

## MÉTODO SIMPLE DE SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO PARA SER EMPLEADO EN PROCESOS DE REMEDIACIÓN AMBIENTAL

Pablo Ochoa Rodríguez<sup>a</sup>, Tamara B. Benzaquén<sup>a</sup>, Gina Pecchi<sup>b</sup>, Sandra G. Casuscelli<sup>a</sup>, Verónica R. Elías<sup>a</sup>, Griselda A. Eimer<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química/CONICET/Universidad Tecnológica Nacional/Facultad Regional Córdoba/República Argentina

<sup>b</sup> Departamento de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas – Universidad de Concepción – PostOffice 160-C – Concepción – Chile

\*E-mail: [griselda.eimer@gmail.com](mailto:griselda.eimer@gmail.com)

### Resumen

Con el propósito de aplicar Procesos Avanzados de Oxidación en el tratamiento de contaminantes orgánicos en agua, se sintetizaron materiales nano-estructurados de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) para ser utilizados como fotocatalizadores. Se estudiaron dos métodos de síntesis, bajo los cuales se obtuvieron dos sólidos de titania: MT1 y MT2. En el segundo método se prescindió del agente director de estructura y de la calcinación final. Ambos materiales fueron evaluados en los ensayos de degradación del ácido naranja 7. Los estudios de caracterización demostraron que los sólidos son mesoporosos, y constituidos completamente por una estructura cristalina interna de anatasa. Los análisis mediante espectrofotometría UV-Vis permitieron visualizar que MT2 absorbe a longitudes de onda mayores a 400 nm. Al cabo de cinco horas de reacción bajo luz visible, este sólido permitió alcanzar una degradación del contaminante del orden del 96%. En tanto, que con MT1 se obtuvo un 27%. La mejora en la actividad catalítica de MT2 respecto a MT1 se atribuye a la presencia de especies fotosensibilizadoras de carbono en el sólido, producto de no aplicar el paso de calcinación a 450°C. El nivel de mineralización del contaminante fue del orden del 30% con MT2, superando el 11% obtenido con MT1.

**Palabras clave:** contaminantes orgánicos, remediación, fotocatalisis, titania, carbono.

### Abstract

In order to apply Advanced Oxidation Processes in the treatment of organic pollutants in water, nano-structured materials of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) were synthesized to be used as photocatalysts. Two synthesis methods were studied, under which two titania solids were obtained: MT1 and MT2. In the second method the structure directing agent and the final calcination step were dispensed with. Both materials were evaluated in the degradation assays of orange acid 7. The characterization studies showed that the solids are mesoporous, and consist entirely of an internal crystalline structure of anatase. Analyzes using UV-Vis spectrophotometry allowed to visualize that MT2 absorbs at wavelengths longer than 400 nm. After five hours of reaction under visible radiation, this solid allow to reach a pollutant degradation of around 96%. Meanwhile, with MT1 just a 27% of degradation was obtained. The improvement in the catalytic activity of MT2 with respect to MT1 is attributed to the presence of carbon photosensitizing species in the solid, product of not applying the calcination step at 450 ° C. The level of pollutant mineralization was of around 30% with MT2, surpassing the 11% obtained with MT1.

**Keywords:** organic pollutants, remediation, photocatalysis, titanium dioxide, carbon.

## 1. Introducción

En la actualidad, son numerosos los tratamientos que existen para dar respuesta a la problemática de la contaminación de aguas subterráneas y superficiales. Una de las propuestas en auge incluye a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). El éxito de la técnica radica en poder generar en el medio de reacción especies radicalarias de elevado poder oxidante, capaces de atacar a los contaminantes orgánicos presentes. De este modo, los mismos se degradan y mineralizan. Para conseguir esto, debe utilizarse un sólido semiconductor como el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que actúe como fotocatalizador. Este material, al ser irradiado con energía de frecuencia correspondiente al rango UV del espectro, promueve el salto de un electrón hacia la banda de conducción, atravesando la banda prohibida, con una energía asociada de 3,2 eV. Las especies positivas y negativas que se forman, cuando reaccionan con el agua y oxígeno del medio, dan lugar a los radicales [1]. En este contexto, las investigaciones actuales apuntan a lograr que el  $\text{TiO}_2$  pueda ser activado, pero con radiación cuya frecuencia esté en el rango visible del espectro. Por ello, en [2] y [3] se reporta que dopando la titania con elementos como Fe, N y C, el sólido desplaza su absorción hacia mayores longitudes de onda, por lo que podría ser activado con radiación de menor energía. Es decir, luz visible o radiación solar.

En este sentido, en el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de  $\text{TiO}_2$  empleando dos métodos de síntesis distintos. La diferencia entre ambos radica fundamentalmente en el uso de un agente surfactante durante la síntesis, y en la calcinación a elevadas temperaturas como tratamiento final. Los sólidos fueron puestos a prueba en ensayos de degradación, bajo luz visible, del colorante azoico AO7. Este contaminante se encuentra presente en efluentes vertidos por la industria textil [4].

## 2. Experimental

Los fotocatalizadores fueron sintetizados utilizando el método sol-gel. La fuente de titanio fue n-butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) y el solvente, etanol. Para obtener MT1, primero se disolvió el agente plantilla Pluronic P123 en etanol, y luego fue añadido a una solución de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  en ácido acético. El tratamiento térmico fue de 48 h a  $85^\circ\text{C}$  bajo presión autogenerada. Finalmente, el sólido que se recupera se somete a calcinación durante 4 h a  $450^\circ\text{C}$ . MT2 se sintetizó disolviendo la fuente metálica en etanol. A continuación, esta solución

es añadida a otra formada por etanol, ácido nítrico y agua. El sistema resultante se lleva, bajo presión autogenerada, a tratamiento hidrotérmico durante 48 h a  $150^\circ\text{C}$ . El sólido que se recupera sólo se seca a  $60^\circ\text{C}$ , y no se somete a calcinación. Los fotocatalizadores fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX) a alto ángulo (de  $20$  a  $80^\circ$ ), en un equipo Philips PW1800/10 con monocromador de grafito y tubo con ánodo de cobre. El barrido espectral de las muestras fue llevado a cabo en un espectrofotómetro Jasco V-650 con esfera integradora. El valor del área específica, diámetro de poros, y tipo de isoterma, fue obtenido a partir del estudio de fisisorción con  $\text{N}_2$  (con los métodos de BET para el área y BJH para el diámetro de poros), realizado en un equipo Tristar II 3020 de Micromeritic. Los sólidos fueron analizados mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un equipo JEOL JEM 1200 EX II (120 kV). Para observar la morfología, se aplicó microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JSM 6380 LV (20 kV). El análisis de FTIR fue llevado a cabo en un equipo Thermo Scientific Nicolet IS10.

La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada en términos de la degradación y mineralización del AO7. Para esto, se utilizó un reactor batch descrito en [5]. El mismo es irradiado desde sus laterales, por cuatro lámparas UV-Vis de 20W cada una. Al trabajar con radiación visible, en el espacio que hay entre el reactor de vidrio y las lámparas, se colocaron filtros de acrílico que impiden el paso de parte de la radiación UV. Se partió de una concentración inicial de contaminante (C0) de 20 ppm, y 1 g/L de catalizador. A regulares intervalos de tiempo, se fue determinando el valor de la concentración de AO7 (C) a través de la medición de la absorbancia del medio de reacción a 485 nm, en el equipo Jasco V-650. Para conocer el nivel de mineralización, se determinó el contenido de Carbono Orgánico Total (TOC) al comienzo y al final de la reacción fotocatalítica de 5 h de duración. Esto se llevó a cabo en un equipo TOC 5050A Shimadzu.

## 3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las dos muestras. Se observa que en ambas, la estructura cristalina se compone sólo de la fase anatasa. Si bien la definición de los picos en MT1 es mayor, se debe destacar que MT2 también presenta una buena cristalinidad, pese a no haber recibido el tratamiento final de calcinado a elevadas

temperaturas. La fase anatasa es la activa fotocatalíticamente [6], y los planos cristalográficos asociados son: (101), (004), (200), (105), (211), (204), (110), (220), (215). No se detectaron picos asociados a la fase rutilo. La Fig. 2 da cuenta del barrido espectral de los catalizadores. Aquí se puede observar que MT1 no absorbe radiación más allá de los 400 nm. En cambio, MT2 presenta un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda. Esto indicaría que el material podría ser activado bajo luz visible.

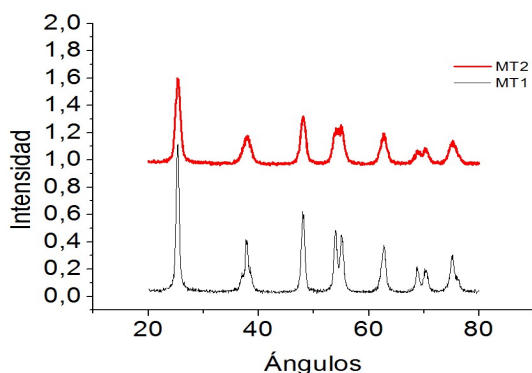


Figura 1. Patrones de DRX de los sólidos

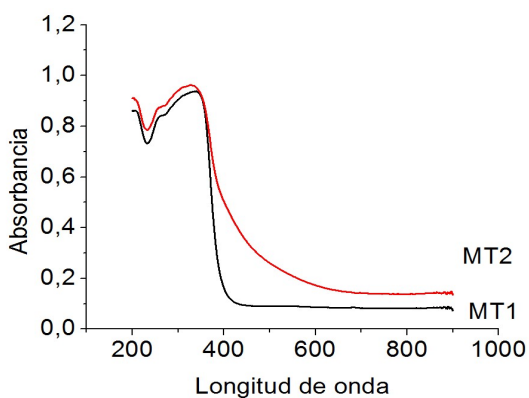


Figura 2. Espectros de absorción de los sólidos

Del análisis de adsorción-desorción con  $N_2$  (Fig. 3), se obtuvo el valor del área específica de los catalizadores, y el tamaño de poro. Los resultados se plasman en la Tabla 1. De igual modo, de acuerdo al tipo de isoterma obtenido (tipo IV) [6], se pudo aseverar la mesoporosidad de los materiales.

Tabla 1. Características morfológicas		
Muestra	Área específica [m <sup>2</sup> /g]	Tamaño de poro [nm]
MT1	87.56	7.8
MT2	175.27	5.6

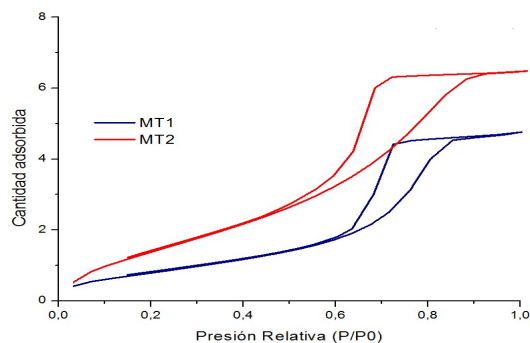


Fig. 3. Isotermas de adsorción-desorción con  $N_2$

En las imágenes TEM obtenidas para MT2 (Figura 4), se observan partículas monodispersas que conforman un agregado. Esta intra-agregación de partículas sería la responsable de conformar la estructura mesoporosa [8].

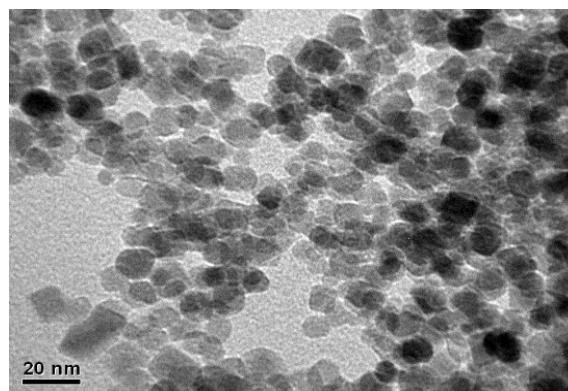


Figura 4. Imagen TEM, MT2

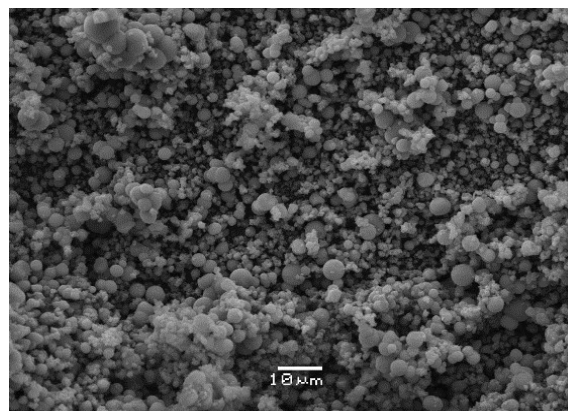
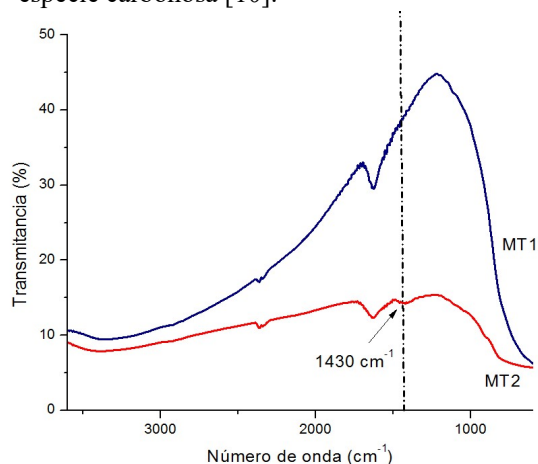


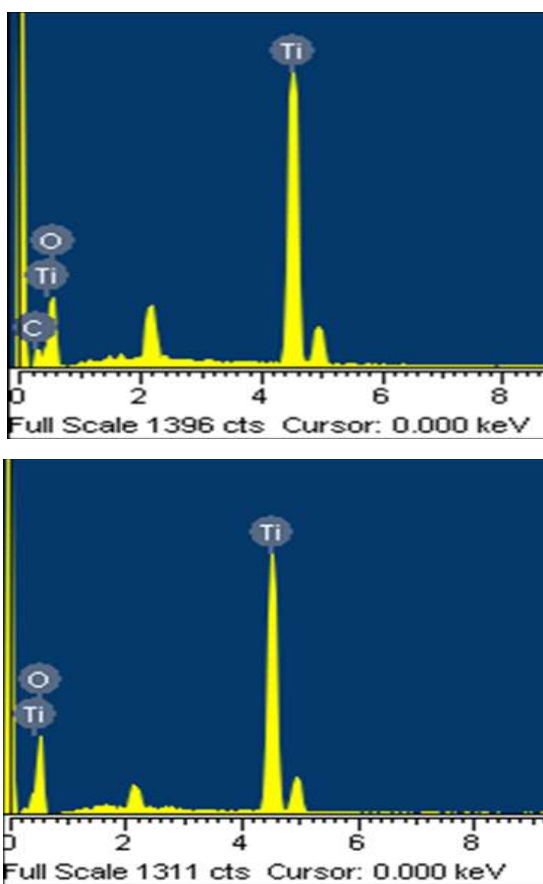
Figura 5. Imagen SEM, MT1

En las imágenes de SEM se pueden apreciar partículas esféricas de MT1 (Fig. 5) libres de agrietado. En cambio, en MT2 se observan nanoclusters de forma irregular. Comparando los estudios EDS (Fig. 7) se puede apreciar que en la estructura de MT2 se encuentra presente el carbono en mínimas proporciones. La existencia de este no metal es atribuida a la ausencia de la calcinación final, y es la causa de la

absorción del sólido en el rango visible debido a un efecto fotosensibilizador [7]. El espectro de FTIR (Fig. 6) da nuevamente cuenta de la presencia de carbono en MT2, y no en MT1, por el pico observado a los  $1430\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a una especie carbonosa [10].



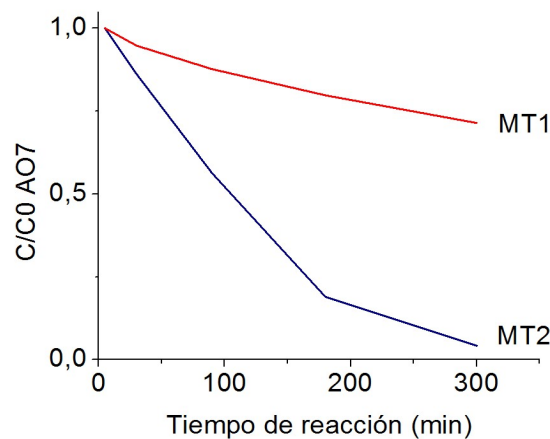
**Figura 6.** Espectros FTIR, MT2 y MT1



**Figura 7.** Espectros EDS, MT2 y MT1

Las reacciones fueron llevadas a cabo en un reactor batch de vidrio, refrigerado y aireado. Al

cabo de cinco horas de reacción, utilizando MT2 como catalizador, se logró degradar el AO7 en un orden del 96%. Cuando se empleó MT1 sólo se alcanzó un nivel de degradación del 27%. En cuanto a la mineralización, se alcanzaron valores del 30% y 11% con MT2 y MT1, respectivamente. La mejora en la actividad fotocatalítica de MT2 fue atribuida a la absorción del sólido en el rango visible del espectro, y, por lo tanto, a su consiguiente activación a estas longitudes de onda. Esto es posible debido a la presencia de las trazas de carbono. Al poseer MT2 un valor de área superior, habrá una mayor cantidad de grupos oxhidrilo absorbidos en superficie, en relación a MT1. Así, aumentan las posibilidades de reacción de los mismos con las especies fotogeneradas, para formar los radicales oxidantes. A su vez, estos valores elevados de área favorecen la adsorción del contaminante orgánico, el cual queda fácilmente expuesto para ser atacado por los radicales  $\text{OH}^*$ , y por ello la actividad se ve incrementada. Bajo radiación visible, el carbono presente puede crear niveles electrónicos que se ubican en medio de la banda prohibida de la titania. A su vez, además de generar el efecto fotosensibilizador, las especies de carbono también pueden actuar como atrapadores de los huecos fotogenerados, por lo que la velocidad de recombinación entre las especies portadoras de carga se vería disminuida. [9].



**Figura 8.** Actividad fotocatalítica de los sólidos

#### 4. Conclusiones

Se sintetizaron, empleando el método sol-gel, dos tipos de materiales de  $\text{TiO}_2$ , con una técnica distinta para cada uno. En una de ellas se utilizó un agente moldeante, junto con un calcinado posterior a elevadas temperaturas; y en la otra técnica no. Los sólidos obtenidos presentaron una

estructura mesoporosa que dio lugar a valores de área específica superiores al de la titania comercial. En cuanto al material obtenido con la técnica sin calcinado, éste demostró absorber a mayores longitudes de onda, y por consiguiente poder ser activado a menor energía. Las reacciones de degradación del AO7, bajo luz visible, dieron cuenta del alto nivel de degradación (96%) conseguido con este último sólido. En tanto que, para el otro catalizador, la degradación fue sólo del 27%. La mejora en la actividad catalítica de un sólido respecto al otro, fue atribuida a la mayor área específica que posibilita un mejor contacto entre el contaminante, catalizador y medio de reacción; y a la presencia de especies de carbono. Las mismas, además de generar un efecto fotosensibilizador (por lo que el sólido absorbe radiación visible), inducen la formación de nuevos estados electrónicos que dan lugar a la disminución del band gap del TiO<sub>2</sub>. Estos factores sumados a la capacidad que tienen los dopantes de evitar la recombinación del par electrón/hueco, permiten que el sólido se comporte como un fotocatalizador activo bajo luz visible.

De este modo, este material presentaría las condiciones necesarias para poder ser utilizado en procesos de remediación ambiental eco-compatibles, que hagan un mejor aprovechamiento de la radiación solar.

## 5. Agradecimientos

Se agradece a la UTN-FRC y al CITEQ (CONICET) por ser el principal lugar del trabajo experimental. También se agradece a las Instituciones que colaboraron con la realización de los estudios de caracterización de TEM y SEM.

## 6. Referencias

- [1] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Banhemann; *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69-96.
- [2] Y. Liu, X. Cai, J. Jiang, M. Yan, W. Shi, *Applied Surface Science* (2016)
- [3] C. Lin, W. Yang; *Chemical Engineering Journal* (2013).
- [4] V. Elías, E. Sabre, E. Winkler, M. Satuf, E. Rodríguez Castellón, S. Casuscelli, G. Eimer; *Microporous and Mesoporous Materials*, 163 (2012) 85-95.
- [5] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Crivello, S. Casuscelli, G. Eimer, *Top. Catal.*, 54 (2011) 277-286

[6] M. Piumetti, F. Freyria, M. Armandi, F. Geobaldo, E. Garrone, B. Bonelli; *Catalysis Today*, 227 (2014) 71-79.

[7] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Cheng; *Appl. Surface Science*, 256 (2010) 4260-4268.

[8] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou; *Applied Catalysis B: Environmental* 69 (2007) 138-144

[9] S. El-Sheikh, T. Khedr, A. Hakki, A. Ismail, W. Badawy, D. Bahnemann; *Separation and Purification Technology*, 173 (2017) 258-268

[10] X. Wu, S. Yin, Q. Dong, C. Guo, H. Li, T. Kimura, T. Sato; *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143 (2013) 450-457