

# Degradación de contaminantes orgánicos en agua, utilizando TiO<sub>2</sub> activo bajo luz visible.

## Degradation of organic pollutants in water, using active TiO<sub>2</sub> under visible light

Presentación: 00/00/0000

### Doctorando:

**Ing. Pablo A. Ochoa Rodríguez**

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

pochoa@frc.utn.edu.ar

### Director/es:

**Dra. Griselda A. Eimer****Dra. Verónica R. Elías****Dra. Sandra G. Casuscelli**

### Resumen

Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fueron sintetizadas empleando el método sol-gel sin usar un agente plantilla. Esto permitió evitar calcinar a altas temperaturas y así lograr que el sólido retenga trazas de carbono, provenientes de la misma fuente de titanio, capaces de ejercer un efecto fotosensibilizador. 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) y el fármaco Paracetamol (PCT). Se encontró que la presencia de las especies carbonosas fue un factor ventajoso. En este sentido, cuando se calcinó a 400 °C se perdió todo el carbono, y la actividad del material disminuyó notablemente. Luego, los mismos materiales fueron modificados, además, con hierro. 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°C, y dopado con hierro y carbono, la degradación alcanzada fue total para ambos contaminantes. Esto pudo atribuirse a la mayor difusión del carbono hacia la matriz, que junto a la presencia del hierro resultan en la reducción del band gap del material.

Palabras claves: fotocatalisis, dióxido de titanio, dopado, contaminantes orgánicos

### Abstract

TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized using the sol-gel method without using a template agent. This allowed to avoid calcination at high temperatures and ensure that the solid retains carbon traces, coming from the same source of titanium, capable of inducing a photosensitizing effect. The materials were tested in advanced oxidation processes with visible light, coming from LED modules, particularly in heterogeneous photocatalytic processes applied in the degradation of the Acid Orange 7 (AO7) and Paracetamol (PCT) in aqueous solution. It was found that the presence of carbonaceous species was an advantageous factor. In this sense, when it was calcined at 400 °C all the carbon was lost, and the activity of the material decreased markedly. Then, the same materials were also modified with iron. The characterization results confirmed the mesoporosity of the solids and the presence of the anatase phase. It could be observed that with the catalyst treated at 200 °C, and doped with iron and carbon, the degradation reached was complete for both pollutants. This could be attributed to the greater diffusion of carbon to the matrix, which along with the presence of iron results in the reduction of the titania band gap.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, doped, organic pollutants

## Introducción

Actualmente, existen sustancias orgánicas de carácter refractario y naturaleza persistente, que no pueden ser eliminadas de matrices acuosas a través de los métodos convencionales de tratamiento.

Las nuevas tecnologías, como la fotocatalisis heterogénea (Procesos Avanzados de Oxidación), se basan en la destrucción de los contaminantes al ser atacados por especies radicalarias de elevado poder oxidante, al irradiar con energía un sólido que cumple el rol de fotocatalizador (Hoffmann et al., 1995). El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los sólidos más utilizados, pero debe ser modificado con otros elementos para que absorba radiación visible (Lee et al., 2013).

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). En este sentido en la presente tesis doctoral, entre otros objetivos, se propone la síntesis (a partir de distintas condiciones experimentales) de un material mesoporoso de  $\text{TiO}_2$  activo bajo luz visible. El objetivo es evaluar su actividad en la degradación fotocatalítica de los contaminantes Ácido Naranja 7 (A07)-colorante azoico y el Paracetamol (PCT)-fármaco en solución acuosa, y con radiación LED de alta potencia.

## Metodología

### Síntesis de los materiales

El material fue sintetizado disolviendo 6 mL de n-butóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) en etanol, para luego agregar este sistema a una solución formada por etanol, agua y ácido nítrico. Se aplicó tratamiento hidrotérmico a 150 °C bajo presión autogenerada.

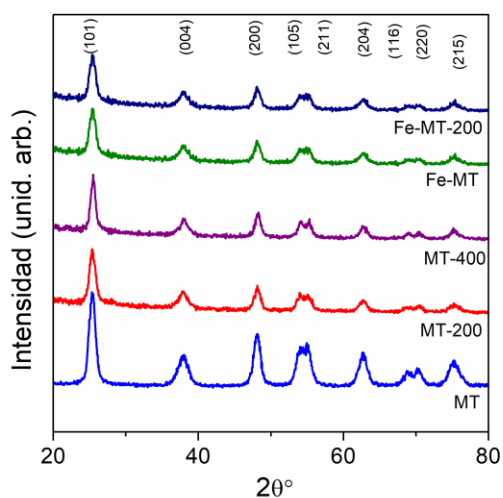
El sólido que se forma se recupera mediante filtración, y se seca a 60 °C. Con el objetivo de estudiar la influencia de la calcinación, el material es tratado a 200 y 400 °C. Los fotocatalizadores fueron denominados MT (x), donde "x" indica la temperatura del tratamiento final. La ausencia de "x" indica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

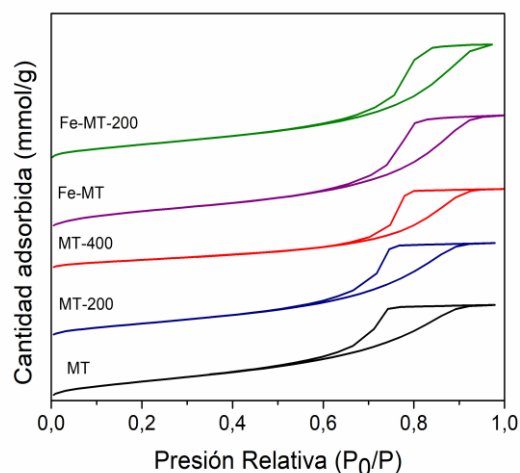
## Caracterización

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.

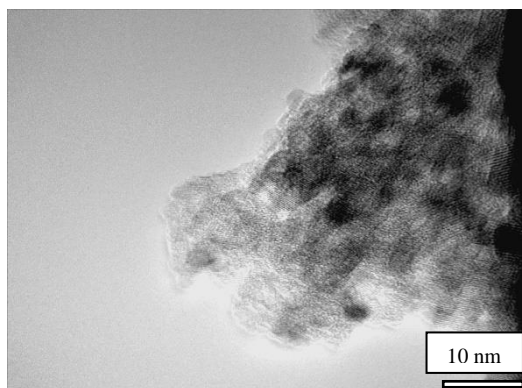
La composición de la fase cristalina de los materiales sintetizados, se determinó con la técnica de difracción de rayos X (Fig. 1). Todos los patrones muestran picos a  $2\theta = 25.3, 37.8, 48.0, 53.8, 54.9, 62.8, 68.9, 69.8$  y  $75.0^\circ$ , los cuales están asociados a la fase anatasa, siendo los planos característicos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) y (215) (Moradi et al., 2018). La Fig. 2 muestra las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores. Todas las muestras exhiben isoterms 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 tridimensional mesoporosa (Ren et al., 2007). En la imagen TEM del sólido Fe-MT (200) (Fig. 3) pudo observarse dicho nivel de aglomeración, dando lugar a una estructura que se asemeja a la de un toroide líquido (Zhang et al., 2003). El valor del área específica (reportado en Tabla 1) tiene importancia, dado que las reacciones fotocatalíticas tienen lugar en la superficie del sólido (Thind et al., 2012). 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).



**Fig. 1.** Patrones de DRX de los fotocatalizadores

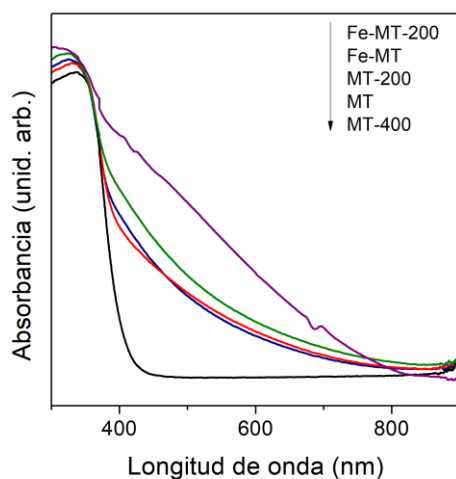


**Fig. 2.** Isothermas N<sub>2</sub> de los sólidos



**Fig. 3.** Imagen TEM del sólido de mayor actividad (Fe-MT-200)

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 titanio (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 ( $> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 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 hasta alrededor de 2,9 eV para los materiales co-dopados.



**Fig. 4.** Espectros UV-Vis de los fotocatalizadores

**Tabla 1:** Propiedades fisicoquímicas y estructurales de los sólidos

Fotocatalizador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Band gap (eV)
MT	150	3,1
MT-200	139	3,1
MT-400	93	3,2
Fe-MT	136	3,0
Fe-MT-200	142	2,9

## Evaluación fotocatalítica (Resultados)

La Tabla 2 muestra los resultados de la actividad fotocatalítica de los materiales, al cabo de cinco horas de reacción en un reactor con módulos LED (Fig. 5) emisores de luz blanca de 400-700 nm. Se puede obtener una degradación en el orden del 40% con el catalizador MT para ambos contaminantes. La degradación más alta, 100%, se obtuvo usando el sólido Fe-MT-200. La baja actividad de MT-400, puede relacionarse con su capacidad de absorción nula ya observada en el análisis por UV-Vis, y también con el valor bajo de su área específica. Por lo contrario, a 200 °C, más carbono puede ingresar a la red de titania, ya que se facilita su proceso difusional. Además, un tratamiento a esta temperatura de calcinación intermedia conduce a inhibir o retrasar el proceso de recombinación del par positivo generado electrón/agujero (Dong et al., 2011). Finalmente, la presencia de especies fotosensibilizadoras de carbono y hierro (Wu et al., 2013) (que aumentan la capacidad de absorción de la radiación visible al disminuir el band gap), calcinar a 200 °C, y el alto valor del área específica, son los principales factores a los que se atribuye la alta actividad fotocatalítica lograda con el sólido Fe-MT-200.

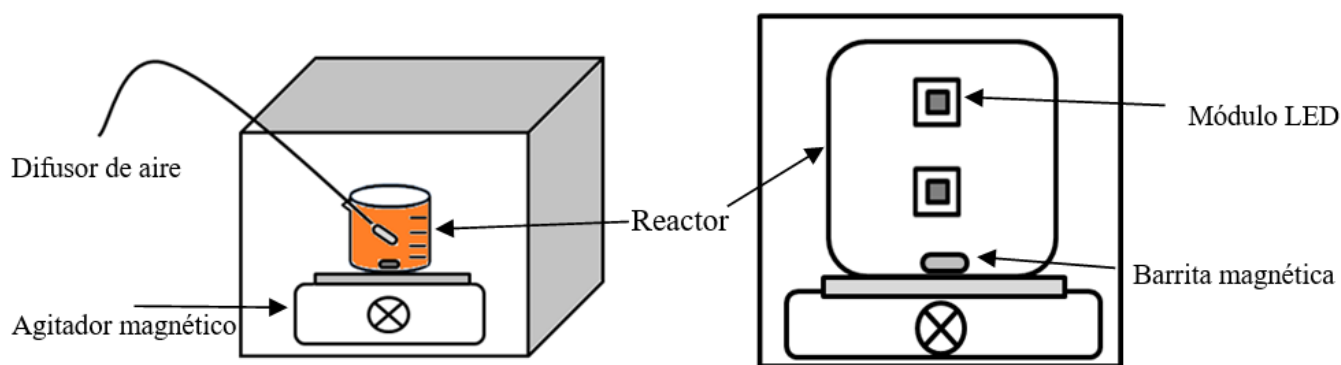


Fig. 5. Esquema del reactor fotocatalítico

Tabla 2: Porcentaje de degradación de los contaminantes, bajo radiación visible LED

Fotocatalizador	A07	PCT
MT	43%	37%
MT-200	75%	80%
MT-400	13%	2%
Fe-MT	82%	90%
Fe-MT-200	99%	100%

## 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 titania. 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  $\text{TiO}_2$  y eliminan defectos superficiales (que funcionan como centros de recombinación  $e^-/h^+$ ), y temperaturas superiores a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  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  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , en el más fotoactivo, alcanzando una degradación total del colorante y del fármaco.

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

A mis Directoras, al CITEQ, a la Universidad Tecnológica Nacional, y al Consejo Nacional de Investigaciones científicas y técnicas (CONICET).

## Referencias

- Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., Bahnemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69.
- 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, 38-45. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.09.016.
- 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. Matter. Interf.*, 5, 12526-32. doi: 10.1021/am403820e.
- Jo, W., Tayade, R. (2014). New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem., Res.* 53, 2073-2084. doi: 10.1021/ie404176g.
- 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. doi:10.1016/j.apsusc.2017.09.017.
- 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, 258-268. doi: 10.1016/j.seppur.2016.09.034
- 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, 138-144. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.06.015.
- Zhang L., Yu J. (2003). A sonochemical approach to hierarchical porous titania spheres with enhanced photocatalytic activity. *Chem. Commun.* 2078-2079. doi: 10.1039/B306013F.
- Dong F., Guo S., Wang H., Li X., Wu Z. (2011). Enhancement of the Visible Light Photocatalytic Activity of C-Doped TiO<sub>2</sub> Nanomaterials Prepared by a Green Synthetic Approach. *J. Phys. Chem. C* 115, 13285-13292. doi: 10.1021/jp111916q.
- Wu X., Yin S., Dong Q., Guo C., Li H., Kimura T., Sato T. (2013) *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, 450-457. doi: 10.1016/j.apcatb.2013.05.052.