

# REMEDIACIÓN AMBIENTAL UTILIZANDO DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADO, COMO FOTOCATALIZADOR ACTIVO BAJO LUZ VISIBLE

Pablo A. Ochoa Rodríguez\*, Verónica R. Elías, Eliana G. Vaschetto, Sandra G.

Casuscelli, Griselda A. Eimer

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) – UTN CONICET

(Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba)

Maestro López esq. Cruz Roja s/n – Argentina

pablo\_alejandro21@hotmail.com

**Resumen.** Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  fueron sintetizadas empleando el método sol-gel sin usar un agente plantilla. Este método permitió evitar elevadas temperaturas de calcinación final. Prescindir de esta etapa conlleva que el sólido retenga trazas de carbono, provenientes de la misma fuente de titanio, capaces de ejercer un efecto fotosensibilizador que permite que luego absorba radiación de mayores longitudes de onda. Los materiales fueron evaluados en procesos de oxidación avanzada que utilizan luz visible, proveniente de módulos LED, particularmente en procesos fotocatalíticos heterogéneos aplicados en la degradación del colorante Ácido Naranja 7 (AO7). Se encontró que la presencia de las especies carbonosas fue un factor ventajoso. En este sentido, cuando este material se calcinó a  $400^\circ\text{C}$  se perdió todo el carbono presente, y la actividad del material disminuyó notablemente. Para estudiar el efecto de la presencia tanto de hierro como de carbono en la matriz de titania, fueron sintetizados los mismos materiales modificados con dicho metal. Los resultados de la caracterización confirmaron la mesoporosidad de los sólidos y la presencia de la fase anatasa. Pudo observarse que con el catalizador tratado a  $200^\circ\text{C}$ , y dopado con hierro y carbono, la degradación alcanzada fue la máxima observada (97%). Esto pudo atribuirse a la mayor difusión del carbono hacia la matriz, que junto a la presencia del hierro resultan en la marcada reducción del band gap del material. Por su parte, la calcinación a  $400^\circ\text{C}$  promueve la expulsión del no metal, observándose la pérdida de actividad del material por la ausencia de este elemento.

**Palabras clave:** fotocatalisis, dióxido de titanio, dopado, contaminantes orgánicos.

## 1. Introducción

En la actualidad, son numerosos los estudios que se están realizando en cuanto al tratamiento de aguas superficiales y subterráneas con contenido de sustancias orgánicas de carácter refractario y naturaleza persistente, que no pueden ser eliminadas del medio a través de los métodos convencionales de tratamiento.

Las nuevas tecnologías en investigación incluyen a los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) como herramientas de remediación prometedoras. Los principios de estas técnicas se basan en la destrucción de los contaminantes al ser atacados por especies radicalarias de elevado poder oxidante.

“100 años de Ingeniería Química en Argentina y Latinoamérica”

AAIQ, Asociación Argentina de Ingenieros Químicos

Dentro de la variedad de métodos que responden a los PAOs, la fotocatalisis sólo precisa de un sólido semiconductor que, al ser activado con radiación de determinada longitud de onda, es capaz de inducir la formación de estas especies radicalarias (Hoffmann et al., 1995).

Debido a sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los fotocatalizadores más utilizados. Sin embargo, dado que posee un band gap de 3,2 eV, sólo puede ser activado con radiación ultravioleta, por lo que únicamente se podría aprovechar el 5% de la radiación solar en alguna futura aplicación. En este contexto, se han realizado distintos aportes en cuanto al dopado del  $\text{TiO}_2$  con otros elementos a los fines de lograr aumentar su rango de absorción, y hacerlo activo bajo radiación visible. Algunos autores reportan que, dopando el semiconductor con especies metálicas y no metálicas, como carbono, hierro y nitrógeno, su eficiencia aumenta. Esto se da por la generación de nuevos estados electrónicos a lo largo de la banda prohibida del  $\text{TiO}_2$  (que disminuyen el band gap), resultando en un efecto fotosensibilizador que permite una mayor absorción de luz visible. Esto implica que será de menor frecuencia y energía la radiación necesaria para desencadenar las reacciones fotocatalíticas. Por otro lado, los metales dopantes presentes (en una concentración adecuada) podrían ayudar a inhibir los procesos recombinatorios de las especies cargadas fotogeneradas, electrón ( $e^-$ )/hueco positivo ( $h^+$ ), cuya separación es necesaria para formar después los radicales oxidantes (Lee et al., 2013).

En fotocatalisis, es importante que exista un buen contacto entre los catalizadores y los sustratos que se pretende degradar. Cuanto mayor sea el área específica disponible, habrá mayor cantidad de sitios activos o puntos de contacto para que tengan lugar las reacciones superficiales. Los materiales mesoporosos ofrecen estas ventajas al presentar elevadas áreas (Thind et al., 2012).

Otras consideraciones a tener cuenta están relacionadas con la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos. Dada la reciente preocupación en cuanto al uso de la energía, existe una tendencia al reemplazo de lámparas convencionales de mercurio (tóxicas y de difícil disposición final) por lámparas LED como fuentes de radiación (Jo et al., 2014). La utilización de este tipo de fuentes implica el desarrollo de sistemas compactos, de bajo costo, y amigables con el medio ambiente.

En este sentido en el presente trabajo se propone la síntesis de un material mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  y el estudio de las condiciones de síntesis (como la temperatura de calcinación) que posibiliten el autodopado del sólido con especies de carbono (no metal). Luego, los mismos materiales fueron dopados con hierro, a partir de la incorporación directa del metal durante la síntesis para analizar el efecto que tiene el dopado con 2 especies, metálica y no metálica.

Los sólidos fueron puestos a prueba en ensayos de degradación fotocatalítica del Ácido Naranja 7 (AO7) bajo radiación visible, proveniente de módulos LED de alta potencia, emisores de luz blanca en el rango de 400-700 nm.

## 2. Experimental

### 2.1. Síntesis de los catalizadores

El material fue sintetizado disolviendo 6 mL de n-butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ) en etanol, para luego agregar este sistema a una solución formada por etanol, agua y ácido nítrico. Se aplicó tratamiento hidrotérmico a 180 °C bajo presión autogenerada.

El sólido que se forma se recupera mediante filtración, y se seca a 60 °C. Con el objetivo de estudiar la influencia de la calcinación, el material es tratado a 200 y 400 °C. Los fotocatalizadores fueron denominados MT (x), donde "x" indica la temperatura del tratamiento final. La ausencia de "x" indica ausencia de calcinación.

Los sólidos dopados con hierro fueron sintetizados del mismo modo, incorporando al gel de síntesis la suficiente cantidad de acetilacetato de hierro (III), a los fines de obtener un material dopado al 0,1 %P/P. Éstos se denominaron Fe-MT (x).

### 2.2. Caracterización

El rango de absorción de los sólidos se analizó por espectrometría UV-Vis, utilizando un equipo Jasco V-650 con esfera integradora. Los estudios de difracción de rayos X fueron llevados a cabo en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro en el rango de  $2\theta = 20-80^\circ$ . El área específica (BET) y diámetro

de poro (BJH) fueron determinados a partir del estudio de adsorción-desorción con nitrógeno en un equipo de Micromeritics ASAP 2020.

### 2.3. Sistema de reacción

Los catalizadores fueron puestos a prueba en reacciones de degradación del AO7 en solución acuosa. Todos los ensayos fueron realizados bajo radiación visible, proveniente de módulos LED, ubicados hacia los laterales del reactor. El mismo consta de un recipiente de vidrio agitado, y en el cual se hace llegar aire mediante un difusor. La temperatura en el seno de reacción se mantiene constante e igual a 35°C. La concentración inicial de contaminante,  $[AO7]_0$ , y catalizador fueron de 20 ppm y 1 g/L, respectivamente. A regulares intervalos de tiempo fueron tomadas muestras de reacción. La medición de la absorbancia del medio a 485 nm realizada en un espectrómetro de UV-Vis para líquidos marca Persee T7DS, permitió conocer el valor de la concentración  $[AO7]$ . A partir de estos valores se calcula el nivel de degradación alcanzado  $X = (C_0 - C) \times 100 / C_0$ . De esta manera, la eficiencia de la reacción se determina en función del porcentaje de degradación del contaminante.

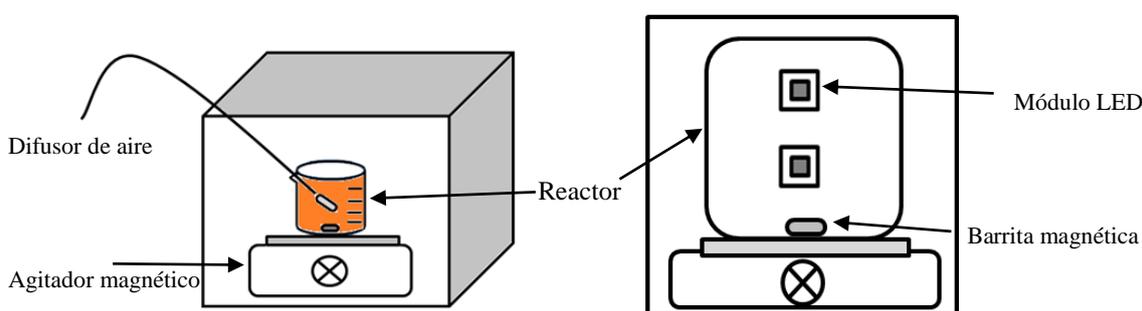


Fig. 1. Esquema del sistema de reacción foto-catalítico

## 3. Resultados y Discusión

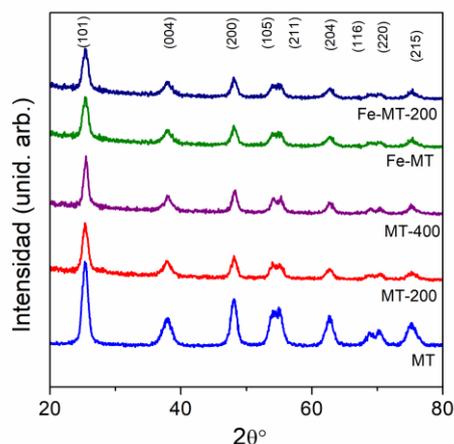
### 3.1. Caracterización de los sólidos

Para determinar la composición de la fase cristalina de los materiales sintetizados, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (Fig. 2). Todos los patrones muestran picos a  $2\theta = 25.3, 37.8, 48.0, 53.8, 54.9, 62.8, 68.9, 69.8$  y  $75.0^\circ$ , los cuales están asociados a la fase anatasa, siendo los planos característicos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215). No se registraron picos correspondientes a la fase de rutilo. Cabe destacar que, bajo el método de síntesis empleado, logra obtenerse fase anatasa pura incluso en las muestras sin calcinación. Esto es conveniente, desde el punto de vista de la fotocatalisis, por cuanto ya se ha reportado que la anatasa es la fase que presenta la mejor actividad (Etacheri et al., 2015).

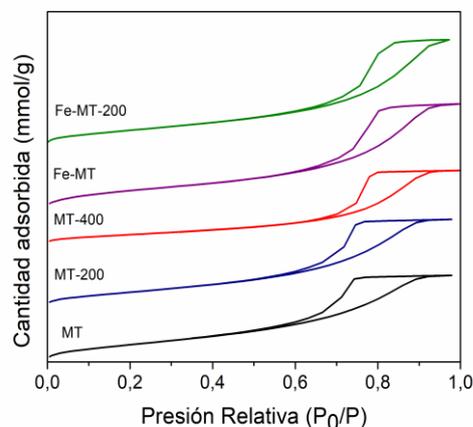
La Fig. 3 muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores. Todas las muestras exhiben isothermas de tipo IV, típicas de los materiales mesoporosos, con un ciclo de histéresis H2 comprendido entre 0.5-0.9 del rango de presiones relativas (El-Sheikh et al., 2017). Debido a la hidrólisis del n-butóxido de titanio en medio ácido, aparecen partículas de sol monodispersadas que luego condensan entre sí. Bajo el tratamiento hidrotérmico cristalizan, se aglomeran y forman una estructura mesoporosa (Ren et al., 2007). El valor del área específica (reportado en Tabla 1) tiene importancia, dado que las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la superficie del sólido. Valores altos de área implican una mayor cantidad de sitios activos superficiales disponibles. Puede observarse que una temperatura de calcinación elevada afecta notablemente estas propiedades, ya que la muestra MT-400 presenta un área de  $93 \text{ m}^2/\text{g}$ , siendo éste el menor de los valores en comparación al resto. Este efecto podría ser el resultado del colapso de algunos mesoporos durante el tratamiento térmico (Dong et al., 2011).

En las imágenes TEM de los sólidos (no presentadas) pudo observarse dicho nivel de agregación o aglomeración entre las nanopartículas. El tipo de estructura formada se asemeja a la de un toroide líquido

o agujero de gusano que continúa expandiéndose hacia adentro. Esto hace que se formen sucesivamente otros toroides a su alrededor (Zhang et al., 2003).

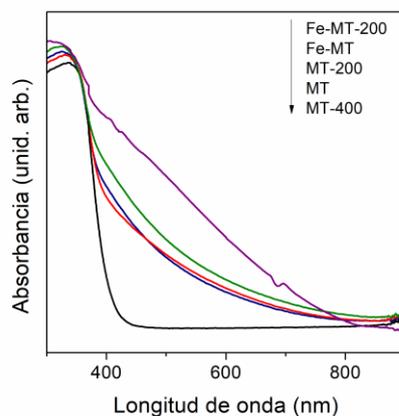


**Fig. 2.** Patrones de DRX de los fotocatalizadores



**Fig. 3.** Isotermas adsorción-desorción con N<sub>2</sub> de los sólidos

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos sintetizados se muestran en la Fig. 4. Se puede observar que la muestra MT-400 no absorbe radiación más allá de 400 nm. El resto de las muestras presentan un desplazamiento en su absorción hacia mayores longitudes de onda. En cuanto a MT y MT-200, este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de carbono en la matriz de titania (El-Sheikh et al., 2017). Este nivel de absorción mejora aún más en las muestras con contenido de hierro, posiblemente debido a la introducción de estados electrónicos, que deriva en la interacción del orbital  $3d$  del titanio con el orbital  $d$  del hierro (Moradi et al., 2018). Estos resultados permiten corroborar el rol fotosensibilizador de las especies carbonosas, y la sinergia que resulta cuando co existen tanto especies del carbono como del metal. Cuando se aplica un proceso de calcinación a alta temperatura ( $> 400$  °C), se libera el carbono dopante. Analizando desde el punto de vista del color de los sólidos sintetizados, todos los que presentan trazas de carbono son polvos amarillos, excepto MT-400 que es un polvillo blanco. Se espera que los sólidos que presenten la mayor absorción de luz visible, tengan la mayor actividad fotocatalítica. Los valores de band gap determinados a partir de los espectros se informan en la Tabla 1. Aquí, se observa una disminución desde 3,3 eV para el material calcinado a 400 °C hasta alrededor de 2,5 eV para los materiales co-dopados.



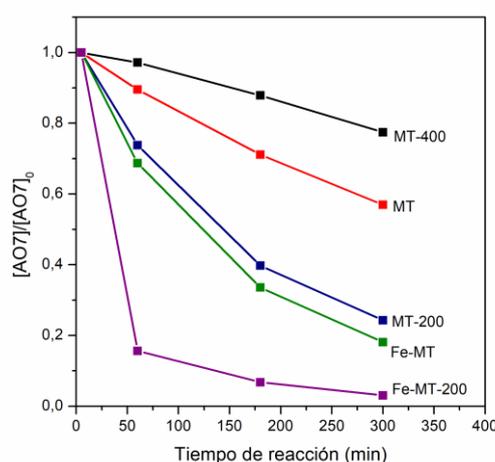
**Fig. 4.** Espectros UV-Vis DR de los materiales

**Tabla 1.** Propiedades estructurales de los sólidos y band gap

Fotocatalizador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Band gap (eV)
MT	150	2,8
MT-200	139	2,8
MT-400	93	3,3
Fe-MT	136	2,7
Fe-MT-200	142	2,5

### 3.2. Resultados de la actividad fotocatalítica

En la Fig. 5 se puede observar que la mínima degradación del contaminante (13%) se consigue con el sólido MT-400. Este resultado puede ser atribuido a la nula absorción presentada por el material en el rango visible (ver Fig. 4), posiblemente debida a la ausencia de carbono, y al valor del área específica notablemente menor en comparación a los otros sólidos.



**Fig. 5.** Actividad fotocatalítica, bajo radiación visible LED, de los sólidos sintetizados

Con los catalizadores MT y MT-200, se logró degradar el contaminante en un 43% y 75% respectivamente. Si bien ambos sólidos contienen trazas de carbono, la diferencia entre ellos es la temperatura de calcinación. A 200 °C se cree que mejora el proceso de difusión de carbono hacia el seno de la matriz de titanio, y esto se refleja en un aumento de actividad (Dong et al., 2011). Además, a esta temperatura, son corregidos algunos defectos de superficie, por lo que los centros de recombinación son menores. Entonces, se optimiza la separación de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Por ello, puede apreciarse tan marcada la diferencia de actividad entre ambos catalizadores (Wang et al., 2008).

La presencia de hierro consigue incrementar el nivel de degradación aún más. Mientras que con Fe-MT se alcanza un 82% de degradación de AO7, con Fe-MT-200 se consigue la degradación completa (97%). Si se consideran los efectos ventajosos sobre la estructura del material que implica calentar a 200 °C, sumado al hecho que el metal incorporado puede actuar como atrapador de los huecos fotogenerados (Chen et al., 2008) y a su vez permite desplazar aún más el rango de absorción del material y disminuir el band gap, es razonable que el catalizador Fe-MT-200 haya sido el más fotoactivo.

### 4. Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas mesoporosas de dióxido de titanio autodopadas con carbono y sin utilizar un agente plantilla ni una fuente externa (adicional) del no metal. Manipulando las condiciones de síntesis como la temperatura de calcinación final, se posibilitó la presencia del carbono en la estructura de la titanio. La presencia de estas especies genera un efecto fotosensibilizador en el sólido semiconductor, permitiendo que mejore su capacidad de absorción en el rango visible del espectro electromagnético. Este

hecho resultó beneficioso al trabajar en fotocatalisis empleando luz visible. Se encontró que temperaturas intermedias de tratamiento favorecen la difusión del carbono hacia la red del TiO<sub>2</sub> y eliminan defectos superficiales (que funcionan como centros de recombinación e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), y temperaturas superiores a 400 °C contribuyen a la expulsión del no metal (haciéndolo inactivo ante luz visible). Co-dopando los sólidos con hierro mejora aún más el desplazamiento de la absorción hacia el rango visible del espectro, por cuanto la presencia del metal genera nuevos estados electrónicos a lo largo de la banda prohibida que logran reducir el band gap. Estos factores, en sinergia con el elevado valor del área específica (mayores puntos de contacto sustrato/catalizador), convierten al catalizador dopado tanto con hierro como con carbono, y tratado a 200 °C, en el más fotoactivo, alcanzando una degradación total del colorante.

De esta manera, logró llevarse a cabo un sistema de reacción que emplea radiación visible proveniente de módulos LED, reemplazando el uso de lámparas convencionales, que utiliza catalizadores activos obtenidos a partir de procedimientos simples y que no demandan el uso de una gran cantidad de reactivos.

### Reconocimientos

Se agradece a UTN-FRC y a CONICET por el soporte financiero.

### Referencias

Chen, X. B., Burda, C. (2008) The Electronic Origin of the Visible-Light Absorption Properties of C-, N- and S-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5018.

Dong, F., Wang, H., Wu, Z. (2009) One-Step "Green" Synthetic Approach for Mesoporous C-Doped Titanium Dioxide with Efficient Visible Light Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 113, 16717.

El-Sheikh, S., Khedr, T., Hakki, A., Ismail, A., Badawy, W., Bahnemann, D. (2017) Visible Light Activated Carbon and Nitrogen Co-doped Mesoporous TiO<sub>2</sub> as Efficient Photocatalyst for Degradation of Ibuprofen. *Sep. Purif. Technol.*, 173, 258.

Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S. (2015). Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C*, 25, 1.

Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69.

Jo, W., Tayade, R. (2014). New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem., Res.* 53, 2073.

Lee, S., Lee, Y., Kim, D. H., Moon, J. (2013) Carbon-deposited TiO<sub>2</sub> 3D inverse opal photocatalysts: visible-light photocatalytic activity and enhanced activity in a viscous solution. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 5, 12526.

Moradi, V., Jun, M. B. G., Blacknurn, A., Herring, R. (2018) Significant improvement in visible light photocatalytic activity of Fe doped TiO<sub>2</sub> using an acid treatment process. *Appl. Surf. Sci.*, 427, 791-799.

Ren, W., Ai, Z., Jia, F., Zhang, L., Fan, X., Zou, Z. (2007) Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B: Environ.*, 69, 138.

Thind, S. S.; Wu, G., Chen, A. (2012) Synthesis of mesoporous nitrogen-tungsten co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts with high visible light activity. *Appl. Catal. B: Environ.*, 111-112, 38.

Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., Yu, J., (2014) New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO<sub>2</sub>. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 20382.

Wang, X. C., Maeda, K., Lee, Y., Domen, K., (2008) Enhancement of photocatalytic activity of (Zn<sub>1-x</sub>Ge)(N<sub>2</sub>O<sub>x</sub>) for visible-light-driven overall water splitting by calcination under nitrogen. *Chem. Phys. Lett.*, 457, 134.