

IMPREGNACIÓN DE TiO_2 SOBRE BOROSILICATO POR EL MÉTODO SOL-GEL USANDO INMERSIÓN A VELOCIDAD CONTROLADA

RESUMEN

Dióxido de titanio fue soportado sobre borosilicato produciendo películas resistentes, uniformes y fotoactivas. La matriz de soporte, basada en sílice, fue sintetizada por el método sol-gel y el TiO_2 se dispersó en ella a altas velocidades. Tubos de vidrio borosilicato fueron sumergidos a velocidad controlada en el sol y luego del soporte fueron sometido a tratamiento térmico a $100^\circ C$ durante 4 horas. Los materiales se caracterizaron empleando espectroscopía UV-Vis, SEM y EDX. La fotoactividad se evaluó mediante la degradación de 4-clorofenol, empleando HPLC y espectroscopia UV-Visible para seguir la reacción, se obtuvieron degradaciones hasta de un 90% con cinéticas de orden 1, y productos intermedios como la hidroquinona y benzoquinona.

PALABRAS CLAVES: soporte, sol-gel, TiO_2 fotodegradación, impregnación, 4-clorofenol.

ABSTRACT

TiO₂ was supported on borosilicate glass producing resistant, uniform and photoactive films. The support matrix, composed by silica, was synthesized by sol-gel method, in which the TiO₂ was dispersed at high speeds. Tubes of borosilicate glass, previously treated with HCl, were submerged in the sol at controlled speed; finally, the supported materials were thermal treated to 100°C during 4 hours. The films were characterized using UV-Vis spectroscopy, SEM and EDX while the Film photoactivity was evaluated in the degradation of 4-chlorophenol, using HPLC and UV-Vis spectroscopy to follow the reaction. Results showed a 4-chlorophenol degradation of 90% with kinetic of order 1 and hydroquinone and benzoquinone as photodegradation by-products.

KEY WORDS: support, sol-gel, TiO_2 , photodegradation, impregnation, 4-chlorophenol.

1. INTRODUCCIÓN

El 4-clorofenol, agente usado en la producción de tinturas textiles, medicamentos y fungicidas [1], pertenece al grupo de los contaminantes recalcitrantes presentes en las aguas residuales de una variedad de industrias, esto es, aguas residuales no biodegradables. La legislación ambiental es cada vez más estricta en el control de estos efluentes, por lo que han emergido procedimientos de oxidación de compuestos orgánicos muy persistentes disueltos en el medio acuático. Estos métodos están basados en procesos catalíticos y fotoquímicos que se han denominado Tecnologías Avanzadas de Oxidación, basadas en la generación y uso de especies como el radical hidroxilo que posee una alta efectividad para la oxidación de una gran diversidad de contaminantes. En la fotocatalisis heterogénea, los radicales hidroxilos pueden ser generados mediante la participación de un semiconductor que, en contacto con el agua, absorbe radiación UV. En esta tecnología el TiO_2 es el

Fecha de recepción: 17 Marzo de 2006

Fecha de Aceptación: 08 Febrero de 2007

JUAN MIGUEL MARÍN

Ingeniero Químico, M.Sc.
Ph.D. Ciencias Químicas
Profesor
Universidad de Antioquia
ejmms402@udea.edu.co

CARLOS FIDELGRANDA

Ingeniero Químico
Ph. D (C) Ingeniería
Universidad de Antioquia,
ecfgr693@udea.edu.co

LAILA GALEANO

Ingeniera Química
Ph. D (C) Ingeniería
Centro de Laboratorios
Universidad de Medellín
lgaleano@udea.edu.co

LUIS ALBERTO RIOS

Ph.D. Ciencias Naturales
Profesor
Universidad de Antioquia,
Larios@udea.edu.co

GLORIA RESTREPO

Ph.D. Ciencias Químicas
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

semiconductor más utilizado por presentar una elevada estabilidad química, adecuadas propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo y no presenta toxicidad [2]. En muchas aplicaciones de la tecnología fotocatalítica, el TiO_2 se encuentra en suspensiones acuosas, lo cual requiere la implementación de etapas adicionales de mezclado permanente y separación del fotocatalizador. Es por ello que los estudios conducentes a la optimización de esta tecnología apuntan hacia el desarrollo de nuevos métodos de soporte de TiO_2 en sustratos inertes. Estos soportes pueden ser de distintos materiales: cerámicos, telas, vidrios, metales, zeolitas, polímeros y otros, cuya selección radica en su costo y transparencia, siendo el vidrio borosilicato un material de interés por ser económico y transparente a la luz UV-A. Uno de los métodos de impregnación que resulta útil en el desarrollo de materiales con propiedades nuevas o mejoradas es la inmersión del soporte en soluciones líquidas, en las cuales

las partículas de TiO_2 son dispersadas y que conducen al crecimiento de películas delgadas sobre los sustratos. En este estudio se empleó la técnica sol-gel para la generación de una matriz de sílice a partir de la hidrólisis de alcóxidos de silicio en solución alcohólica. Para la aplicación de este tipo de soluciones sobre los sustratos se han estudiado diversos métodos, entre ellos el de inmersión “*dip coating*” que consiste en sumergirlo el sustrato en la dispersión de soporte y extraerlo a velocidad controlada [2-6]. En este trabajo se caracterizaron y evaluaron películas de TiO_2 - SiO_2 obtenidas por el método sol-gel, utilizando como sustrato vidrio borosilicato. Para la caracterización se emplearon las técnicas de espectroscopia UV-Visible, microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por energía dispersiva de rayos X (EDAX). La actividad fotocatalítica de las películas soportadas se evaluó en la degradación del 4-clorofenol; reacción que fue monitoreada por cromatografía líquida de alta precisión (HPLC) y espectroscopia UV-Visible.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de la Película.

El recubrimiento de los sustratos con TiO_2 fue hecho empleando la técnica sol-gel descrita en las referencias [7-10]. Este procedimiento consiste en mezclar tetraetilo ortosilicato (TEOS) con agua destilada en medio ácido usando como solvente isopropanol y agitación continua durante 5 minutos; posteriormente el gel se añeja durante 24 horas. El TiO_2 (Degussa, P-25, anatasa; rutilo 80:20) fue dispersado en esta solución con un agitador mecánico a una velocidad de 10000 RPM hasta alcanzar homogeneidad. Los tubos de borosilicato (diámetro externo 1,5 cm, diámetro interno 1,2 cm y longitud 20 cm), previamente lavados en una solución de H_2SO_4 [3M], se sumergen en la dispersión de soporte a una velocidad controlada de 15 cm/min y posteriormente son sometidos a un tratamiento térmico de 100°C durante 4 horas; finalmente los tubos soportados se dejaron en una solución de HCl [3M] por un tiempo de 24 horas para eliminar los excesos de TiO_2 presentes en las películas soportadas. Las relaciones molares empleadas se muestran en la Tabla 1.

Tubo	Agua:TEOS	Alcohol: Agua	% TiO_2
Blanco	0	0	0
1	2	2	3
2	3	2	3
3	4	2	3
4	3	5	3
5	3	5	0.5
6	3	5	1
7	3	5	2
8	3	5	4

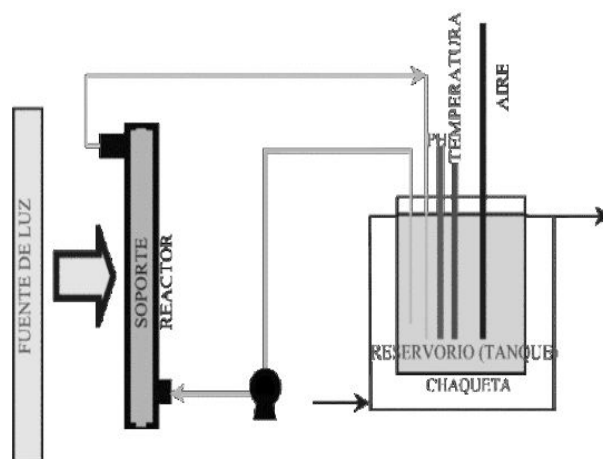
Tabla 1. Relaciones molares de los reactivos de partida y porcentajes peso/peso de TiO_2 para la preparación de las películas.

2.2 Caracterización de la Película.

Las películas desarrolladas fueron sometidas a diferentes pruebas físicas para la evaluación de su resistencia mecánica para ello fueron sometidas a fricción con diferentes materiales no abrasivos como papel, lana y algodón durante 5 minutos y a corrientes continuas de agua a un flujo de 1 L/min durante 30 horas. Se realizaron también algunas pruebas de carácter químico que consistieron en poner en contacto las películas soportadas en ácidos inorgánicos como HCl y H_2SO_4 y en solventes orgánicos como metanol, etanol y alcohol isopropílico. Finalmente los materiales fueron caracterizados empleando microscopía electrónica de barrido (Philips model 515), análisis por energías dispersivas de rayos X, espectroscopia UV-Visible (HP 8453) y cuantificación de TiO_2 por análisis químico [11], los cuales permitieron obtener información de la morfología y textura de la superficie de la película, composición relativa de TiO_2 , así como de sus propiedades ópticas tales como su transmitancia.

2.3 Sistema de Reacción.

El sistema de fotoreacción que se utilizó consta de un equipo de recirculación compuesto por un reactor tubular de vidrio pyrex con volumen efectivo irradiado de 276 cm^3 , en el cual se ubican los tubos soportados con TiO_2 . Cuatro lámparas UV-A (Philips HPA de 15 W) dispuestas linealmente en la parte exterior del reactor tubular son la fuente de la energía radiante para el sistema. Un reservorio de vidrio con volumen de 424 cm^3 provisto de una chaqueta de refrigeración y una bomba peristáltica la cual se une al reactor a través de tuberías de



teflón con 1/4 de pulgadas de diámetro ver Figura 1.

Figura 1. Sistema de fotoreacción.

2.4 Evaluación Fotocatalítica.

Se prepararon 800 mL de solución [2.0×10^{-4} M] de 4-clorofenol en agua mili-Q y se ajustó el pH a 3 con HClO_4 [3M]. La solución se dispuso en el reservorio del fotorreactor anteriormente descrito y se hizo recircular a 1 L/min a través de sistema de reacción durante 30 minutos hasta alcanzar el equilibrio de adsorción y luego se encendieron las 4 lámparas para iniciar la fotodegradación; se burbujó aire a 2 L/min. Se tomaron muestras a tiempos convenientes que fueron analizadas posteriormente empleando espectroscopia UV-Visible y cromatografía líquida de alta precisión (HPLC); estas técnicas se combinaron convenientemente para la identificación de los fotoproductos [1]. Las pruebas fueron realizadas tanto para tubos individuales como para grupos de tubos; la temperatura del sistema se mantuvo a 25°C y la presión de trabajo fue la atmosférica.

2.5. Resultados y Discusión

2.5.1 Resistencia de la Película.

Las películas obtenidas presentan buena resistencia mecánica, química y a la abrasión, ya que al contacto con otros materiales y sometidas a fricción con otros cuerpos se conservan adheridas al tubo sobre el cual fueron depositadas; así mismo, luego de reiterados lavados y posterior a las pruebas fotocatalíticas las películas permanecen estables, hecho que fue evidenciado por cuantificación de TiO_2 realizado por medio de análisis químicos [11].

2.5.2 Composición y Morfología de la Película.

Las imágenes obtenidas por SEM que se muestran en la Figura 2 indican que la morfología y textura superficial de las películas depende tanto de la cantidad de agua en la mezcla inicial como de la cantidad de solvente presente en la reacción. Una mayor cantidad de agua en la mezcla reaccionante no sólo promueve la hidrólisis del TEOS sino que además facilita el encuentro y posterior reacción entre los monómeros formados inicialmente y favorece la mejor distribución espacial del gel, lo cual conduce a la obtención de películas de textura más homogénea y partículas pequeñas de TiO_2 impregnado (Figura 2a), observadas por EDX. De igual forma, puede observarse que una menor cantidad de agua limita las reacciones monoméricas y hace más lenta la condensación de monómeros ocasionando una disminución en la polimerización de la sílice, facilitando la formación aglomerados de TiO_2 de mayor tamaño, Figura 2b. Por otra parte, la presencia de mayor cantidad de solvente permite una mejor dispersión de los soles y por ende una mejor polimerización, con lo cual se consiguen películas consistentes con una gran cantidad de aglomerados de TiO_2 de tamaños irregulares, Figura 2c; de esta forma es posible depositar mayores cantidades

de TiO_2 que en mezclas con menor cantidad de solvente aún cuando se parta del mismo porcentaje de TiO_2 en la mezcla inicial, mientras que una menor cantidad de solvente en la síntesis condujo a películas más delgadas y uniformes pero con pocos aglomerados de TiO_2 aunque más homogéneos, Figura 2d.

2.5.3 Pruebas de Transmitancia.

La transmitancia de las películas fue determinada usando espectroscopia UV-Visible, con el fin de conocer la influencia que sobre esta característica tienen las variaciones en las relaciones molares de la mezcla inicial empleada para obtener la película. La transmitancia de las películas fue comparada con la de un tubo de borosilicato limpio, sin recubrimiento (blanco). Las películas que presentaron menor transmitancia en el UV-A fueron aquellas obtenidas a partir de soluciones con mayor cantidad de solvente, como se muestra en la Figura 3 (tubos 4 - 8), lo cual está íntimamente relacionado con la composición de las superficies; es así que las imágenes SEM unidas al análisis EDX muestran mayores aglomeraciones de TiO_2 en las películas soportadas a partir de geles con mayor cantidad de solvente e igual cantidad de TiO_2 en la mezcla inicial.

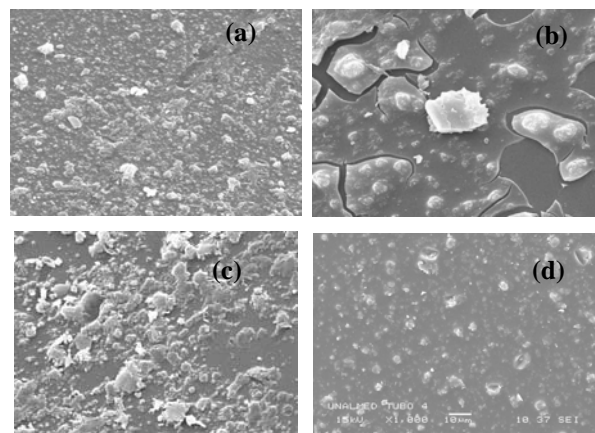


Figura 2. Imágenes SEM a 2000x para un contenido de 3% de TiO_2 en la mezcla inicial en los tubos a) 3; b) 1 y c) 4, Tabla 1.

2.5.4 Evaluación Fotocatalítica.

Los resultados obtenidos con los blancos experimentales, es decir, sistema sin luz y/o sin TiO_2 , permiten concluir que los procesos de fotodegradación son efectivamente activados y acelerados por la presencia del semiconductor TiO_2 . En la Tabla 2 se muestran los porcentajes de fotodegradación de 4-clorofenol obtenidos con las diferentes películas soportadas. Estos resultados muestran como materiales con menor transmitancia en el UV-A produjeron mayores porcentajes de fotodegradación de 4-clorofenol. Este comportamiento está relacionado con mayores cantidades de TiO_2 en el sistema, ya sea en materiales con mayor inclusión del fotocatalizador Tabla

2 (experimento 3); o en el sistema de reacción debido presencia de varios tubos, Tabla 2 (experimentos 4 y 5).

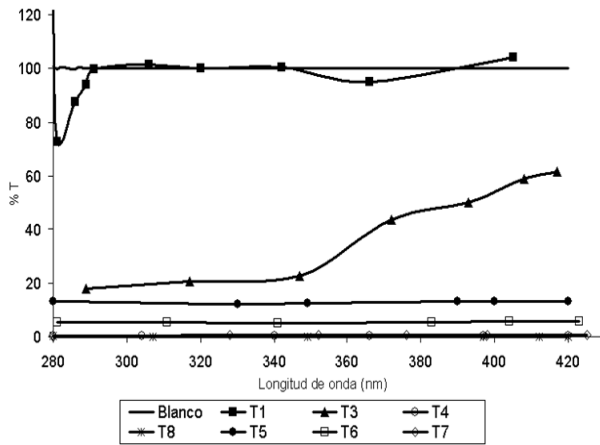


Figura 3. Transmitancia de los tubos impregnados con películas de TiO₂

Inicialmente se realizaron dos experimentos: el sistema sin TiO₂ (fotólisis) y el sistema sin luz (experimento en oscuro). El experimento en oscuro mostró que le 8% del 4-clorofenol fue adsorbido sobre la película soportada, mientras que en el experimento de fotólisis se alcanzó una degradación alrededor del 35%, determinado por análisis UV-Visible, como se muestra en la Figura 4, donde se evidencia además la obtención de un subproducto de degradación en bajas cantidades, el cual es considerado como 4-clorocatecol (Figura 6), de acuerdo a los productos de fotodegradación del 4-clorofenol [1] y a su orden de elusión en HPLC

Exp.	Tubo	Tiempo irradiación/h	% Deg.	TiO ₂ mg/cm ² vidrio boros.
1	T1	6	17	0.3512
2	T5	6	38	0.4210
3	T8	6	45	0.4515
4	T7 y T5	6	54	0.4465*
5	T7 y T8	30	89	0.4465*

determinados por los trabajos desarrollados por Bahnemann y Oudjehani. Se le atribuye a este producto de degradación el incremento de la absorbancia a 120 minutos (Figura 4).

* Promedio

Tabla 2. Resultados promedio de las pruebas de fotodegradación de 4-clorofenol para algunos tubos impregnados con TiO₂.

Los resultados de fotodegradación, Tabla 2, se atribuyen además a la mayor cantidad y mejor distribución de los aglomerados de TiO₂ incorporados a las películas. Se observa un efecto sinérgico entre los diferentes tubos,

debido a que se presentaron mayores degradaciones cuando varios de estos se utilizaron simultáneamente.

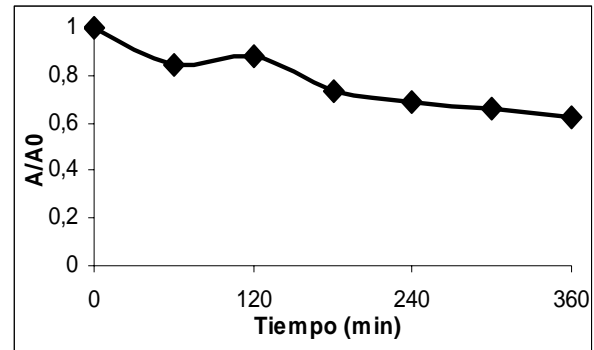


Figura 4. Fotólisis, análisis por espectroscopia UV-Visible

La Figura 5 muestra una cinética de primer orden para uno de los experimentos de fotodegradación del 4-clorofenol, a partir de la relación entre la velocidad de reacción con la concentración de este contaminante; similar comportamiento presentaron todas los otros experimentos realizados, el cual es usual para este tipo de compuestos a estas concentraciones [1]. Este comportamiento se presenta posiblemente debido a que la etapa de adsorción del 4-clorofenol sobre el fotocatalizador es la etapa limitante del proceso y es descrita por la ecuación de Langmuir - Hinshelwood (L - H) (ecuación 1)

$$-\frac{d[4-CP]}{dt} = \frac{kK[4-CP]}{1 + K[4-CP]} \tag{1}$$

Donde *k* es la constante de rata de reacción aparente, *K* es el coeficiente de adsorción del 4-clorofenol y [4-CP] es la concentración del 4-clorofenol

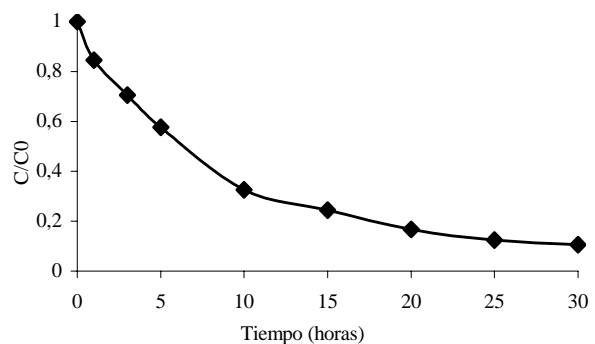


Figura 5. Cinética de fotodegradación de 4-clorofenol en los sistemas estudiados para el experimento 5.

Los valores encontrados para *k* y *K* en el experimento 5, con mayor eficiencia cercana a la degradación total de contaminante, (Tabla 2) fueron 0.0117 mmol L⁻¹h⁻¹ and 4.524 L mmol⁻¹ respectivamente.

Como se dijo anteriormente, la identificación de subproductos fue realizada combinando las técnicas de UV-Vis, donde se observa la formación de nuevas bandas y HPLC. Estos análisis mostraron la formación de 4 subproductos, identificados tres de ellos por estándares en HPLC (245 nm): hidroquinona ($t_{\text{elución}}$: 2.55 min), benzoquinona ($t_{\text{elución}}$: 2.90 min) y fenol ($t_{\text{elución}}$: 3.28 min) (Figura 6). El cuarto subproducto corresponde al mismo obtenido en el proceso de fotólisis y que se supone es el 4-clorocatecol ($t_{\text{elución}}$: 4.10 min). Los productos de degradación obtenidos concuerdan con los de otros estudios [1] realizados a pH 3; encontrándose además una proporción de hidroquinona: benzoquinona de 2:1 como el determinado por Bahnemann [1] evidenciando el mecanismo de intercambio electrónico entre estas dos especies propuesto por este investigador.

El 4-clorocatecol se empieza a degradar después de 15 horas de irradiación dando paso posiblemente a la hidroxihidroquinona e hidroxibenzoquinona, no identificados en este estudio, como se observa en el mecanismo de degradación el 4-clorofenol propuesto en el estudio referido anteriormente.

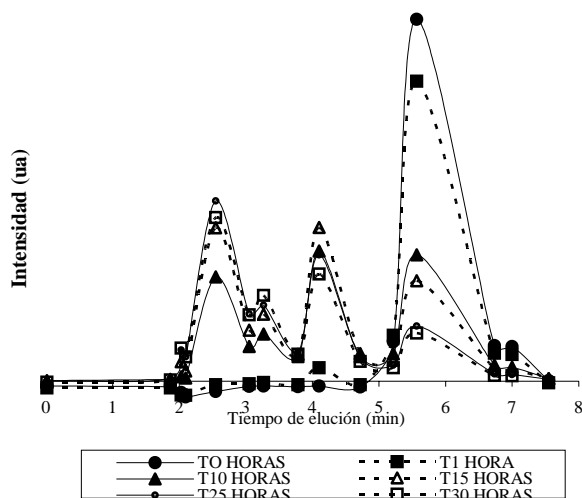


Figura 6. Fotoproductos generados en los procesos de degradación de 4-clorofenol, análisis por HPLC (280 nm).

3. CONCLUSIONES

El proceso sol-gel es un buen método para obtener y depositar películas sobre otros materiales, produciendo recubrimientos resistentes a la abrasión y a las condiciones de operación tales como temperatura, presión, sistemas de flujo, entre otros. Las relaciones entre los precursores empleados condujeron a la obtención de una matriz adecuada para la dispersión del

fotocatalizador, el cual proporciona al sistema fotorreaccionante las características ópticas necesarias para el proceso.

En la fotodegradación del 4-clorofenol como molécula modelo empleada en este trabajo, se alcanzan niveles cercanos al 90% de degradación con la formación simultánea de fotoproductos. Esto indica que los recubrimientos de TiO_2 sobre el soporte de vidrio borosilicato presentan buena actividad fotocatalítica.

Las características morfológicas y de textura de estos recubrimientos están íntimamente relacionadas con las cantidades y concentraciones de los reactivos de partida; esto es, la cantidad de monómeros presentes en la solución, dada por la relación TEOS: agua, y la movilidad de las especies SiO_2 monoméricas y del TiO_2 , determinado por la relación alcohol: agua. De otra parte, el grado de polimerización de la película, bien sea debida al agente polimerizante o al solvente, influye en propiedades ópticas como la transmitancia, lo cual determina en gran parte el comportamiento fotocatalítico de los materiales recubiertos con este tipo de películas.

4. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. THEURICH, J., LINDER, M., BAHNEMANN, D. Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol in aerated aqueous titanium dioxide suspensions: a kinetic and mechanistic study, *Langmuir*, 12, 6368-6376 pp, 1996.
- [2]. CANDAL, R., BILMES S., BLESAS, M. En: *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Semiconductores con actividad fotocatalítica*, Editor: Miguel Blesa, Red CYTED, Buenos Aires Argentina, 2001.
- [3]. CYBULSKY, A., MOULIN, J. A. *Structured Catalysts and Reactors*, Ed. Marcell and Dekker, Inc. 1998.
- [4]. Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental. Disponible: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-173.html>, [citado 10 septiembre de 2002]
- [5]. *Wet Coating Technologies for Glass* by H. Schmidt, M. Mennig* (*INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany*). Disponible: <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>, [citado 15 octubre de 2002]
- [6]. BRINKER, C. J., HURD, A. J., WARD, K. J. in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Wiley, New York, 223p, 1988.

- [7]. U.S. Patent 5854169, Photocatalyst-binder composition, HELLER ADAM (US); HELLER EPHAIM (US); PISHKO MICHAEL V (US)
- [8]. U. S. Patent 20020007006, Coating composition, method for producing the same, cured product and coating film, KANAMORI, TAROU; (*CHUO-KU, JP*); HONDA, MIWA; (*CHUO-KU, JP*); KAWAHARA, KOUJI; (*CHUO-KU, JP*); HASHIGUCHI, YUICHI; (*CHUO-KU, JP*)
- [9]. U.S. Patent 20020042343, Coating composition for forming titanium oxide film, process for forming titanium oxide film and photocatalyst, AKUI, JUN; (HIRATSUKA-SHI, JP); KOGURE, HIDEO; (ATSUGI-SHI, JP); ISOZAKI, OSAMU; (YOKOHAMA-SHI, JP)
- [10].
. L. HENCH, J.K. WEST, Sol – gel Procces, Chemical Reviews. 90, 33–72 pp, 1990.
- [11].
HUN, H., YIZHONG, W., HONGXIAO, T. Applied Catalysis B: Environmental, p 277–285, Vol. 30, 2001.

L

C