

SILICOTITANATOS SINTETIZADOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS APTOS PARA LA OXIDACION FOTOCATALITICA DEL FENOL

Cabrera Saúl⁽¹⁾, Salcedo Víctor⁽¹⁾, Pujro Richard⁽¹⁾, Crespo Pedro⁽¹⁾, Blanco Mario⁽²⁾, Estrada Walter⁽³⁾, Rodríguez Juan⁽³⁾, Rímachí Clído⁽³⁾

¹Laboratorio de Sólidos y Química Teórica, Instituto de Investigaciones Químicas (I.I.Q), UMSA, Campus Universitario Cota – Cota. Calle Nro. 27. P. O. Box: 303, La Paz (Bolivia).² Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), UMSA, Campus Universitario Cota – Cota, Calle No. 27, La Paz (Bolivia).³ Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima (Perú).
Autor correspondiente: scabrera@correo.umsa.bo

Key words: Silicotitanatos, atranos, síntesis, fenol, oxidación fotocatalítica

ABSTRACT

The TiO₂ and a novel binary oxide SiO/TiO₂ were prepared by a new modified sol-gel method using atrane route. Triethanolamine is a complex reagent acting how hydrolysis retarding has been favorably the homogeneity distribution in the oxide SiO₂/TiO₂ and your photocatalytic activity was investigated to phenol oxidation. The factors, such as the calcinations temperature of synthesis of oxide TiO₂ and the ratio of SiO₂:TiO₂ in photocatalyst activity was investigated. It was showed that the TiO₂ obtained at 600°C with high content of anatase structure has a better activity what TiO₂ P25 Degussa. The additions of SiO₂ enhance your activity significantly for phenol elimination in function of adsorption properties.

RESUMEN

TiO₂ y óxidos binarios en el sistema SiO₂/TiO₂ fueron preparados por la ruta de los atranos, donde la trietanolamina es utilizada como acomplejante, la cual favorece la retardación de la hidrólisis permitiendo una distribución homogénea de los heterometales en la matriz del óxido mixto, la actividad fotocatalítica de los materiales fue probada por oxidación de fenol. Factores como temperatura de calcinación en la síntesis del TiO₂ y la proporción de SiO₂ frente al TiO₂ fue evaluada en la actividad fotocatalítica. El TiO₂ obtenido a 600°C presenta mejor actividad que el P25 Degussa. La adición del SiO₂ mejora la actividad a través de las propiedades de adsorción de este.

INTRODUCCIÓN

El proceso fotocatalítico, considerado actualmente como una nueva tecnología avanzada de oxidación (1), esta siendo utilizado para la eliminación de contaminantes en sistemas acuosos y gaseosos (2), esto por su bajo costo y sencilla implementación (3-4). Entre los compuestos orgánicos contaminantes se encuentra el fenol (3), estudios de la fotodegradación del fenol han sido desarrollados en función de la radiación UV, en la presencia de oxígeno o con TiO₂ y oxígeno (3-5). Si bien los procesos fotocatalíticos están centrados en la utilización de TiO₂ o ZnO a causa de su ancho de banda característica en la zona del UV (6,7), nuevos materiales de TiO₂/SiO₂ han presentado interés por su estabilidad térmica y química, siendo aptos para proceso fotocatalíticos (8-9). La estructura de estos materiales basada en tetraedros de sílice, inicialmente es afecta por la presencia de bajos contenidos de titanio, que si bien inicialmente se tiende a producir una disolución homogénea donde el titanio se encuentra en entorno tetraédrico, grandes concentraciones de este elemento de transición favorece la formación de entornos octaédricos y una progresiva segregación de fases, promoviendo en casos controlados la generación de microdominios de Titanio (con diferentes fases), dependientes del método de síntesis y/o el tratamiento térmico (9-10). El presente artículo muestra la síntesis de óxidos mixtos de Ti_{1-x}Si_xO₂, sintetizados por la ruta de los atranos, los cuales han sido probados para la eliminación fotocatalítica de fenol.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

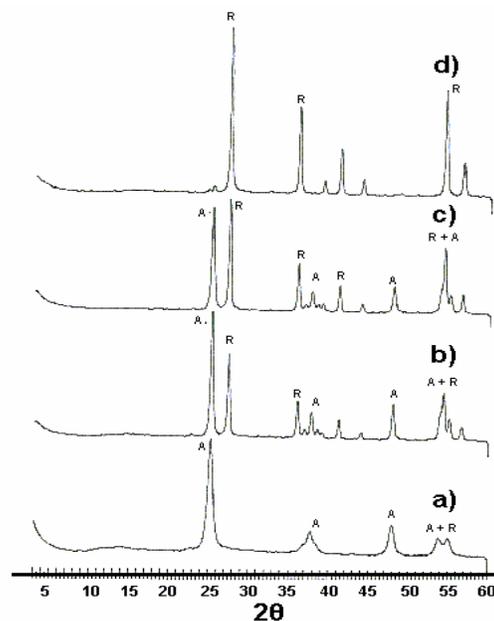
Estrategia de síntesis

La estrategia de síntesis permite eliminar la gran diferencia de reactividad entre especies usualmente utilizadas como precursoras de Ti y Si (tales como los alcoxidos). En efecto los complejos atrano (es decir especies que incluyen especies tipo TEA como ligantes) son en general, inestables, pero relativamente inertes a la hidrólisis (11). Por Fast Atomic Bombardment acoplado a un espectrógrafo de masas se ha identificado para la relación 2M:7TEA:xH₂O en ausencia de agua (x = 0) las especies mayoritarias acomplejadas tipo M(TEA)₂H₂ para M = Si o Ti. Después de la adición de agua (x = 180) se observa la formación de especies tipo M(TEA)OH, en estas condiciones, el factor de mayor importancia para el silatrano y el titanatrano es la inercia de su actividad hidrolítica (en comparación de los respectivos alcoxidos), los cuales solo pueden ser hidrolizados a partir de generar condiciones drásticas como incremento de temperatura a pH básico. Por tanto el TEAH₃, al acomplejar al Si o Ti, actúa como un agente retardante de la hidrólisis, lo cual es un factor clave para adecuar las velocidades de reacción de hidrólisis entre el Ti y el Si, para obtener óxidos altamente homogéneos (11,12).

Titania pura

Los espectros de Difracción de Rayos X para la serie de Titania pura (x = 0) en función de la temperatura, permite identificar para el producto calcinado a 500°C como fase mayoritaria anatasa, minoritaria material amorfo (Figura No. 2,a), a 600°C las fases de anatasa A (65%) y rutilo R (35%), a 700°C la fase de rutilo (60%) y como minoritaria anatasa (40%), finalmente a 800°C se observa como fase única la de rutilo (100%) (Figuras No. 2, b, c, d respectivamente). Este resultado sugiere que el método de síntesis por vía sol – gel a partir de los atranos permite obtener una transición de fases anatasa : rutilo (≈ 750 °C) a temperaturas inferiores que por el método tradicional (1100°C) (7). *Oxidos mixtos.* Los espectros de difracción de rayos X para la serie Ti_{1-x}Si_xO₂ con x igual a 0.0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1.0, (Figura No. 2) permite identificar, para x = 1 una señal ancha confundida con la línea base, consistente con SiO₂ amorfo, para x = 0.25 hasta 0.75 la aparición e incremento regular de señales características de una fase con estructura de TiO₂

tipo anatasa, lo que sugiere la presencia de microdominios de esta fase, como la presencia de material amorfo, finalmente para x = 0 (TiO₂ puro) señales características de las fases de anatasa y rutilo, con la desaparición de la fase



amorfa.

Figura N°. 1 Espectros de difracción de rayos X para TiO₂ sintetizadas a: a) 500°C, b) 600°C, c) 700°C, y d) 800 °C.

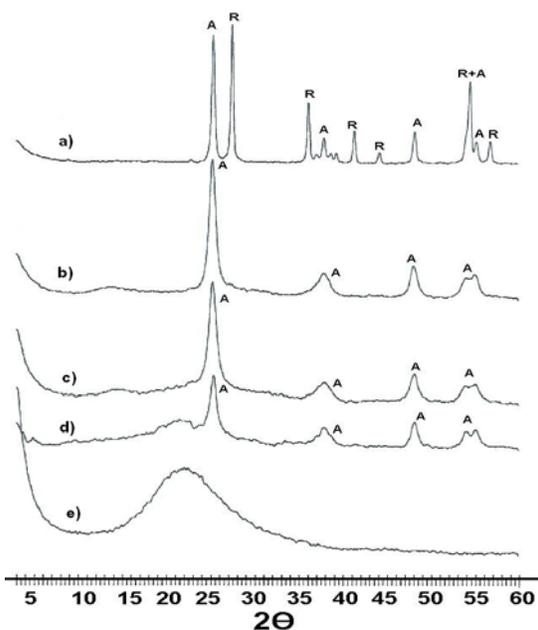


Figura N°. 2. Espectros de DRX para la serie Ti_{1-x}Si_xO₂ con x igual a: a) 0.0, b) 0.25, c) 0.50, d) 0.75 y e) 1.0, R = Rutilo y A = Anatasa.

El estudio de difracción de rayos X, de la serie de $Ti_{0.5}Si_{0.5}O_2$ en función de la temperatura (Figura N°3), muestra inicialmente la presencia de la fase tipo anatasa (desde 600°C hasta 800°C) con un incremento regular de su cristalinidad. En el espectro de DRX para el producto obtenido a 1100°C permite identificar la presencia de la fase rutilo como mayoritaria. Este comportamiento sugiere que con forme se incrementa la temperatura se favorece la segregación de la fase tipo TiO_2 , inicialmente como anatasa, la cual en función al incremento de la temperatura pasa a rutilo, adicionalmente a altas temperaturas se favorece la formación del óxido mixto de titanio silicio ($Ti_{1-x}Si_xO_2$).

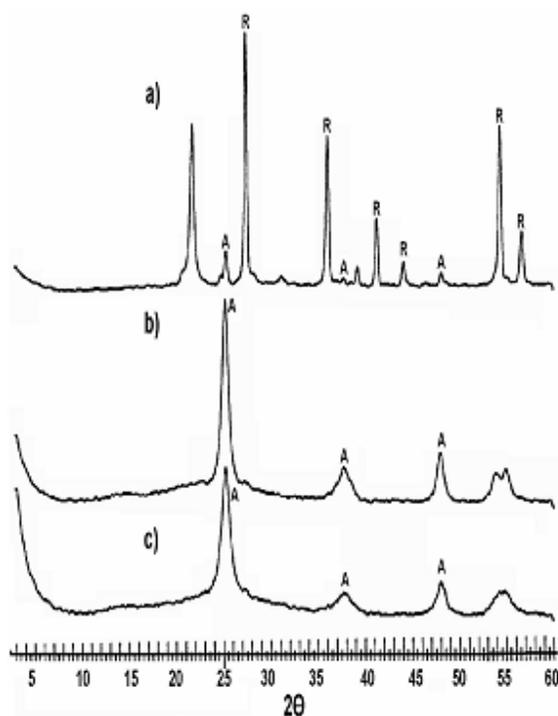


Figura N° 3. Espectros de DRX para la serie $Ti_{1-x}Si_xO_2$ con x igual a 0.5 en función de la temperatura: a) 500°C, b) 600°C, c) 800°C, y d) 1100°C, R = Rutilo y A = Anatasa.

Oxidación fotocatalítica de fenol

Los resultados de la actividad de adsorción de las muestras de la serie de TiO_2 obtenidos a diferentes temperaturas se reportan en la Figura No 4, comparados con la actividad del TiO_2 P25 Degussa. Estos resultados muestran durante las 2 primeras horas una absorción de las muestras algo mayores al del patrón, llegándose a la saturación y

el posterior proceso de desorción. Este proceso muestra que a las cuatro horas la desorción es casi completa llegándose al orden del 90 al 99% para todos los casos.

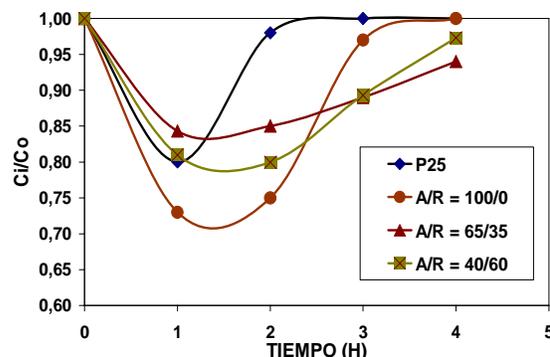


Figura N° 4. Adsorción de fenol en función del tiempo para titanía sintetizada a diferentes temperaturas: Muestra patrón P25, A/R = 100/0 ($T = 500^\circ C$), A/R = 65/35 ($T = 600^\circ C$) y A/R = 40/60 ($T = 700^\circ C$).

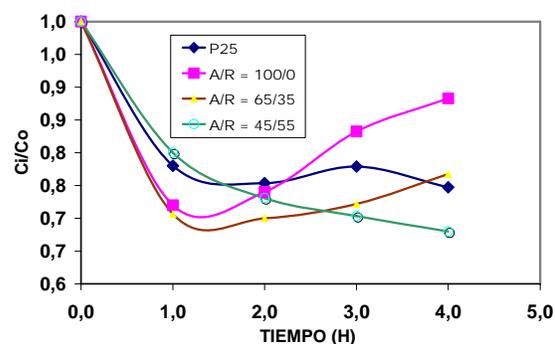


Figura N° 5. Adsorción y oxidación fotocatalítica de fenol en función del tiempo para titanias sintetizadas a diferente temperatura: muestra patrón P25, A/R = 100/0 ($T = 500^\circ C$), A/R = 65/35 ($T = 600^\circ C$) y A/R = 40/60 ($T = 700^\circ C$).

La actividad conjunta de adsorción y fotocatalisis (Figura N°5) permite identificar que los óxidos obtenidos a 500°C presenta la mas baja actividad, probablemente por que presenta la mayor cantidad de materia amorfo y una baja cristalinidad en anatasa. Por otro lado el producto obtenido a 600°C, presenta un comportamiento similar al TiO_2 P25, este producto presenta una relación de A/R de 65/35, próxima a la del P25. Finalmente el producto obtenido a 700°C, con un mayor contenido de Rutilo (A/R de 45/55) presenta la mejor actividad total. Este comportamiento es similar al evaluado estrictamente en la actividad fotocatalítica (Figura N° 6), donde el TiO_2 obtenido a 700°C, produce una buena

oxidación del fenol mejorando en alguna medida al TiO_2 P25. En general los otros dos productos no presentan una gran actividad.

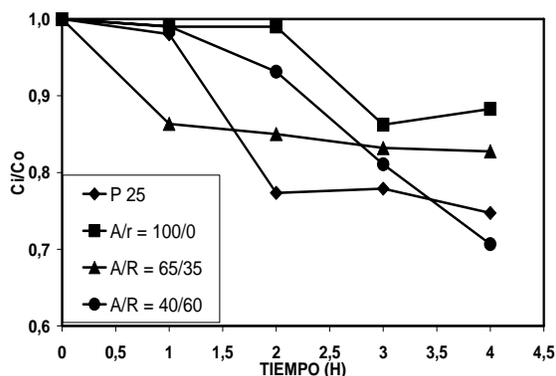


Figura N° 6. Actividad fotocatalítica, para la oxidación de fenol, de titanias sintetizadas a diferente temperatura en función del tiempo: Muestra patrón P25, A/R = 100/0 ($T = 500^\circ\text{C}$), A/R = 65/35 ($T = 600^\circ\text{C}$) y A/R = 40/60 ($T = 700^\circ\text{C}$).

En la figura N° 7 se muestra la adsorción de fenol en función del tiempo para la serie de óxidos mixtos, si bien los extremos de Silica y Titania pura no presentan una alta adsorción de fenol, comportamiento parecido al P25, los productos mixtos adquieren una mayor actividad de adsorción con un máximo en las primeras dos horas, produciéndose posteriormente la desorción.

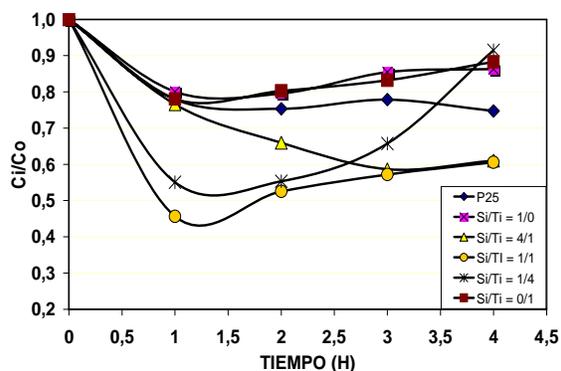


Figura N° 7. Adsorción de fenol en función del tiempo para silicotitanias $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ con diferentes relaciones de Si/Ti. Muestra patrón P25, 1/0, 4/1, 1/1, 1/4, 0/1.

Como se muestra en la Figura No 8, la presencia de SiO_2 puede mejorar la actividad catalítica, donde la máxima actividad se obtiene para los productos mixtos Si/Ti 1/1 y 1/4, mejorando el referente de TiO_2 P25 Degussa, esto puede ser,

por un lado, por las propiedades de adsorción del SiO_2 , fundamentalmente en las primeras dos horas, lo cual permite una mejor retención de fenol sobre la superficie del catalizador, favoreciendo la acción catalítica del TiO_2 el cual se encuentra distribuido en la matriz de Silica, y por otro lado, los espectros de DRX de estos productos muestran una clara presencia de la fase anatasa (micro dominios del orden de 200nm, evaluado por la ecuación de Sherrer) necesaria para la actividad catalítica.

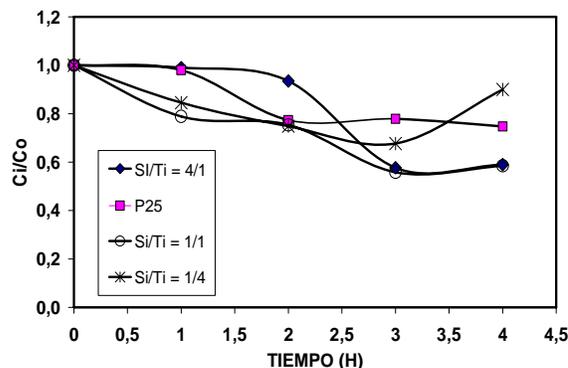


Figura N° 8. Degradación fotocatalítica de fenol en función del tiempo para silicotitanias $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ con diferentes proporciones de Si/Ti: Muestra patrón P25, 4/1, 1/1, 1/4.

EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de los óxidos mixtos

Se preparó por la ruta de los atranos una serie de óxidos mixtos de $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ con x igual a 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1.0. La síntesis es a partir de la preparación de silatrano y titanatrano por el método de los atranos, (donde el 2, 2ª, 2b – nitrilotrietanol, denominado TEAH_3 , es utilizado como agente retardante de la hidrólisis) (11-13). Una síntesis típica parte de la disolución de amoníaco (5 ml, 0.03 mol) en una solución que contiene una relación diferenciada de titanatrano y silatrano (ej. 10 ml, 0.5 mmol Ti y 10 ml, 0.5 mmol en Si), posteriormente esta fue envejecida a una temperatura de 60°C , por un periodo de 48 horas, favoreciéndose la gelificación. Dicho producto fue filtrado y lavado con agua caliente varias veces hasta obtener un pH constante, finalmente secado y calcinado a 700°C , por un periodo de 4 horas. La caracterización cristalográfica ha sido realizado por método del polvo en un difractor de rayos X (DRX) Rigaku-Geigerflex con radiación generada por un

tubo de Cobre ($K\alpha_1$) a 30 kV - 10mA; velocidad de barrido de 2°/min. en un rango de 3° a 60°. Los datos obtenidos han sido interpretados mediante el software APD- Philip.

Fotocatálisis

Las pruebas de fotocatálisis de fenol se realizaron en botellas PET de 600 ml, a las que se introdujeron 500 ml de solución de fenol [20 ppm] y 3 ppm del óxido. Una vez homogeneizada la solución se sometió a radiación solar simulada durante 4 horas, utilizando lámparas UV-A con un rango de longitud de onda entre 340 a 390 nm con una potencia de radiación de 43 W/m². La concentración de fenol se midió con un equipo HPLC (SHIMADZU) sacando alícuotas cada 60 minutos.

CONCLUSIONES

La ruta de los atranos permite controlar la velocidad de hidrólisis de especies de Si y Ti, permitiendo obtener la precipitación de hidróxidos por procesos sol gel altamente homogéneos en su distribución elemental, esto es posible por que el TEAH₃ al acomplejar al Ti y Si, actúa como agente retardante de la hidrólisis. El estudio de la serie TiO₂ en función de la temperatura muestra que la ruta de los atranos, como en procesos sol-gel típicos, la temperatura de transición anatasa:rutilo es menor que la del método tradicional. El estudio en función de la relación de Si/Ti, sugiere que el incremento de proporción de TiO₂ sobre SiO₂ favorece la generación de microdominios de TiO₂ tipo anatasa dentro del SiO₂ amorfo. El estudio de la fase Ti_{0,5}Si_{0,5}O₂, ha demostrado que a altas temperaturas existe la segregación de la fase favoreciéndose la formación de dominios de TiO₂ inicialmente de tipo anatasa, la cual en parte se transformación hacia la fase rutilo (T = 1100°C), con la aparición de un óxido mixto de Ti Si.

La actividad fotocatalítica para los óxidos de Titano sintetizados por la ruta de los atranos, presentan en general una mayor capacidad de adsorción que el P25, no obstante esto no favorece la actividad fotocatalítica, a excepción del producto obtenido a 700°C, el cual presenta la más alta cristalinidad y un alto contenido de Rutilo (A/R = 45/55). Por otro lado los óxidos mixtos SiO₂/TiO₂ en general presentan una mejor capacidad de adsorción del fenol, esto favorece la actividad fotocatalítica, mejorando los rendimientos para los productos Si/Ti de 1/1 y 4/1

en relación al P25. Ambos productos muestran microdominios de la fase anatasa como la activa fotocatalíticamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Academy of Science for Developing World (TWAS) por el financiamiento del proyecto "Oxide Semiconductors for Environmental Remediation of Arsenic in Water Means for Watering or Human Consumption in Different Regions of Bolivia" (RGA – NO. 05-281 RG/CHE/LA), y al personal del Laboratorio de Películas Delgada de la facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería Lima - Perú, a su vez al Instituto de Investigaciones Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz – Bolivia.

REFERENCIAS

1. J.M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115–129.
2. Hadj Salh N., Bouhelassa M., Bekkouche S., Boultaf A., Desalination 166, 347 – 354, 2004.
3. V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, et al., J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 109 (1997) 171–176.
4. M. Hugul, I. Boz, R. Apak, J. Hazard. Mater. B 64 (1999) 313–322.
5. C.S. Turchi, D.F. Ollis, J. Catal. 122 (1990) 178–192.
6. Wenya Han, Wanpeng Zhu, Pengyi Zhang, Ying Zhang, Laisheng Li., Catalysis Today 90 (2004) 319–324
7. M. Anpo, M. Takeuchi, J. Catal. 216 (2003) 505–516.
8. Shultz P. C. Smyth, H. T., In amorphous Materials, Douglas, E., Ellis B., Ed. Wiley, London, 1972.
9. Ithoh, M. et al. J. Catal, 1974,35, 225.
10. B. Notari, Adv. Catal., 1996, 41, 252.
11. S. Cabrera, et. al., Solid State Sciences, 2000, 2, 405.
12. Prieto O., El Haskouri J., Amoros P., Choque V., Richard P., Crespo P. y Cabrera S., Revista Boliviana de Química, Vol. 19, N°1 2002 101 – 107
13. Jamal El Haskouri, Saul Cabrera, et al, Chem. Com., 2001, 3009.