



Dióxido de titanio autodopado, obtenido a partir de una ruta simple de síntesis, fotoactivo bajo luz visible

Ochoa Rodríguez, Pablo A.*; Cuello, Natalia I.; Casuscelli, Sandra G.; Elías, Verónica R.; Eimer, Griselda A.

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, Universidad Tecnológica Nacional-Facultad Regional Córdoba, Maestro López Esq. Cruz Roja, 5016ZAA, Córdoba Capital, República Argentina. pablo_alejandro21@hotmail.com

Palabras Claves: fotocatalisis, titania, autodopado, remediación ambiental.

Resumen

Nanopartículas de TiO₂ fueron obtenidas a partir un método simple de síntesis sol-gel. Los sólidos sintetizados fueron caracterizados mediante DRX, espectrofotometría UV-Vis, adsorción-desorción con nitrógeno, y TEM. Los estudios permitieron confirmar la naturaleza mesoporosa de todas las muestras y la existencia de una fase cristalina constituida únicamente por anatasa. Dado que no fue empleado un agente plantilla durante la síntesis, no fue necesario someter los catalizadores a tratamientos finales con elevadas temperaturas. No obstante, se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en la performance fotocatalítica de los materiales, en términos de la degradación del ácido naranja 7 (AO7) en solución acuosa bajo luz visible LED. Se demostró que la ausencia de calcinación permite que el sólido permanezca autodopado con especies de carbono, las cuales provienen de la misma fuente utilizada para el titanio, y serían las responsables de la absorción hacia longitudes de onda correspondientes al rango visible del espectro. Además, pudo determinarse que a 200 °C mejora la actividad fotocatalítica, dado que logra retardarse la recombinación electrón/hueco positivo y más carbono ingresa a la matriz. De esta manera, fueron precisadas las condiciones óptimas para obtener un material mesoporoso susceptible de ser activado bajo luz visible.

Abstract

TiO₂ nanoparticles were obtained from a simple sol-gel synthesis method. The synthesized solids were characterized by XRD, UV-Vis DR, N₂ adsorption-desorption, and TEM. The studies confirmed the mesoporous nature of all the samples and the existence of a crystalline phase constituted only by anatase. Given that a template agent was not used during the synthesis, it was not necessary to subject the catalysts to final treatments at high temperatures. However, the effect of the calcination temperature on the photocatalytic performance of the materials was studied, in terms of the acid orange 7 (AO7) degradation in aqueous solution under visible LED light. It was demonstrated that the absence of calcination allows the solid to remain self-doped with carbon species, which come from the same source used for titanium, and would be responsible for the absorption towards wavelengths corresponding to the visible range of the spectrum. In addition, it could be determined that at 200 °C the photocatalytic activity improves, given that the positive electron / hole recombination is slowed and more carbon enters the matrix. In this way, optimal conditions were established to obtain a mesoporous material that could be activated under visible light.



Introducción

Son numerosos los tratamientos que, en la actualidad, se están implementando para las aguas superficiales y subterráneas contaminadas con sustancias orgánicas de carácter refractario y naturaleza persistente, que no pueden ser eliminadas del medio a través de los métodos convencionales de tratamiento [1].

En este sentido, está en auge el estudio de nuevas tecnologías que responden a los principios de los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Dentro de la amplia variedad de métodos, la fotocatalisis es una de las alternativas que sólo involucran la presencia de un sólido semiconductor que, al ser activado con radiación de determinada longitud de onda, es capaz de inducir la formación de especies radicalarias. Éstas serán, debido a su elevado poder oxidante, las que atacarán a los sustratos orgánicos, dando lugar a su degradación y consiguiente mineralización [2].

Dada su baja toxicidad y coste, elevada estabilidad química y mecánica, el dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los fotocatalizadores por excelencia. De todos modos, su uso bajo radiación visible es limitado como consecuencia de un elevado band gap (3.2 eV) que sólo posibilita su activación con radiación UV, que representa el 5% de la radiación solar [3]. Por esto, las investigaciones recientes se enfocan en lograr desplazar el rango de absorción del catalizador hacia longitudes de onda mayores, de menor energía. Los informes ya reportados dan cuenta que, dopando el material con no metales y metales, se logra mejorar la capacidad de absorción del semiconductor. La presencia de especies carbonosas genera un efecto foto sensibilizador en el sólido, que lo habilita a mejorar su capacidad de absorción para longitudes de onda superiores a los 400 nm [4].

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 (como las de mercurio) por lámparas LED como fuentes de radiación [5]. La utilización de este tipo de fuentes implica el desarrollo de sistemas compactos, de bajo costo, y amigables con el medio ambiente.

A su vez, es conocido que los sistemas fotocatalíticos presentan mayor eficiencia cuando los sólidos que se utilizan ofrecen elevada área específica y presentan naturaleza mesoporosa [6].

En este sentido en el presente trabajo se propone la síntesis de un material mesoporoso de TiO_2 y el estudio de las condiciones de síntesis (como la temperatura de calcinación) que posibilitan el autodopado del sólido con especies de carbono (no metal).

Los materiales 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.

Experimental

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. El tratamiento hidrotérmico implica someter el sistema bajo presión autogenerada a 180 °C.

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 sometido a 200 °C 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.

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. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron desde un equipo JEOL Model 21 JEM-1200 EXII (120 kV).

Evaluación fotocatalítica

Los catalizadores fueron puestos a prueba en reacciones fotocatalíticas 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 , por lo que no es necesario refrigerar.

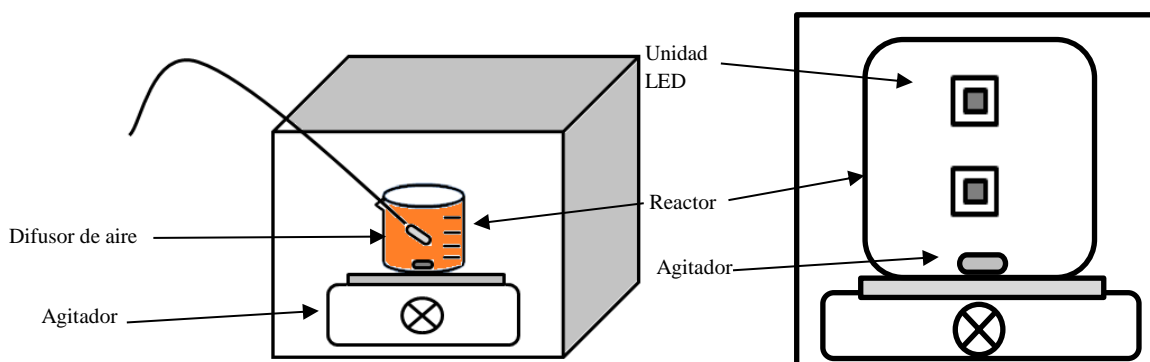


Fig. 1 Esquema del reactor fotocatalítico

La concentración inicial $[\text{AO7}]_0$ de contaminante y catalizador fue 20 ppm y 1 g/L, respectivamente. A regulares intervalos de tiempo fueron tomadas muestras de reacción. La medición de la absorbancia, en un equipo Jasco V650, del medio a 485 nm permitió conocer el valor de la concentración $[\text{AO7}]$. 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 alcanzado.

Resultados y discusión

Caracterización de los sólidos sintetizados

El estudio por difracción de rayos X (Fig. 2) permitió afirmar que todos los catalizadores presentaron una fase cristalina constituida únicamente por anatasa, a juzgar por los picos que se observan en los planos cristalográficos correspondientes [7]. Es importante destacar la conveniencia de la presencia de esta fase en los tres fotocatalizadores, dada su mejor actividad fotocatalítica en comparación con la que presentan, según [8], fases como el rutilo. A su vez, el catalizador MT presenta buena cristalinidad pese a no haber sido sometido a un tratamiento final a elevada temperatura. La Fig. 3 muestra las isoterms de adsorción-desorción con nitrógeno de las muestras. Las mismas se corresponden con isoterms del tipo IV, características de materiales mesoporosos [9]. Para la obtención de estas nanopartículas se prescindió del uso de un agente plantilla. La mesoporosidad surge como consecuencia del proceso de aglomeración que sufren las partículas durante el tratamiento hidrotérmico a 180°C [10]. El espacio que resulta de estos confinamientos da lugar a la existencia de los mesoporos. En cuanto a la imagen de TEM del sólido sin calcinar (Fig. 4), pueden observarse nanopartículas monodispersadas, que luego forman la estructura mesoporosa. Esta última tiene una forma que se asemeja a la de toroides que expanden hacia dentro [10].

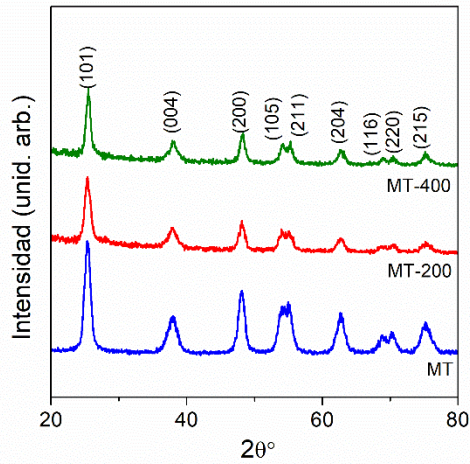


Fig. 2 Patrones DRX de las muestras

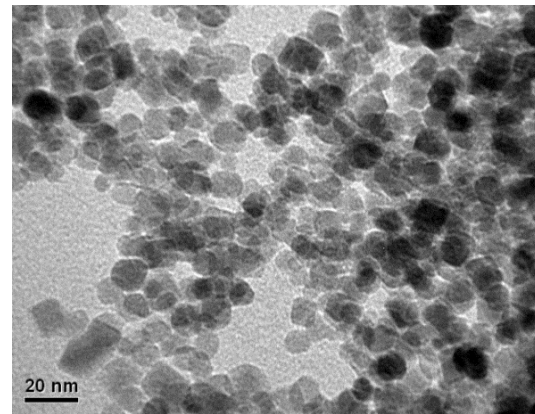


Fig. 4 Imagen TEM del sólido MT

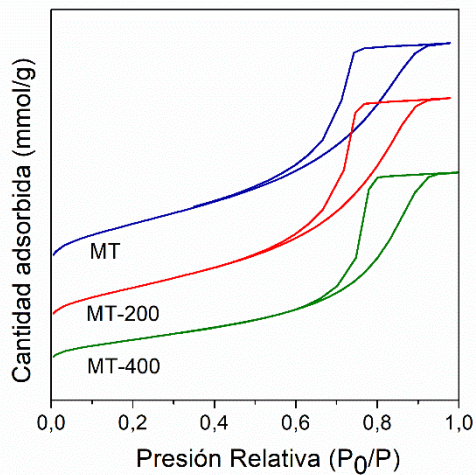


Fig. 3 Isothermas adsorción/desorción con N₂ de los fotocatalizadores

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos sintetizados (Fig. 5) dan cuenta de la nula capacidad de absorción del material calcinado a 400 °C. Los sólidos MT y MT (200) presentan un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda. Esto puede ser atribuido a la presencia de especies de carbono, producto de no haber sido sometido el material a elevadas temperaturas luego de su obtención. El carbono en el material se comporta como un fotosensibilizador [9]. Temperaturas superiores a 200 °C contribuyen a una expulsión de este no metal, por lo que la muestra MT (400) no absorbe radiación más allá de 400 nm.

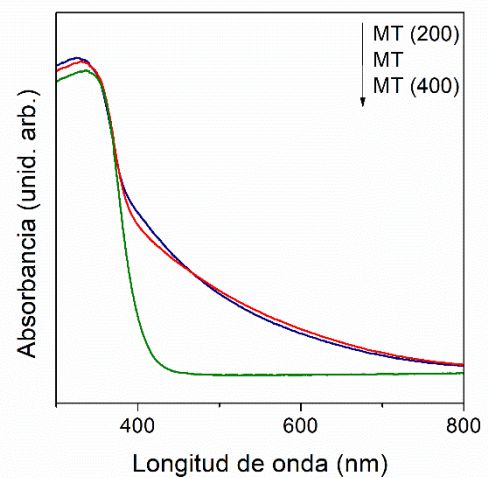


Fig. 5 Espectros UV-Vis de los sólidos



La Tabla 1 muestra el valor de las áreas específicas (S_{BET}), diámetro de poro (P_D) y band gap de los sólidos obtenidos. MT presenta un área visiblemente superior a MT (400). En fotocatalisis, valores elevados de área contribuyen a una mejor actividad, dado que las reacciones tienen lugar en la superficie. Además, cuanto mayor sea el área, mayor será la cantidad de sitios activos disponibles y susceptibles de interactuar con las moléculas de los sustratos contaminantes. También puede observarse cómo el band gap es menor en el sólido sin calcinar y en el calcinado sólo a 200 °C, debido precisamente a la presencia de las especies carbonosas fotosensibilizadoras.

Entonces, temperaturas elevadas (>400 °C) no sólo fomentan la pérdida del carbono en el material, sino que además pueden contribuir al colapso de algunos mesoporos y por ello el área específica disminuye en MT (400) [11].

Tabla 1: Propiedades texturales y band gap de los catalizadores

Catalizador	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	P_D (nm)	Band gap (eV)
MT	150	6.2	2.8
MT (200)	139	6.6	2.8
MT (400)	93	7.9	3.3

Evaluación fotocatalítica

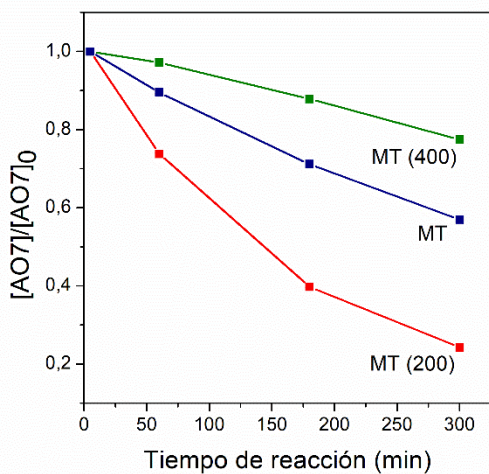


Fig. 6 Actividad de los sólidos bajo luz visible (LED)

La Fig. 6 muestra el resultado de la actividad fotocatalítica de los materiales obtenidos, bajo radiación visible proveniente de módulos LED, y al cabo de cinco horas de reacción. El catalizador MT logró degradar en un 37% al colorante, superando el 13% alcanzado con MT (400). La mayor degradación, 75%, fue obtenida empleando el sólido MT-200. La baja actividad de MT (400), en relación a los otros dos, tiene que ver con su nula capacidad de absorción ya observada en el análisis por UV-Vis, y también con el valor de su área específica, notablemente menor. Si bien MT y MT (200) presentan un rango de absorción y áreas similares, la razón por la cual la actividad de MT (200) es superior, está relacionada con la temperatura de calcinación final. A 200 °C, más carbono logra ingresar a la red de titania [11], pues se facilita su proceso de difusión. Además, un tratamiento a esta temperatura intermedia de calcinación logra inhibir o retardar el proceso de recombinación del

par electrón/hueco positivo generado [12]. Finalmente, este hecho sumado a la presencia de las especies fotosensibilizadoras de carbono (que aumentan la capacidad de absorción de radiación visible y disminución del band gap) y el elevado valor de área específica (que posibilita un mayor contacto con los sustratos y más sitios activos disponibles), son los factores a los cuales se les atribuye la elevada actividad fotocatalítica alcanzada con el sólido MT (200).



Conclusiones

A través de un método simple y económico, pudieron obtenerse nanopartículas mesoporosas de dióxido de titanio autopadas 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 posibilita la presencia del carbono en la estructura de la titania.

Durante la síntesis para la obtención del catalizador, no se utiliza un moldeante o director de estructura, por lo que no es necesario llevar a cabo un tratamiento final a elevadas temperaturas que elimine las impurezas orgánicas. Prescindir de esta etapa final permite que el catalizador contenga trazas de carbono, provenientes de la misma fuente de 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 resulta beneficioso al trabajar en fotocatalisis empleando luz visible. La liberación del carbono pudo ser comprobada al someter el sólido a una calcinación de 400 °C. A temperaturas intermedias de tratamiento, 200 °C, se induce una mayor difusión del carbono hacia la red del TiO₂. A su vez, se garantiza la eficiente separación del par electrón/hueco positivo. Estos factores, en sinergia con el elevado valor del área específica y la capacidad de absorción de radiación a mayores longitudes de onda, implican que el sólido tratado a 200 °C haya presentado el mayor nivel de degradación del AO7, 75%. Como era de esperar, con el sólido tratado a 400 °C se registró la menor actividad fotocatalítica.

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.

Agradecimientos

Se agradece la UTN-FRC y al CONICET por el soporte financiero. También al Geól. Julio Fernández por su colaboración en el armado del reactor fotocatalítico.

Referencias

- [1] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann; *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [2] N. Lewis, M. Rosenbluth, in: *Photocatalysis - Fundamentals and Applications*, N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds. John Wiley and Sons, New York, (1989) 45-98.
- [3] M. Bartl, S. Puls, J. Tang, H. Lichtenegger, G. Stucky; *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 3037-3040.
- [4] S. Lee, Y. Lee, D. H. Kim, J. Moon; *ACS Appl. Matter. Interf.* 5 (2013) 12526-12532.
- [5] W. Jo, R. Tayade; *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073-2084.
- [6] S. Thind, G. Wu, A. Chen; *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 38-45.
- [7] V. Moradi, M. B. G. Jun, A. Blacknurn, R. Herring; *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 791-799.
- [8] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, J. Yu; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20382-20386.
- [9] S. El-Sheikh, T. Khedr, A. Hakki, A. Ismail, I. W. Badawy, D. Bahnemann; *Sep. Purif. Technol.* 173 (2017) 258-268.
- [10] L. Z. Zhang, J. C. Yu; *Chem. Commun.* (2003) 2078-2079.
- [11] F. Dong, S. Guo, H. Wang, X. Li, Z. Wu; *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 13285-13292.
- [12] X. F. Chen, X. C. Wang, Y. D. Hou, J. H. Huang, L. Wu, X. Z. Fu; *J. Catal.* 255 (2008) 59-67.