



CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SEMICONDUCTORES DE BANDA PROHIBIDA ANCHA, IRRADIADOS CON RAYOS GAMMA

Jaime Jiménez Becerril
y Julio César González Juárez.

Departamento de Química, I.N.I.N., Apartado Postal 18-1027, C. P. 11801, México, D.F. jjb@nuclear.inin.mx y cenuclear@yahoo.com.mx

1. Resumen

El estudio de la fotocatalisis involucra actualmente a gran cantidad de investigadores del mundo. Por otro lado, la radiólisis de compuestos orgánicos ha sido ampliamente comprobada. Sin embargo la utilización simultanea de radiación y catalizadores semiconductores empleados en fotocatalisis no ha sido muy estudiada. Éste trabajo es el punto de partida en la experimentación de la degradación de p-clorofenol utilizando TiO_2 y Al_2O_3 comerciales activados por radiación gamma. La aplicación de 8 kGy de radiación gamma no provoca cambios en la estructura cristalina de ambos semiconductores, el área superficial no sufre cambios y no modifica la dimensión fractal, el volumen total de poro disminuye en un 30% para la muestra de TiO_2 irradiada y sometida a secado por 2 h a 200°C. Estos resultados indican la factibilidad de utilizar éstos semiconductores en radiocatalisis.

2. Introducción

Las reacciones inducidas sobre superficies sólidas por fotones y por radiación de alta energía son de particular interés para la catálisis y la ciencia de materiales, ya que son útiles en la degradación de compuestos orgánicos logrando en muchas ocasiones la mineralización (llevar a CO_2 y agua). Sin embargo, en contraste con la gran cantidad de investigaciones sobre fotocatalisis en fase gas-sólido y gas-líquido en los últimos 30 años, la catálisis inducida por radiaciones está lejos de ser comprendida, los mecanismos de reacción y productos intermedios involucrados no están claramente explicados (Zhang et. al., 1997; Henderson M. A et. al. 1999; Schatz T et. al., 1998), aunque se presume que es una extensión de los procesos fotocatalíticos con luz ultravioleta y visible.

Zacheis y col. (1999) sugieren un mecanismo similar al de la fotocatalisis: los efectos producidos cuando se utilizan óxidos metálicos son diferentes a los que se dan cuando sólo se utiliza radiación, donde la excitación con alta energía provoca la ionización del sólido, transfiriendo después esta energía a las moléculas adsorbidas.

Así mismo, proponen también que utilizando dosis mayores de 10 kGy ocurre un desplazamiento en la estructura cristalina, mientras que a dosis menores de 100 Gy las moléculas orgánicas adsorbidas en el sólido son degradadas por la transferencia de energía del óxido al adsorbato. El proceso similar a la fotocatalisis es apoyada también por Thomas (1993).

Dimitrijevic y col. (1999) proponen que durante la irradiación con rayos gamma de alta energía se induce la formación de pares electrón-hueco, es decir un proceso similar al fotocatalítico y además, plantean la formación de electrones acuosos con valores de G (número de eventos por 100 eV de energía absorbida) similares a los que se dan en el agua por absorción directa de radiación.

Henderson y col. (1999) estudiaron la degradación radiocatalítica de EDTA en presencia de TiO_2 concluyendo que el TiO_2 aumenta significativamente la destrucción del EDTA con respecto a las muestras de EDTA a las que no les fue adicionado TiO_2 , con un incremento en el valor G de 2.4 a 3.7. Ese mismo efecto se observó cuando se agregaba O_2 , además de que la eficiencia del proceso dependía de la cantidad de semiconductor utilizado y el pH de la solución, siendo que el mecanismo que encontraron parece no ser el mismo que el de la fotocatalisis, ya que en experimentos donde se irradiaron ácido fórmico, ácido acético y etanol, no afectó la cinética del proceso por la presencia de TiO_2 .



Henderson también realizó la degradación de borato de tetrafenilo, encontrando que la presencia de TiO_2 no afectaba la degradación. Rodríguez y López (1998) irradiaron muestras de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con dosis de entre 100 y 2500 kGy concluyendo que no había cambio en el área superficial debidos a la radiación.

Una herramienta que se utiliza en la caracterización de materiales es el análisis fractal. Se dice que en general, los sólidos tienen superficies irregulares con grietas y fracturas a nivel submicroscópico que hacen que la determinación del área específica sea algo complicado. Sin embargo, si el área superficial real depende del método macroscópico o microscópico que se utilice, es necesario determinar cual es el nivel microscópico adecuado para determinar el área específica. Por ejemplo, cuando una superficie se magnifica de una manera tradicional, la superficie parecerá lisa, sin embargo con un microscopio electrónico, se observan más irregularidades.

En rangos moleculares la superficie de varios materiales es fractal, en otras palabras, las irregularidades geométricas y defectos son similares a diferentes escalas. La dimensión fractal (D) muestra el grado de rugosidad o irregularidad de la superficie, un valor $D=2$ representa una superficie lisa, mientras que una superficie muy rugosa o irregular tiene un valor cercano a $D=3$, por lo tanto la dimensión fractal toma valores de entre 2 y 3 ($2 \leq D \leq 3$) (Ismail, 1994).

La dimensión fractal puede ser determinada con una gran variedad de técnicas como la microscopía electrónica de barrido, análisis de imagen, porosimetría, dispersión de neutrones, mediciones electroquímicas y mediante datos de adsorción de gases.

La técnica de adsorción de gases tiene tres variantes: una involucra un adsorbato y utiliza la relación entre el área superficial de varios sustratos y sus diámetros de partícula, la segunda variante utiliza la relación entre el volumen de la monocapa determinada con varios adsorbatos sobre su área transversal. La tercera variante es la más sencilla, ya que estima el valor de D directamente de los datos de la isoterma de adsorción, independientemente del tipo de adsorbato o sustrato.

El presente trabajo forma parte de un estudio relacionado con la degradación de 4-clorofenol por catálisis inducida por radiación gamma sobre Al_2O_3 y TiO_2 . El objetivo de estudiar el efecto de la radiación en los materiales anteriores, es determinar si hay o no cambios en el semiconductor debido a la dosis suministrada, y dependiendo de los resultados obtenidos considerarla o no como variable en el experimento de degradación.

3. Materiales y métodos

3.1 Irradiación gamma

La irradiación gamma se llevó a cabo utilizando un equipo Transelektro (LGI-01), que está integrado por un cuerpo cilíndrico de plomo que sirve de blindaje, una jaula cilíndrica que contiene los lápices de ^{60}Co , un émbolo móvil con una cavidad (cámara de exposición), una consola de mando y un cronómetro para establecer el tiempo de irradiación.

Las muestras se colocaron en viales de 20 mL sobre un soporte de poliestireno con forma circular, con una rapidez de dosis de 4.8 kGy/h y una actividad en la fuente de ^{60}Co de 6454.4 Ci. La dosimetría se realizó simultáneamente con la irradiación de las muestras, utilizando para ello el sistema dosimétrico de acrílico rojo y como sistemas de lectura los espectrofotómetros BC-2.

3.2 Análisis por microscopía electrónica de barrido

El análisis se realizó con el microscopio electrónico de barrido JEOL 6300. Las muestras se montaron sobre portamuestras de aluminio con cinta de carbón, una vez montadas se les depositó una capa fina de oro por el método del sputtering, evitando con esto la carga electrostática producida por la interacción del haz de electrones con la muestra. La observación se realizó con electrones con energía de 25 kV utilizando señales de electrones secundarios.



3.3 Difracción de rayos X

El análisis de las muestras se realizó con el Difractómetro SIEMENS D 5000 operando a 30 kV y 20 mA con un steptime de 1 s y stepsize de 0.3 s, realizando un barrido de 0 a 90°. Las muestras fueron pulverizadas con un mortero de ágata y colocando el polvo fino sobre un portamuestras, para ser compactado y tener así una mayor recolección de las señales.

3.4 Análisis de adsorción

El análisis se realizó a todas las muestras con la técnica volumétrica convencional BET en el GEMINI 2360 a temperatura ambiente, y previamente secadas a 200 °C por 2 h. El área superficial BET se obtuvo de medidas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Las isotermas se registraron hasta una presión relativa igual a 0.9 para evaluar el volumen total de poros.

3.5 Análisis TGA

El análisis TGA se realizó en el equipo DuPont 2000 con incrementos de 10°C/minuto, con un flujo de 50 mL/minuto de nitrógeno por 4 h.

3.6 Dimensión fractal.

De los métodos existentes para determinar la dimensión fractal se utilizó la técnica de adsorción con el método que estima D directamente de los datos de la isoterma de adsorción. La dimensión fractal puede determinarse por la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = K + \frac{D-3}{3} \left(\ln\ln\left(\frac{P_o}{P}\right) \right) \dots\dots\dots (1)$$

Donde V es el volumen del gas en condiciones estándar de temperatura y presión, P es la presión de equilibrio y Po es la presión de saturación del adsorbato, al graficar $\ln(V/V_m)$ vs. $\ln\ln(P_o/P)$ la pendiente toma el valor de (D-3)/3. Esta ecuación aplica cuando las fuerzas dominantes en la interfase película-gas son la de Van der Waals. Por otro lado, si la interfase es controlada por la tensión gas-líquido la ecuación cambia por la siguiente:

$$\ln\left(\frac{V}{V_m}\right) = K + (D-3) \left(\ln\ln\left(\frac{P_o}{P}\right) \right) \dots\dots\dots (2)$$

Lo que provoca que la interfase se aleje de la superficie lo que reduce el área de interfase. La pendiente de graficar $\ln(V/V_m)$ vs. $\ln\ln(P_o/P)$ toma ahora el valor de (D-3). Como ya se comentó la dimensión fractal (D) muestra el grado de rugosidad o irregularidad de la superficie, un valor D=2 representa una superficie lisa, mientras que una superficie muy rugosa o irregular tiende a un valor de D=3 (Ismail, 1994).

3.7 Pruebas de irradiación de soluciones de 4-clorofenol (PCF) con TiO₂, Al₂O₃ y SiO₂.

Se irradiaron soluciones de 4-clorofenol (4CF, Aldrich) con concentración inicial de 100 ppm, en viales de 20 mL. A cada muestra se le agregaron 40 mg de SiO₂, TiO₂ (Degussa Co.) y Al₂O₃ (Aldrich) para lograr una concentración de semiconductor de 2 g/L. Los reactivos se utilizaron tal y como fueron recibidos. Para la irradiación se utilizó un equipo Transelektro (LGI-01) con una rapidez de dosis de 4.8 kGy/h, empleando una dosis de 10 kGy de radiación gamma. Las soluciones fueron filtradas con membranas Millipore y la concentración de las muestras se midió por espectrofotometría UV-vis (Shimadzu UV/265FW) a una longitud de onda de 287 nm.

4. Resultados

a) La dosis suministrada de radiación gamma fue de 8.0 kGy con una rapidez de dosis de 4.9 kGy/h por un lapso de 99 minutos (Carrasco, 2004), las muestras obtenidas se identificaron como: Al8 para el óxido de aluminio irradiado con 8 kGy de radiación gamma, Ti8 para el óxido de titanio irradiado con 8 kGy de radiación gamma, 1Al2O3 para el óxido de aluminio y 1TiO2 para el óxido de titanio, ambas sin irradiar.

b) Por microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las imágenes a varias ampliaciones. El Al_2O_3 presenta una estructura porosa que explica su alta área superficial, por otro lado el TiO_2 presenta formas cristalinas con superficies lisas; en ambos casos no se observaron cambios significativos a dosis de 8kGy.

c) Por difracción de rayos X se identificaron las fases anatasa y rutilo (una mezcla 80:20%) para el TiO_2 . Para el Al_2O_3 se identificó la fase γ -alúmina. No hubo cambios en la estructura cristalina de los compuestos debidos a la dosis de 8 kGy.

d) Las isothermas de adsorción de N_2 son del tipo IV para el Al_2O_3 (figura 1), y para el TiO_2 del tipo III (figura 2) según la IUPAC (Rouquerol et. al., 1994). La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos (entre 2 y 50 nm), presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. A partir de la isoterma, se calculan la superficie específica y el volumen de poro los cuales se presentan en las tablas 1 y 2, respectivamente.

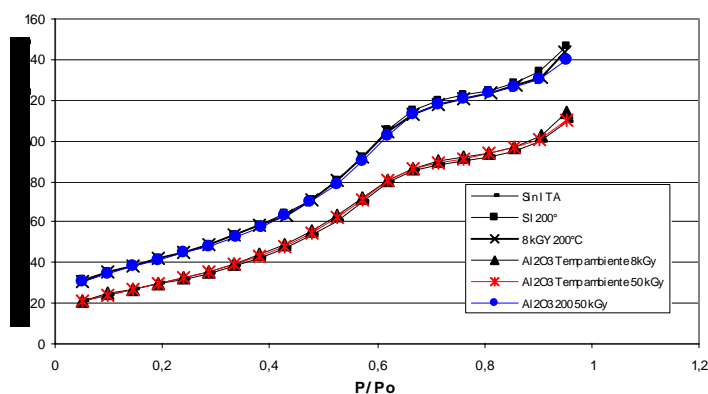


Figura 1. Isothermas de adsorción de N_2 de óxido de aluminio.

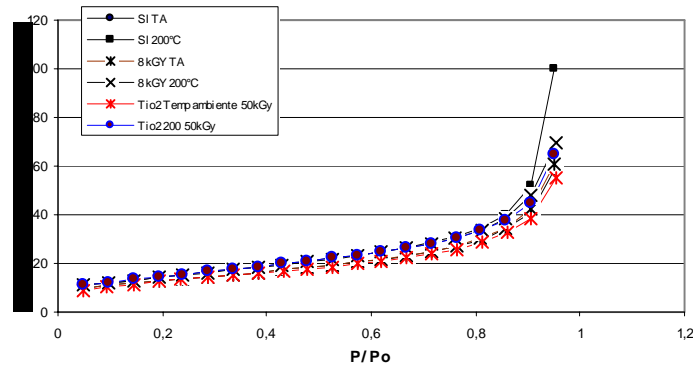


Figura 2. Isothermas de adsorción de N_2 de óxido de titanio.

Tabla 1. Área superficial de Al_2O_3 y TiO_2 en muestras irradiadas y sin irradiar, con secado a 200 °C por 2 h y a temperatura ambiente.

	Área superficial (m^2/g)	
Óxido de Aluminio	Temperatura ambiente	Secado a 200°C por 2 h
Sin irradiación	100.5 ± 5.0	157.3 ± 7.8
8 kGy	116.6 ± 5.8	155.3 ± 7.7
Oxido de Titanio		
Sin irradiación	47.0 ± 2.3	52.4 ± 2.6
8 kGy	46.4 ± 2.2	52.2 ± 2.6

Tabla 2. Volumen total de poro para el Al_2O_3 y TiO_2 en muestras irradiadas y sin irradiar, con secado a 200 °C por 2 h y a temperatura ambiente.

	Volumen total de poro (cm^3/g)	
Óxido de Aluminio	Temperatura ambiente	Secado a 200°C por 2 h
Sin irradiación	0.17	0.23
8 kGy	0.17	0.22
Oxido de Titanio		
Sin irradiación	0.09	0.15
8 kGy	0.09	0.11

e) Análisis TGA

Las curvas del análisis termogravimétrico obtenidas para la muestras de Al_2O_3 y TiO_2 indican sólo cambios de peso asociado a la pérdida de humedad de hidratación.



f) Dimensión fractal

El cálculo de la dimensión fractal se realizó con la técnica de adsorción de gases (Ismail, 1994) utilizando los datos de las isotermas de adsorción (figuras 5 y 6). Los resultados de cálculos de la dimensión fractal se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Dimensión fractal de muestras de Al_2O_3 y TiO_2 en muestras irradiadas y sin irradiar, con secado a 200 °C por 2 h y a temperatura ambiente.

Oxido de Aluminio	Dimensión fractal (D)	
	Temperatura ambiente	Secado a 200°C por 2h
Sin irradiación	2.88	2.89
8 kGy	2.89	2.89
Oxido de Titanio	Dimensión fractal (D)	
	Temperatura ambiente	Secado a 200°C por 2h
Sin irradiación	2.57	2.55
8 kGy	2.56	2.56

g) Las pruebas de irradiación gamma de las soluciones de 4-Clorofenol (4CF) en presencia de SiO_2 muestran hasta un 15% más de degradación con respecto a las solución de 4CF sin semiconductor, mientras que con TiO_2 y Al_2O_3 la degradación es de hasta un 35 y 50% más, respectivamente. Estos resultados sugieren que la presencia de los semiconductores incrementa la degradación, sin embargo se sigue trabajando con otras variables.

5. Discusión

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido no presentaron cambios importantes debido a la radiación. No se observaron diferencias entre los difractogramas de las muestras irradiadas y las no irradiadas. El área superficial obtenida coincide con la proporcionada por los fabricantes, en el caso del TiO_2 se obtuvo un área de 52.5 m^2/g comparada con 50 ± 15 proporcionada por Degussa Co., mientras que en el caso del Al_2O_3 se obtuvo un área de 157.4 comparada por la proporcionada por Aldrich que es de 155 m^2/g .

No hubo cambios significativos en la dimensión fractal, aunque al calcular el valor para el TiO_2 la isoterma sugería la aplicación de la ecuación 1 sin embargo el valor que se obtenía por esa ecuación estaba muy por debajo de 2, lo que sugería que la ecuación es parcialmente aplicable, como consecuencia se aplicó la ecuación 2 con la que se obtuvo un valor entre 2 y 3 (tabla 3). Las isotermas de adsorción presentaron diferencias en las muestras irradiadas y sin irradiar, esto puede deberse a la diferencia de área superficial que se presentó con el material que tuvo un tratamiento térmico, la diferencia fue menor en el TiO_2 y esto puede deberse a que tuvo menor diferencia en el área superficial.

Por otro lado se presentaron cambios en el volumen total de poro en la muestra de TiO_2 tratada con radiación con una disminución de casi el 30% con respecto al material no irradiado, a fin de relacionar de manera más convincente el efecto de la radiación en el TiO_2 es necesario realizar un mayor estudio.

Las pruebas de degradación muestran que los óxidos semiconductores aumentan la cantidad degradada de 4CF, sin embargo, es necesario ampliar los estudios para conocer el mecanismo que rige el proceso.



6. Conclusiones

No se observan cambios con la irradiación de 8 kGy de radiación gamma en los semiconductores en la estructura cristalina, no hubo diferencias significativas en el área superficial, la dimensión fractal sugiere que la adsorción sobre los dos semiconductores se da en varias capas, lo que provoca que la interfase esta controlada por la tensión superficial líquido-gas, alejando la interfase de la superficie disminuyendo el área de interfase. Esto hace que sea factible su uso como catalizadores en procesos de radiocatálisis.

7. Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por la beca con número de registro 181247, y al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el apoyo proporcionado a éste trabajo mediante el proyecto CB-003 "Síntesis y caracterización de compuestos fotocatalizadores, electrocatalizadores y para almacenamiento de hidrógeno".

8. Referencias

Carrasco Ábrego H. Informe técnico. Irradiación de TiO_2 y Al_2O_3 en el irradiador LGI-01 (TRANSELEKTRO). IT.G.C. AMB/DFR/03/2004 (2004).

Dimitrijevic N. M., Henglein A., Meisel D., Charge Separation Across the Silica Nanoparticle/Water Interfase. J. Phys. Chem. B, 103 7073-7076 (1999).

Henderson M. A., Chambers S. A., Daschbach J. L., Herman G. S., Peden C. H. F., Perkins C. L., Su Y., Wang Y., Fryberger T., Janata J., Ionizing Radiation Induced Catalysis on Metal Oxide Particles. Final report. U.S. Department of Energy. DE-AC06-76RLO 1830. DOE-RL. (1996-1999).

Ismail M. K., Fractal Analysis and Surface Roughness of Nonporous Carbon Fibers and Carbon Blacks. Langmuir. 10. 1532-1538 (1994).

Rodríguez S. A., López M. B. E., Sorption Behavior of γ -irradiated α - Al_2O_3 . J. of Radioanalytical Nuclear Chemistry, Vol. 237 129-132 (1998).

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., Unger, K. K., Recommendations for the Characterization of Porous Solids. Pure Appl. Chem., 66, pp. 1739-1758 (1994).

Schatz T., Cook A.R. Meisel D., Charge Carrier Transfer Across the Silica Nanoparticle/Water Interface. J. Phys. Chem. B, 102 7225-7230 (1998).

Thomas J. K., Physical Aspects of Photochemistry and Radiation Chemistry of Molecules Adsorbed on SiO_2 , γ - Al_2O_3 , Zeolites and Clays. Chem Rev., 93 301-320 (1993).

Zacheis G. A., Gray K. A., Kamat P. V., Radiation-induced Catalysis on Oxide Surfaces: Degradation of Hexachlorobenzene on Gamma-irradiated Alumina Nanoparticles. J. Phys. Chem. B: 103 (12) 2142-2150 (1999).

Zhang G., Mao Y., Thomas J. T., Surface Chemistry Induced by High Energy Radiation in Silica of Small Particle Structures. J. Phys. Chem. B 101 7100-7113 (1997).