

SÍNTESIS DE DIÓXIDO DE TITANIO MESOPOROSO, PARA SER EMPLEADO COMO FOTOCATALIZADOR EN LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS.

OCHOA RODRÍGUEZ, PABLO^{1*}; ELÍAS, VERÓNICA¹; CASUSCELLI, SANDRA¹ Y EIMER, GRISELDA¹

1: Centro de Investigación y Tecnología Química
Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Córdoba – CONICET
Maestro López Esq. Cruz Roja s/n – Córdoba Capital
e-mail: pablo_alejandro21@hotmail.com

Resumen. *Materiales mesoporosos, de dióxido de titanio, fueron sintetizados para ser utilizados en ensayos de degradación fotocatalítica del colorante ácido naranja 7 (AO7), contaminante acuoso presente en efluentes de la industria textil. Utilizando butóxido de titanio (Ti(OBu)₄) como precursor, se estudiaron dos métodos de síntesis distintos. En uno de ellos (MT1) se utilizó un agente plantilla o moldeante de estructura, con calcinación final luego del tratamiento hidrotérmico. En el otro método (MT2) se prescindió de la plantilla y la calcinación. La caracterización fue mediante las técnicas de espectrometría UV, difracción de rayos X, y análisis por adsorción – desorción con nitrógeno. Los resultados de estos estudios permitieron determinar que todos los sólidos presentaban la fase anatasa en su estructura cristalina, naturaleza mesoporosa debido a las características de las isothermas de nitrógeno obtenidas, y un rango de activación predominante en la zona UV del espectro electromagnético (por debajo de 400 nm). Bajo radiación UV-Vis se alcanzaron órdenes de degradación del contaminante superior al 90% para ambos materiales. En la región del visible, para MT2 se logró un 96% de degradación y 27% de mineralización; siendo éste el catalizador más activo.*

Palabras clave: fotocatalisis, remediación ambiental, titania.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, ha adquirido importancia el estudio de nuevas tecnologías que permitan eliminar contaminantes orgánicos en aguas residuales, que no pueden ser tratados sólo mediante los métodos convencionales de purificación, debido a su elevada toxicidad y baja biodegradabilidad. En este sentido, surgen los Procesos Avanzados de Oxidación como alternativa. Particularmente, los procesos Fotocatalíticos se basan en la irradiación (con energía UV-Vis o Vis) de un material sólido semiconductor, que actúa como fotocatalizador. Así, se generan especies radicalarias de alto poder oxidante, que atacan a los contaminantes degradándolos y mineralizándolos [1]. Dentro del conjunto de materiales semiconductores, diversos autores reportan el uso del dióxido de titanio en este campo. Sin embargo, la principal limitación radica en el elevado band gap del sólido (3.2 eV), lo que implica que puede ser activado únicamente en el rango ultravioleta del espectro [2]. Choi y col. evaluaron la aplicabilidad de catalizadores basados en TiO₂ en luz visible [3]. Para desarrollar procesos que hagan un uso más eficiente de la energía y que sean ecocompatibles con el medio ambiente, otros autores reportan actividad del material bajo radiación visible, cuando el mismo se encuentra modificado o dopado con algún otro elemento, de carácter metálico o no metálico. Park y col. indican que bajo procedimientos convencionales de síntesis y trabajando a temperaturas moderadas de calcinación, puede ser incorporado carbono a la estructura del TiO₂, sin necesidad de usar una fuente externa. Indican que esto implicaría una mejora en la actividad fotocatalítica del catalizador bajo luz visible [4], debido a la presencia de esta especie.

En función de lo anterior, en el presente trabajo se estudió la síntesis de dióxido de titanio (TiO₂) bajo dos metodologías distintas. En una de ellas se utiliza un agente director de estructura, Pluronic P123, y se realiza una calcinación final a elevada temperatura luego del tratamiento en autoclave. En la otra no se añade agente director durante la síntesis, y después del tratamiento hidrotérmico, el sólido sólo es secado en estufa, obviando el calcinado. Ambos materiales fueron puestos a prueba en reacciones de degradación fotocatalítica del ácido naranja 7 (AO7), utilizando tanto radiación UV-Vis como Vis, y se analizaron las diferencias en cuanto a los resultados de la degradación y mineralización.

Los estudios de caracterización que se realizaron incluyen la difracción de rayos X, la espectrometría UV para analizar el barrido espectral, y la adsorción – desorción con nitrógeno para estudiar la porosidad.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de TiO₂ utilizando agente plantilla

Como fuente de titanio se utiliza butóxido de titanio (Ti(OBu)₄). El mismo es añadido gota a gota y disuelto en ácido acético. El sistema se deja bajo agitación magnética y 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 MT1.

2.2. Síntesis de TiO₂, sin utilizar agente plantilla ni calcinar

Primeramente, se disuelve la fuente de titanio (Ti(OBu)₄) en etanol. Luego, se prepara una segunda solución de etanol, ácido nítrico y agua. La solución primera es añadida gota a gota a la segunda. El sistema resultante se deja agitando durante 2 horas, y al cabo de este tiempo comienza un período de envejecimiento de dos días. Finalmente, el gel obtenido es sometido a un tratamiento hidrotérmico en mufla, durante 10 horas, a 150°C. El sólido que se obtiene se recupera por filtración y se lava hasta pH 5. Luego, se seca en estufa a 60°C. El material se denomina MT2.

2.3. Caracterización de los catalizadores

Los sólidos fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX) a alto ángulo (de 20 a 80°), 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 N₂ (con los métodos de BET para el área y BJH para el diámetro de poros), realizado en un equipo Gemini V2 de Micromeritics.

2.4. Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de las muestras fue evaluada en términos de la degradación y mineralización del AO7, tanto bajo radiación UV-Vis como Vis. Para esto, se utilizó un reactor batch descrito en [5]. El mismo es irradiado desde sus laterales, por cuatro lámparas UV-Vis. Cuando se trabaja con radiación visible, en el espacio que hay entre el reactor de vidrio y las lámparas, se colocan 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 calculando 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

3.1. Estudios de caracterización de los catalizadores

En la Fig. 1 se muestran los patrones de difracción de los dos materiales de dióxido de

titanio obtenidos bajo distintos métodos de síntesis. Se puede apreciar que la estructura cristalina que corresponde a estos picos es la anatasa, fase activa fotocatalíticamente. No se registraron picos asociados a la fase rutilo [6].

Los picos pertenecientes a MT1 presentan una mejor definición que los de MT2 alrededor de los 55° y 70°. Esto indicaría que MT1 tiene una cristalinidad superior. No obstante, debe indicarse que los picos de MT2 tienen una buena definición a pesar de ser un material no calcinado.

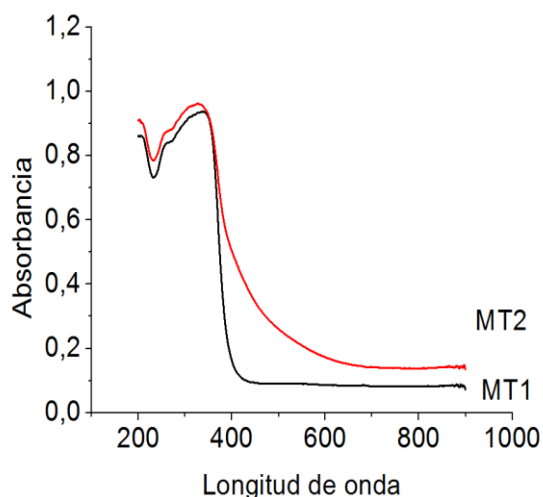


Fig. 2. Espectros UV-Vis de los sólidos sintetizados

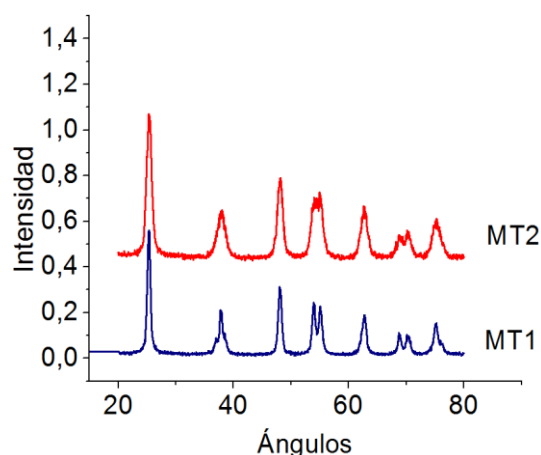


Fig. 1. Patrones DRX de los sólidos sintetizados

La Fig. 2 presenta el barrido espectral de los óxidos sintetizados. Se observa que el material MT2 absorbe a longitudes de onda superiores a 400 nm. En tanto que MT1, no absorbe más allá de este límite. Esto es coincidente con lo reportado según [7], donde se informó que al prescindir de calcinación final en MT2, la estructura de la matriz termina quedando modificada con carbono, cuya presencia desplaza el rango de absorción del sólido hacia el visible.

3.3. Estudios de adsorción – desorción con nitrógeno

En cuanto a los estudios de fisisorción de N₂, las isothermas correspondientes a los materiales son reportadas en la Fig. 3. Las curvas de adsorción – desorción de las muestras presentan un ciclo de histéresis que son propias de materiales mesoporosos [8]. Este tipo de gráficas reciben el nombre de isothermas tipo IV. El reporte es:

Muestra	BET Área específica	BJH Diámetro de promedio de poros
MT1	97 m ² /g	9 nm
MT2	166 m ² /g	7 nm

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos

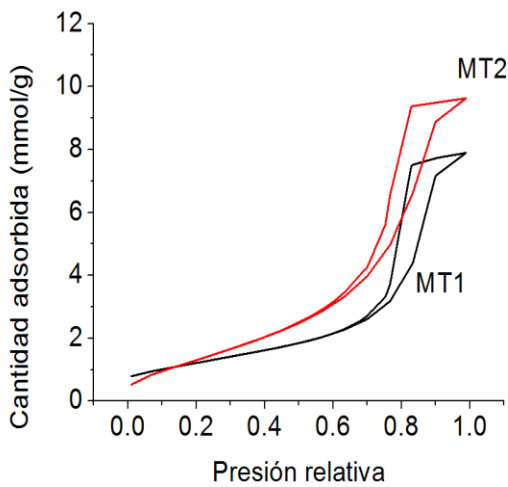


Fig. 3. Isotermas de adsorción/desorción con N₂ de los materiales

MT2 presenta un área específica mayor a MT1. Valores elevados de área facilitarían la adsorción del contaminante orgánico sobre el catalizador. En el período de equilibrio (previo al inicio de la reacción) de adsorción-desorción, de 45 min en la oscuridad, que se lleva a cabo entre el catalizador a evaluar y el contaminante, pudo determinarse que la adsorción del AO7 sobre la superficie del catalizador, fue del 40% para MT2. En tanto que para MT1, fue del orden del 2%.

3.4. Evaluación fotocatalítica

La Fig. 4 reporta la tasa de degradación del contaminante AO7 bajo radiación visible. Se

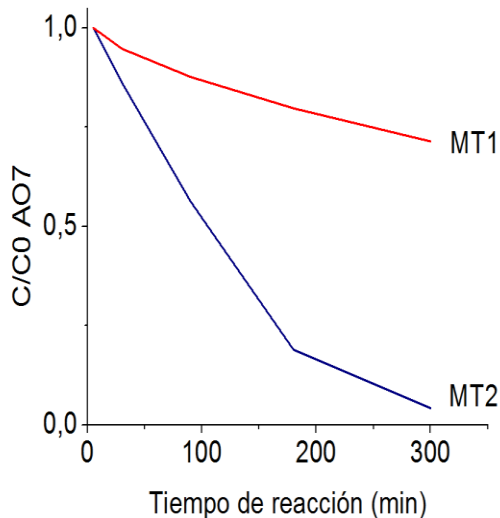


Fig. 4. Resultados actividad catalítica, radiación Vis

aprecia que la mayor degradación se consigue cuando el catalizador utilizado es MT2 (96%), en contraste con MT1 (27%). En cuanto a la mineralización, se alcanza un 27% para MT2 y 12% para MT1. La mejora en la actividad fotocatalítica para MT2 puede ser atribuida a su elevada área específica. Esto quiere decir que habrá más cantidad de grupos oxhidrilo en superficie, en relación a MT1. Así, aumentan las posibilidades de reacción de estos grupos con los huecos positivos fotogenerados, 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 OH* [7].

Cuando se trabaja con radiación UV-Vis, para ambos catalizadores, se alcanzan valores de 97% de degradación. En cuanto a la mineralización, para MT1 se logra un 60%, y para MT2 80%.

4. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio bajo dos métodos de síntesis distintos. Para obtener MT1, en la síntesis se utilizó Pluronic 123 como agente director de estructura, se realizó un tratamiento hidrotérmico a 85°C y se hizo una calcinación final a 450°C. Para obtener MT2, el tratamiento hidrotérmico fue a 150°C, y se prescindió del uso de un agente plantilla y calcinación. Los estudios de caracterización permitieron afirmar que ambas muestras presentan fase anatasa como estructura cristalina y que tienen naturaleza mesoporosa. El estudio de espectrofotometría permitió afirmar que MT2 absorbe en un rango de longitudes de onda mayores que MT1. Es decir, absorbe más allá de 400 nm, en un rango más desplazado a la zona visible del espectro. Esto estaría asociado a la presencia de impurezas de carbono, presentes en el material, posiblemente debido a que no se realizó una calcinación final. En los ensayos de degradación fotocatalítica del AO7, bajo radiación UV, ambos sólidos presentaron buena actividad (del orden del 97%). Sin embargo, bajo radiación visible, sólo MT2 logra degradar por completo el contaminante. Esto se atribuye tanto al desplazamiento de absorción nombrado hacia el rango visible, como a la elevada área específica del material. Así, es mayor la cantidad de sitios activos. Por lo tanto, si se desea llevar a cabo un mejor aprovechamiento y uso de la luz solar, contribuyendo a optimizar procesos más ecocompatibles, MT2 presenta las características adecuadas para lograrlo. Es decir, puede ser empleado como fotocatalizador, en sistemas que responden a los Procesos Avanzados de Oxidación bajo radiación visible.

5. 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] Michael R. Hoffmann y Scot T. Martin, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis”, *Chem. Rev.* 95 pp. 69-96 (1995)
- [2] Akira Fujishima y Tata Rao, “Titanium dioxide photocatalysis”, *J. Photochem. Photobiol. C1*, pp. 1-21 (2000).
- [3] Hyeok Choi y María G. Antoniou, “Mesoporous nitrogen-doped TiO₂ for the photocatalytic destruction of the cyanobacterial toxin microcystin-LR under visible light irradiation”, *Environ. Sci. Technol.*, 41 pp. 7530-7535 (2007).
- [4] Yiseul Park y Wooyul Kim, “Carbon-doped TiO₂ photocatalyst synthesized without using an external carbon precursor and the visible light activity”, *Appl. Catal. B: Environ.*, 91, pp. 355-361 (2009).
- [5] Verónica R. Elías y Eliana G. Vaschetto, “Synthesis and Photocatalytic Activity of Titania-Loaded Transition Metal-Modified MCM-41 Molecular Sieves”, *Top Catal.*, 54 pp. 277-286 (2011).

- [6] Marco Piummetti y Francesca Stefania Freyria, “Fe and V doped mesoporous titania prepared by direct synthesis: Characterization and role in the oxidation of AO7 by H₂O₂ in the dark”, *Catal. Today*, 227 pp. 71-79 (2014).
- [7] Yongmei Wu y Jinlong Zhang, “Properties of carbon and iron modified TiO₂ photocatalyst synthesized at low temperature and photodegradation of acid orange 7 under visible light”, *Applied Surface Science*, 256 pp. 4260-4268 (2010).
- [8] Chin Jung Li y Wen Ta Yang, “Ordered Mesostructured Cu doped TiO₂ spheres as active visible light driven photocatalysts for degradation of Paracetamol”, *Chemical Engineering Journal*, [http:// dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.027](http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.027) (2013).