

INVESTIGACIONES EN FACULTADES DE INGENIERÍA DEL NOA



**FACULTAD DE
CIENCIAS FORESTALES**
Ing. Néstor René Ledesma



FE Facultad de Ciencias
Exactas y Tecnologías



Universidad Nacional de Salta
**FACULTAD DE
INGENIERIA**



Facultad de
**Agronomía y
Agroindustrias**
Universidad Nacional de Santiago del Estero



**FACULTAD DE
INGENIERIA**
UNIVERSIDAD NACIONAL DE JUJUY

Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos utilizando titania modificada activa bajo luz visible

Cardozo, Ana Elizabeth^{1,3}; Farfán Torres, Elsa Mónica.^{2,3} y Sham, Edgardo Ling.^{1,3}

(1) *Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.*
anacardozoiq@gmail.com; sham@unsa.edu.ar

(2) *Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta.*
mfarfantorres@gmail.com

(3) *Instituto de Investigaciones para la Industria Química, INIQUI, CONICET*

RESUMEN

Titania (TiO_2) se sintetizó por el método sol-gel, mediante la hidrólisis de isopropóxido de titanio con agua, empleando ciclohexano como medio dispersante. La titania se modificó con iones de Cr^{6+} , con concentraciones de 0,5; 1,0; 1,5% m/m de Cr. Los materiales se trataron térmicamente a 400°C y se caracterizaron por Reflectancia Difusa (DRS), Espectroscopia Raman, Análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD) y Superficie Específica. La actividad fotocatalítica fue determinada mediante el estudio de la degradación de un colorante azoico (amarillo 5) y de un compuesto orgánico aromático p-dihidroxibenceno (quinol), bajo radiación de luz visible. Para ambos compuestos orgánicos se observa una mayor actividad fotocatalítica en los sólidos dopados.

ABSTRACT

TiO_2 was synthesized by the sol-gel method, by hydrolysis of titanium isopropoxide with water, using cyclohexane as the dispersing medium. The titania was modified with Cr^{6+} ions, with concentrations of 0.5; 1.0; 1.5% m/m Cr. The materials were thermally treated at 400°C and characterized by Diffuse Reflectance (DRS), Raman Spectroscopy, Thermogravimetric (TG) and Thermodifferential Analysis (ATD), and Specific Surface. The photocatalytic activity was determined by studying the degradation of an azo dye (yellow 5) and aromatic organic compound p-dihydroxybenzene (hydroquinone) under visible light radiation. For both organic compounds, a higher photocatalytic activity is observed in doped solids.

Palabras claves: Fotocatálisis luz visible - TiO_2 - Cr^{+6} - Caracterización-

Keywords: Visible light Photocatalysis- TiO_2 - Cr^{+6} - Characterization.

1 INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) es el fotocatalizador más usado en fotocatálisis. Desde que Fujishima y Honda (1979) estudiaran las propiedades fotocatalíticas de este semiconductor, han sido muchos los trabajos que se desarrollaron desde entonces, dado que se trata de un material de bajo costo, química y biológicamente inerte, presenta estabilidad a la corrosión química y fotoquímica, pero su utilización presenta algunos inconvenientes. El primero de ellos es la rápida recombinación entre electrones y huecos fotogenerados lo que causa un bajo aprovechamiento de la luz irradiada. Por otro lado, el semiconductor es fotoactivo en el rango

ultravioleta (UV). Como una alternativa, para superar esta desventaja, se propuso el dopado de TiO_2 con metales de transición, Fe, Cr, V, Co, Mo, fueron comúnmente empleados, siendo el Cr uno de los más prometedores. De acuerdo a lo publicado por, Peng (2012), López (2011), Kernazhitsky (2015), En este trabajo se emplea como método de síntesis del TiO_2 , el método sol gel, un método fácil y relativamente económico. Los sólidos sintetizados fueron modificados con iones de Cr por impregnación y posterior tratamiento térmico. Se empleó cromato de amonio como precursor de los iones de Cr^{6+} . Se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de estos materiales mediante la degradación fotocatalítica de un azo colorante amarillo 5 y de p-

dihidroxibenceno, este último es uno de los intermediarios de la degradación de fenol.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Reactivos

Se empleó como precursor del óxido de titanio, isopropóxido de titanio, IPT (97%) Aldrich. Alcohol isopropílico como disolvente de IPT, ciclohexano (C_6H_{12}) como medio hidrofóbico y agua bidestilada. Asimismo como precursor del óxido de cromo se utilizó cromato de amonio, $(NH_4)_2CrO_4$ (PA).

2.1 Síntesis sol-gel de TiO_2

La síntesis sol-gel de TiO_2 se llevó a cabo agregando gota a gota cantidades predeterminadas de IPT y agua bajo agitación constante. Los cálculos se realizaron de acuerdo a la relación molar $H_2O/IPT = 4$ y una relación estequiométrica de 1 mol de IPT = 1 mol de TiO_2 . La agitación se mantuvo durante 2 horas. Se obtuvo una suspensión sólida de color blanco. El sólido obtenido, se lavó y se secó en estufa a $70^\circ C$ durante 24 horas. El sólido seco se denominó 0 Cr- TiO_2 .

2.2 Dopado con cromo

El dopado con iones de Cr, se realizó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, para lo cual se determinó el punto a humedad incipiente dando como resultado 0,8 ml/g. Se utilizaron tres concentraciones de cromo para realizar el dopado: 0,5%, 1,0% y 1,5% m/m de Cr, obteniéndose tres catalizadores denominados: 0,5Cr- TiO_2 ; 1,0 Cr- TiO_2 ; y 1,5Cr- TiO_2 , los cuales luego de la impregnación se secaron en estufa a $70^\circ C$ durante 24 horas.

2.3 Técnicas de Caracterización

Los sólidos fueron tratados térmicamente a $400^\circ C$, en aire estático con alta velocidad de calentamiento y un tiempo de residencia de una hora. Las medidas de Reflectancia Difusa se realizaron usando un espectrofotómetro UV-vis, en un rango de análisis de 190 a 800 nm. Los análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD) fueron realizados en aire estático con una rampa de calentamiento de $10^\circ C/min$ desde temperatura ambiente hasta

$1000^\circ C$. La Espectroscopia Raman, se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IRGX provisto de un láser como fuente de excitación. La medición de la superficie específica para las distintas muestras se realizó, en un equipo Micromeritics FlowSorb II 2300, después de desgasar las muestras a $100^\circ C$ durante 30 minutos bajo flujo de una mezcla nitrógeno/helio.

2.4 Estudio de Degradación

El estudio de degradación fotocatalítica se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 200 mL de capacidad, sobre una solución acuosa de amarillo 5, 1×10^{-5} M y de p-dihidroxibenceno (Quinol), 4×10^{-5} M. En todas las pruebas se trabajó con una concentración de catalizador de 0,5 g/L. El fotocatalizador fue suspendido en cada disolución de compuesto orgánico, es decir, por un lado, en la solución de amarillo 5, y por otro en la solución de Quinol, en ambos casos, se mantuvo el lecho fluidizado mediante agitación permanente, primero en la oscuridad durante 30 min para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción y posteriormente, el fotoreactor fue irradiado con luz visible. La degradación de los compuestos orgánicos fue monitoreada mediante la toma de muestras a intervalos de 30 min, durante 3 horas. Para ello se extrajo 5 ml de la solución empleando una jeringa de vidrio. La cual de inmediato se filtró con una membrana de nitrato de celulosa de 0,45 μm . La solución filtrada se almacenó en tubos de vidrio cubiertos para evitar la incidencia de luz. El seguimiento de la concentración de los compuestos orgánicos se realizó por espectrofotometría U.V.-vis.

Por otro lado, se realizaron pruebas de fotólisis que indicaron que tanto para el colorante como para el Quinol, no se detectaron cambios en sus concentraciones durante 180 min de irradiación. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron en un reactor de iluminación directa compuesto por cuatro lámparas Led dicroicas como fuente de luz visible. El espectro de emisión de las lámparas utilizadas fue medido en un espectrómetro óptico Newport OSM-400 UV y 400 UV/vis.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Reflectancia Difusa

Para conocer la respuesta de los sólidos bajo luz visible estudiamos las propiedades ópticas de los

materiales. En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos para los sólidos estudiados:

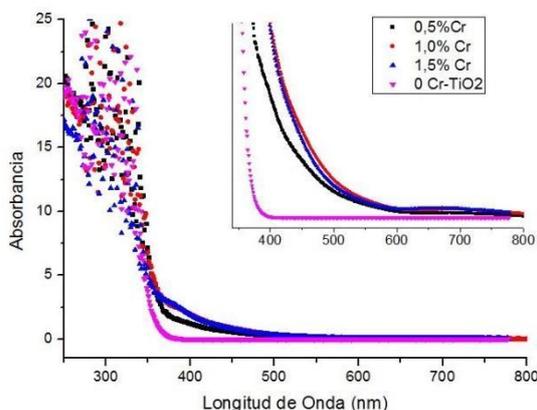


Figura 1. Espectros de absorción de los sólidos 0,5%Cr (negro), 1,0%Cr (rojo), 1,5%Cr (azul), 0%Cr (magenta).

Los espectros de absorción se obtuvieron adoptando la ecuación de Kubelka- Munk:

$$F(RD) = \frac{(1-RD)^2}{2RD} \tag{1}$$

Dónde: RD es la reflectancia difusa de los sólidos.

Los materiales con 0% Cr, son de color blanco y no presentan absorción en el rango de luz visible. Mientras que en los materiales dopados la absorción aumenta con el incremento de la concentración de cromo. Los valores de band gap (banda prohibida) se determinaron por extrapolación de la parte lineal de la función $(F(RD) * E(\lambda))^{0,5}$ vs. $E(\lambda)$.

$$E(\lambda) = \frac{h*c}{\lambda} \tag{2}$$

Dónde: h= constante de Plank (eV. s) y c= velocidad de la luz nm/s, Díaz Uribe (2014), Mishra (2018). Los valores calculados decrecen con el aumento de la concentración del dopante, como puede observarse en la tabla 1.

Tabla 1. Valores de band gap, BGap, Eg (eV).

Materiales	BGap, Eg [eV]
0 Cr- TiO2	3,27
0,5Cr-TiO2	3,14

1,0Cr-TiO2	3,11
1,5Cr-TiO2	3,01

3.2 Análisis Termogravimétrico (TG) y Termodiferencial (ATD)

Mediante el análisis térmico se pueden estudiar los diferentes cambios másicos y entálpicos que ocurren en los materiales cuando son sometidos a un tratamiento térmico. En la figura 2 se muestran los resultados de los termoanálisis de los sólidos con 0%, 0,5%, 1,0% y 1,5% de Cr.

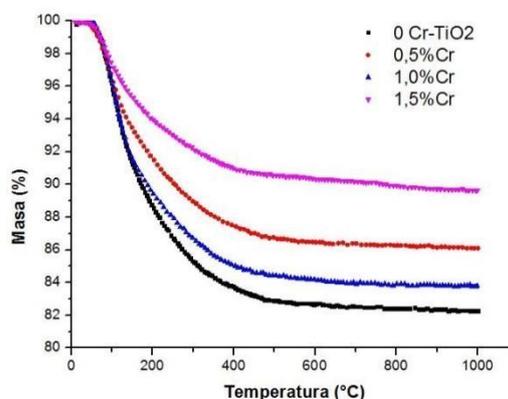


Figura 2. Curvas TG para los sólidos 0%Cr (negro), 0,5%Cr (rojo), 1,0%Cr (azul) y 1,5%Cr (magenta)

La pérdida de masa desde temperatura ambiente hasta los 1000°C para los sólidos dopados varía desde 10 a 16 %. No se encontró correlación con el porcentaje teórico del dopante. Lo que se podría atribuir a la configuración particular del oxihidroxido de titanio que permite retener más o menos hidroxilos, como así también la cantidad de grupos orgánicos retenidos. Mientras que la pérdida de masa para el TiO₂ sin dopar fue del 18%.

En la figura 3 se detallan las curvas termogravimétricas de los sólidos estudiados:

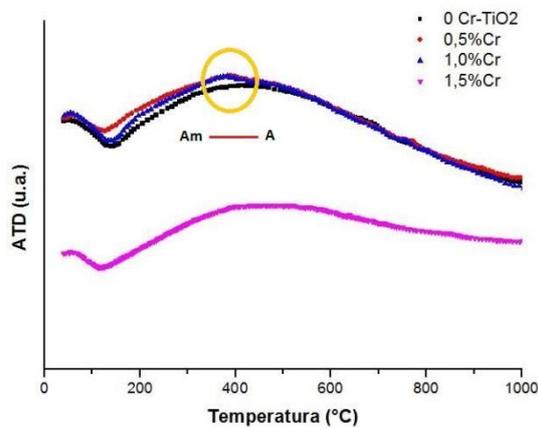


Figura 3. Curvas ATD de los sólidos 0%Cr (negro), 0,5%Cr (rojo), 1,0%Cr (azul) y 1,5%Cr (magenta).

A través del estudio termogravimétrico es posible determinar una caída brusca desde temperatura ambiente hasta los 200°C aproximadamente, lo que se debe a la desorción de agua y alcohol fisisorbido en la superficie del fotocatalizador. Lo que se corresponde con el primer pico endotérmico mostrado por las curvas ATD. La segunda pérdida de masa desde los 200 hasta los 500°C corresponde a la combustión de precursor remanente y agua estructural, Chen (2006). Simultáneamente del análisis ATD puede observarse un pico exotérmico a los 380°C lo que corresponde a la transformación de titania amorfa a la fase anatasa, como lo indica López (2011). A partir de los 500°C hasta los 1000°C la pérdida de masa es muy pequeña en todos los sólidos, lo que podría deberse a la eliminación de agua estructural remanente y OH estrechamente unidos a la superficie, Bleta (2010). No se observa la transformación de fase anatasa a rutilo. Para el sólido 1,5Cr-TiO₂ no se detecta la formación de anatasa indicando que el cromo retrasa la cristalinidad de la misma, como se evidencia en la espectroscopia Raman.

3.3 Espectroscopia Raman

Mediante espectroscopia Raman se determinó de forma sensible la cristalinidad de las muestras estudiadas. Para los sólidos calcinados a 400 °C Figura 4, se detectaron dos fases correspondientes al TiO₂: fase anatasa y brookita, no detectándose la presencia de rutilo en estos materiales. Lo que es consistente con los estudios térmicos. Asimismo, no se detectaron fases ligadas al

dopante en los espectros Raman, de acuerdo a Peng (2011).

En la figura 5 se presentan solo los espectros Raman de los sólidos dopados, donde puede observarse que la concentración del dopante retrasa la cristalinidad de las fases anatasa y brookita.

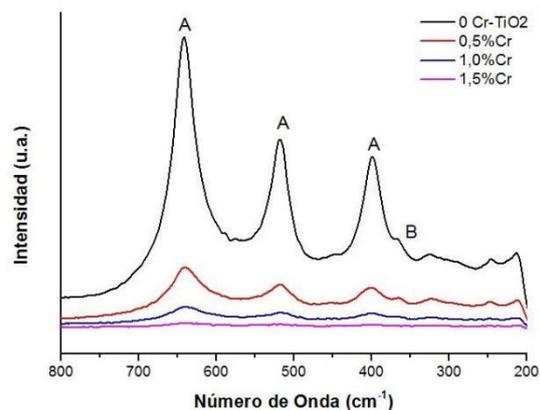


Figura 4. Espectros Raman para los sólidos con 0%, 0,5%, 1,0% y 1,5%Cr a la temperatura de 400°C.

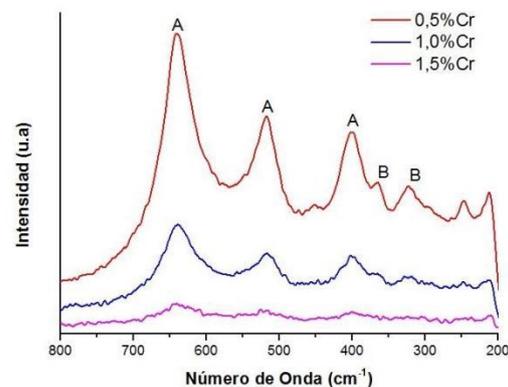


Figura 5. Espectros Raman de los sólidos 0,5% (rojo), 1,0% (azul), 1,5% Cr (magenta) a la temperatura de 400°C.

3.4 Superficie Específica

Se pudo determinar que los sólidos dopados presentan valores mayores de superficie específica que el sólido no dopado. Si bien la diferencia de los valores de superficie específica determinados para los sólidos dopados no es significativa, ya que la diferencia podría estar dentro del error experimental, se observa el mayor valor para el sólido 1,0Cr-TiO₂. Una

mayor superficie específica, podría contribuir a una mayor actividad fotocatalítica. Sin embargo, otros factores como el estado de oxidación del cromo y el tamaño cristalino deben ser también tomados en consideración para explicar la actividad fotocatalítica como lo explica López (2011). En la Tabla 2 se muestran los valores encontrados:

Tabla 2. Valores de superficie específica, (m²/g).

Materiales	Sup. Esp [m ² /g]
0 Cr-TiO ₂	119
0,5Cr-TiO ₂	136
1,0Cr-TiO ₂	140
1,5Cr-TiO ₂	133

3.5 Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica de todos los sólidos preparados, se estudió monitoreando la degradación de los compuestos orgánicos, colorante amarillo 5 y del quinol bajo fuente de radiación visible.

La medición del espectro de emisión de las lámparas utilizadas, muestran que las mismas no presentan ninguna línea en la región de luz UV. Se observó que el espectro presenta dos picos en la zona del visible, uno a 460 nm y otro a 650 nm. Por lo que no resulto necesario emplear un filtro de luz UV para las medidas de actividad bajo luz visible. En la Figura 6 se muestra el espectro de las lámparas utilizadas.

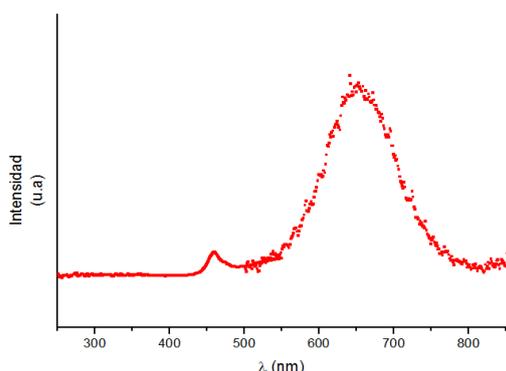


Figura 6. Espectro de emisión de la lámpara led dicróica que irradia el fotorreactor.

En la Figura 7 se observa el porcentaje remanente en solución del colorante amarillo 5 en función del tiempo, siendo C la concentración en la solución en el instante t y C₀ es la concentración inicial.

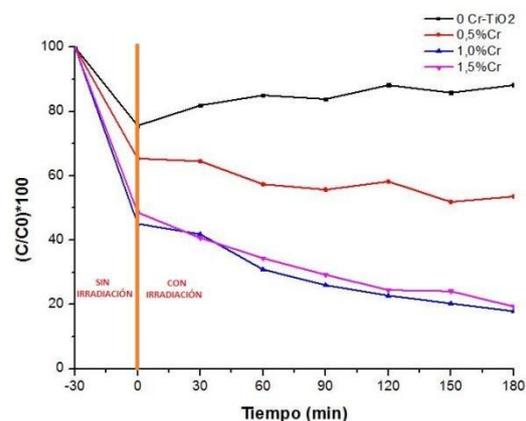


Figura 7. Porcentaje remanente de C/C₀ para amarillo 5 vs. Tiempo, de los sólidos tratados a 400°C: 0%Cr (negro), 0,5%Cr (rojo), 1,0%Cr (azul), 1,5%Cr (magenta).

De la Figura 7 se puede inferir que los sólidos dopados con cromo presentan actividad fotocatalítica bajo luz visible no así el sólido no dopado (0Cr-TiO₂). Los sólidos 1,0Cr-TiO₂ y 1,5Cr-TiO₂ presentan una respuesta fotocatalítica similar, siendo ligeramente superior para el sólido con 1,0% de cromo, alcanzando una performance de 82% de degradación, empleando en todas las pruebas la misma concentración de catalizador (0,5g/L).

Para estudiar la degradación del Quinol, se determinó el porcentaje remanente en solución de Quinol en función del tiempo, donde C es la concentración en solución en el tiempo t y C₀ es la concentración inicial del compuesto orgánico, como se muestra en la Figura 8.

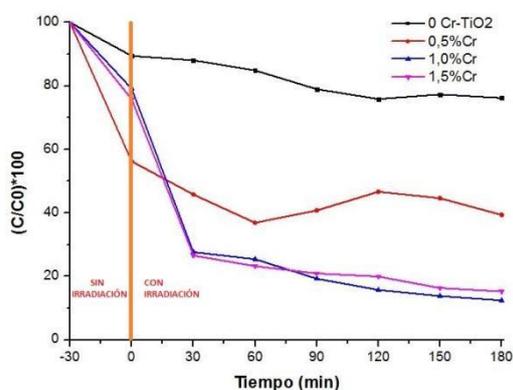


Figura 8. Porcentaje remanente de C/C_0 para Quinol vs. Tiempo, de los sólidos tratados a 400°C : 0%Cr (negro), 0,5%Cr (rojo), 1,0%Cr (azul), 1,5%Cr (magenta).

En este caso todos los sólidos dopados con cromo presentaron actividad fotocatalítica para la degradación del Quinol. Los sólidos 1,0Cr-TiO₂ y 1,5Cr-TiO₂ presentaron una respuesta similar, como en el caso de la degradación del amarillo 5. Siendo el de 1,0%Cr el que presentó una mejor respuesta, alcanzando un 87% de degradación también para una concentración de catalizador de 0,5 g/l. Asimismo se puede observar que si bien la degradación de quinol del catalizador sin dopar, 0Cr-TiO₂, es relativamente pequeña, éste presenta respuesta fotocatalítica frente a radiación de luz visible, lo que puede deberse a la formación de complejos de transferencia metal-ligando (LMCT) que implica la transferencia directa de electrones desde el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) del quinol a la banda de conducción de TiO₂ de acuerdo a Zhang (2017). Sin embargo se observa que al cabo de 180 min de irradiación solamente se degradó un 24% de Quinol.

4 CONCLUSIONES

El método de síntesis que se llevó a cabo en este trabajo fue realizado con éxito, permitiendo con el dopado con cromo la obtención de materiales activos bajo fuente de luz visible. Los estudios de espectroscopia Raman permitieron determinar la presencia de dos fases cristalinas de TiO₂: anatasa y brookita, siendo la fase anatasa la predominante. No detectándose la presencia de rutilo en estos materiales y no se detectaron fases ligadas al dopante en los espectros Raman. Se determinó también que un aumento en la

concentración del dopante tiende a disminuir la cristalinidad de los materiales. Mediante el estudio térmico se determinaron tres etapas de pérdida de masa. La primera entre la temperatura ambiente y los 200°C correspondiente a la desorción de agua y alcohol fisisorbido en la superficie del fotocatalizador. La segunda entre los 200 y 500°C consistente de un pico exotérmico que se corresponde con la combustión de precursor remanente y agua estructural como así también, a la transformación de titania amorfa a fase anatasa. Mediante este estudio no se detectó la transformación de fase anatasa a rutilo. Lo que evidencia que no existe presencia de rutilo en las muestras estudiadas, lo que está en coincidencia con los análisis de los espectros Raman. De acuerdo a los estudios de superficie específica se determinó un aumento de la superficie específica con el aumento de la concentración del dopante, observándose un valor máximo relativo para el sólido 1,0Cr-TiO₂. El estudio de las propiedades ópticas mediante reflectancia difusa permitió determinar que todos los sólidos sintetizados dopados absorben en el rango de luz visible, debido a la disminución del valor de la banda prohibida (band gap).

Los sólidos dopados muestran actividad fotocatalítica en la degradación de los compuestos orgánicos amarillo 5 y quinol bajo fuente de luz visible. Este comportamiento, puede atribuirse a una mejor adsorción de radiación en el rango de luz visible, debido a las vacancias de oxígeno que se producirían en la red de TiO₂ por el efecto de la sustitución de iones cromo en la red cristalina de la titania.

5 REFERENCIAS

- Bleta, R., Alphonse P., Lorenzato L., Nanoparticle Route for the Preparation in Aqueous Medium of Mesoporous TiO₂ with Controlled Porosity and Crystalline Framework, *J. Phys. Chem. C*, 114, 2039–2048, 2010.
- Chen Y., Dionysiou D.D., Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244, 73–82, 2006.
- Diaz-Urbe C., Vallejo W., Ramos W., Methylene blue photocatalytic mineralization under visible irradiation on TiO₂ thin films doped with

- chromium, *Applied Surface Science*, 319, 121–127, 2014.
- Fujishima A., Honda K., *Nature*, 238, 37-38, 1979.
- Kernazhitsky L., Shymanovska V., Gavrilko T., Naumov V., Fedorenko L., Kshnyakin V., Baran J., Photoluminescence of Cr-doped TiO₂ induced by intense UV laser excitation, *Journal of Luminescence*, 166,253–258, 2015.
- López R., Gómez R., Oros-Ruiz R., Photophysical and photocatalytic properties of TiO₂-Cr sol-gel prepared semiconductors, *Catalysis Today*, 166, 159–165, 2011.
- Mishra, V.; Warshi, M.K.; Sati, A.; Kumar, A.; Mishra, V.; Sagdeo, A.; Kumar, R.; Sagdeo, P.R. Diffuse Reflectance Spectroscopy: An Effective Tool to Probe the Defect States in Wide Band Gap Semiconducting Materials, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 86, 151–156, 2018.
- Peng Y. H., Huang G. F., Huang W. Q., Visible-light absorption and photocatalytic activity of Cr-doped TiO₂ nanocrystal films, *Advanced Powder Technology*, 23, 8–12, 2012.
- Zhang G., Kim C., Choi W., Poly(4-vinylphenol) as a new stable and metal-free sensitizer of titania for visible light photocatalysis through ligand-to-metal charge transfer process, *Catalysis Today*, 281, 109-116, 2017.