
Síntesis y aplicación de homocompuestos de TiO_2 a la eliminación de contaminantes

Miquel Costa, Carles Colominas*

Grup d'Enginyeria de Materials, Institut Químic de Sarrià, Universitat Ramon

Llull, Vía Augusta 390, Barcelona 08017, Cataluña, España

Síntesi i aplicació d'homocompòsits de TiO_2 a l'eliminació de contaminants

Synthesis and application of TiO_2 homocomposite to the elimination of pollutants

Recibido: 27 de junio de 2011; revisado: 21 de octubre de 2011; aceptado: 25 de octubre de 2011

RESUMEN

Existen ciertos problemas de ingeniería para la uso generalizado de reacciones fotocatalíticas. La utilización de catalizadores en forma de partículas es el mayor causante de opacidad en el medio y además, una vez terminado el proceso es difícil de separar del medio de reacción. La solución a estos problemas pasa por la deposición del fotocatalizador sobre sustratos soporte. Esta deposición provoca una gran disminución de la superficie específica del fotocatalizador con la consiguiente disminución de su actividad. Con el fin de solucionar la problemática que existe en los procesos industriales que usan fotocatalizadores depositados sobre sustratos, se ha sintetizado una película compuesta por partículas con actividad fotocatalítica de TiO_2 unidas al sustrato mediante una película también de TiO_2 obteniéndose un material homocompuesto, es decir, un material compuesto por dos formas distintas del mismo compuesto químico. De este modo se consigue un material transparente con actividad fotocatalítica susceptible de ser utilizado industrialmente. Se ha demostrado la actividad fotocatalítica del material homocompuesto realizando la destrucción de modelos de contaminantes tanto en fase acuosa como en fase vapor.

Palabras clave: Destrucción de contaminantes, Fotocatálisis heterogénea, Homocompuesto

SUMMARY

There are some engineering problems for the widespread use of photocatalytic reactions. The use of particulate catalysts is the major cause of opacity in the reaction medium and also once the process is finished the photocatalyst is difficult to separate from the reaction medium. The solution to these problems lies in the deposition of the photocatalyst on support substrates. This deposition causes a large decrease in specific surface of the catalyst with a consequent decrease in its activity. In order to solve the problems using deposited photocatalysts in industrial processes, a film composed of particles of TiO_2 having photocatalytic activity attached to the substrate by a binder film of TiO_2 has been synthesized. Thus, the obtained material is an homocomposite composed of two distinct forms of the same chemical compound. In this way a photocatalytic active transparent material is obtained that is capable of being used industrially. Photocatalytic activity of this homocomposite material has been proved by the destruction of model contaminants in both aqueous and vapor phase.

Keywords: Destruction of pollutants, Heterogeneous photocatalysis, Homocomposite

RESUM

Existeixen certs problemes d'enginyeria per a l'ús generalitzat de reaccions fotocatalítiques. La utilització de catalitzadors en forma de partícules és el major causant d'opacitat en el medi i a més, un cop acabat el procés és difícil de separar del medi de reacció. La solució a aquests problemes passa per la deposició del fotocatalitzador sobre sustrats suport. Aquesta deposició provoca una gran disminució de la superfície específica del fotocatalitzador amb la consegüent disminució de la seva activitat. Per tal de solucionar la problemàtica que existeix en els processos industrials que usen fotocatalitzadors dipositats sobre sustrats, s'ha sintetitzat una pel·lícula formada per partícules amb activitat fotocatalítica de TiO_2 unides al substrat mitjançant una pel·lícula també de TiO_2 obtenint un material homocompòsit, és a dir, un material constituït per dues formes diferents del mateix compost químic. D'aquesta manera s'aconsegueix un material transparent amb activitat fotocatalítica susceptible de ser utilitzat industrialment. S'ha demostrat l'activitat fotocatalítica del material homocompòsit realitzant la destrucció de models de contaminants tant en fase aquosa com en fase vapor.

Paraules clau: Destrucció de contaminants, Fotocatàlisi heterogènia, Homocompòsit

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los procesos fotocatalíticos se han convertido en una de las técnicas más prometedoras para la eliminación de contaminantes.¹⁻³ Estos procesos presentan muchas ventajas en comparación con los métodos tradicionales de oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV). Entre los procesos fotocatalíticos, la fotocatálisis heterogénea es la que presenta un mayor potencial. Esta técnica se basa en la capacidad de un material semiconductor para producir una separación de cargas cuando absorbe un fotón de la longitud de onda adecuada y, a continuación, el electrón y el hueco formados son capaces de reaccionar con el agua o el oxígeno del medio para generar especies altamente oxidantes como el OH \cdot y el O $_2$ \cdot^{-} .⁴⁻⁵ Debido a su baja toxicidad, bajo coste, alta fotoestabilidad y fotoactividad, el semiconductor más utilizado en estos procesos es el dióxido de titanio TiO_2 . El TiO_2 se puede obtener en diferentes formas, tales como anatasa (β - TiO_2), rutilo (α - TiO_2) y brookita (γ - TiO_2). La forma más fotoactiva es la anatasa,⁶⁻⁷ pero todavía no está claro si un bajo porcentaje de rutilo en los cristales de anatasa puede mejorar su actividad fotocatalítica.

En los procesos fotocatalíticos heterogéneos, la luz debe llegar a la superficie del catalizador que se debe encontrar en estrecho contacto con el medio contaminado. Esto se consigue normalmente mediante la dispersión de partículas de catalizador en el medio, pero este método tiene tres inconvenientes principales: i) una suspensión opaca no puede transmitir la luz adecuadamente para que llegue a la superficie del catalizador, ii) la difícil separación del catalizador después de la reacción fotocatalítica para obtener el medio descontaminado, iii) la imposibilidad de realizar procesos en medio gaseoso. Por estas razones, la deposición o fijación del TiO_2 en diferentes tipos de materiales ha sido comúnmente propuesta como solución. La técnica más utilizada para sintetizar TiO_2 depositado es la de sol-gel, a partir de compuestos metalorgánicos como los alcóxidos de titanio.⁸⁻⁹ El material soporte del catalizador debe ser compatible con la radiación utilizada durante el proceso fotocatalítico y debe tener las propiedades mecánicas adecuadas para su uso en equipos industriales. Se ha descrito la deposición de TiO_2 en materiales como vidrio,¹⁰ poliestireno,¹¹ y polimetil metacrilato (PMMA).¹² Sin embargo, la deposición de fotocatalizadores actualmente tiene algunos inconvenientes. Uno de los más significativos es que, por lo general, muestran una menor actividad en comparación con los materiales en polvo de TiO_2 . La baja actividad podría ser debida a su reducida superficie o la formación de formas cristalinas no activas de TiO_2 . Con el fin de superar el primer inconveniente, se ha estudiado la fijación de partículas activas de catalizador con superficie activa sobre un material de soporte. Con esta estrategia, es posible fijar las partículas de TiO_2 con probadas propiedades fotocatalíticas. La unión entre el sustrato y las partículas juegan un papel muy importante en las propiedades mecánicas del material final. Se han descrito varias técnicas para fijar partículas de catalizador en la superficie de materiales de soporte. Entre ellas destaca la aplicación como una pintura, mezclar polímeros con partículas de TiO_2 . Estos materiales presentan un problema de fotoestabilidad debido a la fotodegradación del polímero que une el TiO_2 al sustrato.¹³

El objetivo del presente trabajo es llevar a cabo la fijación de partículas fotoactivas de TiO_2 sobre diferentes sustratos como el Pyrex® i el acero inoxidable (AISI 316) usando un material de anclaje cerámico basado en TiO_2 que es fotoestable y que además puede tener actividad fotocatalítica por sí mismo y demostrar que sería una técnica útil, no sólo para la síntesis de material fotocatalítico, sino también para la fabricación de células solares, sensores de gas, pantallas, baterías, etc. De esta manera, se puede depositar película de TiO_2 homocompuesto partícula-película sobre el sustrato. Se ha demostrado la fotoactividad de los materiales obtenidos frente a distintos contaminantes modelo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de partículas de TiO_2 con actividad fotocatalítica. Las partículas se han sintetizado mediante la técnica de sol-gel por hidrólisis un sol de TiO_2 . El sol de TiO_2 se obtiene mezclando 100 mL de etanol absoluto, 10 mL de isobutóxido de Ti (IV), 1 mL de ácido nítrico concentrado y 0.86 mL de agua ultrapura. Se deja envejecer este sol durante 2 h, se añaden gota a gota 300 mL de agua, bajo condiciones de sonicación. Se filtra y se seca el producto obtenido a 100 °C y finalmente el sólido particulado se calcina a 450 °C durante 5h.

Deposición de homocompuestos de TiO_2 . Para la deposición de películas de homocompuesto de TiO_2 se añaden 3.5 g de partículas de TiO_2 , preparadas como se describe en el apartado anterior a un sol preparado mezclando, en un matraz de fondo redondo, 100 mL de etanol absoluto, 10 mL de butóxido de Ti (IV), 1 mL de ácido nítrico concentrado y 1 mL de agua ultrapura. A continuación se agita la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente. La suspensión obtenida es depositada por la técnica de spin coating sobre sustratos de acero AISI316 y de Pyrex®. Una vez depositada se seca a 100 °C y se calcina a 450 °C durante 5h. El proceso de deposición de los homocompuestos de TiO_2 se esquematiza en la figura 1.

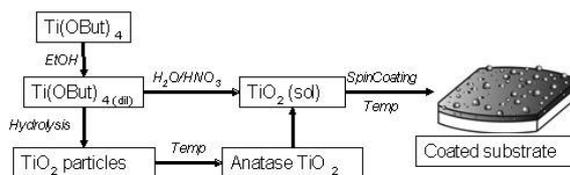


Figura 1. Esquema de síntesis de los recubrimientos homocompuestos.

Caracterización física de los materiales obtenidos.

Para la caracterización de los materiales obtenidos durante el trabajo, se ha utilizado la difracción de rayos-X (XRD) para obtener la fase cristalina de las partículas sintetizadas, el ajuste de isothermas de BET para conocer la superficie específica de las partículas, la dispersión láser (DLS) para cuantificar el tamaño de partícula y finalmente la microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar ópticamente las películas depositadas.

Caracterización de la fotoactividad del TiO_2 sintetizado. El clorofenol se ha postulado como un modelo de compuesto clorado muy útil para realizar estudios de eliminación de compuestos clorados contaminantes.¹⁴ Para la caracterización de la actividad fotocatalítica de las partículas sintetizadas se ha llevado a cabo la destrucción de clorofenol (99% Aldrich) en solución acuosa. Se introduce 1 g·L⁻¹ de catalizador en una disolución 6.0·10⁻³ M de clorofenol y se irradia con una longitud de onda de 365 nm en un fotorreactor Luzchem LZC-ICH2 con dieciséis fluorescentes de luz ultravioleta de tipo F8T5/BL-B. La concentración de clorofenol se monitoriza mediante espectroscopia de absorción molecular. La destrucción del clorofenol se ha evaluado observando la disminución de la absorbancia de la muestra a 280 nm (longitud de onda de absorción máxima de clorofenol) en función del tiempo de irradiación.

Caracterización de la fotoactividad del TiO_2 sintetizado. La evaluación de la actividad fotocatalítica de las películas de homocompuesto se ha realizado en fase acuosa y en fase vapor. Para la evaluación en fase acuosa, se sumergen 20 portaobjetos de Pyrex® recubiertos con el homocompuesto en 200 mL de una disolución de azul de metileno con una concentración de 1.5 mg·L⁻¹. El proceso se realiza también en el reactor Luzchem descrito en el apartado anterior. La disminución de la absorbancia a 665 nm (longitud de onda de absorción máxima del azul de metileno) se correlaciona con la destrucción de azul de metileno.

Para evaluar la fotoactividad en fase vapor de los sustratos de acero inoxidable recubiertos con el homocompuesto, se realiza la fotodegradación de acetaldehído en fase de vapor en un fotorreactor continuo, fabricado en el laboratorio. Descripción del reactor de fotocatalítico. Se trata de un cilindro de Pyrex® de 75 cm de longitud y 12 cm de diámetro interno en el que se colocan los sustratos de acero recubiertos (figura 2 B) tal como se muestra en la figura 2 C. El cilindro

de Pyrex® se introduce en una cámara donde se encuentran 16 fluorescentes de luz ultravioleta del tipo F6T5/BLB con el máximo de emisión entre 300 y 400 nm, intervalo en el que el Pyrex® transmite más del 95% de la radiación.¹⁰

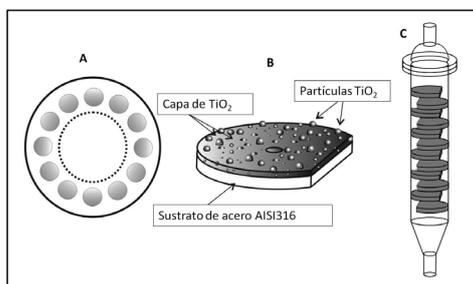


Figura 2. Detalles del reactor fotocatalítico utilizado. A. Disposición de las fuentes de luz UV del reactor. B. Detalle esquemático de un disco recubierto con homocompuestos de TiO_2 . C. Disposición de los sustratos de acero recubiertos dentro del reactor para permitir el paso de gas.

La disposición de los 16 fluorescentes se puede observar en la figura 2 A. Teniendo en cuenta la disposición de los fluorescentes y su potencia se ha estimado que el caudal de fotones que irradia el fotocatalizador es de 0.15 mEinstein·s⁻¹ ($\lambda=365$ nm). Se han monitorizando los efluentes por espectroscopia de masas. La disminución de la señal correspondiente al acetaldehído (29 m/z) se sigue durante todo el proceso. La figura 2 muestra un esquema del sistema utilizado para la evaluación de la fotoactividad del homocompuesto frente a acetaldehído en fase vapor.

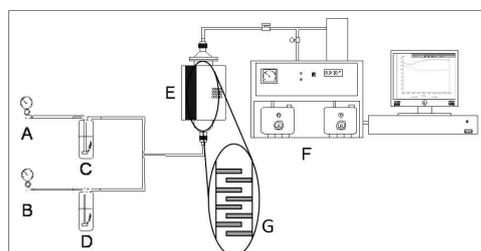


Figura 3. Esquema del sistema utilizado para la caracterización fotocatalítica del homocompuesto en fase vapor. A Entrada de oxígeno. B entrada de nitrógeno. C saturador de agua. D saturador de acetaldehído. E Foto-reactor. F Espectrómetro de masas conectado a la salida del reactor. G Detalle de la disposición de los sustratos de acero recubiertos con el homocompuesto.

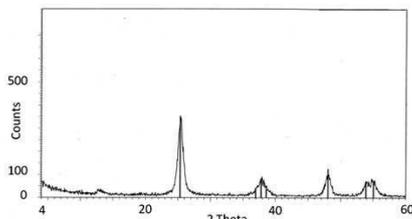


Figura 4. Difracción de rayos X de las partículas de anatasa sintetizadas.

El sistema consta de un fotoreactor donde se colocan los sustratos recubiertos con el homocompuesto (figura 3, G). Dos entradas de gases nitrógeno y oxígeno (figura 3, A, B) que se saturan de acetaldehído y agua respectivamente al pasar por dos saturadores de gases (figura 3, C, D). Los gases resultantes de la reacción se analizan en continuo mediante espectroscopia de masas (figura 3, F).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se han sintetizado satisfactoriamente partículas de TiO_2 con actividad fotocatalítica. Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X confirman la formación de anatasa (figura 4). El tamaño medio de partícula es de 300 nm pero las partículas pueden formar aglomerados de hasta 5 μm . La superficie específica que presentan es de 106 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. En la figura 5 se muestra que la actividad fotocatalítica del TiO_2 sintetizado es muy similar a la actividad que presenta, para la destrucción de clorofenol, el P-25 (fotocatalizador producido por Degussa de actividad ampliamente probada). Se observa cómo se alcanza una destrucción del 50% al cabo de 7.5 min y una destrucción del 90% pasados 44.5 min.

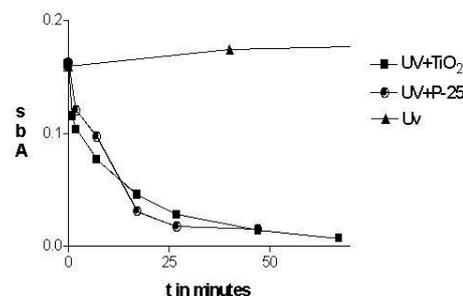


Figura 5. Disminución de la concentración de clorofenol frente al tiempo de irradiación (\blacktriangledown) TiO_2 sintetizado, (\bullet) P-25, (\blacksquare) sin catalizador.

Siguiendo la metodología descrita anteriormente, se han depositado los recubrimientos homocomposite tanto sobre sustratos de Pyrex® como de acero inoxidable AISI316. La superficie de los materiales obtenidos se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido. Como puede verse en la figura 6, la fijación de las partículas se ha logrado incorporando partículas de TiO_2 a una película de 200 nm de espesor de TiO_2 . Esta película continua de TiO_2 sirve de anclaje entre las partículas discretas de TiO_2 y el sustrato. Se observa también (figura 6 A) que la película de TiO_2 presenta ciertas grietas alrededor de las partículas más grandes, mientras que se mantiene estable en torno a las más pequeñas. Este hecho afecta a la adherencia de los aglomerados de mayor tamaño evitando que se adhieran a la superficie afectando sus propiedades ópticas. La figura 6 C muestra una distribución radial homogénea de partículas en la superficie del sustrato. Las películas obtenidas son transparentes y aptas para ser utilizadas en aplicaciones ópticas, como puede verse en la figura 6 F. La actividad fotocatalítica de las películas de homocompuesto se ha demostrado tanto en el caso de sustrato de Pyrex® en fase acuosa como en sustrato de acero inoxidable en fase vapor. En la figura 7 se observa la disminución de la concentración de azul de metileno en función del tiempo de irradiación obteniéndose una destrucción del 50% al cabo de 19 min y alcanzando el 90% a los 166 min. Para evaluar la actividad de sustratos de acero inoxidable recubiertos, la fotodegradación del acetaldehído en fase de vapor se realizó el sistema descrito con anterioridad. La figura 8 muestra la evolución de las señales pertenecientes al acetaldehído (HCHO 29 m/z) y al producto de la descomposición, el dióxido de carbono (CO_2 44 m/z) durante las distintas etapas del proceso. Cabe destacar que la señal 44 m/z se compone de la señal del dióxido carbono generado en la destrucción del acetaldehído y del propio acetaldehído. Este hecho explica que el valor de partida de la señal 44 m/z no sea cero. En la figura 8 se observa inicialmente una zona de estabilización

de señales antes de iniciar la fotodestrucción seguidamente se puede ver una etapa en la que las lecturas de las señales son estables. A continuación se inicia la radiación con el consiguiente descenso en la señal de acetaldehído y el aumento en la de dióxido de carbono. Las señales llegan a un estado estacionario y finalmente se termina la radiación y se recuperan las señales en sus valores iniciales. Tanto en el caso de la fotodestrucción en fase acuosa como en fase vapor el homocompuesto ha resultado estable mecánicamente no observándose en ningún caso problemas de falta de adherencia.

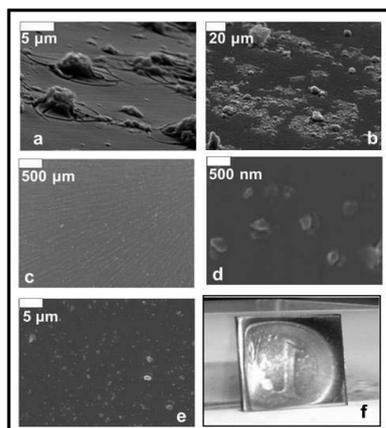


Figura 6. Imágenes de microscopía electrónica y óptica del homocompuesto de TiO_2 . a) la película en torno a las partículas más grandes está agrietada. b) algunas partículas quedan aglomeradas. c) distribución de partículas en el homocompuesto radial homogénea. d) Partículas de 250 nm ancladas al sustrato. e) partículas homogéneamente distribuidas en el homocompuesto. f) la reflexión de una moneda de un euro en la superficie de un sustrato de acero inoxidable pulido recubierto con el homocompuesto.

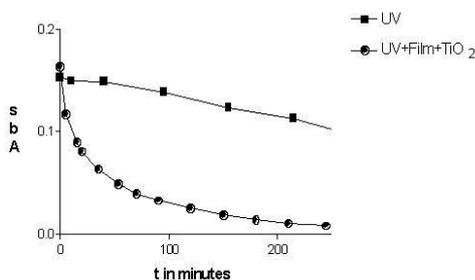


Figura 7. Disminución de la concentración azul de metileno frente a tiempo de irradiación, (●) UV + homocompuesto, (■) UV sin catalizador.

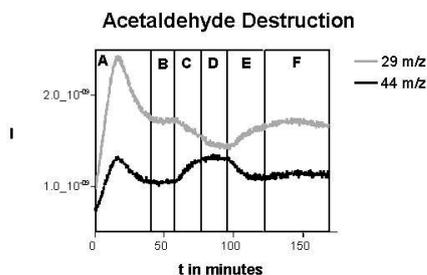


Figura 8. Señales correspondientes al acetaldehído (29 m/z) y al dióxido de carbono (44 m/z) en función del tiempo de proceso. A etapa de estabilización. B estado de equilibrio. C inicio de la irradiación, período de destrucción. D destrucción estable. E fin de la irradiación. F estabilización de la señal hasta el estado inicial.

CONCLUSIÓN

Se ha demostrado que la utilización de una película de TiO_2 cumple perfectamente la función de anclaje entre partículas de fotocatalizador y un sustrato formando un homocompuesto. El TiO_2 sintetizado presenta una actividad fotocatalítica semejante al P-25 llegándose a destrucciones de clorofenol del 90% en 44.5 min. Una vez depositado en forma de homocompuesto mantiene su fotoactividad llegándose después de 166 min a un 90% de destrucción de azul de metileno en medio acuoso. Se ha conseguido también destruir acetaldehído en base vapor. Estos resultados demuestran que los homocompuestos son aptos para su uso como catalizadores para destrucción de contaminantes tanto en fase líquida como en fase vapor. El proceso de síntesis vía sol-gel del homocompuesto proporciona una vía adecuada para producir películas fotocatalíticas transparentes con aplicaciones industriales prometedoras de la fotocatálisis heterogénea basada en óxidos semiconductores.

AGRADECIMIENTOS

Damos las gracias a Josep Elvira (Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC) por las medidas de difracción de rayos X, al Dr. Salvador Borrós (IQS) por sus consejos y la asistencia científica y al Dr. Santi Nonell por el uso del fotorreactor Luzchem.

BIBLIOGRAFÍA

- Blanco-Galvez, J.; Fernandez-Ibanez, P.; Malato-Rodriguez, S. *J. Sol. Energy Eng.* **2007**, *129*, 4-15.
- Fujishima, A.; Zhang, X. *Compt. Rendus Chem.* **2006**, *9*, 750-760.
- McCullagh, C.; Robertson, J. M. C.; Bahnemann, D. W.; Robertson, P. K. *J. Res. Chem. Intermed.* **2007**, *33*, 359-375.
- Braun, M.; Oppenlander, T. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 5117-5119.
- Keiichi, T. *Ryusan to Kogyo* **2000**, *53*, 69-74.
- Davidson, R. S.; Morrison, C. L.; Abraham, J. *J. Photochem.* **1984**, *24*, 27-35.
- Van Dyk, A. C.; Heyns, A. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 381-391.
- Allen, S.; Ashby, C.; Bunshah, R.; Chow, P.; Deshpande, Ch.; Garyeden, J.; Hughes, W. *Thin Film Processes II*; Vossen, J., Kern, W., Eds.; Academic Press, INC.: San Diego, CA **1991**.
- Miller, L. W.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Perez Moya, M.; Johnson, R.; Anderson, M. A. *Studies in Surface Science and Catalysis* **2000**, *130*, 1925-1930.
- Anderson, M. A.; Lee, E.; Zeltner, W.; Lee, T. J. *Project # R/UW-WSP-001 Completion Report*.
- Marín, J. M.; Navío, J. A.; Rios, L. A.; Restrepo, G. *Información Tecnológica* **2008**, *19*, 9-20.
- Rizzo, L.; Koch, J.; Belgiorno, V.; Anderson, M. A. *Ninth Environmental Science and Technology Symposium* **2007**, *211*, 1-9.
- Paschoalino, M. P.; Kiwi, J.; Jardim, W. F. *Appl. Catal. B* **2006**, *68*, 68-73.
- Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, *47*, 219-256.