

Síntesis de BiVO₄/Al₂O₃ y evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno

SÁNCHEZ-ALBORES, Rocío Magdalena*†, PÉREZ-SARIÑANA, Bianca Yadira, CALDERÓN-BENAVIDES, Héctor Alfredo' y PATHIYAMATTON-JOSEPH, Sebastian''

Universidad Politécnica de Chiapas, Carretera Tuxtla-Villafloras KM. 1+500, Las Brisas, Suchiapa, C.P. 29150, México

'Escuela Superior de Física y Matemáticas, Ciudad de México, 07738, México

'' Instituto de Energías Renovables UNAM, Temixco Morelos, 62580, México

Recibido Enero 5, 2017; Aceptado Marzo 20, 2017

Resumen

El desarrollo de un material con rendimientos eficientes activados bajo irradiación de luz visible es uno de los temas prometedores para utilizar la energía solar y la remediación medio ambiental ya que los materiales actualmente utilizados tienen la desventaja principalmente de ser activados bajo irradiación de luz UV es por ello que el en presente trabajo se describe la síntesis, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica del BiVO₄/Al₂O₃ en el colorante Azul de metileno, el BiVO₄ es considerado unos de los semiconductores mas prometedores debido a su capacidad de absorción óptica. Se sintetizó el material por el método de coprecipitación y la fase del material se estudió por difracción de rayos X (XRD) por la cual se obtuvo una sola fase monoclinica, La morfología del polvo de BiVO₄/Al₂O₃ se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La capacidad de absorción óptica se determinó por espectroscopía de reflectancia difusa y las muestras fueron evaluadas en la degradación del colorante azul de metileno bajo irradiación de luz visible (400 nm < λ < 580 nm) y se comparó con el de BiVO₄ sin alúmina.

Fotocatálisis, BiVO₄/Al₂O₃, Co-precipitación, Azul de metileno

Abstract

The development of a material with the efficient yields activated under the irradiation of visible light is one of the promising subjects for the use of the solar energy and the environmental remediation since the materials currently used have the majority of the activated ones under the irradiation of the UV light is by what in the present work describe the synthesis, characterization and evaluation of the photographic activity of BiVO₄ / Al₂O₃ in the methylene blue dye, BiVO₄ is considered some of the most promising semiconductors by an absorption capacity optics. Material synthesized from the material by the coprecipitation method and the material phase was studied by X-ray diffraction (XRD) for which a single monoclinic phase was obtained, the morphology of the BiVO₄ / Al₂O₃ powder was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The optical absorption capacity was determined by diffuse reflectance spectroscopy and the samples were evaluated in the degradation of the dye Methylene blue Under irradiation of visible light (400 nm < λ < 580 nm) and compared with that of pure BiVO₄.

Photocatalyst, BiVO₄/Al₂O₃, Co-precipitación, methylene blue

Citación: SÁNCHEZ-ALBORES, Rocío Magdalena, PÉREZ-SARIÑANA, Bianca Yadira, CALDERÓN-BENAVIDES, Héctor Alfredo y PATHIYAMATTON-JOSEPH, Sebastian. Síntesis de BiVO₄/Al₂O₃ y evaluación de la actividad fotocatalítica en la degradación de azul de metileno. Revista del Desarrollo Tecnológico 2017, 1-1: 1-10

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: 153571@mer.upchiapas.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

El agua es el recurso natural más básico del mundo que abarca más del 70% de la superficie de la Tierra.

A pesar de esto, la accesibilidad al agua potable es crucial para la supervivencia tanto de la humanidad como de los animales.

Hasta la fecha, la crisis del agua es la preocupación más importante de una sociedad, se han realizado diversas investigaciones para el tratamiento efectivo de los contaminantes presentes en el agua. Uno de los principales efluentes contaminados proviene de la industria textil. (Tianyong Zhang Toshiyuki Oyamaa, 2001).

Los efluentes textiles sin tratar contienen colorantes orgánicos, que producen graves daños a la fertilidad de la tierra, las zonas pesqueras y la salud humana. Por lo tanto, es esencial eliminar los tintes antes de descárgalos en los cuerpos de agua superficiales.

Existen varios métodos de tratamiento para los efluentes de la industria textil como son métodos de precipitación, coagulación-floculación.

Adsorción de carbón activado, proceso de intercambio iónico estos tratamientos tienen limitaciones como son optimización de procesos, inadecuación para colorantes dispersos, son caros y selectivos hacia un tinte en particular.

En la última década, muchos investigadores han trabajado con reacción fotocatalíticas para la purificación de aguas residuales (A. Sivakumar B. M., 2014).

Actualmente el fotocatalizador más utilizado es el TiO_2 ya que ha demostrado sin duda ser un fotocatalizador excelente para la descomposición oxidativa de muchos compuestos orgánicos sin embargo debido a su brecha de banda de 3.2 eV sólo puede ser excitado por la radiación ultravioleta que representa el 4% del espectro de luz solar que llega a la superficie de la tierra lo que reduce su abanico de posibles aplicaciones (Haiyan Jiang, 2012), por lo que resulta conveniente desarrollar semiconductores que sean capaces de absorber luz visible ya que esta forma parte del 43 % del espectro solar (U.M. García-Pérez, 2012).

Se han estudiado diversos fotocatalizadores con alta eficiencia en la absorción de la región visible del espectro solar como lo son $\text{In}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$, CaIn_2O_4 , InVO_4 y Bi_2MoO_6 , BiVO_4 , de entre estos óxidos el BiVO_4 es considerado un semiconductor importante por poseer propiedades de interés tecnológico como lo es la ferroelasticidad, conductividad anionica (Azael Martinez De la Cruz, 2013).

De acuerdo a estudios previos, el BiVO_4 presenta tres fases cristalinas: scheelita monoclinica, zircón tetragonal y scheelita tetragonal, la actividad fotocatalítica para las fases descritas es significativamente diferente, siendo la fase monoclinica la que presenta mayor actividad en condiciones de irradiación visible, mientras que la tetragonal aparece como una fase muy poco fotoactiva (G.P.Nagabhushana, 2015).

Varios métodos han sido reportados para la preparación de BiVO_4 con el fin de mejorar su actividad fotocatalítica, como: reacción en estado sólido convencional, sol-gel, coprecipitación, proceso hidrotérmico, la deposición de baño químico, todas estas rutas tienen el fin de tomar el control del tamaño de partícula, la morfología, la superficie específica y las propiedades texturales del fotocatalizador (C. Ravidhas, 2015).

A pesar de que se ha demostrado que el m- BiVO_4 presenta actividad fotocatalítica bajo luz visible para la degradación de compuestos orgánicos, el proceso de separación de cargas es altamente ineficiente (Ge, 2008) dado el potencial que presenta el m- BiVO_4 se trata de mejorar las propiedades fotocatalíticas del material mediante la mejora de sus propiedades, estudios recientes muestran que el aluminio es un excelente dopante en fotocatalizadores debido a su coeficiente de expansión térmica estable y propiedades físicas. Ding et al predijo teóricamente que el BiVO_4 dopado con Al exhibiría una mejor Fotoactividad, que el BiVO_4 puro (Shanshan Yao, 2010).

La elección del semiconductor BiVO_4 para el presente trabajo esta basado en lo atractivo que representa activar un material con la región visible del espectro solar, y para mitigar el efecto de recombinación de los pares hueco-electrón se introduce aluminio a diferentes concentraciones.

Mediante el empleo de diferentes rutas de síntesis es posible optimizar las propiedades texturales del vanadato de bismuto para potenciar su eficiencia en la degradación de especies orgánicas contaminantes.

Dado que el método de síntesis por coprecipitación permite tener una alta homogeneidad en el sistema, no requiere de altas temperaturas y no implica el uso de equipo especial de laboratorio, se seleccionó este método sobre los demás. A través de este método de síntesis propuesto, se busca evaluar las propiedades fotocatalíticas del vanadato de bismuto resultante en la degradación de azul de metileno en disolución acuosa por activación de la luz visible.

Metodología

Preparación del $\text{BiVO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

La síntesis por coprecipitación se llevó a cabo mediante el mezclado de dos soluciones acuosas a 65°C . Para la primera solución se usaron 50 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich) y se disolvieron en 25 ml de HNO_3 2M la segunda solución fue preparada disolviendo 50 mmol NH_4VO_3 (99%, Sigma-Aldrich) en 25 ml de NH_4OH 2M, la solución de nitrato de bismuto fue goteada lentamente en la solución del vanadato, adicionalmente se le agregan diferentes concentraciones de alúmina (1.2, 2.4 %) y se ajusta el pH a 8.5 con NH_4OH hasta obtener una suspensión de color amarilla se agita durante 30 minutos, se mantiene a baño maría hasta evaporar la mayor cantidad de solvente posible, el polvo obtenido se filtró y seco a 60°C durante 12 horas posteriormente se lleva a calcinación durante 4 horas a 450°C y 600°C designadas como B₁, B₂ respectivamente y siendo el BiVO_4 sin alúmina B₀.

Caracterización de la muestra

La caracterización estructural fue hecha por difracción de rayos X en polvo en un difractómetro de rayos X modelo Smartlab marca RIGAKU, con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406$ nm) en el intervalo de 10° a 70° .

Las morfologías de los polvos fueron investigadas por microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizando un instrumento de emisión de campo modelo FE SEM-Hitachi S-5500 con una aceleración de voltaje de 5 kv, el borde de absorción del BiVO_4 (300-800 nm) se midió con un espectrofotómetro ShimadzuUV-3600, con una esfera de integración (Shimadzu ISR-3100).

Degradación fotocatalítica de Azul de metileno

Las muestras fueron evaluadas en la degradación del colorante azul de metileno (MB) se utilizó una lámpara fluorescente de 25 W como fuente de luz, situada a unos 10 cm de distancia del reactor, se colocó un recipiente cilíndrico de borosilicato se trabajó con un volumen inicial de 200 ml y concentración inicial de MB de 10 ppm la suspensión se dejó durante 30 min en la oscuridad para establecer el proceso de equilibrio de adsorción/desorción posteriormente se encendió la fuente de luz, se tomaron alícuotas de 3 ml cada 30 minutos durante 6 horas, las muestras tomadas fueron centrifugadas durante 10 minutos con el fin de separar el fotocatalizador de la disolución por último, la disolución centrifugada de MB fue analizada por espectroscopia de UV- a una longitud de onda de 664.

Resultados

Caracterización del fotocatalizador

Difracción de rayos X (XRD)

La síntesis del BiVO_4 mediante el método de Coprecipitación produjo un polvo policristalino de una intensa coloración amarilla.

Para seguir el proceso de formación del BiVO_4 , se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X en polvo de las muestras. La figura 1 muestra la difracción de los polvos preparados a 450, 650 °C con un porcentaje de alúmina de 1.2 y 2.4 % respectivamente durante 4 h y el polvo de BiVO_4 sin adición de alúmina a 450°C y 4 h. El análisis de los patrones de rayos X obtenidos de acuerdo a la base de datos JCPDS No. 01-083-1699 muestran que se obtuvo un polvo policristalino con estructura monoclinica.

Fueron observado para los tres patrones de difracción picos característicos con 2θ a 18.99, 28.95, 30,53, etc., No hay picos adicionales esto indica que todas las muestras corresponde a la fase scheelite monoclinico y que el dopaje de aluminio no influye en la formación de la fase, Sin embargo, la presencia de Al se detecta claramente a partir del análisis EDS, (Figura 2).

Otros autores también han obtenido patrones de XRD similares de BiVO_4 (Haiyan Jiang, 2012).

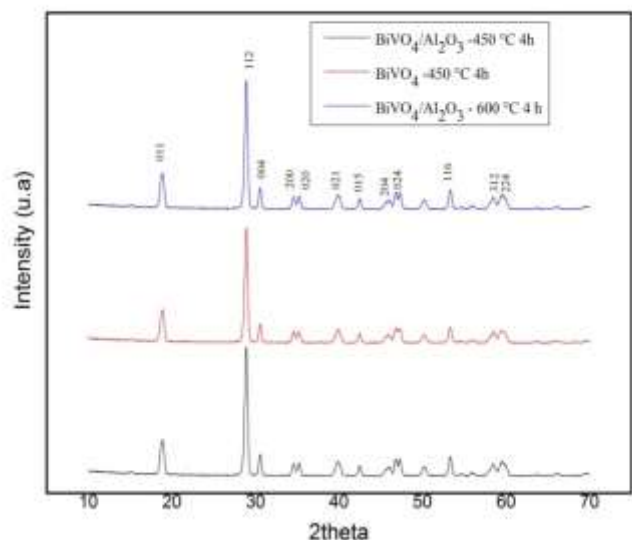


Figura 1 Patrón de difracción de rayos X: B₀, B₁, B₂

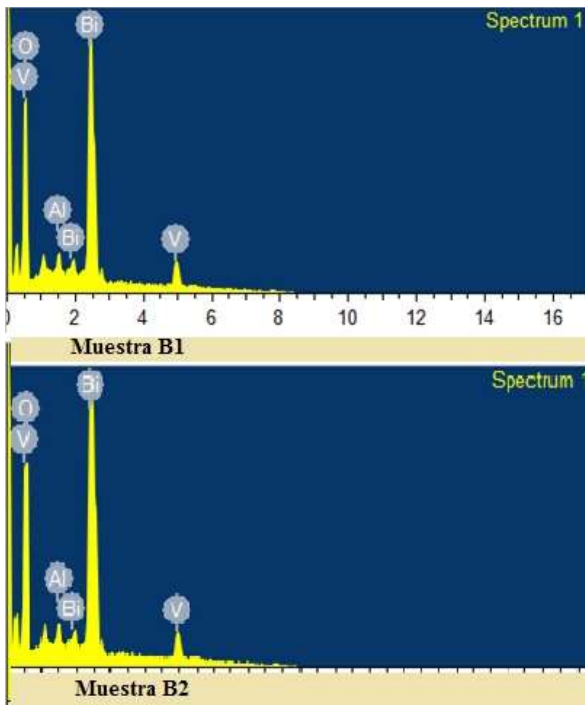


Figura 2 Análisis EDS polvos $\text{BiVO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Propiedades Ópticas

Los espectros de absorción de reflectancia difusa UV-Vis de las muestras preparadas fueron medidos para determinar la capacidad de absorción óptica del material, las propiedades ópticas de las partículas están determinadas por su banda de energía.

Se analizó reflectancia difusa con el fin de determinar la brecha de energía, la cual fue calculada mediante ecuación de Kubelka-Munk (Ecuación 1) (Rosendo López, 2012).

$$FR = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

Donde R es la reflectancia difusa obtenida, una vez calculado el factor $F(R)$ se grafica $h\nu$ en la abscisa y $[F(R) h\nu]^n$ donde $h\nu=1240/\lambda$ y n, es un exponente cuyo valor depende de las características de transición del semiconductor: $n=1/2$ para un semiconductor de transición directa y $n=2$ para un semiconductor de transición indirecta.

Dado que el m-BiVO_4 es un semiconductor de transición directa el valor de m es $1/2$ (Natda Wetchakun, 2015). El intervalo de las bandas de las muestras B_0, B_1, B_2 son de 2.41, 2.38 y 2.39 eV respectivamente los cuales son comparables con el de otras investigaciones (Ying Zhou, 2010), esto revela que la introducción de Al presenta poco efecto sobre la brecha de banda, y puede afectar la capacidad de absorción. En la fig 3c, se puede observar que las muestras con Al presentan una mayor absorción en el rango de luz visible que la muestra que contiene solo BiVO_4 .

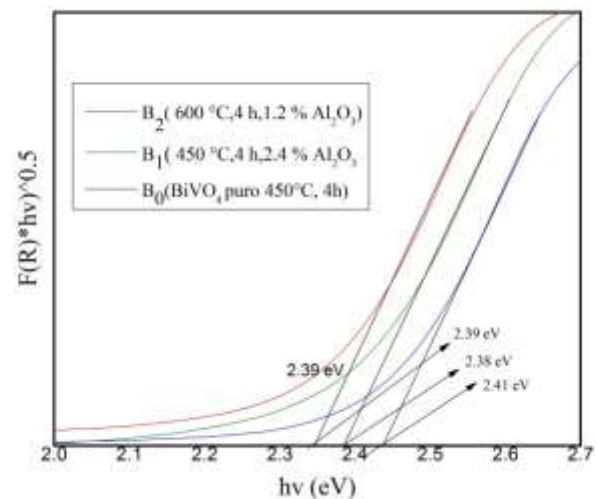


Figura 3 Determinación de la brecha de banda para las muestras de BiVO_4 y $\text{BiVO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$

Morfología

La figura 4 muestra las imágenes de SEM obtenidas para el m-BiVO_4 sintetizado en forma pura se observó que las partículas presentan un alto grado de aglomeración además que mostró morfologías ovaladas.

La figura 5 manifiesta que la morfología obtenida en la muestra presentó una forma regular y se encuentra conformada por partículas con un tamaño aproximado a los 100 nm, las cuales se encuentran auto ensambladas formando arreglos esféricos con un diámetro alrededor de los 3 μm .

La figura 6 se observan arreglos esféricos con tamaños aproximados a los 200 nm.

La tendencia de aglomeración es más a mayor temperatura y el tamaño de la partícula aumentó con el aumento de la temperatura de calcinación, así como la presencia de aluminio tiene una influencia sobre la morfología con tendencia a formar partículas con arreglos esféricos.

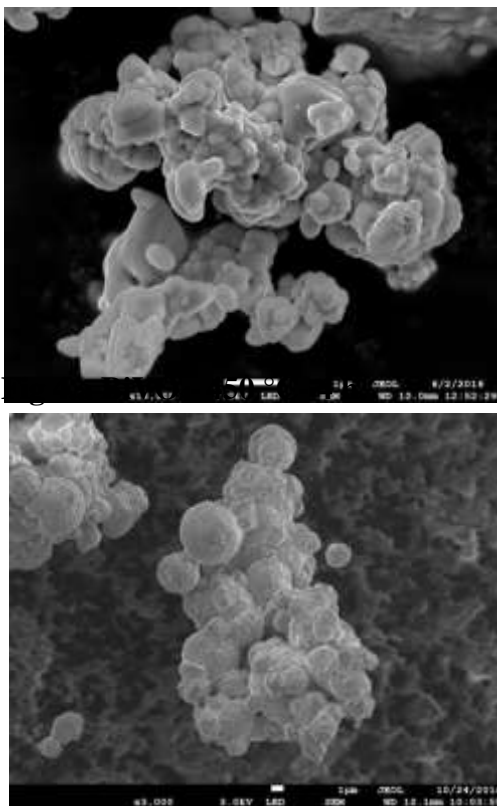


Figura 4 BiVO₄/Al₂O₃- 450 °C- 4 h

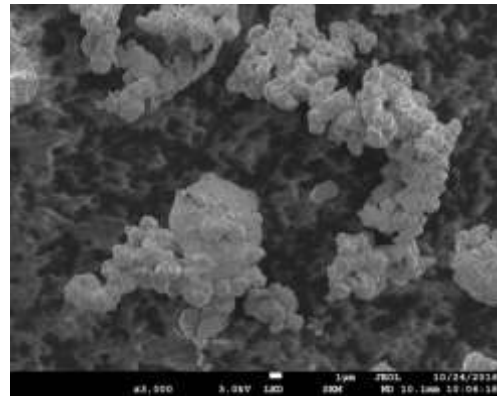


Figura 5 BiVO₄/Al₂O₃- 600 °C- 4 h

Actividad fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las nanopartículas semiconductoras ha sido ampliamente utilizada para descomponer colorantes orgánicos (Li Zhang, 2006).

La actividad fotocatalítica del material fue evaluada en la degradación de Azul de metileno (MB) en solución acuosa bajo irradiación de luz visible, el seguimiento de la degradación fotocatalítica del MB se realizó mediante un método colorimétrico, utilizando una longitud de máxima absorción del colorante, de $\lambda_{\text{máx}} = 664 \text{ nm}$ (Ying Wang, 2016). La evolución de la concentración del colorante durante el proceso de degradación es mostrada en la figura 5, con la finalidad de descartar la degradación del colorante por un proceso de fotólisis, se realizó un experimento donde una solución del colorante fue irradiada en ausencia del fotocatalizador la concentración de MB permaneció constante todo el tiempo lo que indica que la combinación fotocatalizador / irradiación luminosa es necesario para eliminar el colorante de la solución, sin embargo, en presencia del fotocatalizador e irradiación de luz visible, la degradación de MB aumentó. Se puede observar que el Al afecta en gran medida la actividad fotocatalítica de BiVO₄. Con el aumento de la concentración del metal, la actividad aumenta.

La actividad fotocatalítica más alta se obtiene con el 1,2% de Al (muestra B1) Cuando la concentración es de 2,4% (Muestra B2), la actividad disminuye.

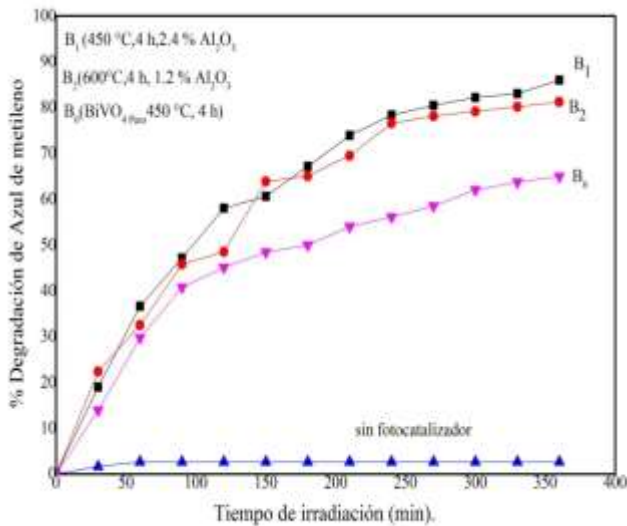


Figura 6 Degradación de azul de metileno bajo irradiación de luz visible a 664 nm

La mejora en el rendimiento fotocatalítico puede ser explicado de la siguiente forma (Jinhui Yang, 2013):

- La capacidad de absorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.
- La capacidad de absorción del catalizador en la región visible.
- La separación eficiente y el transporte de los electrones y agujeros inducidos por la luz en el catalizador

El tamaño de partícula pequeño minimizó los sitios para la recombinación de pares de electrones-huecos fotogenerados por la luz y hubo una transferencia más eficiente a la superficie para degradar la moléculas de MB.

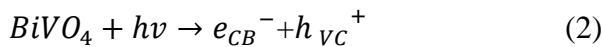
Además, la estructura altamente cristalina suprime la recombinación de pares de electrones-agujeros fotogenerados ya que la cristalinidad de las partículas juega un rol importante para que las reacciones puedan llevarse a cabo, una baja cristalinidad de los materiales favorece a que haya un mayor número de defectos cristalinos (por ejemplo: vacancias de oxígeno), lo cual favorece que se lleve a cabo el proceso de recombinación del par hueco-electrón y esto es contraproducente para que se dé el proceso de fotocatalisis.

Las muestras que contienen aluminio muestran mayor absorción en el rango visible por lo que eso aumenta la eficiencia fotocatalítica comparada con la muestra que no contiene aluminio además que se tienen morfologías más definidos en arreglos esféricos y tamaños pequeños.

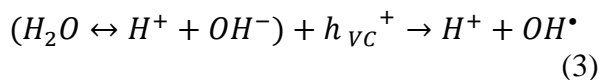
Al irradiar las partículas del semiconductor con luz visible, se generan electrones en la banda de valencia (BV), estos electrones se promueven a la banda de conducción (BC) generando un hueco (h^+) en la BV y electrones libres (e^-) en la BC, el hueco fotogenerado reacciona con el agua absorbida en la superficie para formar radicales OH^\cdot altamente reactivos ya que la energía de enlace de OH^\cdot es más alta comparada con las energías de enlace de C-C, C-N, C-H, C-O, O-H y N-H presentes en los compuestos orgánicos, por lo tanto el (OH^\cdot) puede romper fácilmente estos enlaces, (A. Sivakumar B. M., 2014) mientras que O_2 actúa como aceptor de electrones para formar un anión superóxido (O_2^\cdot) con la cual se lleva una serie de reacciones que conducen a la formación del radical libre (OH^\cdot) mediante el cual se lleva a cabo el proceso de degradación.

El posible mecanismo de oxidación se describe a continuación (Venkataraman Sivakumar, 2015).

1. Absorción eficiente de fotones ($h\nu > EG$ 2.4 eV) para el caso de BiVO_4



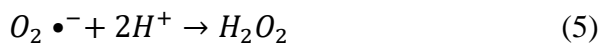
2. Neutralización de grupos OH^- por fotohuecos que producen radicales H^\bullet



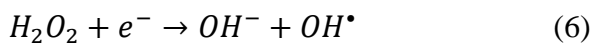
3. La absorción del oxígeno como un primer paso de la reducción del mismo



4. Formación del peróxido de hidrógeno y dismutación del oxígeno.



5. Descomposición del H_2O_2 y una segunda reducción del oxígeno.



6. Oxidación de los radicales orgánicos por la vía de ataques sucesivos de radicales.

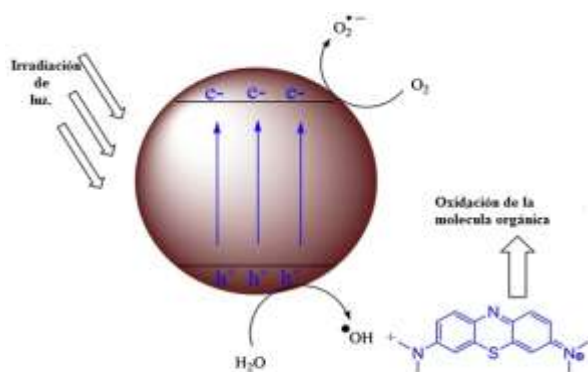
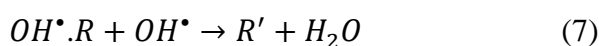


Figura 7 Esquema de degradación fotocatalítica en la superficie de BiVO_4 bajo irradiación de luz visible (Venkataraman Sivakuma)

Agradecimiento

A conacyt por el apoyo de una beca con número de registro 01/014UPChiapas.

Al Instituto de Energías Renovables por su asistencia en la caracterización de Materiales

(Técnico Rogelio Moran Elvira, Mtro José Campos, Dra Maria Luisa Ramón García)

A la Universidad Politécnica de Chiapas donde se desarrolló el proyecto.

Maestra Edith Ponce Recinos por su asistencia en la difracción de rayos X.

Conclusiones

En resumen, sintetizamos con éxito polvos de BiVO_4 con alúmina por el método de coprecipitación. El contenido de Al tuvo un efecto significativo sobre la estructura y morfología de los productos BiVO_4 .

La espectroscopia XRD confirma la formación de BiVO_4 monoclinico.

La propiedad de absorción óptica se estudió mediante espectroscopia UV-Visible los espectros mostraron que todas las muestras presentaron una fuerte absorción en la región visible del espectro electromagnético.

Después de introducir Al, las partículas BiVO_4 retienen la estructuras de scheelita monoclinicas y se mejora la capacidad de absorción de luz.

El experimento fotocatalítico demuestra que la incorporación de especies de Al puede mejorar la actividad fotocatalítica de BiVO_4 .

La eficiencia más alta se obtiene con una concentración de 1,2 % de Al.

Referencias

- A. Sivakumar, B. M. (2014). A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2300–2306.
- A. Sivakumar, B. M. (2014). A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2300-2306.
- Azael Martinez De la Cruz, S. S. (2013). Procesos avanzados de oxidación por acción de BiVO₄ para la purificación de agua. *ingenierias*, 43-50.
- C. Ravidhas, A. .. (2015). Facile synthesis of nanostructured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: Structural, optical and photocatalytic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 343–351.
- G.P.Nagabhushana, A. .. (2015). Energetics of bismuth vanadate. *Journal of Solid State Chemistry*, 187–192.
- Ge, L. (2008). Synthesis and characterization of novel visible-light-driven Pd/BiVO₄. *Materials Letters*, 926-928.
- Haiyan Jiang, H. D. (2012). Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation. *Journal of Environmental Sciences*, 449–457.
- Jinhui Yang, D. W. (2013). Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, 1900–1909.
- Li Zhang, D. C. (2006). Monoclinic Structured BiVO₄ Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. *The Journal Physical Chemistry B*, 2668–2673.
- Natda Wetchakun, S. C. (2015). Efficient photocatalytic degradation of methylene blue over BiVO₄/TiO₂ nanocomposites. *Ceramics International*, 5999-6004.
- Rosendo López, R. G. (2012). Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1-7.
- Shanshan Yao, K. D. (2010). The effects of the introduction of Al atom into monoclinic BiVO₄: a theoretical prediction. *127(751–757)*.
- Tianyong Zhang Toshiyuki Oyama, A. A. (2001). Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163-172.
- U.M. García-Pérez, S. S.-G.-d. (2012). Selective Synthesis of Monoclinic Bismuth Vanadate Powders by Surfactant-Assisted Co-Precipitation Method: Study of Their Electrochemical and Photocatalytic Properties. *International Journal of Electrochemical Science*, 9622 - 9632.
- Venkataraman Sivakumar, R. S. (2015). BiVO₄ nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *INORGANIC CHEMISTRY*.
- Ying Wang, F. L. (2016). Microwave synthesis and photocatalytic activity of Tb³⁺-doped BiVO₄ microcrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307-313.

Ying Zhou, K. V. (2010). An inorganic hydrothermal route to photocatalytically active bismuth vanadate. *Applied Catalysis A: General*, 140–148.