



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Síntesis de dióxido de titanio mesoporoso, modificado con hierro y cobre, para ser aplicado en la degradación fotocatalítica del ácido naranja 7

Ochoa Rodríguez, Pablo A. *, Elías, Verónica R., Casuscelli, Sandra G., Eimer, Griselda A.
CITeQ, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, CONICET, Maestro López Esq. Cruz Roja, 5003, Córdoba Capital, República Argentina. pablo_alejandro21@hotmail.com.

Palabras Claves: contaminantes orgánicos, nano – estructurados, fotocatalisis

Resumen

Por el método de sol gel fueron sintetizados nanomateriales de dióxido de titanio (TiO_2) que fueron modificados, mediante impregnación húmeda, con distintas cargas de hierro y cobre. Se realizó un estudio de caracterización mediante espectrometría UV-Vis, difracción de rayos X, y adsorción – desorción con nitrógeno a la matriz pura. Los sólidos impregnados con hierro fueron puestos a prueba en la degradación fotocatalítica del colorante azoico ácido naranja 7 (AO7) bajo radiación UV-Vis y Vis. En tanto que los materiales con cobre, sólo bajo luz visible. Los resultados de la caracterización dieron cuenta de la presencia de fase anatasa en la estructura cristalina de todas las muestras, de la naturaleza mesoporosa de la matriz, y de la mejor capacidad de absorción de los sólidos a medida que el contenido metálico se incrementó (desplazamiento de la absorción hacia mayores longitudes de onda, espectro visible). Se determinó que impregnar la matriz con tan sólo 0,1% P/P de hierro mejora la actividad catalítica, en relación a la presentada por el sólido sin modificar, ya sea se utilice radiación visible o UV-Vis. No pudo demostrarse lo mismo en los materiales con cobre, donde la actividad resultó ser menor o similar en comparación a la matriz.

Abstract

Nanoparticles of Titanium dioxide (TiO_2) were synthesized by the sol gel method and modified with different iron and copper loadings by wet impregnation. The obtained solids were characterized by UV-Vis spectrometry, X-ray diffraction, and adsorption-desorption with nitrogen was applied for the pure matrix. Iron-modified solids were tested in the photocatalytic degradation of the azo dye Orange Acid 7 (AO7) under UV-Vis and Vis radiation. Meanwhile, the materials modified with copper were tested only under visible light. The results of the characterization showed the presence of the anatase phase in the crystalline structure of all the samples, the mesoporous nature of the matrix and the enhanced absorption ability in the solids with the increased metal content (from displacement of the absorption towards greater wavelengths, visible spectrum). It was determined that 0.1% P/P of iron improves the catalytic activity of the unmodified solid under visible or UV-Vis radiation. The same behavior was not observed in materials modified with copper, where the activity was smaller or similar in comparison to the matrix.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

En la búsqueda de tecnologías que permitan la descontaminación de las aguas contaminadas, surgen los Procesos Avanzados de Oxidación como alternativa prometedora. Éstos, se basan en la generación de especies radicalarias que atacan a los contaminantes orgánicos presentes, degradándolos y mineralizándolos. Para obtener estas especies, es necesario hacer llegar energía radiante de determinada longitud de onda, a un material semiconductor que cumple el rol de fotocatalizador. La interacción de los pares electrón (e^-)/hueco positivo (h^+) generados en la superficie del sólido, con las sustancias presentes en el medio de reacción (H_2O y O_2), dan lugar a la formación de los radicales de elevado poder oxidante. Este tipo de tecnología actualmente se está empleando junto a otros métodos de tratamiento, tales como los biológicos, para tratar contaminantes de baja biodegradabilidad y de naturaleza refractaria [1].

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido objeto de estudio, en las últimas décadas, debido a sus propiedades electrónicas y químicas, y a su baja toxicidad y costo. Se han desarrollado múltiples métodos de síntesis para obtener nanopartículas de TiO_2 de elevada área específica, para poder utilizar como fotocatalizadores. Los métodos usualmente empleados son del tipo sol-gel con el uso de agentes plantillas o directores de estructura [2].

Por otro lado, el elevado band gap del TiO_2 (3.2 eV), indicaría que el material sólo puede ser activado bajo radiación UV. Esto implica un bajo aprovechamiento de la luz solar, o región visible del espectro electromagnético. En este sentido, se ha reportado que modificando la estructura del óxido, a través de la incorporación de metales y no metales, la actividad fotocatalítica mejora bajo radiación visible [3]. Wu y col. [4] informan que incorporando hierro y carbono en la matriz pura del sólido, se obtienen resultados de degradación del 97% del ácido naranja 7 (AO7). A su vez, Lin y col. [5] dan cuenta de la completa degradación de Paracetamol (bajo luz visible) en tan sólo 180 min, cuando el TiO_2 es modificado con bajo contenido de cobre. Por ello, en el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas de TiO_2 empleando el método sol-gel, utilizando Pluronic P123 como agente director, y bajo condiciones suaves de tratamiento hidrotérmico. Mediante el método de impregnación húmeda, los sólidos fueron modificados con distintas cargas de hierro y cobre. A los fines de realizar un análisis en cuanto a la estructura cristalina interna, mesoporosidad y rango de absorción de energía, se realizaron diversos estudios de caracterización, tales como espectrofotometría UV-Vis, fisisorción con N_2 y difracción de rayos X.

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los materiales impregnados con hierro, los mismos fueron sometidos a ensayos de degradación acuosa del AO7 (contaminante característico en efluentes de la industria textil) tanto bajo radiación UV-Vis como Vis. En cuanto a los materiales impregnados con cobre, sólo se los evaluó bajo luz visible.

Experimental

Síntesis y obtención de los materiales

En un principio se sintetiza la matriz de TiO_2 pura (MT) siguiendo la técnica sol gel. Para ello se prepara una disolución de P123 en etanol. Por otro lado, se prepara una solución de butóxido de titanio ($Ti(OBu)_4$) en ácido acético, la cual se deja agitando cuatro horas a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, se le añade gota a gota la solución de P123. El sistema resultante, luego de permanecer 24 h agitándose, es llevado a tratamiento hidrotérmico a $85^\circ C$ durante dos días. El precipitado obtenido se filtra y lava con agua destilada hasta alcanzar pH 5. Después de secar el sólido a $60^\circ C$, se procede a realizar una calcinación final a $450^\circ C$, en aire, y tan sólo 4 h.

Utilizando el método de impregnación húmeda, la matriz fue modificada primero con 0.1, 0.5, y 1% P/P de hierro, y después con los mismos contenidos nominales de cobre. Se monta en un balón las cantidades necesarias de agua y sal contenedora del catión metálico ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ o

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$). Luego se añade la matriz. El sistema se lleva a un evaporador rotatorio que funciona a vacío, y que cuenta con un sistema de revoluciones por minuto para mantener un medio homogeneizado. El sólido obtenido es secado a 60°C y posteriormente calcinado a 450°C , 4 h.

Los catalizadores fueron denominados: MT; Fe/MT (0.1); Fe/MT (0.5), Fe/MT (1), Cu/MT (0.1); Cu/MT (0.5) y Cu/MT (1), donde MT indica la Matriz de Titanio y entre paréntesis el contenido teórico de Fe o Cu cargado.

Caracterización

Para analizar el barrido espectral y rango de absorción de los sólidos, se hizo un análisis 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 equipo Philips PW1800/10 con monocromador de grafito y tubo con ánodo de cobre. Los estudios de adsorción y desorción con nitrógeno, realizados sólo a la matriz de óxido, se obtuvieron desde un equipo Gemini V2 de Micromeritics, empleándose el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para la determinación del área específica, y el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) para calcular el diámetro de poro.

Evaluación fotocatalítica

Los catalizadores fueron puestos a prueba en reacciones fotocatalíticas de degradación del AO7. Los sólidos impregnados con hierro se evaluaron bajo radiación UV-Vis y Vis. Los catalizadores con cobre, sólo fueron sometidos a ensayos con luz visible. Se utilizó un reactor batch descrito en [6]. La concentración inicial (C_0) de contaminante y catalizador fue 20 ppm y 1 g/L, respectivamente. El seguimiento de la reacción (de cinco horas de duración) se realizó calculando la concentración (C) para cada muestra de reacción, tomada a regulares intervalos de tiempo. Este valor se conoce a partir del valor promedio de absorbancia del medio de reacción, medida a 485 nm. También se determinó el contenido de carbono orgánico total (TOC) al comienzo y al final del ensayo, en un equipo TOC 5050A Shimadzu. De esta manera, se estudia el nivel de degradación de la molécula (su conversión a intermediarios) y mineralización (conversión de los intermediarios de reacción a dióxido de carbono y agua).

Resultados y discusión

Las Figs. 1 y 2 muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras impregnadas tanto con hierro como con cobre. Los picos que se observan se asocian a la fase anatasa, fase activa fotocatalíticamente. No se registran picos correspondientes a la fase rutilo ni otros picos adicionales. Esto indicaría una buena dispersión de los heteroátomos en la estructura de la matriz de titanio [7].

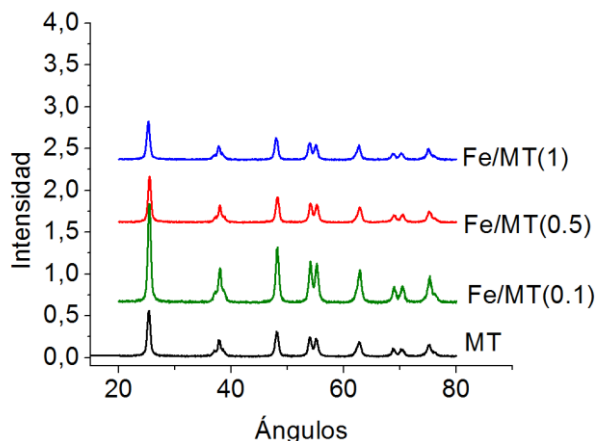


Figura 1. Patrones rayos X muestras con Fe

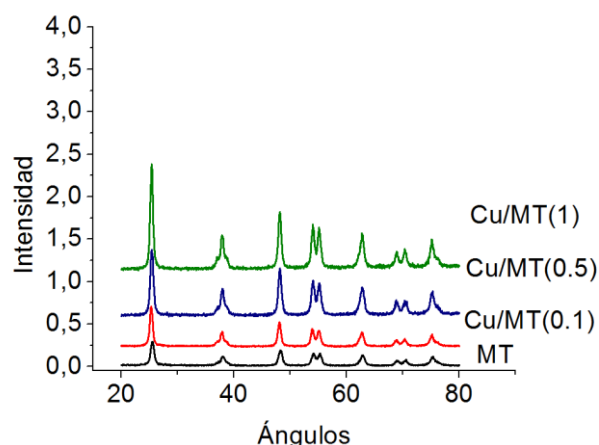


Figura 2. Patrones rayos X muestras con Cu

En la Fig. 3 se presenta la isoterma de adsorción-desorción con N_2 de la matriz de Ti. El tipo de isoterma obtenido posee un ciclo de histéresis que es propio de materiales con naturaleza mesoporosa, y recibe el nombre de isoterma tipo IV [7]. Se obtuvo un valor de área específica del orden de $97 \text{ m}^2/\text{g}$, con un diámetro de poro igual a 9 nm .

Las Figs. 4 y 5 reportan el barrido espectral de los sólidos. Aquí se observa que, a medida que aumenta el contenido de hierro o cobre en la estructura de titanio, el desplazamiento de absorción de los sólidos, hacia longitudes de onda superiores a 400 nm , es cada vez mayor.

En cuanto a las evaluaciones catalíticas de los materiales sintetizados, en la Fig. 6 se puede apreciar que bajo radiación UV-Vis, se alcanza una completa degradación del contaminante azoico para todos los catalizadores impregnados con Fe. Sin embargo, el mayor grado de mineralización (Tabla 1) se obtiene cuando es mínimo el contenido de hierro impregnado (Fe/MT (0.1)). Cuando la concentración del metal es elevada, Fe/MT(1), la mineralización disminuye hasta por debajo de la alcanzada sólo por la matriz pura MT.

Bajo radiación visible, Fig. 7, se observa una mejora en la actividad fotocatalítica (en relación a MT) cuando el contenido de dopante es pequeño, 0.1%P/P. Lo mismo sucede para el nivel de mineralización (Tabla 1). Nuevamente, a altas concentraciones de hierro, la actividad disminuye hasta niveles inferiores a los alcanzados con MT.

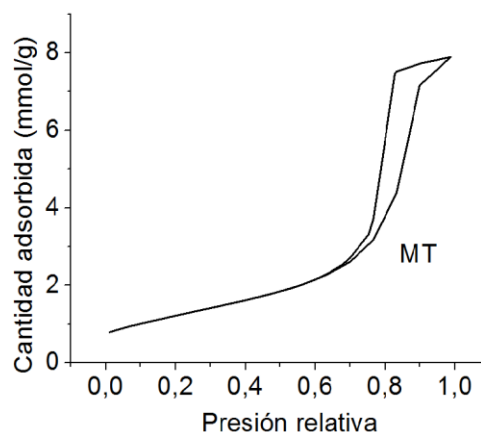


Figura 3. Isotherma adsorción/desorción, MT

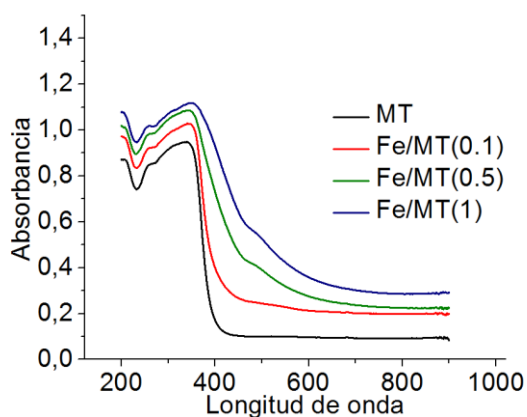


Figura 4. Espectros UV-Vis sólidos con Fe

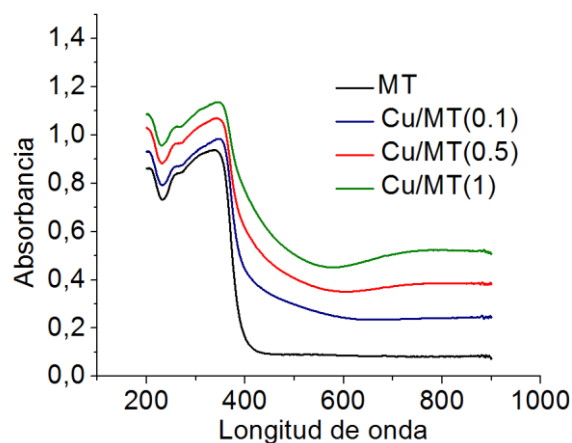


Figura 5. Espectros UV-Vis sólidos con Cu.

La presencia de hierro, a bajas concentraciones, reduce la velocidad de recombinación e^-/h^+ . Las especies Fe^{3+} capturan a los huecos positivos, dando lugar a otras especies que, al reaccionar con los grupos OH adsorbidos en la superficie del sólido, forman los radicales oxidantes. De esta manera, la actividad catalítica se ve incrementada, por la buena separación que existe entre los electrones y los huecos positivos [8]. Cuando la concentración de hierro es alta, se da lugar a la formación de óxidos que quedan fuera de la estructura de la matriz, actuando como centros de recombinación del par electrónico. Por este motivo, la actividad disminuye [9].

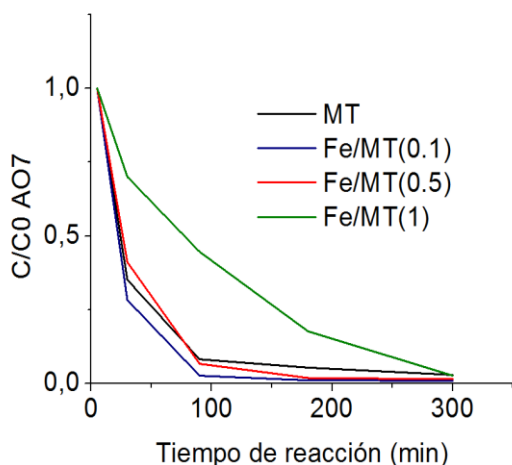


Figura 6. Resultados de actividad catalítica. Sólidos con Fe, bajo radiación UV-Vis

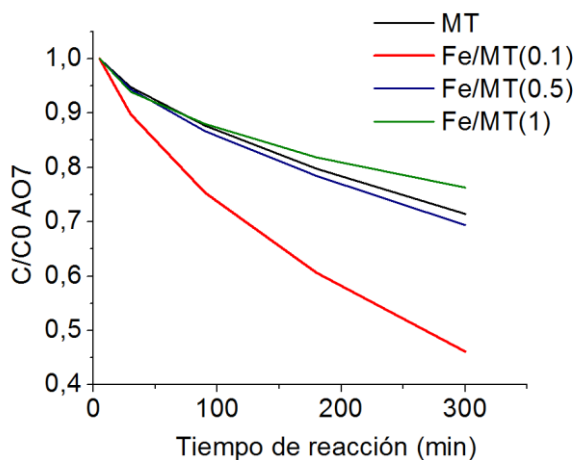


Figura 7. Resultados de actividad catalítica. Sólidos con Fe, bajo radiación Vis

Tabla 1. Grado de mineralización (Fe)

Catalizador	% UV-Vis	% Vis
MT	80	13
Fe/MT(0.1)	94	34
Fe/MT(0.5)	89	18
Fe/MT(1)	68	1

En cuanto a los catalizadores impregnados con cobre, no se registraron mejoras en cuanto a la actividad fotocatalítica en relación a la obtenida con MT (Fig. 8). De hecho, a contenidos elevados de cobre, la actividad es aún menor y la mineralización nula (Tabla 2). Este comportamiento puede ser atribuido al modo de incorporar el heteroátomo a la matriz de titania. Algunos autores [10] reportan haber obtenido resultados favorables cuando la especie metálica es incorporada directamente en el gel de síntesis, o bien por fotodeposición.

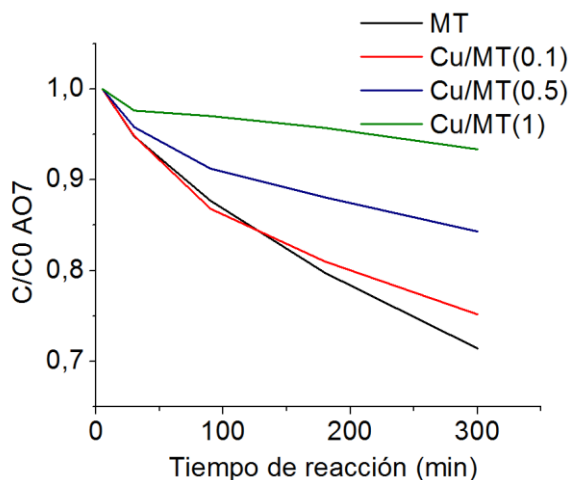


Figura 8. Resultados de actividad catalítica. Sólidos con Cu, bajo radiación Vis

Tabla 2. Grado de Mineralización (Cu, Vis)

Catalizador	%
MT	13
Cu/MT(0.1)	13
Cu/MT(0.5)	0
Cu/MT(1)	0



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Conclusiones

Por el método de impregnación húmeda, fueron obtenidos materiales mesoporosos de dióxido de titanio modificados con hierro y cobre. Se confirmó que cuanto mayor es la carga metálica del heteroátomo, mayor es la absorción en el rango visible del espectro electromagnético. A su vez, los resultados de caracterización permitieron confirmar la presencia, en todos los catalizadores, de una estructura cristalina interna conformada sólo por fase anatasa. Los mejores resultados de degradación y mineralización del AO7, 99% y 94% respectivamente, se obtuvieron con el catalizador impregnado con tan sólo el 0.1% P/P de hierro y bajo radiación UV-Vis. Esto es debido principalmente a la baja tasa de recombinación de los electrones con los huecos positivos fotogenerados, a causa de la presencia del hierro. En el afán de desarrollar procesos ecocompatibles, que hagan un mejor aprovechamiento de la luz solar, los mismos catalizadores fueron sometidos a ensayos bajo radiación visible. El catalizador más activo, con resultados del orden del 54% de degradación y 34% de mineralización, fue nuevamente aquél impregnado con la mínima concentración de hierro. Se concluyó que concentraciones elevadas de heteroátomo dan lugar a la formación de óxidos que quedan excluidos de la matriz mesoporosa, actuando como centros de recombinación de las especies electrónicas, y así, disminuyendo la actividad. Respecto a los materiales impregnados con cobre, no se logró mejorar el rendimiento de MT. Esto sería atribuido al modo de incorporar el metal en la red. Finalmente, se concluye afirmando que si bien modificar la matriz pura con distintas cargas de Fe y Cu, desplaza su absorción hacia mayores longitudes de onda, se forman óxidos segregados fuera de la estructura que actúan como centros de recombinación evitando la mejora de la actividad fotocatalítica. No obstante, impregnando TiO_2 mesoporoso con mínimas cantidades de hierro, se obtienen sólidos con características prometedoras para ser utilizados como fotocatalizadores tanto bajo radiación UV-Vis como Vis en Procesos Avanzados de Oxidación, para el tratamiento del AO7 presente en aguas residuales.

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 lugar de trabajo experimental.

Referencias

- [1] M. Hoffmann, S. Martin, W. Choi, D. Banhemann; Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
- [2] M. Bartl, S. Puls, J. Tang, H. Lichtenegger, G. Stucky; Angewandte Chemie International Edition 43 (2004) 3037–3040.
- [3] J. Navio, G. Colon, M. Macias, C. Real, M. Litter; Appl. Catal. A: Gen. 177 (1999) 111-120.
- [4] Y. Wu, J. Zhang, L. Xiao, F. Cheng; Appl. Surface Science 256 (2010) 4260-4268.
- [5] C. Jung Lin, W. Tang; Chemical Engineering Journal 237 (2014) 131-137.
- [6] V. Elías, E. Vaschetto, K. Sapag, M. Crivello, S. Casuscelli, G. Eimer, Top. Catal. 54 (2011) 277–286.
- [7] M. Piumetti, F. Freyria, M. Armandi, F. Geobaldo, E. Garrone, B. Bonelli; Catalysis Today 227 (2014) 71-79.
- [8] M. Rauff, M. Meetani, S. Hisaindee; Desalination 276 (2011) 13-27
- [9] C. Jung Lin, Y. Hsuan Liou, Y. Zhang, C. Liang Chen, C. Dong, S. Chen, G. Stucky; Appl. Catal. B: Environmental 127 (2012) 175-181.
- [10] R.S.K. Wong, J. Feng, X. Hu, P.L. Yue; Journal of Environmental Science and Health A 39 (2004) 2583–2595.