Síntesis, caracterización y evaluación como superficies autolimpiantes fotoinducidas de películas de quitosano conteniendo titania modificada con ácido tungstofosfórico

Diego A. Marín-Silva[1], Adriana Pinotti[1,2], Edita Mendoza-Portilla[3], Julian A. Rengifo-Herrera[4], Luis R. Pizzio[4]*

[1]Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), CONICET-CIC, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP

[2]Facultad de Ingeniería, UNLP, La Plata (1900), Argentina.

[3]Universidad Nacional de San Agustín, Arequipa, Perú.

[4] Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata-CCT La Plata, CONICET, Calle 47 Nº 257, 1900, La Plata, Argentina. E-mail: lrpizzio@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: Titania, Acido Tungstofosfórico

Resumen

Se reporta la prepararon de películas de quitosano (Q) conteniendo titania modificada con ácido tungstofosfórico (TiO_2TPA), material con capacidad de absorber luz visible. Las películas se caracterizaron por SEM, EDAX y ATR-FT-IR, encontrándose que las nanopartículas de TiO_2TPA estan altamente dispersas e interaccionan débilmente con los grupos del Q. Se evaluó la capacidad autolimpiante foto-inducida utilizando como molécula objetivo verde de malaquita (MG). Se encontró que bajo irradiación UV-visible, las películas con mayor carga de TiO_2TPA (QTiO_2TPA30) mostraron la mejor actividad, inclusive mejor que aquellas conteniendo P-25. La irradiación con luz visible ($\lambda >$ 450 nm) del material QTiO_2TPA30 reveló también una importante decoloración luego de 6 h de irradiación. Finalmente, al irradiar con luz de $\lambda >$ 590 nm, se observó una ligera decoloración. Estos resultados permiten concluir que las películas QTiO_2TPA30 presentan una interesante capacidad para decolorar el MG en interfaces sólido-gas a través de procesos fotocatalíticos y fotosensibilizados mostrando importantes características como materiales autolimpiantes foto-inducidos.

Abstract

Chitosan (Q) films containing different loads of titania nanoparticles modified with tungstophosphoric acid which absorb visible light were prepared. They were characterized by SEM-EDAX and ATR-FT-IR. Then, their self-cleaning properties were evaluated upon different wavelengths by using malachite green dye (MG) as molecular target. SEM-EDAX characterization showed that TiO_2TPA nanoparticles were well dispersed on the chitosan film. According to ATR-FT-IR results the interaction between TiO_2TPA nanoparticles and the Q functional groups are weak. Regarding the self-cleaning properties, those films containing 30% (w/w) of TPA-TiO_2 showed the highest activity upon UV-visible irradiation even higher than those films containing P-25. On the other hand, at $\lambda >$ 450 nm, QTiO_2TPA30 films showed also an interesting dye discoloration. Finally, upon irradiation higher than 590 nm, a slight color fading was observed. These results evidenced that films containing chitosan and high loads of TiO_2TPA (30% (w/w)) were efficient removing malachite green in solid-gas interfaces through an oxidative path by photocatalytic and photosensitized routes.

Introducción

Los procesos fotocatalíticos sobre TiO_2 han mostrado ser muy promisorios en la remoción de contaminantes en interfaces sólido-agua y sólido-gas. Esta tecnología se basa en la utilización del TiO_2, un semiconductor intrínseco como fotocatalizador el cual al ser irradiado con fotones correspondientes a longitudes de onda del UV-A, generan procesos de separación de carga, huecos (h^+) en la banda de valencia y electrones (e^-) en la banda de conducción. Estos portadores de carga pueden migrar a la superficie del sólido y producir reacciones redox generando formas reactivas de oxígeno altamente oxidantes las cuales son las responsables de oxidar los contaminantes [1].
Una aplicación interesante de esta tecnología es su uso como superficies autolimpiantes. En este caso, las nanopartículas de TiO_2 son inmovilizadas sobre diferentes soportes como polímeros, acero inoxidable o vidrio y son utilizadas para remover sustancias químicas responsables de la suciedad [2]. A pesar del gran potencial del TiO_2 en este tipo de aplicaciones, presenta una gran limitación, sobre todo en materiales utilizados en ambientes "indoor", relacionada a la falta de absorción de luz visible por parte del semiconductor ya que en estos ambientes los tipos de iluminación utilizados emiten principalmente en esa franja del espectro. Para superar este inconveniente se han reportado diferentes estrategias para incrementar el espectro de absorción del TiO_2 hacía longitudes de onda del visible, como por ejemplo el dopaje con nitrógeno [3] y la modificación con heteropoliácidos [4].

En este trabajo se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido con espectroscopia de energía dispersiva acoplada (SEM-EDAX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FT-IR) y espectroscopia de Reflectancia difusa (DRS) películas de quitosano conteniendo nanopartículas de TiO_2 modificado con ácido tungstofosfórico (TiO_2TPA), un heteropoliácido muy utilizado como catalizador en reacciones de catálisis heterogénea térmica, el cual confiere absorción de luz visible al semiconductor. Por otro lado se evaluó la aplicación de estos materiales como superficies autolimpiantes en la remoción de un colorante de la familia de los trifenilmetanos como es el verde de malaquita. Las variables evaluadas fueron la carga de TiO_2TPA adicionada a la película de quitosano (10, 20 y 30% (p/p)) y las longitudes de onda de irradiación (UV-A o visible).

Experimental

Síntesis y caracterización de las nanopartículas de titania modificada con TPA

Se preparó una solución de isopropóxido de titanio (Aldrich, 26,7 g) con etanol absoluto (Merck, 186,6 g) bajo atmósfera de N_2 y temperatura ambiente, agitando en forma continua durante 10 minutos. Seguidamente se agregó lentamente 0,33 cm^3 de una solución acuosa 0,28 M de HCl para catalizar la reacción de sol-gel. Después de 3 h, se agregó una solución de urea-etanol-agua (1:5:1 en peso), conjuntamente con una solución alcohólica del ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}.23H_2O$, Fluka p.a.) bajo vigorosa agitación. La cantidad de solución de ácido tungstofosfórico incorporada se fijó con el propósito de obtener una concentración de TPA de 30 % en peso en el sólido obtenido (TiTPA). El gel se secó a temperatura ambiente, se molió y se sometió a tres lavados con agua destilada por espacio de 24 h, con la finalidad de remover la urea. Finalmente, se los calcinó a 500 °C durante 2 h.

El material obtenido se caracterizó mediante diferentes técnicas fisicoquímicas (BET, XRD, SEM, DRS, FT-IR, FT-Raman y ^{31}P NMR-MAS).

Síntesis y caracterización de las películas de quitosano conteniendo TiTPA30

Se preparó una solución de quitosano (Q) al 1% (p/v) por solubilización en ácido acético (0,5% v/v) bajo agitación continua durante 24 h. Para la preparación de las películas QTiO$_2$TPA, diferentes proporciones de TiO$_2$TPA fueron sonicadas en una solución de ácido acético (0,5 %) durante 30 min. A continuación se mezclaron ambas soluciones a efectos de obtener diferentes relaciones porcentuales de TiO$_2$TPA:Q (0, 10, 20 y 30 y % p/p). Las películas nanocompuestas fueron obtenidas por moldeo en placas de acrílico y secado a 37ºC durante aproximadamente 18 h.

Los estudios de la morfología de las películas se realizaron por SEM (FEI QUANTA 200 Holanda), sobre muestras criofracturadas por inmersión en N_2 líquido. Las mismas se caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FT-IR)

Evaluación de la capacidad autolimpiante

La evaluación de la actividad autolimpiante se realizó utilizando soluciones etanólicas de verde de malaquita 1x10^{-4} M como molécula objetivo. 80 µL de esta solución fueron adicionadas a una lámina de 2 cm x 2 cm de quitosano conteniendo TiO$_2$TPA y se dejó secar a temperatura ambiente. Posteriormente la lámina fue irradiada utilizando una lámpara de arco de Xenón (Newport) la cual emite una irradiación aproximada de 3,6 mW m^{-2} nm^{-1} en el rango de 380–700 nm y viene equipada con 3 diferentes filtros: uno de luz UV-A (el cual corta todas las longitudes de onda menores a 320 nm) y dos filtros de luz visible denominados Vis-1 y Vis-2 los cuales cortan longitudes de onda menores a 450 y 590 nm respectivamente. La pérdida de color fue evaluada con espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) y registrada a través de la toma de fotografías a diferentes tiempos de irradiación.

Resultados y discusión

Caracterización de las nanopartículas de TiO$_2$TPA y de las películas de quitosano

El TiO$_2$TPA presenta un área específica (S_{BET}) igual a 116 m^2/g (determinada a partir de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 empleando el método Branauer-Emmett-Teller) y un diámetro medio de poros (D_P) obtenido a partir de la distribución BJH igual a 4,2 nm. El diagrama de XRD de la muestra presenta solamente los picos característicos de la fase anatasa a 25,3 (101), 37,9 (004), 47,8 (200) y 54,0 (105) y 54,9 (211) º2θ. La ausencia de picos asignables al TPA es debida la alta dispersión del TPA en sólido o la presencia del mismo como una fase no cristalina. De acuerdo a los espectros de FT-IR y ^{31}P MAS-NMR, la especie $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ es la mayoritariamente presente en el sólido. El valor de *band gap* obtenido a partir de los espectros de DRS UV-VIS es de 2,88 eV, menor al reportado para la anatasa (3,2 eV). El espectro FR-Raman del TiO$_2$TPA muestra las principales bandas de vibración del TPA (ubicadas a 1010, 990 y 930 cm^{-1}) ensanchadas, como resultado de la interacción de la especie $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y los grupos Ti-OH de la titania. Debido a esta interacción la principal banda del TiO$_2$ (ubicada a 141 cm^{-1}) exhibe un fuerte ensanchamiento y un corrimiento hacia el azul.

El espectro ATR-FT-IR de las películas de quitosano, muestran una banda de absorción ancha en la región 3600–3000 cm^{-1} que se asigna al estiramiento de los grupos –OH y -NH de los grupos unidos por puentes de hidrógeno. Las bandas a 2865 y 2912 cm^{-1}, pertenecientes a las vibraciones C-H y C-N del anillo del carbohidrato, y la banda a 1336 cm^{-1}, considerada como la contribución de la amida III. También exhibe un pico a 1581 cm^{-1} asignado a la protonación parcial del grupo amino –NH$_2$ y otro a debido al estiramiento C= O (del grupo acetamida amida I) a 1648 cm^{-1}. Este último tiene el aporte de la banda asignada a la vibración Ti-OH [5]. La banda de absorción a 1031 cm^{-1} (vibraciones

del esqueleto que involucran a la tensión C–O) es propia de la estructura del polisacárido. La banda asignada al estiramiento Ti-O-Ti, ubicada para valores de número de onda menores a 850 cm^{-1}, aparece claramente en las películas con mayor contenido de TiO_2TPA.

Las películas obtenidas presentan superficies suaves y una distribución homogénea del $TiO_2$30TPA. Dicha distribución puede apreciarse en las imágenes obtenidas mediante SEM de las películas conteniendo 10 y 30 % de TiO_2TPA (Figura 1) y en los mapeos de Si y Ti obtenidos por EDAX (Figura 2).

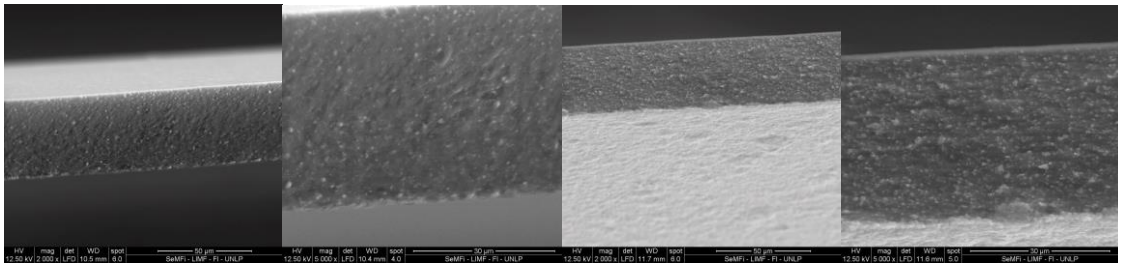

Figura 1. Imágenes SEM de los cortes transversales de las películas QTiO_2TPA10 (a y b) y QTiO_2TPA30 (c y d).

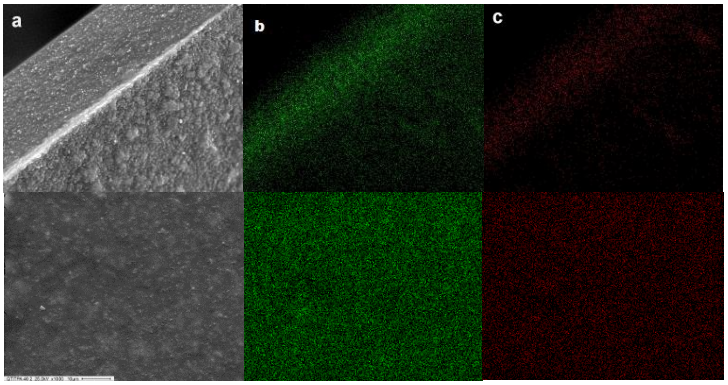

Figura 2. Imágenes SEM de la muestra QTiO_2TPA30 (a) y del mapeo de Ti (b) y W (c) (aumento 2000x).

Evaluación de las películas QTiO_2TPA como superficies autolimpiantes

Los resultados obtenidos a través de la toma de fotografías (Figura 3) revelaron las muestras que mejor actividad bajo irradiación UV-vis obtuvieron en la eliminación del color de la tinta fueron aquellas con una alta carga de TiO_2TPA (30%) (QTiO_2TPA30). Adicionalmente, este material presentó una mayor actividad que las láminas conteniendo 30% (p/p) de TiO_2 Evonik P-25, el material comercial reportado con mayor actividad fotocatalítica.

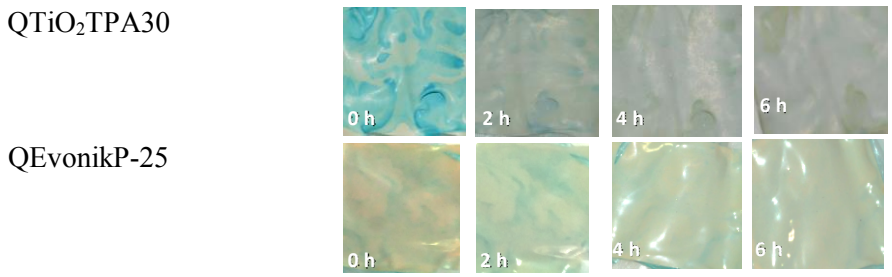

Figura 3. Decoloración de verde de malaquita sobre una lámina de quitosano conteniendo una carga de 30% (p/p) de TiO_2TPA y Evonik P-25 bajo irradiación UV-Vis (QTiO_2TPA30 y QEvonik P-25).

El espectro DRS (Figura 4) reveló un corrimiento de la banda principal de absorción del verde de malaquita (a 625 nm) hacía el azul (corrimiento hipsocrómico) durante el tiempo de irradiación. Este fenómeno ya fue observado en trabajos previos realizados en la degradación de este colorante en agua y ha sido demostrado que se debe a la generación de especies N-demetiladas provenientes de la oxidación generada por parte formas reactivas de oxígeno.

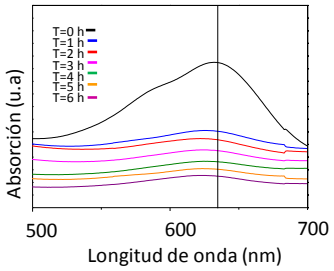

Figura 4. Espectros DRS del verde de malaquita sobre la lámina QTiO_2TPA30 bajo irradiación UV-Vis.

La muestra QTiO_2TPA30 fue evaluada utilizando el filtro Vis-1 (el cual corta la luz UV) (Figura 5). En este caso las fotografías y el espectro DRS revelaron un decoloramiento importante de la tinta así como también el corrimiento hipsocrómico luego de 6 h de irradiación demostrando que sufrió una degradación oxidativa. Finalmente los resultados obtenidos con el filtro Vis-2 (Figura 5), el cual corta toda absorción del material de TiO_2TPA y solo deja pasar longitudes de onda en donde el colorante posee su máximo de absorción mostraron una pérdida parcial de color y un ligero corrimiento hipsocrómico.

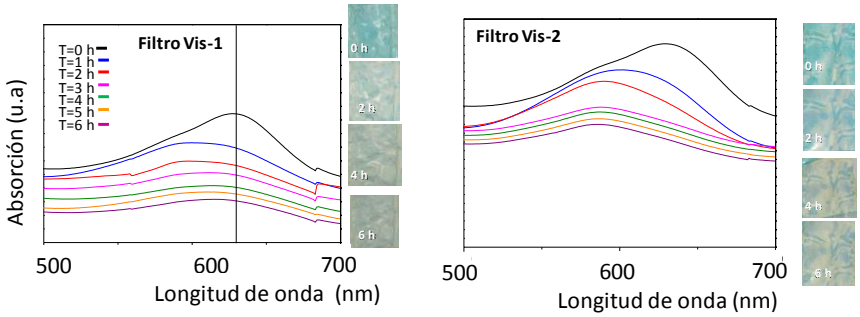

Figura 5. Espectros DRS del verde de malaquita sobre la lámina QTiO_2TPA30 bajo irradiación Vis-1 y Vis-2.

Conclusiones

A partir de soluciones de quitosano al 1% (p/v) pudieron preparase exitosamente películas conteniendo diferentes cargas de titania modificada con ácido tungstofosfórico, material con capacidad de presenta absorción de luz en la región visible (400-500 nm). De acuerdo a los estudios realizadados las nanopartículas de TiO_2TPA se encuentran altamente dispersas en toda la extensión de la película.
De los resultados de la evaluación de la decoloración de MG, surge que la remoción del colorante aumenta al aumentar el contenido de TiO_2TPA y que la capacidad autolimpiante de las películas QTiO_2TPA es superior a la presentada por películas de quitosano conteniendo titania comercial (Evonik P-25).

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración experimental de L. Osiglio y M. Theiller, así como también el financiamiento de CONICET y UNLP (X638 y X732).

Referencias

[1] W.Y. Teoh, J.A. Scott, R. Amal. J. Phys. Chem. Lett. 2012, 3, 629-639.
[2] S. Banerjee, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, Appl. Catal. B-Env. 2015,176-177, 396-428.
[3] J.A. Rengifo-Herrera, E. Mielczarski, J. Mielczarski, N.C. Castillo, J. Kiwi, C. Pulgarin, Appl. Catal. B-Env. 2008, 84, 448-456.
[4] J.A. Rengifo-Herrera, M.N. Blanco, J. Wist, P. Florian, L.R. Pizzio, Appl. Catal. B-Env. 2016, 189, 99-109.
[5] V.M. Fuchs, E.L. Soto, M.N. Blanco, L.R. Pizzio J. Colloid and Interface Science 2008, 327, 403–411.
[6] J.A. Rengifo-Herrera, L.R. Pizzio M.N. Blanco, C. Roussel, C. Pulgarin, Photoch. Photobiol. Sci. 2011, 10, 29-34