilizaron suspensiones de diamante y para las placas de vidrio conductor se utilizaron: acetona, agua desionizada y jabón no iónico. Luego se adicionó 0.03 M de TiO_2 degussa P-25 en 10 ml del electrolito soporte (HCl 0.1N) y se llevó al ultrasonificador durante 50 minutos. A la suspensión anterior se agregó 0.1M de pirrol previamente destilado y se agitó durante 45 minutos en oscuridad. Finalmente la suspensión con TiO_2 y pirrol se agregó a la celda electroquímica, para llevar a cabo la electropolimerización por medio de la técnica de voltametría cíclica. Durante las voltametrías, se irradia con una lámpara de luz UV de baja potencia (4W). La voltametría cíclica se realizó utilizando un Potenciostato Gamry Moder PCI4-750, utilizando los siguientes parámetros: potencial inicial -0.3V, potencial final 0.9V y 45 ciclos. Estos potenciales aplican cuando el electrodo de trabajo es una placa de vidrio conductor. La Figura 2 presenta los voltamogramas en los cuales se pueden observar las señales características del pirrol y polipirrol, respectivamente. Lo cual nos indica que efectivamente se está dando la polimerización.

Figura 2. Montaje celda electroquímica

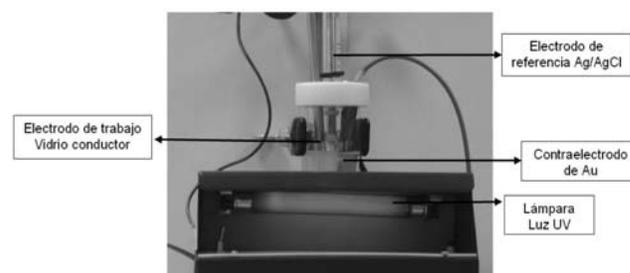
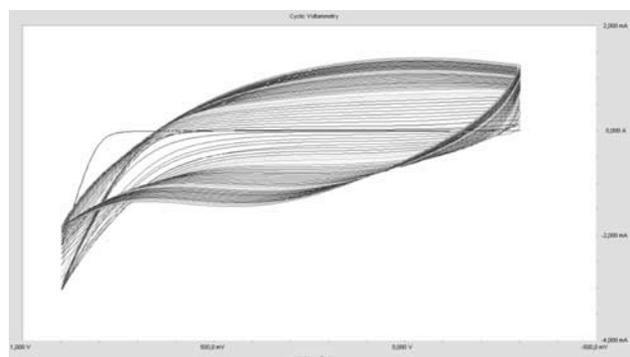


Figura 2. Voltametría cíclica de Polipirrol electro polimerizado con nanopartículas de TiO_2 degussa p-25 sobre placa de vidrio conductor



Finalmente se obtiene una película de material de muy poco grosor sobre la placa de vidrio conductor o de Au, según sea el caso.

2.1.2 Síntesis de película de Polipirrol

Se sintetizaron películas de polipirrol, esto con el fin de

utilizarlas como punto de comparación en la caracterización y evaluación del material fotocatalizador. La síntesis de la película de polipirrol se realizó agregando 0.1M de pirrol previamente destilado a 10 ml del electrolito soporte (HCl 0.1N) en una celda electroquímica por medio de una voltametría cíclica llevada a cabo bajo las mismas condiciones y parámetros de la síntesis del material.

2.2 Caracterización del material

La caracterización del material se realizó por medio de tres técnicas: la primera es la caracterización por difracción de rayos X (XRD), por la cual se puede llegar a determinar los compuestos que se encuentran en la muestra y su estructura cristalina, la segunda es la Microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual se utiliza para la observación y análisis de superficies, suministrando información de relieve, textura, tamaño y forma. La última técnica la cual se llevó a cabo en el mismo equipo, es el análisis por energía dispersa de rayos X (EDX) esta técnica proporciona información de la composición química de la muestra.

2.3 Evaluación del material

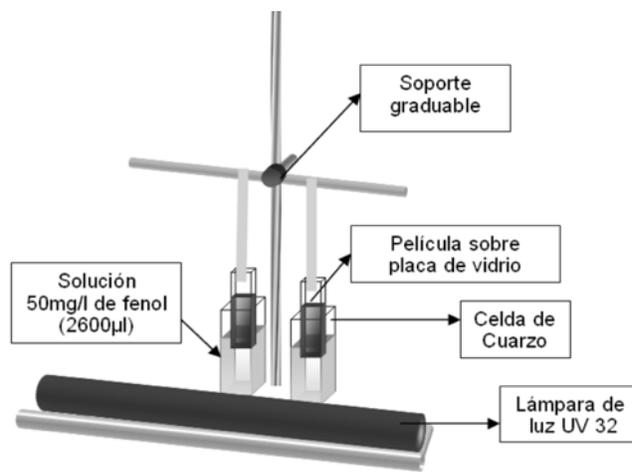
Para evaluar el material y determinar si tenía propiedades fotocatalíticas se llevaron a cabo varios experimentos utilizando como compuesto orgánico a degradar el fenol. Inicialmente se realizó una curva de calibración preparando varias soluciones de fenol a distintas concentraciones y midiendo la absorbancia a una $\lambda=270\text{nm}$ en un espectrofotómetro Genesys 5.

Luego se diseñó y realizó un montaje para la evaluación del material fotocatalizador. En la Figura 3 se muestra el montaje de evaluación, el cual consta de una celda de cuarzo, con 2600 μl de solución (50mg/l) de fenol, irradiado con una lámpara de luz UV o con una lámpara de luz blanca ambas de 32 W. En el interior de la celda se encuentra un placa de vidrio conductor sobre la cual se encuentra la película que se quiere evaluar y que está en contacto con el líquido. Esta placa va sujeta desde la parte superior para no estar completamente sumergida en la solución. La placa de vidrio puede ser retirada en cualquier momento del experimento para llevar la celda de cuarzo al espectrofotómetro y determinar si la composición del fenol ha cambiado en el tiempo.

Para tratar de determinar si en realidad el material es el que está generando que el fenol se degrade y no existan otros factores que estén afectando la fotodegradación, en el montaje no solo se evaluó el material sintetizado (Polipirrol con nanopartículas de TiO_2), sino que también se evaluaron películas de polipirrol, una placa de vidrio conductor sin ninguna película y una celda de cuarzo sin ninguna placa en su interior.

La evaluación se llevó a cabo irradiando con luz UV y en otros casos con luz Blanca.

Figura 3. Diagrama del montaje de evaluación

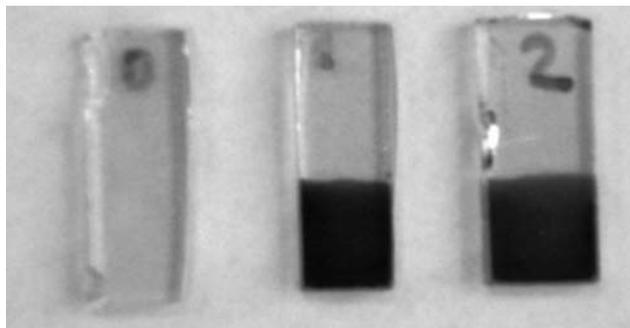


3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 Síntesis

El material se sintetizó en tres electrodos de trabajo diferentes, un electrodo de Au circular, una lámina de Au y placas de vidrio conductor. En la Figura 4 se muestran algunas de las películas sintetizadas sobre vidrio conductor.

Figura 4. Polipirrol y TiO_2 sintetizados electroquímicamente sobre vidrio conductor. (0) vidrio conductor solo, (1) película de polipirrol y (2) película del material sintetizado.



Para llegar a determinar cuáles eran los parámetros que mejor se adaptaban para sintetizar las películas de material fotocatalizador, se realizaron varios experimentos, primero sobre electrodos de Au con un área considerablemente pequeña, luego se utilizaron laminas de Au con un área mucho mayor y finalmente se utilizaron placas de vidrio conductor. Estas últimas se utilizaron con mayor regularidad a lo largo de todo el proyecto, ya que se contaba con un mayor número de placas de laminas de oro; por otro lado, las placas tienen el tamaño adecuado para realizar la evaluación del material dentro de la celda de cuarzo.

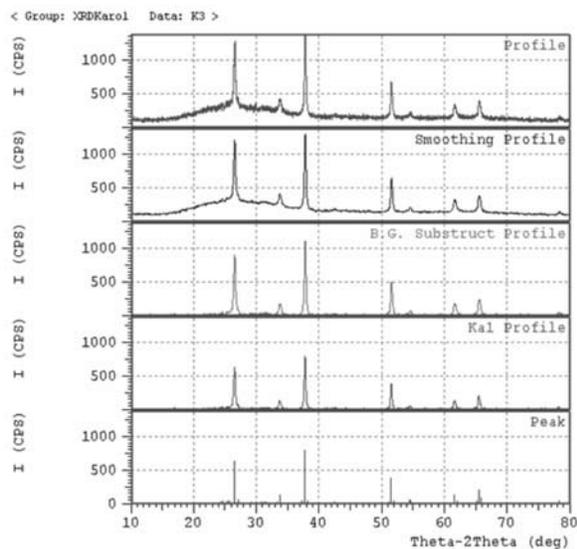
Los parámetros de la voltametría cíclica varían de acuerdo con el material del electrodo de trabajo. Para las placas de vidrio conductor la concertación de titanio y el número de ciclos se fijaron en 0.03M y 45 ciclos, y los potenciales inicial y final fueron -0.3V y 0.9V respectivamente. Para llegar a determinar que estos eran los parámetros que más beneficiaban las síntesis del material se realizaron muchos experimentos a distintos potenciales y ciclos, además de un soporte teórico, basado en experiencias anteriores con polipirrol y TiO_2 [5,9,10]. Cabe aclarar que estos no son los parámetros óptimos para al síntesis del material; para obtenerlos se deben realizar experimentos mucho más exhaustivos y rigurosos

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Con esta técnica se analizaron seis películas, dos soportados sobre laminas de oro y cuatro soportadas sobre placas de vidrio conductor; de estas cuatro películas sintetizadas sobre placas de vidrio conductor, tres películas eran del material sintetizado a distintas concentración de TiO_2 en la celda electroquímica y la otra película era de polipirrol. En la figura 5 se puede apreciar el XRD de una película de material fotocatalizador sintetizada con una concentración de 0.03 M de TiO_2 en la celda electroquímica.

Figura 5. XRD del material sintetizado.



La caracterización con esta técnica no aportó mucho al proyecto, ya que al analizar las señales del polipirrol y del material por separado no se encontraron diferencias muy significativas en las señales, se sabía que la estructura cristalina de TiO_2 "Anatasa" debe tener un pico pronunciado en 27 (2θ [°]), aunque este aparece, no se pudo determinar con certeza que corresponde a la Anatasa.

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Análisis por energía dispersa de rayos X (EDX)

El SEM y EDX se realizaron en el microscopio electrónico de transmisión del la Universidad Nacional de Colombia, para estas dos pruebas se analizaron las mismas películas, tres de material fotocatalizador y una película de polipirrol.

El SEM suministró información de relieve, textura, tamaño y forma del material caracterizado como se puede observar en la figuras 6,8 y 10. El EDX proporcionó información de la composición química, sin determinar el porcentaje de cada compuesto dentro de la muestra.

A continuación se presentan algunas de las imágenes de la caracterización con la técnica SEM para una película de pyrrole y material fotocatalizador con sus respectivo EDX.

Figura 6. Imagen película de polipirrol (2000x)

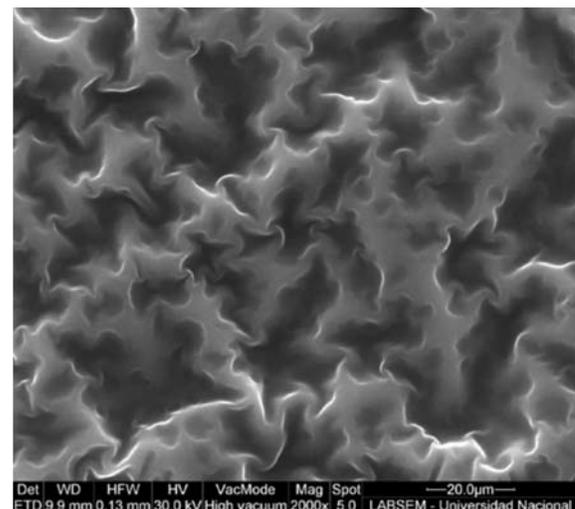
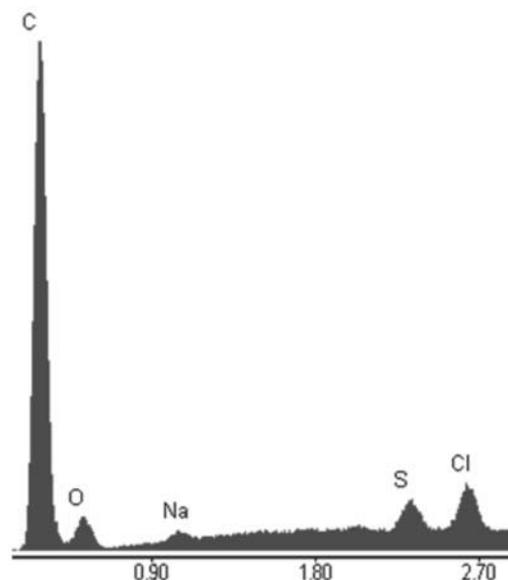


Figura 7. (EDX) Composición química de una película de polipirrol (Figura 6)



Como se puede apreciar en la figura 8, la cual corresponde al material fotocatalizador, el titanio se encuentra soportado sobre el polipirrol de forma casi regular y uniforme a lo largo de la película. Para confirmar que estos puntos blancos en la imagen correspondieran al TiO_2 , se analizó con mas profundidad uno de los granos blancos de esta muestra (figura 10).

Figura 8. Imagen película de polipirrol electropolimerizada con nanopartículas de Titanio (15000x)

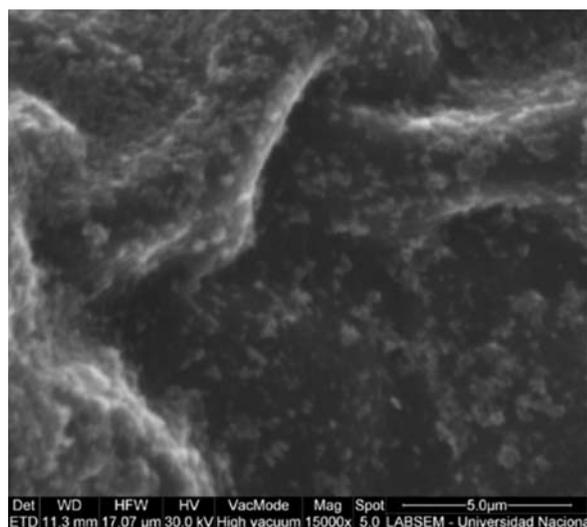


Figura 9. (EDX) Composición química de una película de polipirrol electropolimerizada con nanopartículas de Titanio (figura 8)

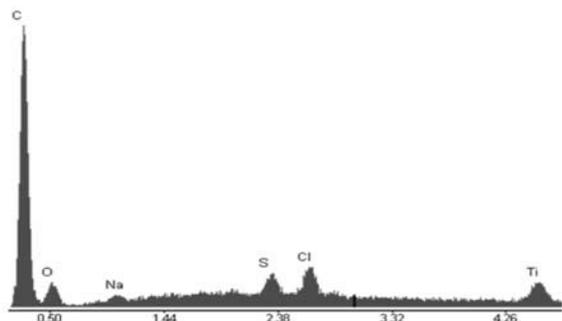


Figura 10. Imagen de un grano de Titanio obtenida de la misma muestra de la figura 8 (4000x)

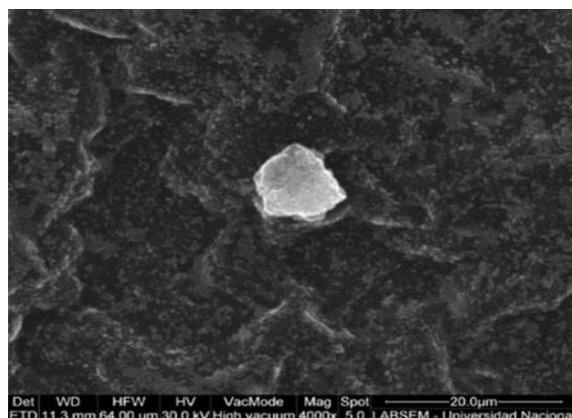
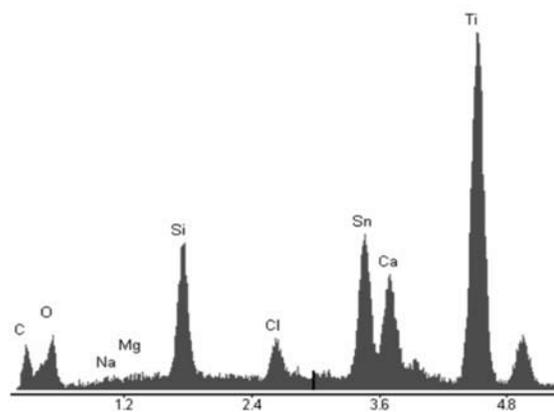


Figura 11. (EDX) Composición química, figura 10 (grano de titanio).



Al observar el polipirrol (figura 6), se encuentran diferencias significativas en su morfología respecto al material fotocatalizador; no se aprecian granos de ninguna clase sobre la superficie. Para completar el análisis y validar la información de las imágenes se realizó un EDX el cual proporciona la información acerca de los compuesto químicos que se encuentran en la muestra.

Como se dijo anteriormente, el EDX proporciona información acerca de la composición química de la muestra, pero no da información exacta del porcentaje de cada compuesto. En el EDX de una película de polipirrol (figura7) están presentes los siguientes compuestos: Carbono, oxígeno, sodio, azufre y cloro. Todos, exceptuando el sodio y el azufre, se encuentran como reactivos en la celda electroquímica. La presencia de sodio y azufre se pueden presentar como impurezas en la muestra, debidas posiblemente a contaminación en el electrodo de referencia o en el pirrol, aunque este se ha destilado previamente el reactivo no es 100% puro.

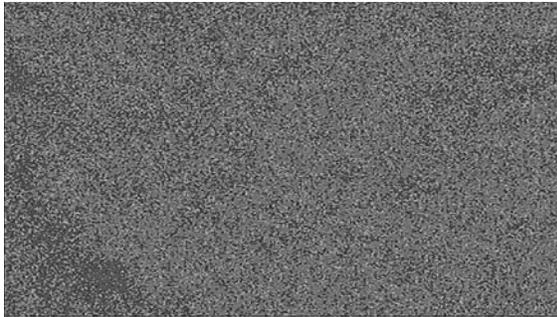
La figura 9 corresponde al EDX de una película de material fotocatalizador (Polipirrol con nanopartículas de TiO_2), la composición química de este material es igual, a la composición de la película del polipirrol, excepto por la presencia de titanio en el análisis EDX.

Para confirmar que los puntos blancos corresponden a TiO_2 , se realizó un EDX de un pedazo de muestra que corresponde a la Figura 10, el EDX (figura 11) dio como resultado la presencia mayoritaria de titanio en la película. Cabe aclarar que en este último EDX se ven más compuestos químicos que los que se observaron en el análisis del material fotocatalizador, lo que se debe a que esta muestra no se despegó del vidrio conductor, como en los anteriores casos, razón por la se observan otros compuestos químicos en el análisis EDX. Estos son los compuestos con los cuales se elabora la placa de vidrio conductor.

3.2.3 Mapping EDX

También se realizó un mapping EDX del pedazo de película de material fotocatalizador que corresponde a la figura 8. Este análisis identifica qué compuestos se encuentran presentes punto a punto en la película y les asigna un color. Por ejemplo, en este caso el azul oscuro es el titanio. A continuación, se presenta el mapping EDX del material fotocatalizador (figura 12).

Figura 12. Mapping (EDX) Titanio correspondiente a película de material fotocatalizador de la figura 6



Por medio de este análisis, se confirma la presencia de Titanio a lo largo de la superficie del polímero conductor (polipirrol). Los puntos azules oscuros (figura 12) que corresponden al titanio se ven en toda la muestra, de lo cual se puede deducir que el titanio se encuentra de forma casi uniforme a lo largo de la película de polipirrol y se ha soportado correctamente.

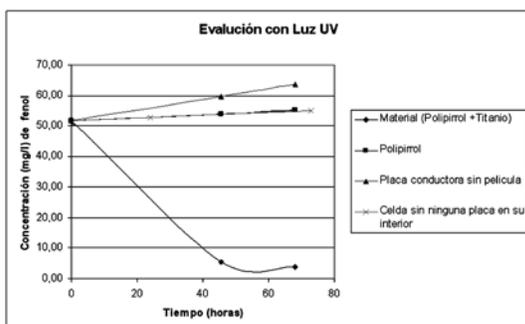
3.3 Evaluación

Se realizó una regresión lineal a los datos de la curva de calibración cuya ecuación es $y = 67.366x + 5.2279$ con un $R=0.993$, ($x = \text{Absorbancia}$, $y = \text{Concentración (mg/L)}$).

Se evaluó un placa de vidrio conductor sin película adherida y una celda de cuarzo sin ningún material en su interior, en ambos casos al igual que sucedió con las películas de polipirrol la concentración de fenol en la muestra aumentó, debido posiblemente a la evaporación del agua de la solución.

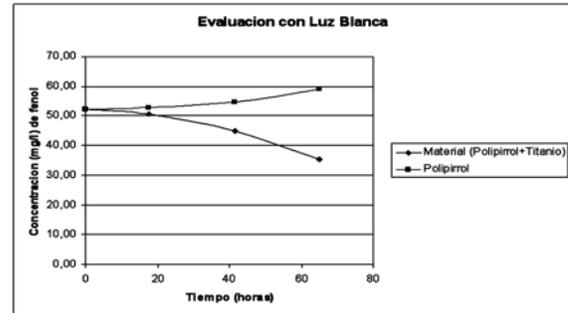
A continuación se presentan 2 gráficas, la gráfica 1 muestra la evaluación con luz UV y la gráfica 2 con luz blanca.

Gráfica 1. Resultados evaluación con luz UV



En la gráfica 1 se puede observar que en todos los casos, exceptuando la evaluación con el material fotocatalizador, se presenta un aumento en la concentración de fenol.

Gráfica 2. Resultados evaluación con luz blanca



A continuación se presentan los espectros de absorción UV/Vis (Barrido desde una longitud de onda de 200 a 700 nm), para el material fotocatalizador.

Figura 13. Espectro de absorbancia, Tiempo (0 Horas)

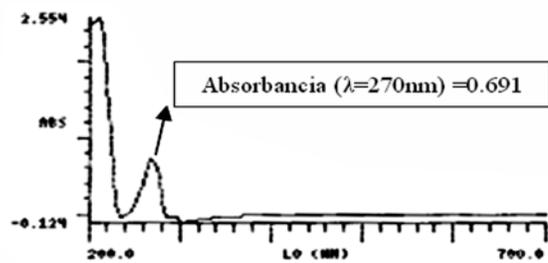


Figura 14. Espectro de absorbancia, Tiempo (46 Horas)

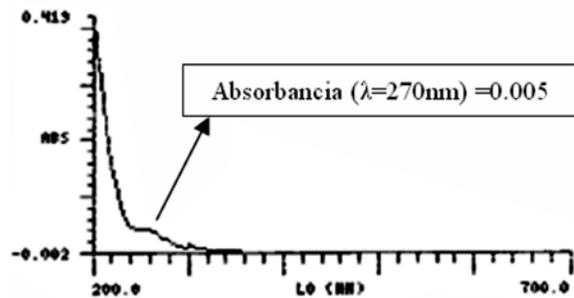
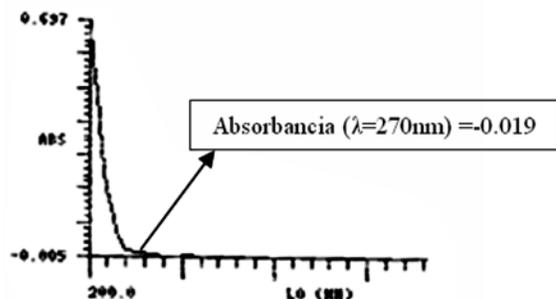


Figura 15. Espectro de absorbancia, Tiempo (68 Horas)



Como se observa en la gráfica 1 y en los anteriores espectros de absorbancia, cuando se realizó la evaluación del material fotocatalizador con luz UV la concentración de fenol disminuyó considerablemente de 51.78 a 3.95 mg/l, degradándose el compuesto más rápido al inicio de la evaluación que al final. En cambio, la concentración de fenol en la celda de cuarzo donde se encontraba la película de polipirrol tendió a aumentar (de 51.78 a 55.28) de forma casi continua a lo largo de la evaluación.

La evaluación con luz visible era una de las partes más importantes dentro del proyecto ya que se tenía la hipótesis de que al realizar un material fotocatalizador en el cual el soporte fuera un polímero conductor (polipirrol), se podría generar una disminución en el bangab de energía del titanio y de esta forma poder degradar el fenol irradiando con luz blanca, o sea irradiando con una energía mucho menor. Al evaluar el material con luz blanca (Gráfica 2) se observó un descenso en la concentración de fenol de 52.38 a 35.34 mg/l, cuya disminución no fue tan grande como la que se obtuvo con luz UV, pero es un buen punto de partida para futuras investigaciones en las cuales la fotodegradación no se deba realizar únicamente con luz UV.

La concentración de fenol en la celda donde se encontraba la película de polipirrol irradiada con luz blanca aumentó a lo largo de la evaluación de 52.39 a 59.12 mg/l de fenol.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Se sintetizaron varias películas de material fotocatalizador (Polipirrol con nanopartículas de TiO₂), sobre distintas superficies o electrodos de trabajo; por medio de experimentación y revisión bibliográfica se determinó que el material se debía sintetizar sobre placas de vidrio conductor, por medio de una voltametría cíclica con potencial inicial y final de -0.3V y 0.9V respectivamente, una concentración de 0.03M de TiO₂ en el electrolito soporte (HCl 0.1 N) y 45 ciclos.
- Por medio de los resultados de la caracterización con SEM y EDX que se le realizó al material fotocatalizador (Polipirrol con nanopartículas de TiO₂), se puede deducir que el titanio se soportó satisfactoriamente sobre el polímero conductor (polipirrol), de forma uniforme a lo largo de la superficie del material.
- La disminución en la concentración de fenol de 51.78 a 3.95 mg/l en la evaluación del material realizada con luz ultravioleta confirma la presencia de titanio y las propiedades fotocatalíticas del material sintetizado.
- La evaluación del material con luz blanca arrojó resultados positivos, la concentración

de fenol tendió a disminuir a lo largo del experimento. Esto es un buen indicio y comienzo para llegar a comprobar la hipótesis de que el bangab del titanio disminuye por estar soportado sobre un polímero conductor y que la energía necesaria para realizar la fotoreacción es menor.

- El pirrol al polimerizarse adopta una morfología, con gran área superficial (en forma de crestas); esta es una característica bastante deseable en un soporte para catalizador, ya que se puede aumentar la eficiencia del material y mejorar la degradación del compuesto, en este caso el fenol.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Fujishima, T. Rao, D. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology: Photochemistry reviews*. 1 (2000) 1-5.
- [2] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*. 48 (2003) 53-229 páginas (59-60).
- [3] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface science reports*. 48 (2003) 53-229 páginas (200-201)
- [4] I. Justicia. Capes primes fotodegradatives de TiO₂ Anatasa sensibles a la llum visible: aplicacions mediambientals. Tesis doctoral del programa de ciencia de los materiales (2004).
- [5] M. Cortés, Polímetros conductores: Materiales multifuncionales. *Revista del departamento de química, Universidad de los Andes*.
- [6] Y. Lui, J. Huang, C. Tsai, T. Chuang, C. Wang. Effect of TiO₂ nanoparticles on the electropolymerization of polypyrrole. *Chemical physics letters*. 387 (2004) 155-159.
- [7] Hong Kong Baptist University. Recuperado el 22 de 2006. www.hkbu.edu.hk/~csar/grain_size.html
- [8] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *The Royal Society of Chemistry* (2000) 283-293.
- [9] D. Lenz, C. Ferreira, M. Delamr. Distribution analysis of TiO₂ and commercial zinc phosphate in polypyrrole matrix by XPS. *Synthetic metals*. 126 (2002) 179-182.
- [10] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner. *Electrochemical Methods fundamental and applications*, Department of chemical and biochemistry, University of Texas at Austin, John Wiley & Sons, Second Edition, 2001.

- [11] Christopher M. A. Brett, Ana Maria Oliveira Brett. *Electrochemistry Principles, Methods, and Applications*. Departamento de Química, Universidade de Coimbra, Portugal, Oxford University Press, 1994.
- [12] Edison Gil. *Oxidacion Fotocatalítica de cianuro*. Universidad EAFIT. Grupo de investigación procesos ambientales y biotecnológicos, Medellín, Abril de 2005.