

Evaluación de la actividad fotocatalítica de compósitos ZnS-rGO

Gerardo Flores Jerónimo^A, Carlos Guerrero Salazar^A,
Virgilio González González^A, Tania Guerrero Salas^A,
Tomás Lozano Ramírez^B

^AUniversidad Autónoma de Nuevo León,
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, México

^BInstituto Tecnológico de Ciudad Madero,
Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Tamaulipas, México
gerardo.floresjr@uanl.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se reporta la obtención de compósitos ZnS-rGO mediante la precipitación de partículas de sulfuro de zinc dentro de dispersiones acuosas previamente obtenidas de óxido de grafeno reducido. Las partículas de ZnS y los compósitos ZnS-rGO fueron caracterizados por difracción de rayos X, espectroscopia Uv-Vis, microscopía electrónica de barrido y análisis de área superficial. Se estudió la actividad fotocatalítica del compósito al degradar soluciones acuosas de rodamina B irradiado con luz Xenón, observándose una disminución en el tiempo de vida media de reacción del contaminante orgánico, de 270 hasta 147min, comparado con las partículas de ZnS puras.

PALABRAS CLAVE

Óxido de grafeno reducido, sulfuro de zinc, rodamina B, fotocatalisis, compósitos.

ABSTRACT

In this work the obtaining of ZnS-rGO composites is reported by precipitation of zinc sulfide particles within previously obtained aqueous dispersions of reduced graphene oxide. ZnS particles and ZnS-rGO composites were characterized by X-ray diffraction, Uv-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy, and surface area analysis. The photocatalytic activity of the composite was analyzed by degrading aqueous solutions of rhodamine B radiating with Xenon light. It was observed a decrease on the reaction half-life time of the organic pollutant from 270 to 147min, compared to the particles of neat ZnS.

KEYWORDS

Reduced graphene oxide, zinc sulfide, rhodamine B, photocatalysis, composites.

INTRODUCCIÓN

Una buena calidad del agua es esencial para la salud humana, el desarrollo económico y social de los pueblos y para el ecosistema. Sin embargo, a medida

que las poblaciones aumentan, la disponibilidad y calidad del agua se ve comprometida. Se estima que para el año 2050, 1,800 millones de personas vivirán en países o regiones con una escasez absoluta de agua, y dos tercios de la población mundial podría padecer condiciones de estrés hídrico.¹ En México se espera que para el año 2030 la población se incremente en 15.2 millones de personas, lo que ocasionaría una disminución en el consumo anual de agua de 270m³ por habitante.²

Además del incremento en la población y la consecuente disminución en la disponibilidad de agua potable, existe el problema de reducir la cantidad de contaminación presente en las aguas residuales, de manera que sea posible reutilizar dicha agua para actividades agrícolas, industriales y domésticas. El lograr lo anterior se vuelve algo complejo debido a la gran variedad de residuos sólidos y contaminantes químicos, orgánicos e inorgánicos, en las aguas de desecho, donde se requieren diversas técnicas de filtrado y purificación, las cuales varían en costo y esfuerzo, de acuerdo al grado de contaminación que se busca reducir.

La contaminación de tipo orgánica es de principal interés debido a que más de 10,000 diferentes tipos de pigmentos y colorantes se usan en diferentes industrias como la farmacéutica, papelera, cosmética, alimenticia y textil, entre otras. Dichas actividades liberan enormes cantidades de efluentes contaminadas con colorantes al ambiente, siendo la industria textil la principal fuente emisora.³ En México, se utiliza un alto volumen de agua para los procesos textiles, la cual es contaminada durante la producción de hilos o telas. En el año 2013, la industria textil generó aguas residuales a una razón de 0.7m³/s.²

La contaminación de tipo orgánica puede provocar serios problemas de salud en los seres humanos tales como: problemas en el sistema nervioso, insuficiencia renal, anemia, cáncer, problemas en el sistema cardiovascular, dificultad reproductiva, enfermedades en el intestino y estómago, entre otros.⁴

Para combatir la contaminación en los efluentes acuosos, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) se han convertido en una excelente alternativa, ya que degradan y mineralizan casi por completo los contaminantes orgánicos presentes en el agua, por lo que ya no se requiere de un tratamiento posterior. En esta investigación, se empleó el PAO denominado fotocátalisis heterogénea, el cual requiere la presencia de dos fases y la aplicación de energía.

En la fotocátalisis heterogénea, un material sólido con propiedades fotocatalíticas (generalmente semiconductores de banda ancha), en un medio acuoso y en presencia de contaminantes de tipo orgánico, se somete a radiación (ultravioleta o luz solar). Al momento en que un fotón de energía $h\nu$ se hace incidir sobre algún electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) del material, el electrón se excitará y, si la energía proporcionada supera a la energía de la banda prohibida, o bandgap (E_g), el electrón pasará a la banda de conducción (BC), dejando una vacancia, o “hueco”, con carga positiva (h^+). El par electrón-hueco puede migrar a la superficie del semiconductor, promoviendo reacciones de tipo óxido-reducción con las moléculas orgánicas de la fase acuosa. Otra posibilidad es que las especies cargadas se recombinen y disipen la energía absorbida en forma de calor, lo cual no es deseable.

La actividad fotocatalítica se atribuye a dos fuentes: (i) la generación de radicales hidroxilo $\cdot OH$ por la oxidación de aniones OH^- debido a la carga positiva

de los huecos h^+ y, (ii) la generación de aniones superóxido $O_2^{\cdot-}$, por la reducción del oxígeno O_2 , debido a los electrones migrantes. Dichas especies atacan los enlaces de las moléculas orgánicas, rompiéndolos y degradando las moléculas a especies menos nocivas. Lo anterior puede resumirse esquemáticamente en la figura 1.

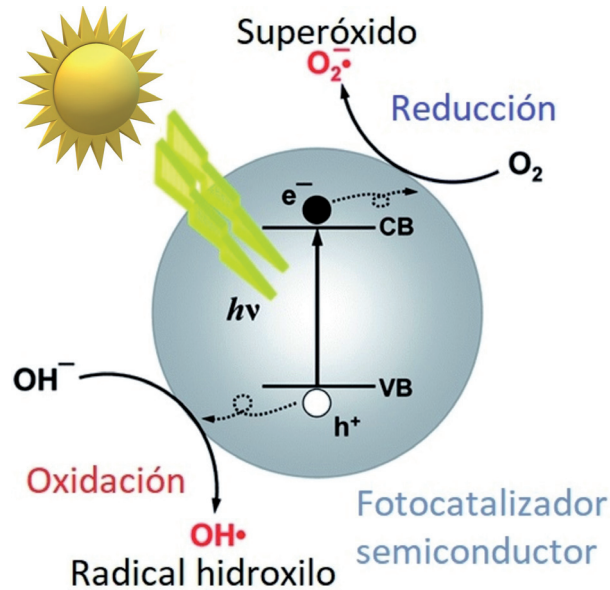


Fig. 1. Mecanismo de fotocatalisis en una partícula semiconductor.⁵

El sulfuro de cinc, ZnS es un material con muy buenas propiedades fotocatalíticas, sin embargo, se busca que estas propiedades sean aún mejores. Para lograr lo anterior, se ha trabajado en el desarrollo de compósitos de ZnS con otros materiales, siendo el rGO uno de los que han dado mejores resultados.^{6,7} Los compósitos ZnS-rGO han logrado aumentar el grado de degradación de los tintes orgánicos hasta en un 40%^{8,9}, comparado con las partículas prístinas de ZnS.

En este trabajo se reportan los resultados de fotocatalisis obtenidos con un compósito ZnS-rGO. A dispersiones acuosas de rGO sintetizado previamente por química verde,^{9,10} se le añadieron precursores de ZnS para formar compósitos ZnS-rGO. Posteriormente, a los materiales obtenidos se les realizaron pruebas de degradación fotocatalítica, irradiando luz de tipo xenón sobre las muestras sólidas dispersadas en soluciones acuosas de rodamina B, RhB.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de rGO se describe detalladamente en otros trabajos.^{9,10} Los precursores utilizados para la síntesis de ZnS fueron $ZnCl_2$ (Fermont®) y $Na_2S \cdot 9H_2O$ (Fermont®) de grado analítico.

Se prepararon 3 dispersiones con cantidades diferentes de extracto de Neem, 20, 40 y 60%v/v, añadiéndose a cada una de ellas 2.5g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ y 1.5g de $ZnCl_2$. Una vez añadidos los precursores, las dispersiones se colocaron en agitación magnética a temperatura ambiente durante 2h, periodo en el que se observaron precipitados de color gris oscuro en el fondo de los recipientes. Los precipitados (compósitos ZnS-rGO) se separaron y lavaron cada uno con 1L de

agua desionizada con la técnica de filtrado al vacío. Después se secaron a 60°C durante 24h y se pulverizaron manualmente en un mortero de ágata. Para la síntesis de ZnS puro, se utilizó agua desionizada en vez de la dispersión acuosa de rGO con la misma cantidad de precursores. Las muestras obtenidas se nombraron como ZnS, ZnS-rGO_20, ZnS-rGO_40 y ZnS-rGO_60.

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante la técnica de difracción con rayos X (XRD) en polvo, con radiación de Cu K α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$), detector de centello y filtros de níquel (XRD Bruker Advanced D8). Las mediciones se realizaron en un rango 2θ de 10° a 80° con un tamaño de paso de 0.05° y con un intervalo de 0.5 por cada paso.

Para analizar la morfología de las muestras, se usó un microscopio electrónico de barrido (FEI®, Nova Nano SEM200). Las muestras fueron colocadas sobre cinta adhesiva de grafito, montándose ésta sobre un porta-muestras de aluminio; el exceso de material fue retirado con aire comprimido. Las muestras se observaron a 10kV de voltaje de aceleración y 5mm de distancia de trabajo en modo de campo libre.

Los análisis de espectroscopia UV-Vis (espectrómetro Perkin Elmer® Lambda 35) se realizaron en modo absorción en un rango de 200 a 900nm con un ancho de colección de 1nm y a una velocidad de barrido de 480nm/min. Las muestras se analizaron en reflectancia difusa con una esfera de integración. Pequeñas porciones de las muestras se introdujeron y dispersaron en bolsas de polietileno de 3x3cm, a excepción del blanco, donde se utilizó la bolsa vacía. Las bolsas con muestra se colocaron de manera perpendicular al haz emitido por el equipo.

El área superficial de las muestras se analizó con la técnica de BET (Brunauer Emmett Teller) realizando la fisorción con N₂ en celdas de 9mm a una temperatura de 77K; el tiempo de desgasificación fue de 24h a 100°C (analizador de áreas Belsorp Mini II BEL Japan®).

Las reacciones de degradación de RhB se realizaron en un reactor fotocatalítico tipo Batch recubierto con una chaqueta de enfriamiento, recirculando agua a 25°C de temperatura a una razón de 15L/min. El reactor fue colocado sobre una plancha con agitación magnética y cubierto por una caja de madera para evitar fuentes de luz externa. Se introdujo dentro del reactor una lámpara de Xenón para inducir el proceso de fotocátalisis, emitiendo alrededor de 85,000 a 90,000 luxes de luminosidad.

De cada muestra se tomaron 250mg y se añadieron a 250mL de solución de RhB con una concentración de 5ppm. Las dispersiones se colocaron en un baño de ultrasonido durante 30min y posteriormente se depositaron dentro del reactor, agitando en oscuridad durante 1h, tras la cual se tomó la alícuota inicial y se encendió la lámpara de Xenón. Se tomaron alícuotas cada 20min durante la primera hora, cada 40min durante 6h y una alícuota final al pasar 24h.

Las alícuotas fueron centrifugadas a 9000rpm durante 20min para remover los restos de fotocatalizador y se colocaron en celdas de vidrio de 45x12.5x12.5mm. Posteriormente se introdujeron en un espectrofotómetro UV-Vis (Thermo Fisher Scientific® BioMate 3), ajustado a una longitud de onda de 554nm, con el cual se determinó la absorbancia de las muestras extraídas del reactor fotocatalítico. Con la curva de calibración de RhB, se estimó la concentración de las alícuotas en función de su absorbancia.

Se observó que la reacción de degradación de la RhB se puede representar por una cinética de primer orden la cual se expresa con la Ecuación 1:¹¹

$$-\ln(C/C_0) = kt \quad (1)$$

donde k (min^{-1}) es la constante de rapidez de reacción. El tiempo de vida media $t_{1/2}$, es decir, el tiempo en el cual la concentración del contaminante orgánico llega a la mitad de su concentración inicial (C_0), se puede calcular con la ecuación 2:¹¹

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2)$$

la cual es válida para reacciones de primer orden.

RESULTADOS

Al analizar las muestras por XRD se obtuvieron los difractogramas que se muestran en la figura 2. El difractograma del ZnS exhibe tres picos localizados en los ángulos 28.74° , 47.90° y 56.51° que corresponden a los planos (111), (220) y (311) respectivamente, y son característicos de una estructura tipo blenda (estructura cúbica con grupo espacial F-43m), coincidiendo con los picos reportados por la ficha JCPDS65-1691¹² para el ZnS. En los difractogramas de las muestras de ZnS-rGO no se aprecia el pico característico del rGO en el ángulo 27.49° , lo cual se debe a dos razones: (1) la cantidad de rGO presente en los compósitos ZnS-rGO es mucho menor a la de ZnS y, (2) el pico de rGO es opacado por el pico del plano (111) del ZnS (28.74°).¹³⁻¹⁵ Sin embargo, el pico de rGO se puede apreciar levemente en el difractograma de la muestra ZnS-rGO_40. Con la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño del cristalito de las muestras, D₁₁₁, siendo 33.6, 29.7, 23.4, y 28.2nm para las muestras de ZnS, ZnS-rGO_20, ZnS-rGO_40 y ZnS-rGO_60 respectivamente.

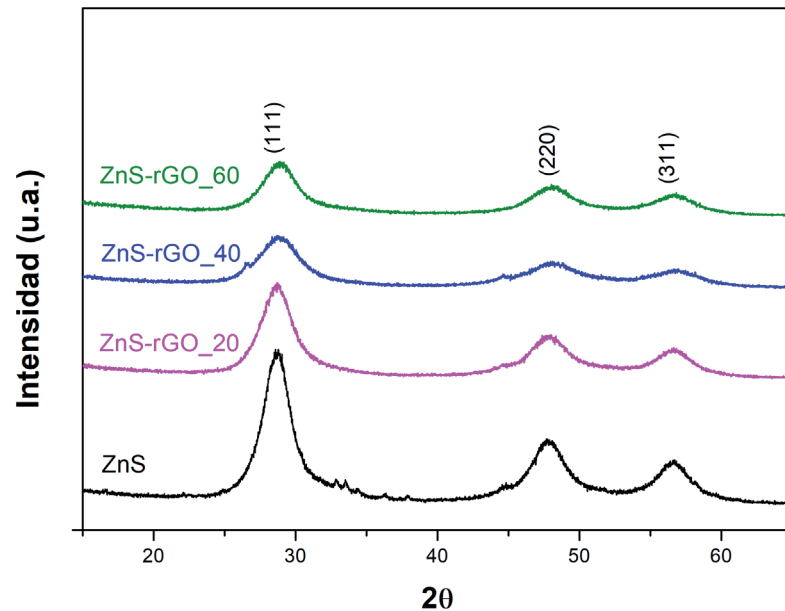


Fig. 2. Patrones de difracción de rayos X, en polvo de muestras de ZnS y compósitos ZnS-rGO.

En la figura 3 se observan las imágenes de cada muestra obtenidas por SEM.

En ellas se puede apreciar que todas las muestras están formadas por aglomerados de partículas amorfas con una variación muy amplia de tamaños y sin orden definido. Para la muestra de ZnS (figura 3.a) se llegan a observar en algunas zonas, partículas de hasta 31.6nm. Los compósitos ZnS-rGO (figuras 3.b, 3.c) no exhibieron un cambio significativo en cuanto a cristalinidad ni tamaño de las partículas. En los bordes de los aglomerados se pueden apreciar las partículas que componen toda la estructura, cuyos tamaños se encuentran en el rango de nanómetros. El cambio más significativo que se observó en los compósitos fue respecto a la rigidez del material, ya que al incorporar rGO se observaron fracturas y cortes de cizalla en la superficie de los materiales (figura 3.d), indicando un aumento en la dureza y fragilidad respecto a las partículas sin rGO.

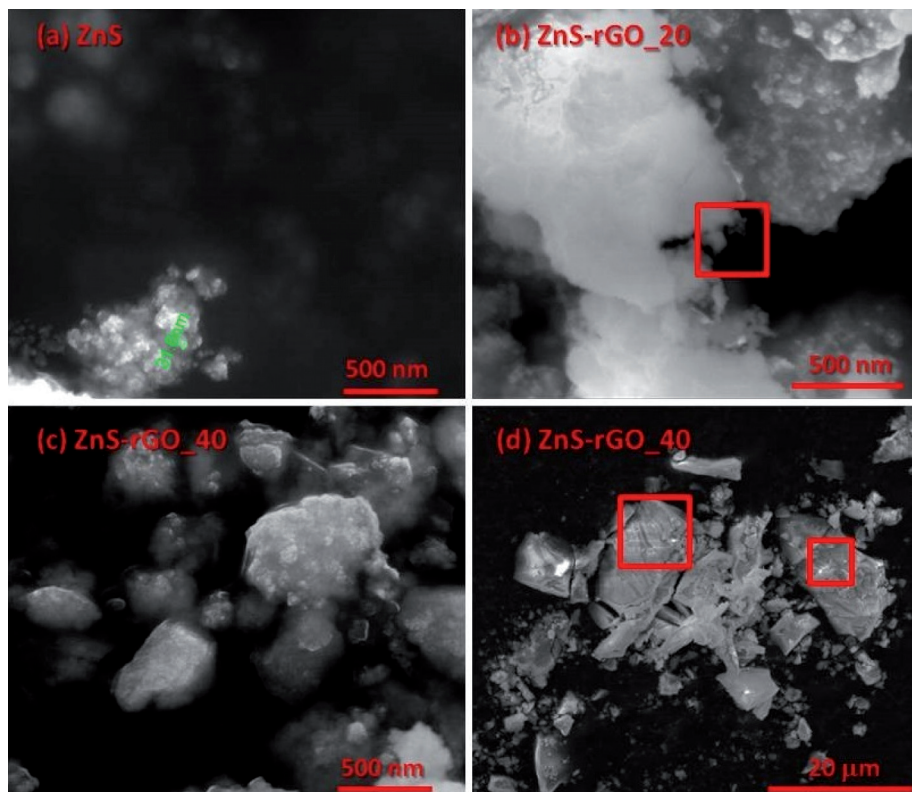


Fig. 3. Imágenes de SEM de (a) ZnS, (b) ZnS-rGO_20, (c) y (d) ZnS-rGO_40.

En la figura 4 se observan los espectros UV-Vis de cada muestra. Se observa que la de ZnS exhibe un incremento (salto de energía) en la absorción de energía de fotones con una longitud de onda menor a 400nm, por lo que tiene el potencial de ser activado por luz visible para su aplicación en procesos de fotocatalisis. Al incorporar rGO a las partículas de ZnS, las muestras son capaces de absorber energía de fotones con longitudes de onda más grandes, incrementando la capacidad de absorción proporcionalmente con el grado de reducción del GO.

Haciendo el cálculo de la energía de la banda prohibida por el procedimiento descrito en¹⁶, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla I, donde es evidente que la incorporación del rGO trae como consecuencia la disminución de energía del band-gap de las muestras.

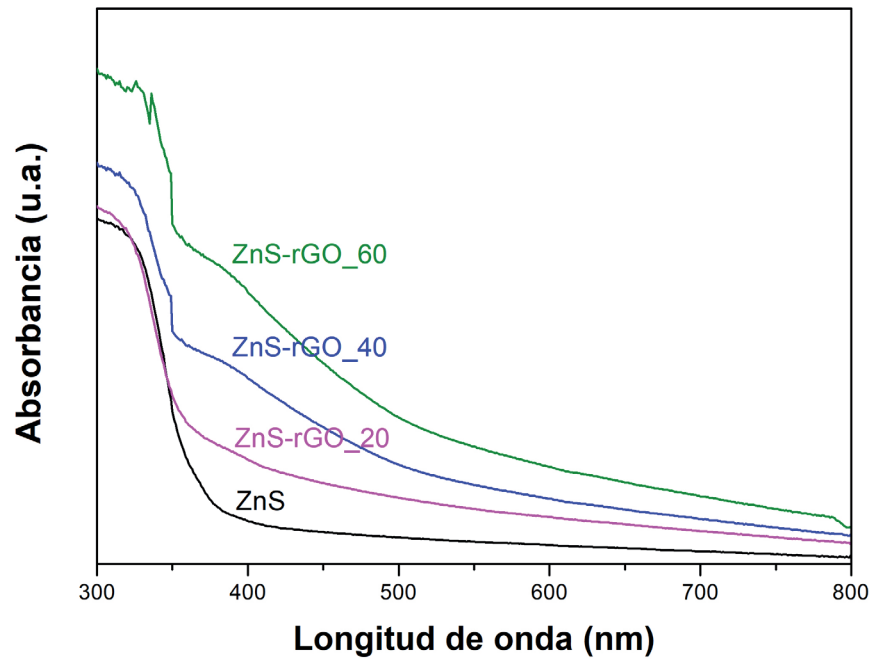


Fig. 4. Espectros de reflectancia difusa de las muestras ZnS y ZnS-rGO.

Tabla I. Valores calculados de la energía de la banda prohibida (eV) de ZnS y compósitos ZnS-rGO.

| Muestra | Energía de banda prohibida (eV) |
|------------|---------------------------------|
| ZnS | 3.36 |
| ZnS-rGO_20 | 3.34 |
| ZnS-rGO_40 | 3.29 |
| ZnS-rGO_60 | 3.24 |

En la figura 5 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de cada muestra. De acuerdo a la clasificación de isothermas de deBoer & Brunauer,¹⁷ todas las curvas son del tipo IV, cuya característica principal es que presentan histéresis, correspondiendo a materiales mesoporosos (diámetro de poro entre 2 y 50nm) con una alta energía de adsorción.

La histéresis de las curvas se debe a que una cantidad significativa de N₂ queda capturada dentro de los poros del material durante la desorción. A su vez, existe una subclasificación en las curvas de tipo IV de acuerdo a la forma que presentan. De acuerdo a esa subclasificación, la curva de la muestra de ZnS corresponde al tipo H3, cuyas características son que los poros poseen morfologías agrietadas con baja curvatura y la rigidez en los aglomerados de la estructura es baja.¹⁸ Al incorporar rGO a las partículas de ZnS, la forma de las isothermas cambia a una de tipo H2, indicando que los poros se vuelven más amplios y estrechos además de presentar interconexiones entre ellos dentro de la estructura.

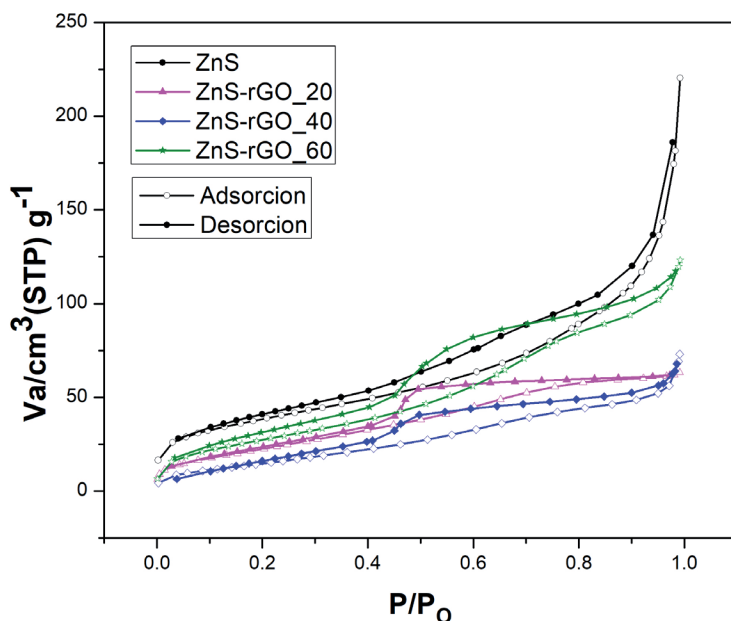


Fig. 5. Isothermas de adsorción-desorción de partículas ZnS y compósitos ZnS-rGO.

La variación en la concentración de RhB en función del tiempo de irradiación se muestra en la figura 6. En la gráfica se puede observar que los compósitos ZnS-rGO degradan más rápidamente la solución de RhB, y que en las muestras que se sintetizaron con una mayor cantidad de agente reductor (GO con un mayor grado de reducción), el proceso de fotocatalisis es más rápido, debido a la buena conducción electrónica del grafeno, lo que disminuye la probabilidad de recombinación de cargas durante el proceso de excitación de electrones y generación de huecos.

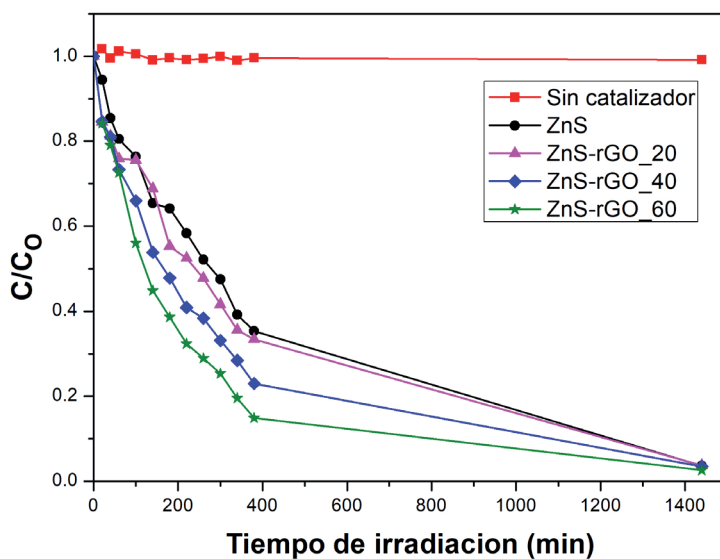


Fig. 6. Evolución de la concentración de RhB ($C_0=5$ ppm) durante su degradación fotocatalítica en contacto con ZnS y ZnS-rGO.

Ajustando los datos a una cinética de primer orden se obtienen la gráfica que se muestra en la figura 7 donde la pendiente de cada recta representa su constante de rapidez de reacción (k).

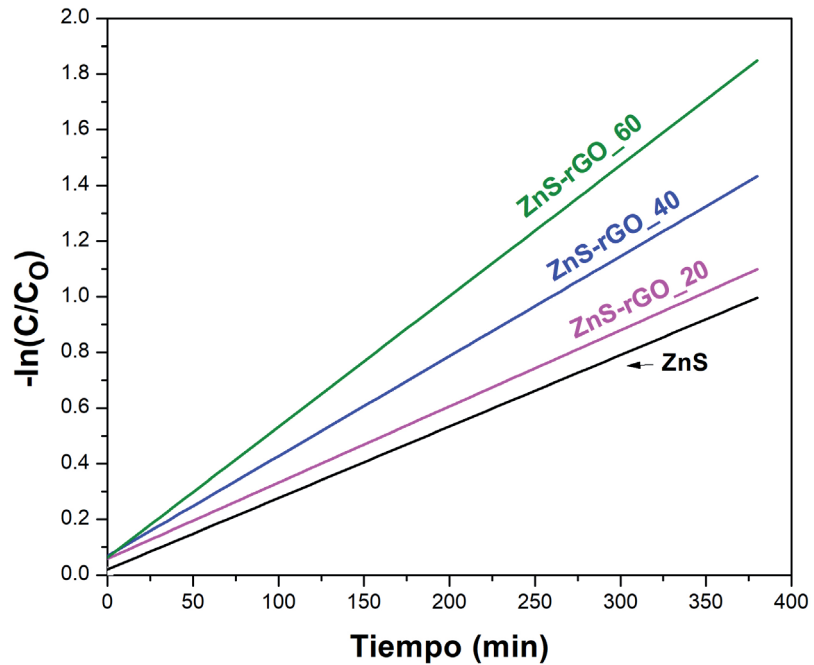


Fig. 7. Modelo de Langmuir-Hinshelwood (ajuste lineal de $-\ln(C/C_0)$ vs tiempo) para cada fotocatalizador.

Los valores para k y $t_{1/2}$ se muestran en la tabla II. Es evidente que entre más reducido se encuentre el GO incorporado a las partículas de ZnS, se favorecerá el transporte electrónico durante el proceso de fotocátalisis y, en consecuencia, disminuirá el tiempo necesario para degradar las moléculas de RhB.

Tabla II. Constante de velocidad y tiempo de vida media para cada fotocatalizador.

| Muestra | $k \times 10^3$ (min^{-1}) | $t_{1/2}$ (min) |
|------------|---------------------------------------|-----------------|
| ZnS | 2.57 | 269.71 |
| ZnS-rGO_20 | 2.74 | 252.97 |
| ZnS-rGO_40 | 3.59 | 193.08 |
| ZnS-rGO_60 | 4.70 | 147.48 |

CONCLUSIONES

Los compósitos ZnS-rGO mostraron una actividad fotocatalítica mayor que las partículas de ZnS puras, siendo más notoria a mayor cantidad de rGO. Lo anterior se debe a que la capacidad de conducción electrónica del rGO, ayuda a disminuir la recombinación de cargas y huecos, durante el proceso de excitación de electrones de la banda de valencia del ZnS. Los compósitos ZnS_rGO exhibieron cambios de morfología, porosidad y fragilidad respecto a las partículas de ZnS.

REFERENCIAS

1. Connor, R., The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world. Vol. 1. 2015: UNESCO Publishing.
2. Estadísticas del agua en México. Comisión Nacional del Agua. 2017.
3. Martínez, A.C., *et al.*, Contaminación generada por colorantes de la industria textil. 2010, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
4. Cheremisinoff, N.P., Handbook of water and wastewater treatment technologies. 2001: Butterworth-Heinemann.
5. Poyatos, J.M., *et al.*, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. Water, Air, and Soil Pollution, 2010. 205(1-4): p. 187.
6. Azimi, H.R., *et al.*, Excellent photocatalytic performance under visible-light irradiation of ZnS/rGO nanocomposites synthesized by a green method. Frontiers of Materials Science, 2016. 10(4): p. 385-393.
7. Golsheikh, A.M., *et al.*, Sonochemical synthesis of reduced graphene oxide uniformly decorated with hierarchical ZnS nanospheres and its enhanced photocatalytic activities. RSC Advances, 2015. 5(17): p. 12726-12735.
8. Chen, F., *et al.*, Solid-state synthesis of ZnS/graphene nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. Dyes and Pigments, 2015. 120: p. 8-14.
9. Flores Jerónimo, G., Incremento en la actividad fotocatalítica de nanopartículas de ZnS mediante la incorporación de rGO por química verde. 2019, Universidad Autónoma de Nuevo León.
10. Jerónimo, G.F., *et al.*, Química verde en la síntesis de rGO partiendo de la exfoliación electroquímica del grafito. Ingenierías, 2019. 22(83): p. 55.
11. Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering. Third ed. 1999, United States of America: John Wiley & Sons. 668.
12. Khan, S., *et al.*, ZnS Nano-Spheres Formed by the Aggregation of Small Crystallites and Their Photocatalytic Degradation of Eosin B. Chinese Journal of Chemistry, 2017. 35(2): p. 159-164.
13. Mahvelati-Shamsabadi, T. and E.K. Goharshadi, ZnS nanospheres/reduced graphene oxide photoanode for highly efficient solar water oxidation. Solar Energy, 2018. 161: p. 226-234.
14. Mahvelati-Shamsabadi, T., *et al.*, ZnS@reduced graphene oxide nanocomposite as an effective sunlight driven photocatalyst for degradation of reactive black 5: A mechanistic approach. Separation and Purification Technology, 2018. 202: p. 326-334.
15. Pan, S. and X. Liu, ZnS-graphene nanocomposite: synthesis, characterization and optical properties. Journal of Solid State Chemistry, 2012. 191: p. 51-56.
16. Ibañez, J.G., O. Solorza, and E. Gomez-del-Campo, Preparation of semiconducting materials in the laboratory: Production of CdS thin films and estimation of their band gap energy. Journal of Chemical Education, 1991. 68(10): p. 872.
17. Brunauer, S., *et al.*, On a theory of the van der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical society, 1940. 62(7): p. 1723-1732.
18. Sing, K.S. and R.T. Williams, Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. Adsorption Science & Technology, 2004. 22(10): p. 773-782.