

Estudio de la modificación, con hierro, del dióxido de titanio mesoporoso para ser aplicado en la degradación acuosa del ácido naranja 7

P. A. Ochoa Rodríguez^a, V. Elías^a, S. Casuscelli^a y G. Eimer^a

^a CITEQ UTN-CONICET Córdoba Capital, Argentina. pablo_alejandro21@hotmail.com

Resumen

Se llevó a cabo la síntesis de dióxido de titanio (TiO₂) mesoporoso siguiendo el método sol gel. Posteriormente, el material fue modificado con distintas cargas de hierro, a través del método de impregnación húmeda. Todos los sólidos fueron puestos a prueba en la degradación acuosa fotocatalítica del ácido naranja 7 (AO7), contaminante presente en efluentes de la industria textil. El tipo de tecnología empleado responde a los Procesos Avanzados de Oxidación. Los materiales fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), adsorción – desorción con nitrógeno, y espectrofotometría UV-Vis. Los resultados permitieron corroborar que la matriz sintetizada presenta naturaleza mesoporosa, que la estructura cristalina está compuesta por la fase anatasa, y que a medida que aumenta la carga de hierro sobre la matriz, es mayor el desplazamiento de absorción hacia longitudes de onda cercanas al rango visible del espectro electromagnético. El material más activo resultó ser aquel impregnado con 0,1%P/P de hierro. Con el mismo, bajo radiación visible, se logró alcanzar una degradación y mineralización del contaminante, del orden del 54% y 34% respectivamente.

Palabras claves: fotocatalisis, sólidos nano – estructurados, contaminantes, remediación.

Introducción

En las últimas décadas, debido a su baja toxicidad, elevada estabilidad y propiedades electrónicas, ha adquirido interés el estudio del dióxido de titanio como fotocatalizador. Sin embargo, dado que posee un elevado band gap (3.2 eV), sólo sería posible su activación cuando se utiliza radiación UV¹. De este modo, numerosos intentos se han llevado a cabo, con el propósito de modificar el material y así aprovechar la luz visible. Entre ellos, se incluye el dopado con metales y no metales. Así, algunos autores reportan que modificar la matriz con hierro, mejora la actividad en el rango visible; en tanto que otros, informan la incorporación de carbono en la estructura como estrategia para lograr este aumento de actividad^{2,3}. El tipo de tecnología empleada, como método para la descontaminación, responde a los Procesos Avanzados de Oxidación. Se basan en la generación de especies radicalarias oxidantes, las cuales son las responsables de atacar a los contaminantes. Para generar estas especies, es necesario irradiar la superficie del catalizador (un material semiconductor) con el fin de formar pares electrón (e⁻)/hueco positivo (h⁺), que al interactuar con el O₂ y H₂O del medio, forman los radicales. El éxito de la técnica es lograr que la velocidad de recombinación e⁻/h⁺ sea lo más lenta posible⁴.

Por otro lado, el interés en sintetizar nanopartículas mesoporosas de dióxido de titanio, radica en su elevada área específica, lo que favorecería la adsorción durante

las reacciones catalíticas⁵. El método sol-gel es el que usualmente se emplea, utilizando agentes plantillas o surfactantes, como el Pluronic⁶.

En el presente trabajo, se sintetizó TiO₂ siguiendo el método anteriormente nombrado. Luego, el material fue modificado con hierro, estudiando el efecto de variar la cantidad añadida. El método de modificación usado fue el de impregnación húmeda. Con el propósito de caracterizar los catalizadores, se hizo análisis de difracción de rayos X para estudiar la estructura cristalina; adsorción – desorción con nitrógeno para conocer el diámetro de poros, valor del área específica, y tipo de isoterma; y espectrofotometría UV-Vis, para observar el rango espectral de absorción.

Los materiales fueron puestos a prueba en ensayos de degradación fotocatalítica del ácido naranja 7, molécula “modelo” que emula las propiedades de los contaminantes azo presentes en los efluentes de la industria textil.

Materiales y métodos

Para realizar la síntesis de la matriz pura de dióxido de titanio, como fuente precursora se utiliza butóxido de titanio (Ti(OBu)₄). El mismo es añadido gota a gota en ácido acético. El sistema se deja bajo agitación magnética durante cuatro horas. Se prepara, además, una solución del agente surfactante, Pluronic P123, en etanol y se deja agitando hasta observar un sistema totalmente transparente. Al cabo de las cuatro horas de agitación de la solución primera, se incorpora a la misma (gota a gota) la solución de P123. Este nuevo sistema continúa agitándose por 24 horas más. A continuación, el gel resultante es llevado a autoclave para tratamiento hidrotérmico a 85°C durante 48 horas. El sólido que se forma se recupera por filtración, se lava hasta pH 5 y se seca a 60°C. Finalmente, se realiza una calcinación a 450°C (4 horas) con una rampa de 2°C por minuto. El material es denominado MT.

La modificación de MT se lleva a cabo por el método de impregnación húmeda. Aquí, se disuelve en un balón cantidad necesaria de FeCl₃·6H₂O (sal metálica contenedora de los cationes Fe³⁺) en agua y luego se incorpora el sólido MT. Se impregnó con tres concentraciones distintas de Fe: 0.1; 0.5 y 1% P/P. El balón es colocado en un evaporador rotatorio, el cual funciona bajo un sistema de vacío, con un baño a temperatura constante, y con un sistema de revoluciones por minuto para garantizar un medio homogeneizado. El polvillo que se obtiene se seca a 60°C, y finalmente se calcina nuevamente 4 horas a 450°C. Los materiales se denominan: Fe/MT (0.1); Fe/MT (0.5) y Fe/MT (1). Fueron caracterizados mediante difracción de rayos X a alto ángulo (en un equipo Philips PW1800/10 con monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre); espectrofotometría UV Vis (en

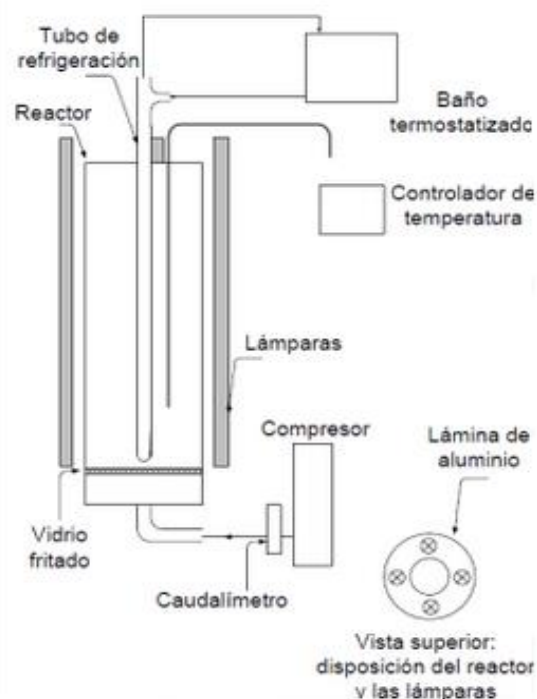


Fig. 1. Esquema reactor fotocatalítico

monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre); espectrofotometría UV Vis (en

un equipo Jasco V-650 con esfera integradora); y sólo MT mediante fisisorción de N₂ (en un equipo Gemini V2 de Micromeritics).

Las reacciones, de cinco horas de duración, se efectuaron en un reactor batch (Fig. 1). El mismo es irradiado a sus costados por cuatro lámparas UV-Vis. Filtros de acrílico son colocados entre las lámparas y el reactor de vidrio, con el fin de impedir el paso de parte de la radiación UV, y así pretender trabajar sólo con radiación visible. Un flujo de aire controlado se hace llegar, desde el fondo, para garantizar que el catalizador permanezca en suspensión en el medio de reacción durante el tiempo que dure la prueba. La temperatura se mantiene controlada y constante en 20°C, mediante un sistema de refrigeración. Se parte de una solución de 20 ppm de contaminante (C0) y 1 g/L de catalizador. A regulares intervalos de tiempo, se toman muestras de reacción, que luego son analizadas mediante espectrofotometría UV-Vis, determinando la absorbancia a 485 nm. Con este valor se calcula la concentración (C). A su vez, se mide el contenido de carbono orgánico total (TOC) en la muestra inicial y final. De este modo, se evalúa la mineralización del colorante; esto es, su conversión a dióxido de carbono y agua.

Resultados y discusión

La Fig. 2 reporta los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados. No se observan picos adicionales en los patrones de las muestras impregnadas, lo cual indicaría una buena dispersión de los heteroátomos en la estructura de la matriz⁷. A su vez, se comprueba la presencia de la fase anatasa, activa fotocatalíticamente. No se registran picos asociados a la fase rutilo.

La Fig. 3 muestra los espectros de absorción UV-Vis de los sólidos. Aquí se demuestra que MT, material sin impregnar, absorbe en un rango de longitudes de onda menores a los 400 nm. A medida que la carga de hierro se eleva, es mayor el desplazamiento del material hacia longitudes de onda superiores a este límite.

El reporte del estudio por adsorción – desorción con nitrógeno de MT, indicó haber sintetizado nanopartículas de 9 nm de diámetro de poro, con un área específica de 97 m²/g. Las isothermas obtenidas (Fig. 4) presentan un ciclo de histéresis que es propio de materiales de naturaleza mesoporosa⁸, y se denominan isothermas tipo IV. La figura 5 da cuenta de la tasa de degradación del contaminante a lo largo de las cinco horas de reacción. Se lee en el gráfico que la mayor degradación se consigue cuando el catalizador empleado es Fe/MT

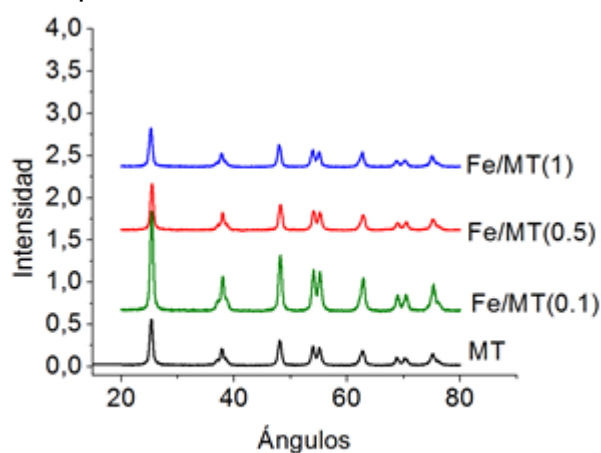


Fig. 2. Patrones DRX de las muestras

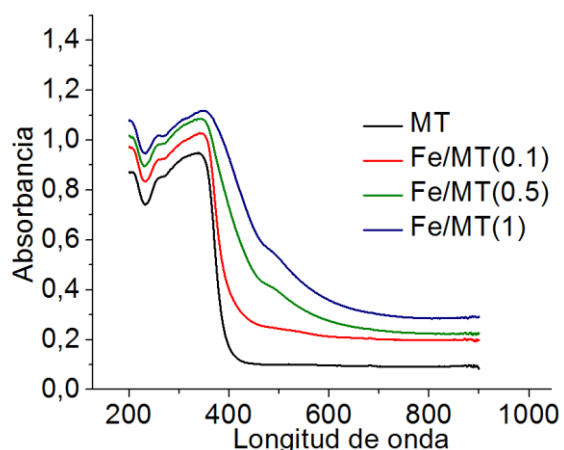


Fig. 3. Espectros de absorción UV-Vis de los sólidos

(0.1), siendo del orden del 54%. Esto demuestra una mejora en relación a la actividad presentada para la matriz MT (28%), la cual puede ser atribuida al hecho que la recombinación e^-/h^+ fue reducida, como consecuencia de la mejor separación de estas especies por la presencia de hierro⁹.

En cuanto a la mineralización, la misma también incrementa desde el 12% al 34%. Sin embargo, a medida que la concentración de Fe^{3+} aumenta, el detrimento en la actividad fotocatalítica es cada vez mayor. Incluso, cuando el contenido del heteroátomo es tan elevado (Fe/MT(1)), la actividad catalítica del sólido es menor que la de la matriz pura MT. Este comportamiento puede ser asociado al hecho que, al ser elevado el contenido de dopante, un hueco positivo ve interrumpido su camino hacia la superficie del catalizador, haciendo que sea más factible la recombinación con el electrón, debido a que su movilidad es menor¹⁰. Entonces, la velocidad de decoloración se ve disminuida. Otros autores¹¹ reportan que la formación de óxidos de hierro expulsados de la estructura MT, es la responsable de la disminución de actividad a medida que se eleva la carga de Fe^{3+} en el sólido. Estas partículas de óxidos actuarían como posibles centros de recombinación de las cargas positivas y negativas, y ocasionan dificultades en la transferencia de masa dentro de los canales.

Finalmente, cuando la matriz se impregna con un contenido peso en peso de 0.1% de hierro, se logra mejorar la actividad fotocatalítica, en términos de la degradación y mineralización del colorante azoico.

Tabla 1. Mineralización del contaminante

Muestra	%Mineralización
MT	12%
Fe/MT(0.1)	34%
Fe/MT(0.5)	18%
Fe/MT(1)	1%

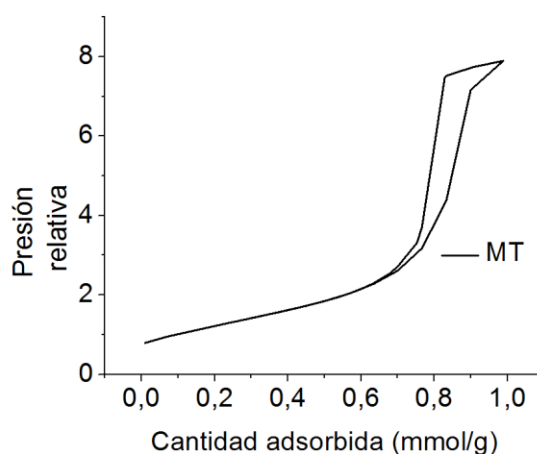


Fig. 4. Isotermas de N_2 de la matriz pura

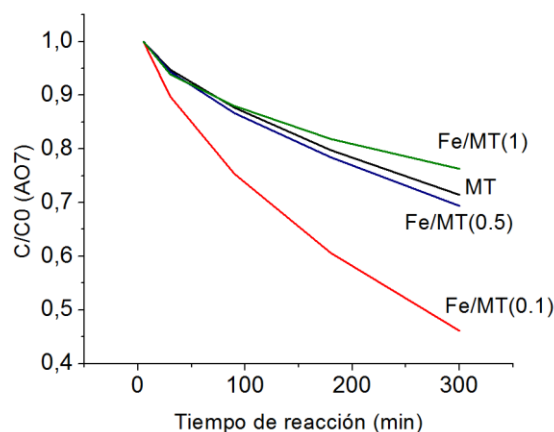


Fig. 5. Degradación del AO7 bajo radiación visible

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio, con naturaleza mesoporosa. Se siguió el método sol – gel, empleando Pluronic 123 como agente plantilla o director de estructura. Bajo el método de impregnación húmeda, se incorporó hierro en el material, en distintas concentraciones. Los sólidos fueron evaluados en términos de la degradación fotocatalítica del ácido naranja 7, bajo radiación visible. Se hizo un análisis en cuanto a la caracterización de los sólidos. La mayor tasa de degradación del contaminante se logra al emplear Fe/MT (0.1),

material con la menor cantidad de Fe^{3+} . La incorporación del heteroátomo en bajas cantidades disminuye la velocidad de recombinación de las especies cargadas, responsables de dar lugar a los radicales oxidantes, y desplaza la absorción del catalizador hacia longitudes de onda superiores a 400 nm, siendo posible la activación en el rango visible del espectro electromagnético. De este modo, se logró llevar a cabo un proceso de remediación ambiental, ecocompatible y con un mayor aprovechamiento de la luz solar, utilizando un material semiconductor, con propiedades prometedoras, en cuanto a su uso como fotocatalizador en Procesos Avanzados de Oxidación.

Agradecimientos

Se agradece al Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI – CONICET San Luis) por la realización del análisis de adsorción-desorción de nitrógeno, y al Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ – UTN CONICET Córdoba) por ser el principal lugar de trabajo experimental.

Referencias

1. Hoffmann M., Martin S., Choi W., Banhemann D. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
2. Navio J., Colon G., Macias M., Real C., Litter M. Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I. Synthesis and characterization. *Appl. Catal. A: Gen.* 177 (1999) 111-120.
3. Kang. I, Zhang Q., Yin S., Sato T., Saito F. Preparation of a visible sensitive carbon doped TiO_2 photo-catalyst by grinding TiO_2 with ethanol and heating treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 80 (2008) 81-87.
4. Fujishima A., Rao T., Tryk D. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C1* (2000) 1-21.
5. Bartl M., Puls S., Tang J., Lichtenegger H., Stucky G. Cubic Mesoporous Frameworks with a mixed semiconductor nanocrystalline wall structure and enhanced sensitivity to visible light. *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 3037-3040.
6. Shen S., Deng Y., Zhu G.B., Mao D., Wang Y., Wu G., Li J., Liu X., Lu G., Zhao D. Synthesis and characterization of Ti-SBA-16 ordered mesoporous silica composite. *Journal of Material Science* 42 (2007) 7057-7061.
7. Piumetti M., Freyria F., Armandi M., Geobaldo F., Garrone E., Bonelli B. Fe and V doped mesoporous titania prepared by direct synthesis: characterization and role in the oxidation of AO7 by H_2O_2 in the dark. *Catalysis Today* 227 (2014) 71-79.
8. Lin C., Yang W. Ordered Mesostructured Cu Doped TiO_2 spheres as active visible light driven photocatalysts for degradation of Paracetamol. *Chemical Engineering Journal* (2013).
9. Rauf M., Meetani M., Hisaindee S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO_2 doped with selective transition metals. *Desalination* 276 (211) 13-27.
10. Feng J., Wong R., Hu X., Yue P. Discoloration and mineralization of Orange II by using Fe^{3+} doped TiO_2 and bentonite clay based Fe nanocatalysts. *Catalysis Today* 98 (2004) 441-446.
11. Jung Lin C., Hsuan Liou Y., Zhang Y., Liang Chen C., Dong C., Chen S., Stucky G. Mesoporous Fe doped TiO_2 sub microspheres with enhanced photocatalytic activity under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental* 127 (2012) 175-181.