

## CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS SERIGRÁFICAS DE TiO<sub>2</sub>/ALGINATO CHARACTERIZATION OF TiO<sub>2</sub>/ALGINATE SCREENPRINTING FILMS

M.A. Soto-Borbón, V.M. Sánchez-Corrales y M.E. Trujillo-Camacho\*

Departamento de Ing. Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, 83000, México.

Recibido 20 de Octubre de 2011; Aceptado 10 de Febrero de 2014

### Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización de películas serigráficas formadas por TiO<sub>2</sub> y alginato soportadas sobre sustratos de vidrio, aprovechando las propiedades adherentes/adsorbentes del biopolímero, con la finalidad de aplicarlas en la degradación fotocatalítica de contaminantes. El análisis de este material se realizó mediante la caracterización estructural, química y óptica de películas de composites de TiO<sub>2</sub>/alginato elaboradas en una proporción 90/10 en peso, mediante el empleo de las técnicas de perfilometría, DRX, SEM, EDS, FT-IR y UV-Vis. Se lograron películas homogéneas con un espesor controlado por el grosor de la malla serigráfica, con excelente adherencia a sustratos de vidrio y una mejor dispersión de las partículas de TiO<sub>2</sub>. Al aplicarse en la remoción de los tintes Methyl violeta 2B y Safranina O el desempeño de la película de TiO<sub>2</sub>/alginato puede ser similar al del TiO<sub>2</sub> solo.

*Palabras clave:* fotocatalisis, TiO<sub>2</sub>, alginato, serigrafía.

### Abstract

In this paper we report the characterization of screen printing films formed by TiO<sub>2</sub> and a natural polymer (alginate) supported on glass substrates; in order to take advantage of the adhesive/adsorbents biopolymer properties, achieve a better semiconductor dispersion and a better adhesion to the substrate. The analysis of this material was accomplished by structural characterization of chemical and optical films of TiO<sub>2</sub>/alginate composites prepared in a ratio 90/10 by weight, by employing techniques such as profilometry, XRD, SEM, EDS, FT-IR and UV-Vis. When applied to the removal of Methyl Violet 2B (MV-2B) and Safranin O dyes, these films exhibited the same performance as TiO<sub>2</sub> alone.

*Keywords:* photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, alginate, screen printing.

## 1 Introducción

En la actualidad, la degradación fotocatalítica es un proceso ampliamente estudiado para su aplicación en la remediación de efluentes debido a su capacidad para destruir contaminantes orgánicos e inorgánicos, logrando en algunos casos su total mineralización (Linsebigler y col., 1995; Blake, 2001 y Nath y col., 2012). Este proceso utiliza un semiconductor que al activarse mediante la aplicación de fotones de luz (principalmente luz ultravioleta), genera agentes oxidantes poderosos (radicales hidroxilos), los cuales

en medio acuoso son los encargados de llevar a cabo la acción degradante. Sin embargo, existen varios factores que intervienen en el desempeño total (económico y técnico) del proceso de eliminación de contaminantes, entre ellos la disposición del catalizador. Cuando se trabaja con el semiconductor en suspensión, es necesario un proceso de separación del mismo posterior a la degradación, lo cual permite su reutilización; evitar esta separación redundante en una optimización económica. En los últimos años se ha trabajado en varias técnicas para llevar a cabo el depósito del semiconductor tales como la cristaliza-

\*Autora para la correspondencia. E-mail: mariat@iq.uson.mx  
Tel. 662-95-21-06, Fax 662-95-21-05

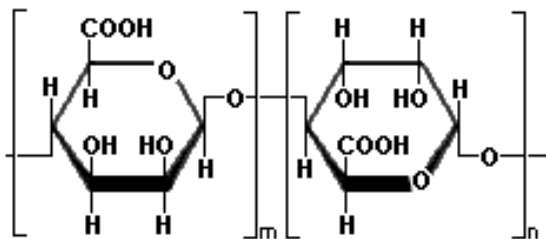


Fig. 1. Estructura química del alginato.

ción hidrotérmica, deposición electroforética, etc (Sohn y col., 2008; Wanh y col., 2013 y Alzamani y col., 2013); sin embargo, muchas de éstas técnicas requieren del uso de equipo especializado para llevar a cabo el depósito de material sobre los diferentes sustratos, lo que genera un costo inicial muy elevado. Reportes de investigaciones recientes (Loosli y col., 2013 y Papageorgiou y col., 2012), hacen mención de la utilización de polisacáridos como matrices para el depósito del semiconductor, ya que algunos de estos biopolímeros combinan propiedades fisicoquímicas como la capacidad de formar sistemas tipo hidrogeles, micro y nanopartículas, con propiedades biológicas como la mucoadhesividad, que en su conjunto los hacen particularmente atractivos en la ingeniería y diseño de materiales empleados en ciencias de la salud. Entre estos polisacáridos encontramos al alginato (sales del ácido algínico); en la figura 1 se muestra un esquema de la estructura química del alginato generalmente es extraído de algunas especies de algas en forma de sales de sodio y calcio, formado por el ácido  $\beta$ -D-manurónico y el ácido  $\alpha$ -L-gulurónico (Santacruz y col., 2005). El alginato es uno de los polisacáridos más utilizados en la industria alimentaria, por la capacidad de poderse procesar en forma de cápsulas, granos, fibras, en mezclas con otros polímeros o en películas. En la degradación de contaminantes se investiga su utilización como matriz de semiconductores, enzimas y micro algas, etc (Footanfar y col., 2013; Zhang y col., 2013; Dutta, y col., 2012 y De y col., 2012).

El objetivo de este artículo es presentar una opción económica para los problemas de disposición de los semiconductores en su aplicación fotocatalítica, proponiendo la técnica de serigrafía o screen printing (Sao Marcos y col., 2008 y Rego y col., 2009) para el depósito de estas mezclas sobre placas de vidrio. Con este fin se elaboraron composites de  $\text{TiO}_2$  (sintetizado por la técnica de sol-gel) con alginato en una relación de 90/10 en peso; con la presencia del biopolímero se buscó lograr la dispersión

del material semiconductor  $\text{TiO}_2$  proporcionando con esto una mayor área superficial deseable en los procesos catalíticos; así como la adherencia de las películas sobre sustratos de vidrio. La caracterización estructural, química y óptica se realizó mediante las técnicas de perfilometría, DRX, SEM, EDS, FT-IR y UV-Vis. Aplicando estas películas en la eliminación de los tintes Metil Violeta 2B (MV-2B) y safranina O.

## 2 Metodología

### 2.1 Síntesis de $\text{TiO}_2$ en polvo por la técnica de sol-gel

El semiconductor  $\text{TiO}_2$  es preparado por la técnica de sol-gel, incorporando por goteo el precursor metálico  $\text{TiCl}_4$  (Alfa Aesar 98 %) a una solución ácida de HCl 1 M (Fermont) en agitación constante y baja temperatura; durante este proceso tienen lugar reacciones rápidas de hidrólisis y condensación que dan como resultado una solución formada por una serie de complejos clorados de titanio en suspensión. En el trabajo de Sugimoto y col. (2002), se menciona que la producción de  $\text{TiO}_2$  es una función del pH, siendo máxima a un pH de 3, en esas condiciones el complejo  $\text{Ti}(\text{OH})^{3+}$  es el componente principal de la solución, por lo que esta especie es considerada el complejo promotor de la formación del  $\text{TiO}_2$ . Con esto como base, se lleva la solución a un pH = 3 por goteo de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Fermont), manteniéndose en agitación por espacio de 24 horas. Transcurrido este tiempo, se activa la policondensación incrementando el pH a 7 a temperatura ambiente. Posteriormente se eliminan los productos de la neutralización del precipitado por medio de lavados con agua destilada. Finalmente, el precipitado se deshidrata en aire a  $100^\circ\text{C}$  y después horneado a  $400^\circ\text{C}$  por una hora, con el propósito de inducir en el semiconductor una mayor cristalinidad.

### 2.2 Depósito en placas de vidrio utilizando una matriz polimérica

Para la elaboración de las películas de  $\text{TiO}_2$ /alginato, se preparó una solución de alginato de sodio (ALDRICH Chemistry) al 3% en peso en agua destilada en agitación, para lograr una completa homogeneidad. A continuación, se agregó a la solución la cantidad de semiconductor  $\text{TiO}_2$  requerida para obtener una relación  $\text{TiO}_2$ /alginato en peso de 90/10. La solución resultante tiene una consistencia densa y pastosa que se deposita sobre sustratos de

vidrio mediante la técnica de serigrafía. Esta técnica consiste en barrer la pasta sobre el sustrato utilizando una malla serigráfica de nylon, con las siguientes propiedades: Calidad T, con 120 hilos/cm, una abertura de malla (distancia entre dos hilos) de 45  $\mu\text{m}$ , con diámetro del hilo de 34  $\mu\text{m}$ , con un espesor de la tela, (distancia entre una cara de la malla a la otra) de 52-57  $\mu\text{m}$  (datos del proveedor). Una vez barrida la pasta sobre el sustrato se espera que el alginato gelifique. También se realizaron películas serigráficas de  $\text{TiO}_2$  sol-gel solo, con tritón 100X y propilenglicol como surfactante y dispersante.

### 2.3 Caracterización estructural y química del material semiconductor

La estructura cristalina del semiconductor y el composito de  $\text{TiO}_2$ /alginato fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX, Bruker modelo D8 Advance con ánodo de cobre de alta estabilidad); la morfología fue estudiada por perfilometría (Perfilómetro mecánico marca Sloan, modelo Dektak<sup>3</sup> ST) y microscopía electrónica de barrido (SEM, marca Jeol modelo JSM 5300 LV) acoplada con análisis de espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS); con este último y la espectroscopía de infrarrojo (FTIR, Thermo Scientific modelo Nicolet 6700), se analizó la composición química de los materiales. En el caso de los análisis IR, SEM, EDS, los compositos depositados, fueron previamente triturados en un mortero de ágata, debido a la consistencia plástica de las mismas. La caracterización óptica de los materiales se realizó en un espectrofotómetro UV-Vis de la marca Shimadzu de doble haz, modelo 2450 PC, equipado con una esfera integradora y como referencia se utilizó  $\text{BaSO}_4$ .

### 2.4 Proceso de degradación fotocatalítica

Los procesos fotocatalíticos de eliminación se llevaron a cabo en el interior de una caja negra a temperatura ambiente, la cual tiene acoplada una lámpara de UV (UVP) de 365 nm la cual incide directamente sobre el reactor, que consiste en un crisol de vidrio vycor sometido a agitación constante, en el cual se introduce una placa de vidrio con la película ( $\text{TiO}_2$  solo, alginato solo ó  $\text{TiO}_2$ /alginato). Se emplearon dos tintes catiónicos, Metil Violeta 2B (MV-2B) y Safranina O (SO) en tres concentraciones iniciales diferentes de  $3.5 \times 10^{-5}$  M,  $2.5 \times 10^{-5}$  M y  $1.7 \times 10^{-5}$  M. Todas las pruebas experimentales de degradación se llevaron a cabo con un tiempo de residencia de 12

horas. También se realizaron pruebas de fotólisis a los tintes, bajo luz ultravioleta y de adsorción en oscuridad con películas de alginato.

## 3 Resultados

### 3.1 Análisis por Perfilometría

Para evaluar la uniformidad y espesor de la película de  $\text{TiO}_2$ /alginato, se realizó un análisis superficial por la técnica de perfilometría. En la figura 2 se puede observar, que el espesor de la película es de un promedio de 10  $\mu\text{m}$ . Aunque por las especificaciones de la malla serigráfica, se esperaría una película entre 52-57  $\mu\text{m}$  de espesor (por la distancia entre cada cara de la malla), el proceso de gelificación hace que ésta se contraiga produciendo un menor espesor; esta gelificación también logra una buena adherencia de la película al sustrato, que resiste una prueba simple de fricción por una goma, además se mantiene adherida al sustrato aun sumergida en agua.

### 3.2 Difracción de rayos X

La figura 3 presenta el patrón de difracción de rayos X (DRX) para el semiconductor  $\text{TiO}_2$  sol-gel, podemos observar que el semiconductor se encuentra en su fase anatasa, esta fase se caracteriza por tener unidas entre sí las cuatro esquinas de sus octaedros, lo cual le confiere una menor densidad de masa y menor ancho de banda prohibida que la fase rutilo; los picos anchos y cortos del  $\text{TiO}_2$  sol-gel, nos proporcionan indicios de un semiconductor nanométrico con menor orden cristalino (amorfo). El diámetro del cristal fue calculado con la fórmula de Scherrer, según se muestra en la Ec. (1), la cual dicta que el tamaño de cristal está directamente relacionado con el ancho del pico de difracción (Koch y col., 2007):

$$D = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta} \quad (1)$$

donde  $D(\text{nm})$  = diámetro de cristal,  $\lambda$  = longitud de onda de rayos X (0.15406 nm),  $\theta(\text{rad})$  = ángulo de Bragg y  $B(\text{rad})$  = ancho del pico a la mitad de la altura máxima. El diámetro de cristal calculado a partir de esta fórmula corresponde a 7-10 nm para el  $\text{TiO}_2$  sol-gel. Aunque la técnica tiene la limitante de trabajar con sistemas cristalinos, las estructuras orgánicas como el alginato pueden presentar picos de difracción relativamente amplios como se muestran

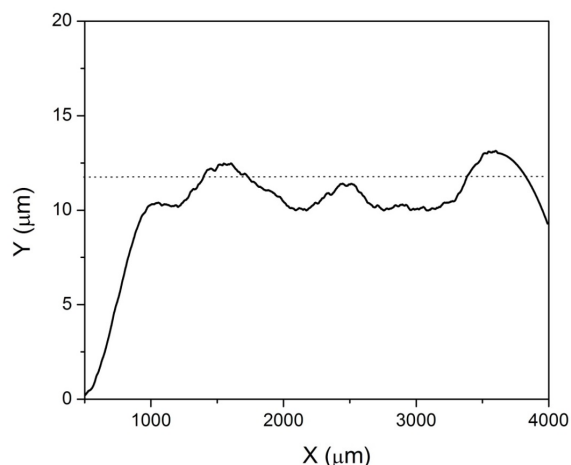


Fig. 2. Grosor de las películas serigráficas de  $\text{TiO}_2$ /alginato, por perfilometría.

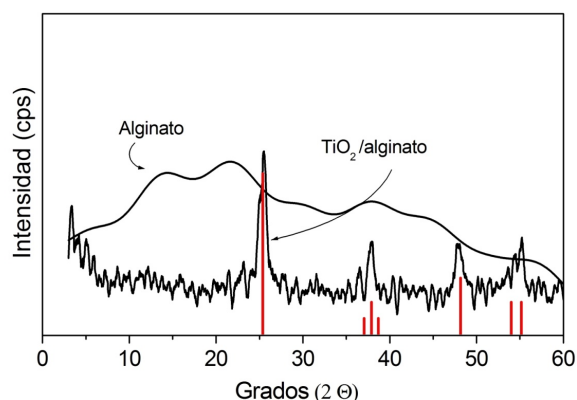


Fig. 3. Difractogramas de alginato y  $\text{TiO}_2$  sol-gel con alginato.

en la figura 3 donde se observa la estructura amorfa del alginato (Dong y col., 2006) con picos anchos en  $2\theta = 5^\circ, 14^\circ, 21^\circ, 29^\circ, 37^\circ$  y  $45^\circ$ . Sin embargo, en el espectro del compuesto  $\text{TiO}_2$ /alginato, domina el espectro de la anatasa; esto era de esperarse debido a la proporción semiconductor/biopolímero en el compuesto. El diámetro de grano calculado para el compuesto  $\text{TiO}_2$ /alginato es de 11 nm. Observamos que la diferencia en el diámetro de grano calculado para el semiconductor puro y su compuesto, se deben principalmente al traslape de picos debido a que no se logró aislar un pico característico del  $\text{TiO}_2$  que no tuviera interferencias con la señal de los biopolímeros; además que difícilmente el biopolímero altera el crecimiento del cristal, pues no está presente durante su síntesis ni en el proceso de sinterizado.

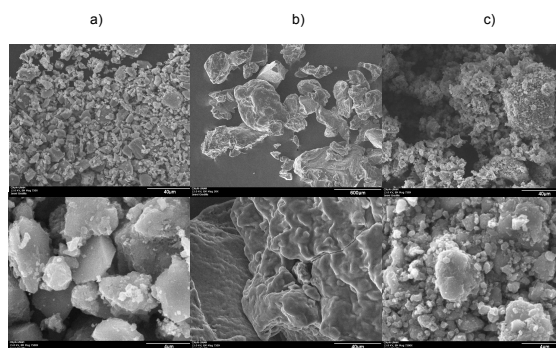


Fig. 4. Micrografías de SEM de las películas pulverizadas de: a)  $\text{TiO}_2$  sol-gel, b) alginato y las películas de  $\text{TiO}_2$ /alginato.

### 3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 4a) muestra la micrografía del semiconductor  $\text{TiO}_2$  sol-gel obtenida por SEM, en esta se observa la formación de aglomerados de 1-6  $\mu\text{m}$  aproximadamente, este tipo de aglomerado se presenta comúnmente en partículas menores a 10 nm. Como es sabido, la resolución de los equipos de SEM puede ser menor a 10 nm, por lo que en algunos casos los diámetros de grano obtenidos por esta técnica pueden equipararse a los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer (DRX); sin embargo, existen limitantes en materiales nanoestructurados que no presentan fracturas intergranulares (Koch y col., 2007), este es el caso del  $\text{TiO}_2$  sol-gel; de ahí las diferencias de tamaño de grano obtenidas por estas dos técnicas. Por otro lado, en la Figura 4b se observa la película de alginato solo con una textura suave, lisa con ondulaciones, mientras que las películas de los composites de  $\text{TiO}_2$ /alginato (figura 4c), presentan una textura granulosa. Los granos de  $\text{TiO}_2$  en el compuesto presentan una mejor dispersión, dispuestos probablemente en los poros formados en el alginato, los cuales están reportados entre 5 a 150 nm (Sabu y col., 2013).

### 3.4 Espectroscopía FTIR

En la figura 5 se muestra el espectro de infrarrojo del semiconductor  $\text{TiO}_2$  sol-gel donde se observan las bandas características del  $\text{TiO}_2$  en la región de 635 a 720  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas con los enlaces Ti-O-Ti ( $700\text{-}718\text{ cm}^{-1}$ ) y Ti-O ( $635\text{ cm}^{-1}$ ), mientras que la banda corresponde a la torsión  $\text{TiO}_3$  ( $460\text{ cm}^{-1}$ ) la cual más intensa en el  $\text{TiO}_2$  sol-gel, la unión de estas tres bandas

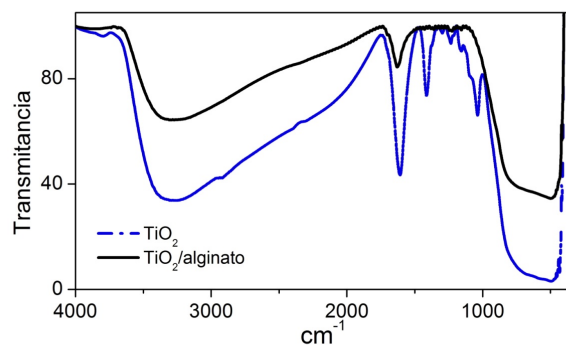


Fig. 5. Espectroscopía de infrarrojo para el  $\text{TiO}_2$ sol-gel y el  $\text{TiO}_2$ /alginato.

en el semiconductor sintetizado, forman una banda ancha relacionada al exceso de oxígeno en la red, que se manifiesta por la presencia de uniones O-O ( $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ). La señal de los grupos titanol ( $\text{Ti-OH}$ ): la vibración de estiramiento típica de los grupos  $\text{O}\leftrightarrow\text{H}$  se encuentra en el intervalo de  $3200\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$  y la banda de los grupos hidroxilo del agua fisisorbida se encuentra en  $3200\text{ cm}^{-1}$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$ . El espectro del compuesto muestra que la presencia del biopolímero disminuye la intensidad de las bandas relacionadas a los enlaces  $\text{Ti-O-Ti}$  y  $\text{Ti-O}$  del semiconductor. Por otro lado, aparecen las bandas típicas del alginato en el rango de  $1200\text{ a }1420\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la torsión entre los grupos carboxilo; el carbonilo presente en  $1640\text{ cm}^{-1}$  se superpone a la banda del agua fisisorbida del  $\text{TiO}_2$  sol-gel, al igual que la banda de estiramiento ( $\text{-O}\leftrightarrow\text{H}$ ) del carboxilo alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de exceso de oxígeno y grupos  $\text{-OH}$  adsorbidos al  $\text{TiO}_2$  sol-gel, pueden contribuir a un mejor desempeño fotocatalítico del semiconductor, ya que al ser activados por los fotones de energía, tienen en su superficie los elementos para la producción de radicales hidroxilo.

### 3.5 Energía de dispersión de rayos X

La figura 6 muestra los espectros de EDS a  $15\text{ keV}$  del compuesto del  $\text{TiO}_2$ , alginato y  $\text{TiO}_2$ /alginato. Se observan las especies de titanio y oxígeno del semiconductor, sin la presencia de otros picos que pudieran representar impurezas debido al proceso de síntesis, como la presencia del cloro remanente del precursor utilizado; el alginato presenta los picos característicos para el alginato de sodio, mientras que en el  $\text{TiO}_2$ /alginato no se ve la presencia de los biopolímeros debido a que se encuentran en menor proporción en el material.

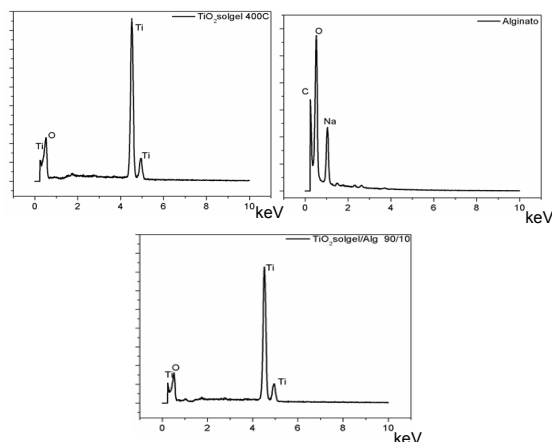


Fig. 6. Espectros de Energía de Dispersión de Rayos X: a)  $\text{TiO}_2$ solgel, b) alginato y c)  $\text{TiO}_2$ solgel/alginato 90/10.

### 3.6 Análisis óptico

En la Tabla 1, podemos observar los valores del ancho de banda o band gap del  $\text{TiO}_2$  solo y del  $\text{TiO}_2$ /alginato, calculados al aplicar la gráfica de Tauc modificada con la función de Kubelka-Munk (Forsa-Ngaffo y col., 2009) según la siguiente relación entre la reflectancia vs absorbancia:

$$F(R_\lambda) = \frac{(1 - R_{d\lambda})^2}{2R_{d\lambda}} = \alpha'(\lambda) \quad (2)$$

siendo  $\alpha'(\lambda) = \alpha(\lambda)/s(\lambda)$ , donde  $\alpha(\lambda)$  y  $s(\lambda)$  son respectivamente los coeficientes de absorción y de dispersión del semiconductor a la longitud de onda de la radiación incidente y  $F(R_\lambda)$  se conoce como la función de remisión del material.

La cual nos proporcionará el valor de  $E_g$  del material analizado mediante la relación:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

donde  $A$  es la constante que depende de la masa efectiva del electrón y del índice de refracción del material ( $n$ ), donde  $n$  toma los valores de  $1/2$  y  $3/2$  para la transición directa permitida y no permitida de materiales policristalinos,  $n = 2$  para la transición indirecta permitida y  $n = 2, 3$  en materiales amorfos.

La pequeña variación en el valor de ancho de banda mostrada no es significativa y se puede atribuir a errores estadísticos o variaciones propios del modelo de Kubelka Munk o a una obstrucción de los biopolímeros en la absorción de los fotones.



Tabla 1. Valores de ancho de banda obtenidos por el método de Kubelka Munk.

Materials	Band Gap Eg (eV)
TiO <sub>2</sub>	3.37
TiO <sub>2</sub> /alginate	3.40

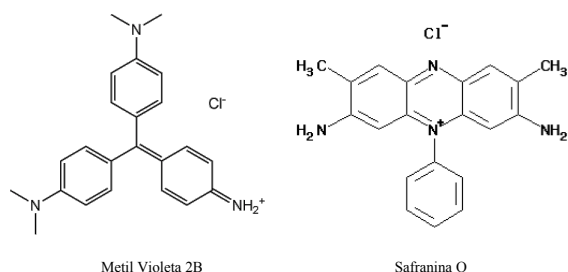


Fig. 7. Estructuras químicas del Metil Violeta 2B y de la Safranina O.

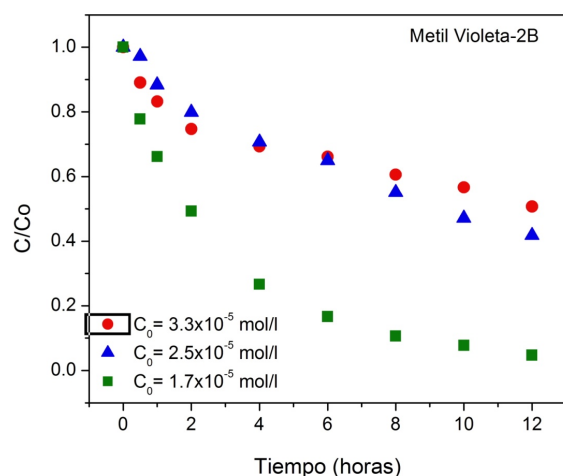


Fig. 8. Cinéticas de eliminación del tinte MV-2B utilizando tres concentraciones iniciales diferentes.

### 3.7 Procesos de degradación

Para evaluar el desempeño de la película de TiO<sub>2</sub>/alginate en la eliminación de contaminantes, se utilizaron dos tintes básicos: el Metil Violeta 2B y la Safranina O. En la figura 7 se muestran las cinéticas de eliminación del tinte MV-2B en concentraciones de  $3.3 \times 10^{-5}$ ,  $2.5 \times 10^{-5}$  y  $1.7 \times 10^{-5}$  moles/l utilizando películas de TiO<sub>2</sub>/alginate, en estas observamos que el compuesto es sensible a la concentración del tinte, siendo más eficiente a concentraciones diluidas, lo cual puede indicar un problema de saturación en la superficie de la película.

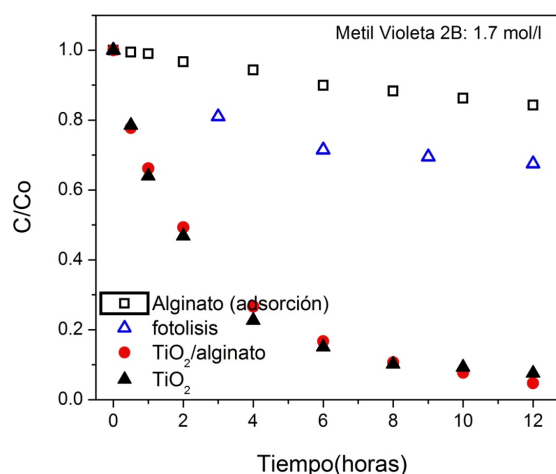


Fig. 9. Cinéticas de eliminación del tinte MV-2B por fotólisis en UV, adsorción en películas de alginato y la acción conjunta con películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/alginate.

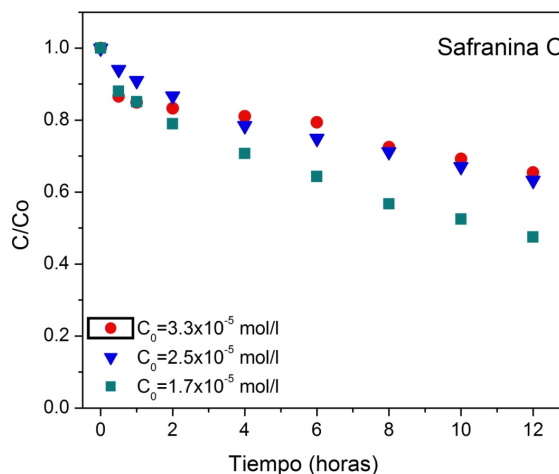


Fig. 10. Cinéticas de eliminación del tinte SO utilizando tres concentraciones iniciales diferentes.

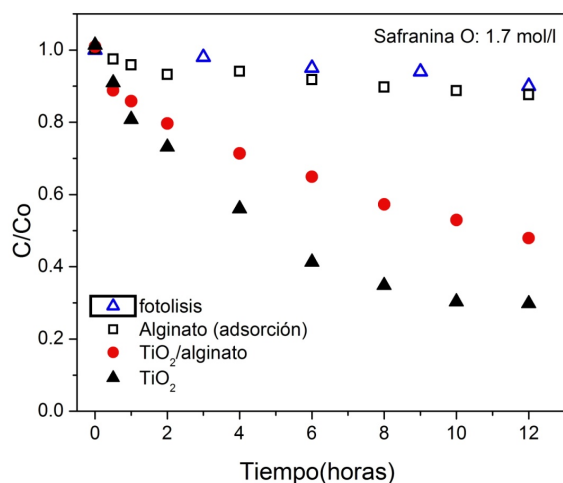
Tomando estos resultados como base, se determinaron las cinéticas de eliminación de MV-2B en una concentración inicial de  $1.7 \times 10^{-5}$  moles/l por medio de fotólisis (luz UV), la adsorción en el alginato y la degradación fotocatalítica con TiO<sub>2</sub>. Los resultados se presentan en la figura 8 se advierte una pobre adsorción del tinte en el alginato, mientras que la luz UV alcanza a eliminar aproximadamente el 25% de MV-2B. La película de TiO<sub>2</sub>/alginate presenta un desempeño muy similar al TiO<sub>2</sub> solo; sin embargo, la adherencia al sustrato es muy superior ya que después de 6 horas la película de TiO<sub>2</sub> se desprende del soporte quedando el semiconductor suspendido en la solución.

Tabla 2. Constantes cinéticas aparentes para la eliminación de MV-2B y SO.

Materiales	$C_0$ $\times 10^{-5}$ (mol/l)	MV-2B		Safranin O	
		$k_{ap}$ ( $h^{-1}$ )	R	$k_{ap}$ ( $h^{-1}$ )	R
Alginato (adsorción)	1.7	0.029	0.88	0.029	0.92
Fotólisis	1.7	0.056	0.99	0.008	0.98
TiO <sub>2</sub>	1.7	0.360	0.99	0.180	0.95
TiO <sub>2</sub> /alginato	1.7	0.360	0.98	0.108	0.97
TiO <sub>2</sub> /alginato	2.5	0.108	0.95	0.072	0.96
TiO <sub>2</sub> /alginato	3.3	0.144	0.96	0.072	0.75

Tabla 3. Comparación de las constantes obtenidas con los modelos de Langmuir-Hinshelwood y L-H modificada.

	MV-2B			Safranina O		
	$k \times 10^{-6}$	$K \times 10^5$	R	$k \times 10^{-6}$	$K \times 10^5$	R
Langmuir-Hinshelwood (Reacción superficial lenta)	No se ajusta al modelo			2.81	0.810	0.92
L-H modificada ( $k_{ap}$ )	No se ajusta al modelo			35.7	0.048	0.64
Langmuir-Hinshelwood (Adsorción lenta)	7.92	-	0.71	0.338	-	0.85

Fig. 11. Cinéticas de eliminación del tinte SO por fotólisis en UV, adsorción en películas de alginato y la acción conjunta con películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/alginato.

Al finalizar las 12 horas de exposición a la luz UV, la película de TiO<sub>2</sub>/alginato había eliminado el 95% del tinte presente.

Por otro lado, en la figura 9 observamos el desempeño de las películas TiO<sub>2</sub>/alginato en la degradación de la safranina O a distintas concentraciones iniciales; en este caso, la concentración inicial de la SO no es un factor determinante en la rapidez de eliminación. Para realizar un comparativo con los resultados obtenidos con el MV-2B; en la figura 10 se muestra la fotólisis (luz UV), adsorción en el alginato y la degradación fotocatalítica con TiO<sub>2</sub> de la SO. Al comparar el efecto de adsorción y fotólisis vemos que la luz UV no afecta significativamente a la safranina, a diferencia del 25% que se lograba con el MV; los resultados muestran en general, una eliminación del tinte SO menor debido posiblemente a una estructura más compleja que el MV-2B y la poca sensibilidad a la fotólisis.

Para el análisis de las reacciones de fotocatalisis heterogéneas diversos investigadores han utilizado el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (Habib y col., 2011; Khataee y col., 2010 y Roselyn y col., 2011). Este modelo supone que las reacciones son superficiales, lo cual es bastante aceptado, además propone un mecanismo de reacción en donde se presentan un pre-equilibrio de adsorción y una

reacción superficial lenta (Fogler, 2008).

$$-r_{0A} = \frac{kK_A C_{0A}}{1 + K_A C_{0A}} \quad (4)$$

donde  $C_{0A}$  es la concentración inicial del compuesto,  $k$  es la constante de velocidad de reacción y  $K_A$  es la constante de adsorción. En algunos casos, se ha incluido dentro de la expresión de Langmuir Hinshelwood, los valores de las constantes aparentes obtenidas al considerar una cinética de pseudo primer orden, ya que estas presentan un buen ajuste en procesos fotocatalíticos:

$$-r_{0A} = \frac{kK_A C_{0A}}{1 + K_A C_{0A}} = k_{ap} C_{0A} \quad (5)$$

$$\frac{1}{k_{ap}} = \frac{1}{kK_A} + \frac{C_{0A}}{k} \quad (6)$$

donde  $k_{ap}$  es la constante aparente de velocidad de reacción de primer orden (tabla 2). La ecuación (6) muestra una expresión lineal que se puede obtener graficando el recíproco de la constante de la velocidad de reacción ( $1/k_{ap}$ ) en función de la concentración inicial del tinte. Por otro lado, se supuso que el proceso de adsorción podría ser limitante en la valoración de la velocidad de eliminación, por lo que también se aplicó la ecuación de L-H cuando la adsorción es la etapa limitante (ecuación 7).

$$-r_{0A} = k_{ad} C_{0A} \quad (7)$$

Donde  $k_{ad}$  es la constante cinética para una reacción donde la adsorción limita la velocidad de reacción. Los resultados en la aplicación de ambos modelos se presentan en la tabla 3.

De estos resultados podemos sugerir que para el caso del MV-2B, existe una etapa dentro de todo el proceso de eliminación que contribuye de forma determinante, la adsorción. La descomposición del MV-2B realizado por las películas de  $\text{TiO}_2$ /alginato, es mucho más eficiente si se realiza abajas concentraciones del tinte, a pesar de que esto contribuye a dificultar el transporte del tinte a la superficie de la película. Los datos cinéticos no respondieron al modelo L-H que considera la reacción superficial como la etapa limitante (aun incorporando la  $k_{ap}$ ); en cambio fueron más sensibles al modelo L-H que toma la adsorción como el cuello de botella, es de suponer que se tendría un mejor ajuste si se considerara también dentro del mecanismo, el efecto de la luz UV (fotólisis). Por otro lado, la eliminación de la SO responde mejor a un mecanismo L-H

que considera la reacción superficial como la etapa determinante en la velocidad de reacción. Es necesario resaltar que la presencia del alginato no parece obstruir la absorción de la luz para la producción de las especies oxidantes.

## Conclusiones

La mezcla de alginato y  $\text{TiO}_2$  es densa y homogénea, lo que facilita su deposición por la técnica de serigrafía, logrando obtener películas homogéneas con un espesor controlado por el grosor de la malla serigráfica, con excelente adherencia a sustratos de vidrio. También se logra con la incorporación del biopolímero, una mejor dispersión de las partículas de  $\text{TiO}_2$  disminuyendo el tamaño de los aglomerados. Su desempeño puede ser similar al del  $\text{TiO}_2$  solo, aunque puede estar más ligado al tipo de contaminante a tratar.

En el caso de los tintes MV-2B y Safranina O, observamos que la matriz biopolimérica no interfiere en el desempeño del semiconductor en la eliminación del MV-2B, sin embargo por los resultados con la safranina O, existen aspectos importantes a tomar en cuenta como complejidad del contaminante, concentración y sensibilidad a la fotólisis.

## Agradecimientos

Agradecemos a la Dra. Lorena Armenta Villegas del Departamento de Polímeros Universidad de Sonora, al M. C. Abraham Mendoza Córdova. Departamento de Geología Universidad de Sonora, y al Ing. Israel Gradilla Martínez del Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la Universidad Nacional Autónoma de México en Ensenada Baja California por su apoyo en las técnicas de caracterización. También agradecemos el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a Miguel Ángel Soto Borbón para cursar la Maestría en Ciencias dentro del programa de Posgrados en Ciencias de la Ingeniería de la Universidad de Sonora, incluido en el padrón de Posgrados de Excelencia. Y por el apoyo económico al proyecto de Investigación Básica SEP-CONACYT 2007, No. 79743.

## Referencias

- Alzamani, M., Shokuhfar, A., Eghdam, E., Mastali, S. (2013). Influence of catalyst on structural and morphological properties of  $\text{TiO}_2$  nanostructured films prepared by sol-gel on



- glass. *Progress in Natural Science: Materials International* 23, 77-84.
- Blake, D. M. (2001) Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air. Update Number 4 to October. Golden, Colorado: National Renewable Energy.
- De, S., Dutta, S., Patra, A. K., Rana, B. S., Sinha, A.K., Saha, B., Bhaumik, A. (2012). Biopolymer templated porous TiO<sub>2</sub>: An efficient catalyst for the conversion of unutilized sugars derived from hemicelluloses. *Applied Catalysis A: General* 435-436, 197-203.
- Dong, Z., Wang, Q., Du, Y. (2006). Alginate/gelatin blend films and their properties for drug controlled release. *Journal of Membrane Science* 280, 37-44.
- Dutta, S., Patra, A. K., De, S., Bhaumik, A., Saha, B. (2012). Self-Assembled TiO<sub>2</sub> Nanospheres By Using a Biopolymer as a Template and Its Optoelectronic Application. *Applied Materials Interfaces* 4, 1560-1564.
- Fogler, H.S. (2008). *Elementos de Ingeniería en las Reacciones Químicas*. Pearson Educación, México.
- Forootanfar, H., Shakibaie, M., Bagherzadeh, Z., Aghaie - Khozani, M., Nafissi - Varcheh, N., Monsef - Esfahani, H.R., Faramarzi, M. A. (2013). The removal of  $\alpha$ -chlorophenol in aqueous cultures with free and alginate-immobilized cells of the microalga *Tetraselmis suecica*. *Journal of Applied Phycology* 25, 51-57.
- Fotsa-Ngaffo, F., Caricato, A. P., Romano, F. (2009). Optical properties of ITO/TiO<sub>2</sub> single and double layer thin films deposited by RPLAD. *Applied Surface Science* 255, 9684-9687.
- Habib, A., Ibrahim-Ismail, I. M., Jafar-Mahmood, A., Ullah, R. (2011). Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow over TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Journal of Saudi Chemical Society* 16, 423-429.
- Khataee, A. R., Fathinia, M., Aber, S. (2010). Kinetic Modeling of Liquid Phase Photocatalysis on Supported TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in a Rectangular Flat-Plate Photoreactor. *American Chemical Society* 49, 12358-12364
- Koch, C. C., Ovid'ko, I. A., Seal, S., Veprek, S. (2007). *Structural nanocrystalline materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press, Cambridge, New York, 95-97.
- Linsebigler, A. L., Lu, G., and Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 95, 735-758.
- Loosli, F., Le Coustumer, P., Stoll, S. (2013). TiO<sub>2</sub> nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability. *Water Research* 47, 6052-6063.
- Nath, R. K., Zain, M. F.M., Kadhum, A. A. H. (2012). Photocatalysis- a Novel Approach for Solving Various Environmental and Disinfection Problems: A Brief Review. *Journal of Applied Sciences Research* 8, 4147-4155.
- Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Favvas, E.P., Romanos, G. E., Athanasekou, C.P., Beltsios, K.G., Tziolla, O.I., Falaras, P. (2012). Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes. *Water Research* 46, 1858-1872.
- Rego, E., Marto, J., Sao Marcos, P., Labrincha, J.A. (2009). Decolouration of Orange II solutions by TiO<sub>2</sub> and ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles under sunlight irradiation. *Applied Catalysis A: General* 355, 109-114.
- Roselin, L.S. y Selvin, R. (2011) Photocatalytic Degradation of Reactive Orange 16 Dye in a ZnO Coated Thin Film Flow Photoreactor. *Science of Advanced Materials* 3, 251-258.
- Sabu, T., Visakh, P. M., Mathew, A. P. (2013). *Advances in Natural Polymers: Composites and Nanocomposites*. Ed. Springer, Berlin, 214.
- Santacruz, I., Nieto, M.I., Romero, R. (2005). Nuevas aplicaciones de los alginatos en el conformado cerámico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 44, 45-52.
- Sao Marcos, P., Marto, J., Trindade, T., Labrincha, J.A. (2008). Screen-printing of TiO<sub>2</sub> photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 197, 125-131.

- Sohn, Y. S., Smith, Y.R., Misra, M., Subramanian, V. (2008). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of methyl orange using anodized titanium dioxide nanotubes. *Applied Catalysis B-Environmental* 84, 372-378.
- Sugimoto, T., Zhou, X., Muramatsu, A. (2002). Synthesis of Uniform Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Gel-Sol Method 1. Solution Chemistry of Ti(OH)<sup>n(4-n)+</sup> Complexes. *Journal of Colloid and Interface Science* 252, 339-346.
- Wang, J., Wang, H., Li, H., Wu, J. (2013). Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanotube film on fluorine-doped tin oxide glass. *Thin Solid Films* 544, 276-280.
- Zhang, Y., Dong, X., Jiang, Z., Cao, B., Ge, S., Hu, M. (2013). Assessment of the ecological security of immobilized enzyme remediation process with biological indicators of soil health. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 5773-5780.