

PONENCIA N° 092

Eje Temático: e – Tecnología e Ingeniería Ambiental

Título del trabajo: Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de recubrimientos anódicos nanotubulares de TiO₂

Datos del/os autor/es:

Ing. Anabela Natalia Dwojak^{a,b}

Dra. María Laura Vera^{a,b}

Dr. Hernán Darío Traid^{a,b}

Dra. Marta Irene Litter^{b,c}

Dr. Carlos Enrique Schvezov^{a,b}

Institución/es a la/s que representa/n:

^a Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), UNaM, CONICET, FCEQyN, Posadas, Misiones, Argentina

^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

^c Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional de San Martín

Nombre del/os director/es de la tesis/ trabajos:

Dr. Carlos Enrique Schvezov

Dra. Marta Irene Litter

Palabras Claves: Dióxido de Titanio; Oxidación Anódica; Fotocatálisis Heterogénea; Nanotubos

Introducción

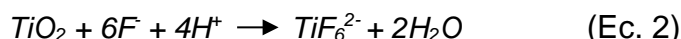
La creciente demanda de la sociedad para la remediación de aguas contaminadas ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación como las llamadas Tecnologías Avanzadas de Oxidación/Reducción (TAOs/TARs) (Litter, 2005), basadas en la generación de radicales libres, fundamentalmente HO·, para la transformación de contaminantes. Uno de los procesos más estudiados entre las TAOs/TARs es la Fotocatálisis Heterogénea (FH). Este proceso se inicia cuando un semiconductor es irradiado con luz de energía igual o superior a la correspondiente a su *band-gap*, dando lugar a las especies reactivas que transforman los contaminantes (Braslavsky, 2011). El

- Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina.

- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

- Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento Física de Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GAIyANN-CAC-CNEA.

TiO₂ es uno de los semiconductores más utilizados debido a su bajo costo, biocompatibilidad, fotoestabilidad, disponibilidad comercial, estabilidad en agua y elevada eficiencia fotocatalítica. La eficiencia de los sistemas empleando nanopartículas de TiO₂ suspendidas en el agua a tratar es relativamente alta; sin embargo, conllevan la necesidad de incorporar una costosa etapa de separación y recuperación del catalizador en el proceso de descontaminación. Esta etapa puede eliminarse inmovilizando TiO₂ sobre soportes. Uno de los métodos más simples para obtener recubrimientos de TiO₂ es la oxidación anódica, técnica electroquímica permite el crecimiento de un óxido sobre un ánodo de titanio frente a un cátodo de platino haciendo circular corriente continua entre ambos electrodos sumergidos en un electrolito. Cuando la oxidación anódica se lleva a cabo empleando electrolitos que contienen iones F⁻, es posible obtener recubrimientos nanotubulares. El crecimiento de nanotubos de TiO₂ se puede atribuir al equilibrio dinámico entre los procesos de crecimiento (Ec. 1) y de disolución del óxido (Ec. 2) (Regonini, 2013). Los iones F⁻ presentes en el electrolito interaccionan con el Ti dando lugar a la formación de complejos Ti-F (Ec. 2) solubles en agua, que lideran la reacción de disolución del óxido en puntos localizados (Oh, 2012).



Este tipo de estructuras tienen la ventaja de poseer una elevada área superficial, característica que se busca dado que la fotocatalisis heterogénea se basa en fenómenos de superficie, totalmente dependientes del área de los fotocatalizadores, un factor relevante para mejorar la eficiencia del proceso.

Por otra parte, para que el TiO₂ sea fotoactivo debe ser cristalino. Las tres principales fases cristalinas de este óxido son anatasa, rutilo y brookita, de las cuales la más fotoactiva es la anatasa (Vera, 2018).

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos sintetizados, se utilizó el sistema Cr(VI)/EDTA, donde se evalúa la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en presencia de un atrapador de huecos como el EDTA que compite con la reoxidación del Cr(III) a Cr(VI) (Litter, 2009, Litter, 2017). Este sistema ha demostrado ser muy apropiado para la determinación de la actividad fotocatalítica de varios materiales, por diversas razones: es un sistema fotocatalítico muy estudiado, la concentración de Cr(VI) es muy sencilla de determinar, la reacción en presencia de un donador orgánico como EDTA o ácido cítrico es bastante rápida y es la única especie metálica reportada cuya reducción fotocatalítica con TiO₂ no es afectada por la presencia de oxígeno (Litter, 2009).

Objetivos

Desarrollar recubrimientos nanoestructurados y fotoactivos de TiO₂. Evaluar la influencia de los parámetros de oxidación anódica en las propiedades y eficiencia fotocatalítica de los recubrimientos.

Materiales y métodos

Fabricación de los recubrimientos

Como sustrato para la oxidación anódica se utilizaron probetas de 3 cm × 2 cm × 0,2 cm cortadas a partir de una plancha de titanio comercialmente puro (Grado 2, según ASTM B367). La preparación superficial del sustrato se realizó mediante decapado químico con HF:HNO₃:H₂O 1:4:5 (Wang, 2012) durante 2 min. Posteriormente, las probetas se limpiaron con agua y detergente, se rociaron con alcohol y se secaron con aire caliente.

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, empleando una fuente de corriente continua marca Kaise modelo DC POWER SUPPLY HY3005D-3 (con límites de 5 A y 60 V). Se utilizaron como cátodo dos láminas de platino, distanciadas a 3 cm del ánodo central de titanio, sumergidas en un recipiente conteniendo el electrolito. Se utilizó como electrolito soluciones de NH₄F a distintas concentraciones (0,27; 0,15 y 0,06 M) en etilenglicol y agua al 3,5% v/v. Se hizo circular corriente continua a voltajes constantes de 40 y 60 V, durante 2 h, dejando la corriente liberada al máximo (5 A). Durante las oxidaciones, se registraron la corriente y el voltaje. Posteriormente, las probetas anodizadas se sometieron a tratamientos térmicos de 2 h a 450 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en un horno SIMCIC. El enfriamiento fue lento dentro del horno.

Las probetas se nombraron indicando con la letra E el medio orgánico (etilenglicol), seguida de la concentración de NH₄F (en M), el voltaje (en V) el tiempo de anodizado (en h), y TT que corresponde a las probetas con tratamiento térmico; por ej., E-0,27M-40V-2h-TT.

Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, empleando un microscopio Carl Zeiss Supra 40. Las micrografías se analizaron empleando el programa ImageJ para determinar el diámetro y el largo promedio de los nanotubos. Para determinar las fases cristalinas en los recubrimientos, se utilizó difracción de rayos X con incidencia rasante de 1°, empleando un difractómetro Panalytical, modelo Empyrean con detector PIXCEL3D.

Evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, se utilizó como sistema contaminante una solución 4×10^{-4} M de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) conteniendo 10^{-3} M de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ajustada a pH 2 con $HClO_4$ en un reactor para ensayos múltiples con recipientes de 45 mm de diámetro y 68 mm de altura ubicados sobre un multiagitador, haciendo circular aire entre ellos para refrigerar las muestras durante la irradiación. Como fuente de radiación UV, se utilizó una lámpara BLV MHL-404, montada en una carcasa reflectora. Para impedir que llegaran al sistema radiaciones de $\lambda < 300$ nm y del rango IR, se utilizaron filtros de corte de vidrio y agua desionizada, respectivamente. La irradiancia promedio (E) a 365 nm fue de $3600 \mu W/cm^2$.

En cada recipiente se colocó una placa de los fotocatalizadores sintetizados de 4 cm^2 de área expuesta y se los sumergió en 10 mL de la solución contaminante de Cr(VI)/EDTA agitada magnéticamente. Se incluyó un blanco de la reacción fotoquímica homogénea (en ausencia de fotocatalizador) en uno de los recipientes.

Previamente a la irradiación, el sistema se agitó en oscuridad durante 30 min para asegurar el establecimiento del equilibrio sólido-líquido. Luego se irradió durante 5 h tomando $50 \mu L$ de muestra de la solución cada hora.

Los cambios en la concentración de Cr(VI) se siguieron por espectroscopía UV-Vis empleando un espectrofotómetro Shimadzu UV2550, mediante la técnica espectrofotométrica de la difenilcarbocida (DFC) (ASTM, 1999), midiendo la absorbancia del producto formado entre el Cr(VI) y la DFC a 540 nm.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan micrografías de la parte superior de los recubrimientos. En primera instancia, se destaca la presencia de estructuras nanotubulares, identificables como anillos grises que representan la parte superior abierta de las estructuras. Por otra parte, las micrografías permiten evaluar el efecto tanto de la concentración de NH_4F como del voltaje de anodización sobre la morfología de la superficie de los nanotubos. En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros morfológicos de los nanotubos de TiO_2 . Se observa que el diámetro interno de los nanotubos aumentó de 55 nm a 85 nm con un aumento en la concentración de NH_4F de 0,06 a 0,27 M y de 55 nm a 75 nm con un aumento en el voltaje de anodización de 40 a 60 V. Si bien la concentración de NH_4F es beneficiosa para el crecimiento de los nanotubos de TiO_2 , un exceso de iones de F^- ocasionaría un aumento en la velocidad de disolución lo que conlleva al colapso de la parte superior de la estructura (Figuras 1(a) y (b)). Resultados similares fueron reportados por Yujing y col. (Yuling, 2015).

<i>Probeta</i>	<i>Diámetro interno [nm]</i>	<i>Largo [μm]</i>
E-0,27M-40V-2h-TT	85	5,5
E-0,15M-40V-2h-TT	65	4,5
E-0,06M-40V-2h-TT	55	5
E-0,06M-60V-2h-TT	75	10

Tabla 1. Parámetros morfológicos de los nanotubos de TiO_2

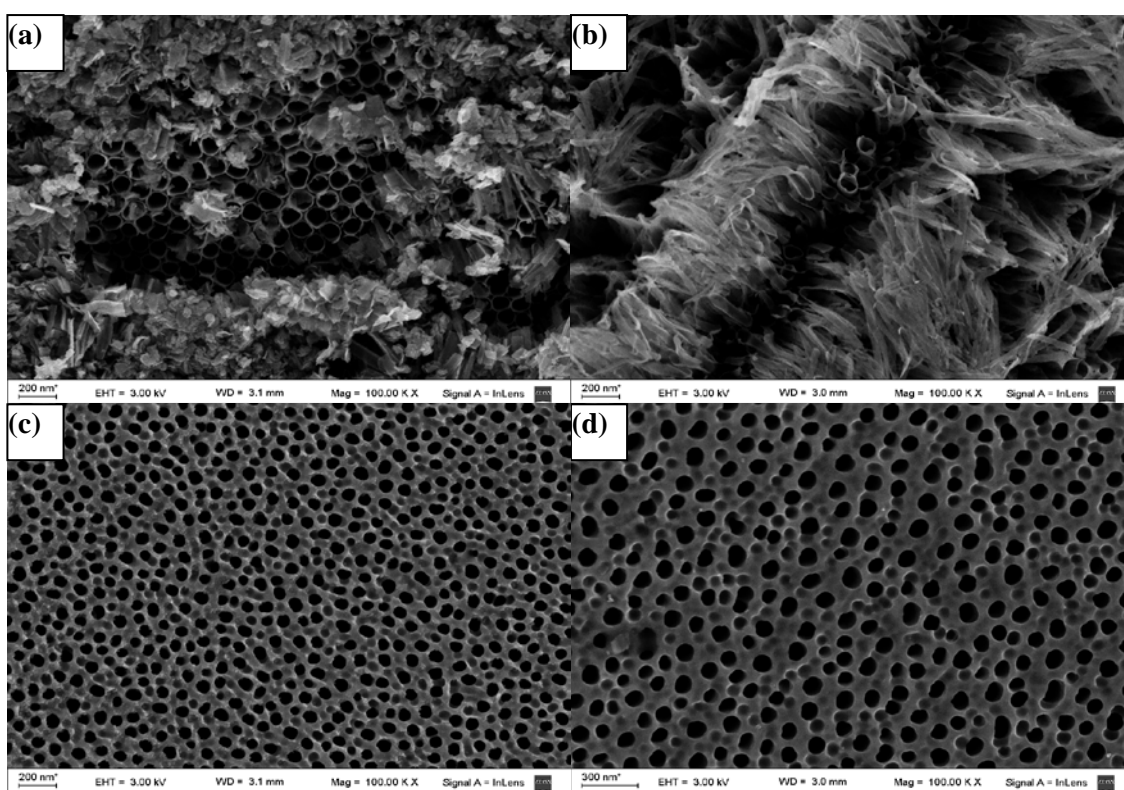


Figura 1. Micrografías MEB superiores de las muestras: (a) E-0,27M-40V-2h-TT; (b) E-0,15M-40V-2h-TT; (c) E-0,06M-40V-2h-TT; (d) E-0,06M-60V-2h-TT.

En la Figura 2 se presenta en micrografías MEB la vista lateral de las distintas estructuras nanotubulares. Se observa que la longitud de los nanotubos aumenta con el aumento del voltaje, de unos 5 μm de longitud a 40 V (Figuras 2 (a), (b) y (c)), a 10 μm a 60 V (Tabla 1). La variación de la concentración de NH_4F no influyó significativamente sobre la longitud de los nanotubos.

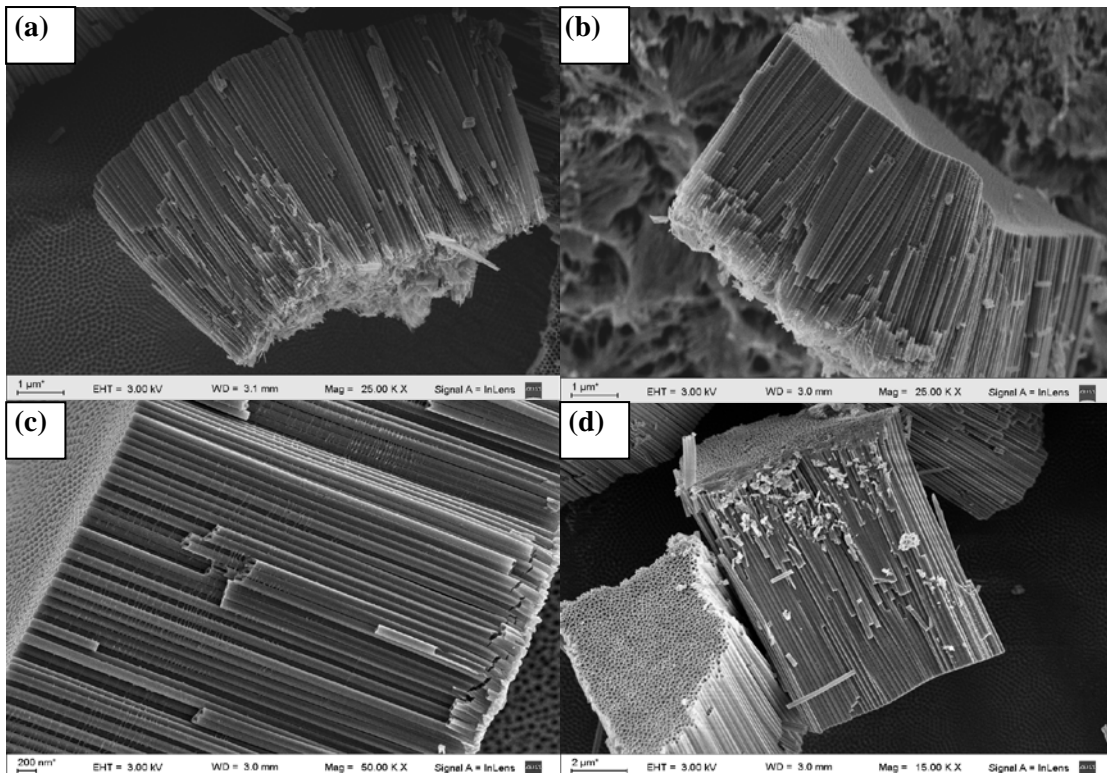


Figura 2. Micrografías MEB laterales de las muestras: (a) E-0,27M-40V-2h-TT; (b) E-0,15M-40V-2h-TT; (c) E-0,06M-40V-2h-TT; (d) E-0,06M-60V-2h-TT.

En la Figura 3 se presentan los patrones de DRX del sustrato de Ti y de los recubrimientos de TiO_2 sintetizados con 0,27 M de NH_4F a 40 V, con y sin tratamiento térmico. La probeta sin tratamiento térmico presenta solamente los picos correspondientes al sustrato de Ti resultado de la penetración del haz, indicando que el recubrimiento es amorfo previamente al tratamiento térmico. La probeta con tratamiento térmico presenta picos correspondientes únicamente a la estructura cristalina anatasa; esto se debe a que las nanoestructuras estabilizan este tipo de estructura cristalina (Fang, 2011).

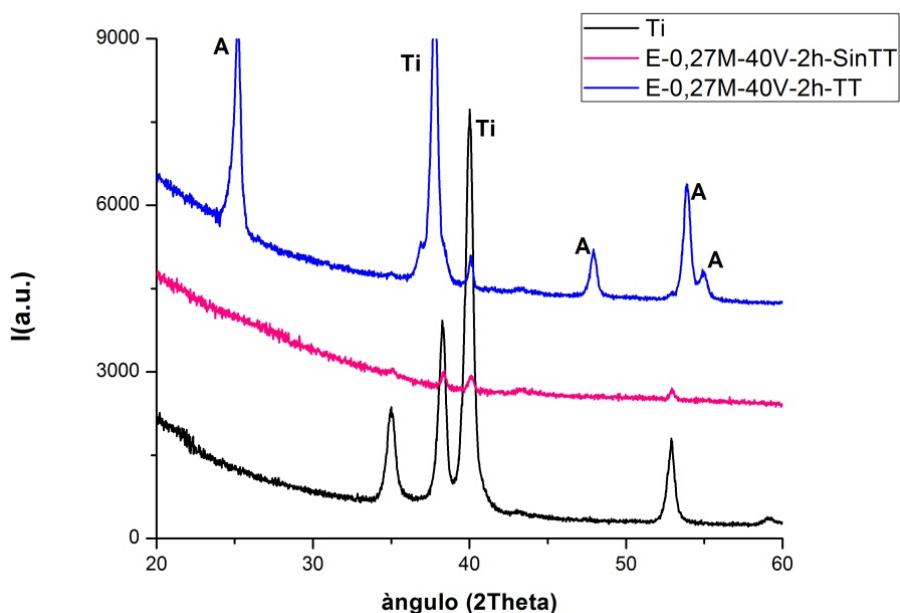


Figura 3. Difractogramas del sustrato y de los recubrimientos sintetizados. A: anatasa; Ti: titanio.

En la Figura 4 se presentan los resultados de la evolución de la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA en función del tiempo de irradiación, normalizados respecto de la concentración inicial de Cr(VI), C_0 . Las líneas continuas corresponden a los ajustes cinéticos de primer orden y las constantes de velocidad (k_1) se presentan en la Tabla 2.

La reacción fotoquímica homogénea (ausencia del fotocatalizador) dio una fotorreducción sólo del 5% en 5 horas. En contraste, con todos los recubrimientos de TiO_2 , se obtuvo una reducción prácticamente total de Cr(VI) a los 180 min de irradiación. La mayor velocidad de transformación se obtuvo con la probeta anodizada a 60 V, lo que podría deberse a la elevada longitud que poseen los nanotubos sintetizados en estas condiciones.

Muestras	k_1 (min^{-1})	R^2
E-0,27M-40V-2h-TT	0,02636	0,9998
E-0,15M-40V-2h-TT	0,02328	0,9978
E-0,06M-40V-2h-TT	0,02493	0,9988
E-0,06M-60V-2h-TT	0,03202	0,9997

Tabla 2. Porcentaje de degradación y constante k_1 obtenidas de los ajustes cinéticos de los experimentos de fotocatalisis.

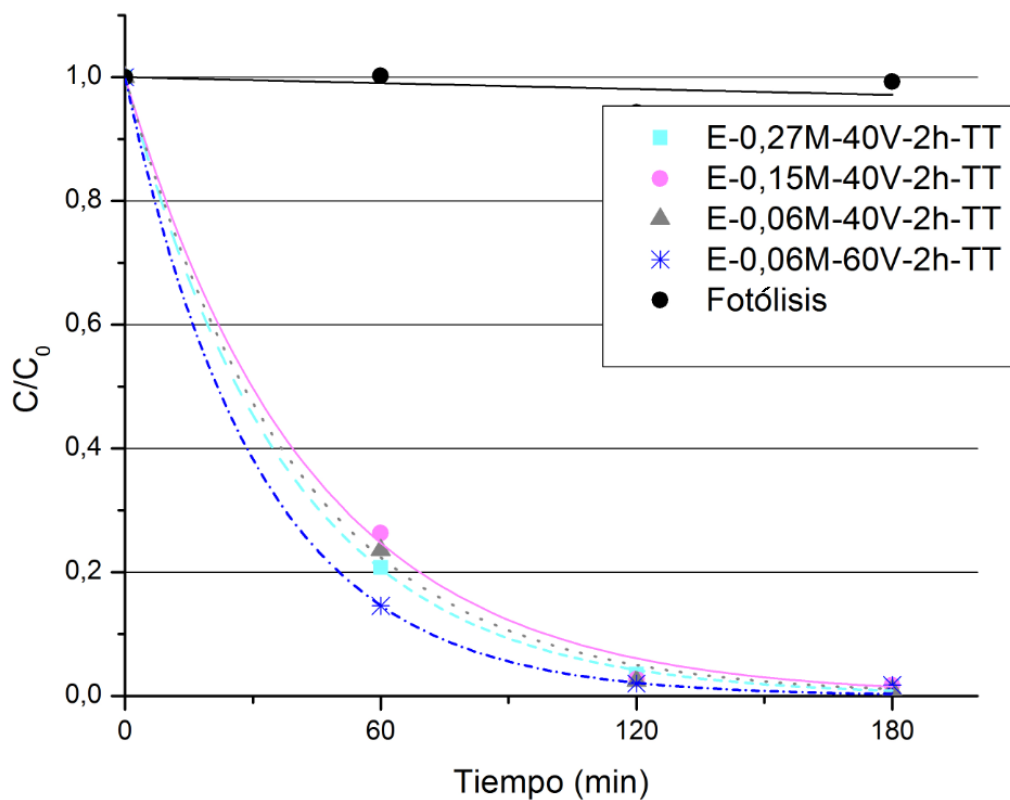


Figura 4. Evolución de la transformación de Cr(VI) en presencia de EDTA en función del tiempo de irradiación UV ($\lambda_{\text{máx}} = 365 \text{ nm}$). Condiciones: $[\text{Cr(VI)}]_0 = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$; RM EDTA/Cr(VI) = 1,25; pH 2; $E_{365\text{nm}} = 3600 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Conclusiones

Mediante un procedimiento de oxidación anódica en un electrolito conteniendo iones F^- , se sintetizaron recubrimientos nanotubulares cristalinos en fase anatasa de TiO_2 . Se observó que el diámetro interno de los nanotubos aumenta con el voltaje de anodización y con la concentración de NH_4F presente en el electrolito; sin embargo la longitud de los mismos sólo se vio afectada por el voltaje de anodización.

Todos los recubrimientos sintetizados lograron la transformación prácticamente total del Cr (IV) a los 180 minutos de irradiación. La probeta sintetizada a 60 V presentó una mayor velocidad de reducción del Cr (IV), probablemente por la elevada longitud de los nanotubos.

Los materiales obtenidos poseen una elevada eficiencia fotocatalítica lo que los hace aptos para su uso en el tratamiento de contaminantes acuosos.

Bibliografía

- ASTM Standards D 1687-92, 1999.
- Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N., *Pure and Applied Chemistry*, 83(4), (2011). 931-1014.
- Fang, D., Luo, Z., Huang, K., Lagoudas, D.C., *Appl. Surf. Sci.* 257, (2011), 6451–6461.
- Litter, M. I., *Advances in chemical engineering* 36, (2009), 37-67.
- Litter, M. I., In *Environmental photochemistry part II* (2005), 325- 366.
- Oh, H. J., Kim, I. K., Jang, K. W., Lee, J. H., Lee, S., Chi, C. S., *Metals and Materials International*, 18(4), (2012), 673-677.
- Regonini, D., Bowen, C.R., Jaroenworarluck, A., Stevens, R., *Materials Science and Engineering R* 74 (2013) 377.
- Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic, M.I. Litter, *Current Opinion in Green Sustain. Chem.*, 6 (2017) 150-158.
- Vera, M. L., Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I., *Materials Research Bulletin*, 97 (2018), 150-157.
- Wang, Q., Yang, X., Wang, X., Huang, M., & Hou, J., *Electrochimica A* 62,(2012), 158-162.
- Yujing, X., Yan, S., Guixin, W., Kangping, Y., Jingyong, Z., *Electrochimica Acta*, 155, (2015), 312-320.