

MATERIALES CERÁMICOS Y LUZ SOLAR: MÉTODO NOVEDOSO EN TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

ARACELY HERNÁNDEZ R. *, LETICIA M. TORRES GUERRA *



La catálisis tiene aplicación en muchos campos de la química, en la *catálisis ambiental* el principal objetivo es llevar a cabo reacciones relevantes para lograr la disminución de contaminantes que están perjudicando el medio ambiente. En estos procesos destacan los métodos

catalíticos y fotocatalíticos. Un proceso *fotocatalítico* es el mismo que un proceso catalítico donde la reacción superficial es de tipo redox; sin embargo, este mecanismo redox en la fotocatalisis es desencadenado principalmente por la acción de la luz excitando un sólido, el cual debe tener propiedades semiconductoras. En los procesos fotocatalíticos, se requieren semiconductores con bandas de energía prohibida (E_g) entre 3.5 eV y 2.2 eV, con lo cual se puede obtener una mayor degradación de compuestos orgánicos en condiciones menos energéticas.

Las reacciones fotocatalíticas con polvos semiconductores han recibido gran atención, debido a sus aplicaciones en la completa mineralización de sustratos orgánicos.¹ De aquí la importancia del desarrollo de nuevos semiconductores que hagan

más eficiente el proceso fotocatalítico. Entre los óxidos semiconductores comúnmente usados en fotocatalisis, el TiO_2 ha sido el más estudiado,³ ya que en los últimos años se ha demostrado que la interacción entre la radiación ultravioleta y el dióxido de titanio tiene un gran potencial para destruir compuestos orgánicos tóxicos presentes en aguas residuales.³⁻⁴

Por otro lado, las limitaciones de un semiconductor para actuar como un fotocatalizador (estabilidad del semiconductor bajo iluminación, eficiencia en el proceso fotocatalítico, selectividad de los productos y rango de longitud de onda de respuesta) pueden ser superadas modificando la superficie del semiconductor. *El método de preparación* de los materiales semiconductores para efectuar reacciones fotocatalíticas merece especial atención, ya que es *definitivo* para controlar el tamaño de partícula, la distribución de los constituyentes y la pureza, parámetros que influyen fuertemente en la eficiencia fotocatalítica. El método *sol-gel* es un proceso muy eficaz para la obtención de catalizadores con diversas aplicaciones. Esta técnica involucra la hidrólisis de alcóxidos, mediante una cantidad controlada de agua, catalizada mediante condiciones ácidas o básicas, seguida luego de un proceso de policondensación.⁵ El gel resultante es térmicamente tratado a diferentes temperaturas; durante este tratamien-

□ El presente artículo está basado en la investigación «Uso de materiales cerámicos semiconductores y luz solar: método novedoso en las tecnologías de tratamiento de aguas residuales» galardonado con el Premio de Investigación UANL 2002 en la categoría de Ingeniería y Tecnología, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario de la UANL, en septiembre de 2003.

* Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

to, los cambios que se presentan en el gel incluyen: desorción de agua, evaporación de solventes, desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación, y cambios estructurales hasta que la fase de interés es obtenida. Además de sus propiedades texturales y morfológicas, las características de un catalizador dependen también de los sitios ácidos o básicos de su superficie. Las propiedades ácido-básicas de un sólido juegan un papel muy importante en el fenómeno adsorción-desorción dentro del campo de la catálisis; particularmente en la fotocatalisis, donde un compuesto semiconductor es usado en un sistema líquido-sólido. En este trabajo, presentamos la síntesis por el proceso *sol-gel*, a condiciones ácidas y básicas, del compuesto semiconductor $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Ti}_8\text{O}_{20}$,⁶⁻⁷ así como también el estudio de la actividad fotocatalítica de este óxido ternario, cuya estructura de túnel ha sido asociada a su comportamiento catalítico en reacciones heterogéneas.⁸

Experimental

Preparación de la muestra. Se usaron como precursores metálicos: Isopropóxido de bario (Aldrich Chemicals), acetato de litio (Sigma) e isopropóxido de titanio (Aldrich Chemicals). Como solvente se usó etanol (99.9% PROQUIM) y ácido acético glacial (PROQUIM 99.8%) fue añadido bajo agitación continua hasta lograr un pH de 3. La mezcla de reacción fue calentada a reflujo a 70°C, hasta que se formó el gel. Con el fin de preparar el mismo compuesto a diferentes condiciones de pH, se usó hidróxido de amonio en lugar de ácido acético para alcanzar un pH de 9. Se obtuvieron geles opacos que fueron calentados lentamente a 40°C hasta la completa evaporación del solvente. Posteriormente, cada gel fue secado en la estufa a 90°C por 24 horas (gel fresco). Diferentes porciones de los geles resultantes fueron calcinadas en aire a 200°, 400°, 600° y 800°C por seis horas a cada temperatura.

Caracterización. Cada una de las muestras obtenidas en los tratamientos térmicos fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja en pastillas de KBr (Perkin-Elmer, FT-IR, Paragon 1000PC) en la región de 500 a 4000 cm^{-1} , análisis térmico diferencial y termogravimétrico (TA-Instruments, SDT-2960) a una velocidad de 10°C/min en atmósfera de aire y difracción de rayos X (Siemens D5000 Cu Ka, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El área superficial de los sólidos

fue determinada mediante el método BET, a partir de las isotermas de adsorción obtenidas en un aparato Micromeritics ASAP-2000 con nitrógeno como adsorbato.

Prueba catalítica. La reacción de descomposición del 2-propanol se llevó a cabo en un microrreactor de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases (figura 1). El 2-propanol (J.T.Baker 100%) fue colocado en un doble saturador tipo H, el cual fue introducido en un contenedor. Una mezcla de hielo-agua se usó para mantener la temperatura del saturador a 0° C. Como gas acarreador se usó argón en todas las pruebas. La presión parcial del 2-propanol en el saturador fue de 8.28 torr. En cada medición se usaron 40 mg del catalizador. La reacción catalítica fue llevada a cabo a 200°C y los productos de reacción fueron analizados cada cinco minutos durante dos horas. El análisis de los productos fue realizado en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard modelo 5890.

Fotocatalisis. Los experimentos fotocatalíticos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente. A un recipiente conteniendo una solución acuosa de 30 ppm de 2,4-dinitroanilina (pH 7) fue añadida una cantidad de 200 mg de cada catalizador. Como iniciador de los radicales hidroxilo 4ml/L de H_2O_2 fueron añadidos a la solución. Bajo agitación la solución fue irradiada en una caja cerrada con una lámpara Uv Black-Ray modelo XX-15, la cual emite radiación de $\lambda = 254 \text{ nm}$ y una intensidad de 1600 mW/cm^2 . La intensidad de la radiación recibida en el recipiente fue de 1560 mW/cm^2 medida con un radiómetro UVP modelo UVX-25 con sensor de 254 nm. La velocidad de reacción fue seguida tomando alícuotas cada 10 min y analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis Hewlett-Packard model 8452 equipado con arreglo de diodos como detector.

Resultados y discusión

Difracción de rayos X. En las figuras 1 y 2 se muestran los patrones de difracción de las muestras obtenidas a pH3 y pH 9, respectivamente, cuando fueron tratadas a 600 y 800°C. El difractograma del sólido sintetizado a pH3 y calcinado a 600°C presenta picos que corresponden a la posición de las reflexiones del BaTiO_3 , lo cual indica la transformación química de los óxidos en el gel a este óxido binario hasta completar la reacción con la forma-

ción de la estructura cristalina $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$. Sin embargo, en el de la muestra preparada a pH9 y tratada a la misma temperatura (figura 2), casi no se detectan picos debido a que el $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ se ha formado con un tamaño en el intervalo de los nanocrisales, de aquí que no sea detectable con el difractómetro Siemens D5000. Los difractogramas obtenidos, cuando la muestra se calcinó a 800°C por 6 horas, (en ambos pH) corresponden al patrón de difracción de polvos del compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ reportado.⁹

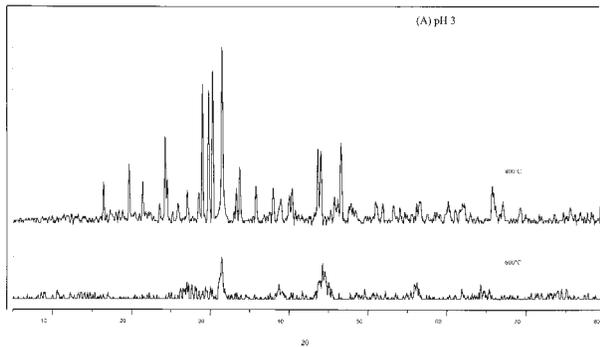


Fig. 1 Difractogramas del titanato de bario y litio sintetizado a pH 3 y tratados a 600 y 800°C

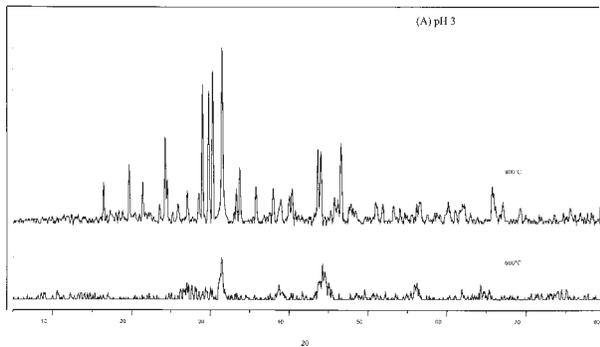


Fig. 2 Difractogramas del titanato de bario y litio sintetizado a pH 9 y tratados a 600 y 800°C

Espectroscopia de infrarrojo. La figura 3 muestra los espectros FTIR del compuesto obtenido por sol gel a pH3 y pH 9 y térmicamente tratado a 800°C. Puede observarse la banda ancha a 3395 cm^{-1} asignada a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo. En el espectro de las muestras sintetizadas a pH 3 la señal de los grupos OH es todavía visible, lo que indica que éstos están químicamente enlazados a la red del sólido. Reportes previos indican que en condiciones ácidas de síntesis, la reac-

ción de hidrólisis es más rápida que la de condensación y el gel resultante es más hidroxilado que el gel obtenido en condiciones básicas.¹⁰ En regiones de bajas energías se observa la banda ancha característica de los enlaces Ti-O, así como también las bandas de absorción que definen la estructura cristalina del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, debido a que con el aumento de temperatura se tienen enlaces Ba-O estables y el Li se coloca en sitios octaédricos, como ha sido reportado anteriormente.⁹

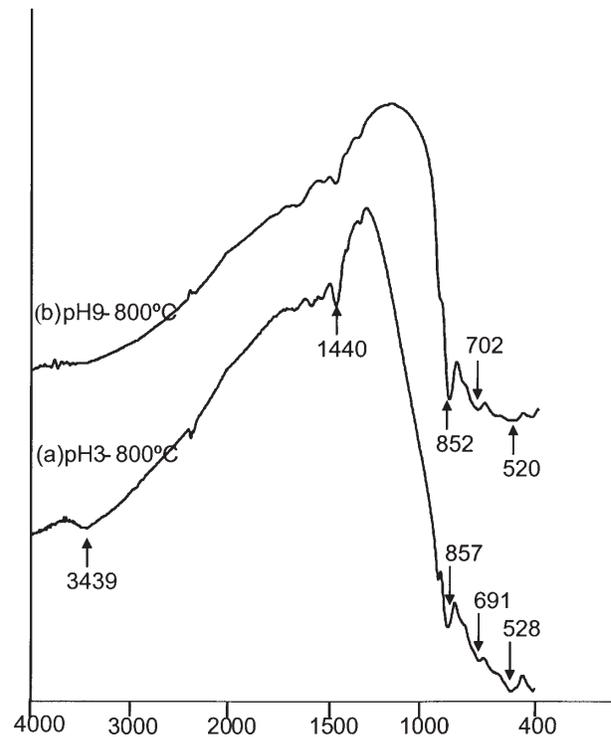


Fig. 3 Espectros FTIR del titanato de bario y litio sintetizado: (a) en condiciones ácidas y (b) en condiciones básicas.

Propiedades texturales. En la figura 4 se muestran los valores de área específica a las diferentes temperaturas, de las muestras calcinadas desde 200 a 800°C. De aquí podemos observar que las áreas disminuyen al incrementarse la temperatura, debido a la contracción de la red. Cuando las muestras fueron sintetizadas a pH básico, las áreas específicas de éstas fueron mayores que las de aquellas sintetizadas a condiciones ácidas.

Cálculo de banda de energía prohibida (E_g). Los valores de E_g calculados para cada muestra a par-

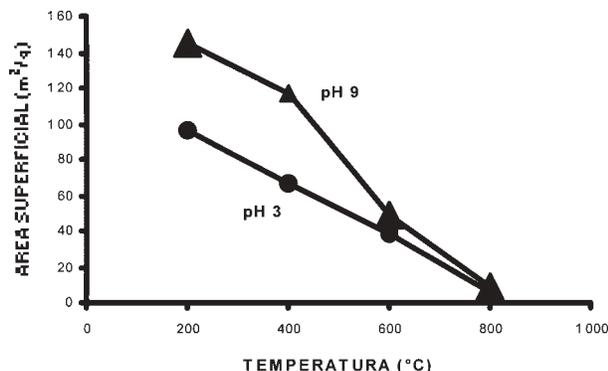


Fig. 4 Variación del área específica del titanato de bario y litio preparado a pH 3 y 9 y tratado térmicamente a diferentes temperaturas

tir de sus espectros de absorción UV-Vis, son reportados en la tabla I. Estos fueron calculados usando la ecuación $\alpha(h\nu - E_g)^{m/2}$, donde $\alpha(h\nu)$ es la energía del fotón y $m=1$ para una transición directa entre las bandas (banda de valencia y banda de conducción). A partir de estos espectros UV-Vis, la energía de banda, E_g , fue calculada por extrapolación de una línea recta a partir de la curva de absorción hacia el eje de la abscisa. Cuando α entonces $E_g = h\nu$.¹¹ En las muestras que fueron sintetizadas a pH9, usando NH_4OH como catalizador de hidrólisis en la reacción de gelación, los valores de E_g son mayores que en las muestras sintetizadas a pH3. Con el incremento del pH en la solución, la reacción de condensación es predominante, de aquí que los geles obtenidos tienen menos grupos hidroxilo y tienden a tener una menor cantidad de defectos estructurales. Cuando el gel es preparado a pH9 es menos hidroxilado, y la formación de defectos por deshidroxilación (en los tratamientos térmicos) es baja.¹²

Descomposición de 2-propanol. La tabla II muestra la selectividad de la descomposición de 2-

pH de síntesis	Temperatura de calcinación		
	400°C	600°C	800°C
3	3.09	3.14	3.18
9	3.48	3.44	3.37

^aUnidades: $E_g = \text{eV}$

propanol llevada a cabo a 200°C sobre las muestras obtenidas a pH3 y pH 9 y tratadas a 200, 400, 600 y 800°C. La selectividad hacia la deshidratación para formar propeno es debida a la presencia de sitios ácidos, mientras que la deshidrogenación hacia acetona es originada por los sitios básicos en el sólido. De aquí podemos observar que la selectividad hacia los productos es mantenida en el mismo orden: 89-85% vs. 11-15% propeno y acetona, respectivamente. El proceso sol-gel permite la permanencia de grupos OH en la red, lo cual proporciona propiedades ácido-básicas al compuesto ternario así obtenido.

Tabla II. Selectividad de la descomposición del 2-propanol a 200°C en el compuesto $\text{Ba}_3\text{Li}_2\text{Tl}_8\text{O}_{20}$ preparado a pH 3 y pH 9 por el método sol-gel.

T de calcinación °C	% Selectividad a propeno		% Selectividad a acetona	
	pH 3	pH 9	pH 3	pH 9
200	87.17	85.42	12.82	14.57
400	88.98	88.25	11.01	11.74
600	91.42	86.42	8.57	13.57
800	85.21	94.47	14.76	5.52

Fotocatálisis. En la figura 5 se presenta el espectro de absorción UV-Vis de 2,4-dinitroanilina a diferentes tiempos de iniciada su degradación.

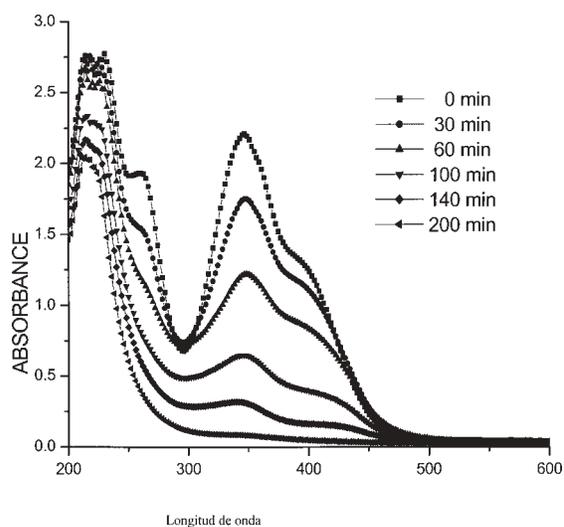


Fig. 5. Espectro UV-Vis de la evolución de la banda de absorción a 346 nm de 2,4-dinitroanilina.

En esta gráfica se puede observar una disminución en la intensidad de las bandas de absorción a 346nm y 262nm, dichas bandas disminuyen gradualmente con el tiempo hasta que desaparecen completamente, lo cual indica que la descomposición del compuesto orgánico es completa. La evolución de la concentración del sustrato en función del tiempo con los catalizadores preparados a diferentes pH y tratados térmicamente fue seguida tomando como base la banda máxima de absorción de su espectro a 346 nm.

Para evaluar los parámetros cinéticos de la reacción se aplicó el modelo de Langmuir-Hinshelwood, con la ecuación para reacciones fotocatalíticas heterogéneas llevadas a cabo en un reactor batch:¹³

$$t_{1/2} = \frac{\left(\frac{0.693}{k_1 k_2} + \frac{C_0}{2k_1} \right)}{\frac{mA}{V}}$$

V es el volumen del líquido, C la concentración del sustrato, m la masa del catalizador, A los sitios de adsorción por g/cat, k_1 la constante de velocidad aparente y k_2 la constante de adsorción aparente.

Los valores de k_1 , k_2 , $k_1 k_2$ (reactividad aparente) y $t_{1/2}$ (tiempo de vida media aparente) con los catalizadores obtenidos a diferentes temperaturas en la descomposición de 2,4-dinitroanilina se reportan en la tabla III.

La actividad expresada como $t_{1/2}$ para los catalizadores preparados a pH 3 indican que la degradación es favorecida con las muestras tratadas a 800°C ($t_{1/2} = 26$ min). De acuerdo al elevado valor de k_2 se puede decir que la capacidad de adsorción

Tabla III. Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de 2,4-dinitroanilina con los catalizadores de titanato de bario y litio sol-gel.

PH de síntesis	T de calcinación (°C)	k_1 (10 ⁶) min ⁻¹	k_2 M ⁻¹	Reactividad aparente $k_1 k_2$ min ⁻¹ M ⁻¹	$t_{1/2}$ (min)
3	400	9.4	4115	0.039	44
3	600	43.4	1220	0.053	33
3	800	7.1	9300	0.066	26
9	400	15.2	2117	0.032	54
9	600	40.7	1762	0.072	24
9	800	35.4	1744	0.062	28

de este catalizador es mejor, debido al grado de hidroxilación del sólido. Esta muestra es hidroxilada, por lo cual los grupos OH se comportan como centros de adsorción. A esta temperatura (800°C), según los estudios de difracción de rayos X, la estructura cristalina del Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ ya se formó. Para los catalizadores a pH 9 la fotodegradación es más eficiente con las muestras calcinadas a 600 y 800°C ($t_{1/2} = 24$ y 28 minutos). A condiciones básicas, la muestra tratada a 800°C tiene la misma estructura cristalina que a condiciones ácidas; sin embargo, ésta ha perdido casi todos los grupos hidroxilo causando un diferente grado de formación de defectos.

Bajo las mismas condiciones experimentales fue llevada a cabo la degradación de 2,4 dinitroanilina, usando como catalizador el TiO₂ Degussa P-25, el cual posee un área específica de 60 m²/g y una E_g de 3.2eV. Los parámetros cinéticos calculados en esta reacción se muestran en la tabla IV. De acuerdo a estos resultados, podemos decir que la actividad de la titania Degussa con un tiempo de vida media de 45.6 min es menor que la del compuesto ternario. Esto indica que una vez que se ha formado la estructura cristalina de la fase ternaria Ba₃Li₂Ti₈O₂₀, dispersa en titania a 600°C a nivel nanométrico, y completamente cristalina a 800°C, ésta presenta mayor actividad ($t_{1/2} = 26$ -28 min) que el TiO₂.

Tabla IV. Resultados del modelo Langmuir-Hinshelwood para la degradación de 2,4-dinitroanilina con TiO₂-Degussa-P25.

	k_1 (10 ⁻⁶) min ⁻¹	k_2 M ⁻¹	Reactividad aparente $k_1 k_2$ min ⁻¹ M ⁻¹	$t_{1/2}$ (min)
TiO ₂ Degussa P25	4.32	8807.8	0.038	45.6

Conclusiones

Las condiciones básicas de síntesis para el compuesto Ba₃Li₂Ti₈O₂₀ permiten la obtención del gel en menor tiempo que las condiciones ácidas. El área superficial y la microcristalinidad del compuesto se ven favorecidas cuando éste se sintetiza a pH alcalino. De acuerdo a los resultados de la descomposición del 2-propanol, los sólidos obtenidos presentan sitios ácidos y básicos. Se determinó que el método de síntesis afecta fuertemente las propiedades catalíticas de los sólidos ya que, a pesar de

obtener el mismo compuesto, caracterizado por DRX como el compuesto cristalino $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$, éste presentó un comportamiento distinto al ser usado como catalizador. Las condiciones básicas de síntesis sol-gel favorecen el comportamiento catalítico del material y la mejor actividad fotocatalítica la presenta el catalizador obtenido a pH9 y tratado a 600 y 800°C cuando la fase cristalina del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ se ha formado, aun cuando los valores de E_g son mayores. Bajo las condiciones establecidas para la degradación de 2,4-dinitroanilina, el compuesto ternario presentó una mejor actividad que el TiO_2 Degussa.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT (35415-U) por el apoyo proporcionado para esta investigación.

Resumen

La fotocatalisis, como método de degradación de compuestos orgánicos tóxicos en aguas residuales, usando luz visible y/o ultravioleta y un material cerámico semiconductor como catalizador, es un proceso relativamente reciente y novedoso. Este método ofrece ventajas superiores frente a otras metodologías, tales como: bajo costo, estabilidad química del catalizador y la posibilidad de degradar los contaminantes tóxicos, cuando sus concentraciones son muy bajas. La parte central del método fotocatalítico es la manufactura y diseño del catalizador cerámico.

En este trabajo se sintetizó el compuesto $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ por la técnica sol-gel en distintas condiciones de pH. Porciones de los geles obtenidos fueron tratadas a diferentes temperaturas hasta lograr la estructura del compuesto. Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y análisis térmico. Se calculó la energía de banda prohibida de los catalizadores, a partir de sus espectros de absorción UV-Vis. La descomposición del 2-propanol llevada a cabo con cada una de las muestras se usó para determinar la presencia de sitios ácidos y/o básicos en los compuestos. La actividad fotocatalítica de los materiales fue evaluada usando como reacción de prueba la degradación de 2,4-dinitroanilina. El compuesto ternario $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ presentó una actividad superior a la del TiO_2 en la descomposición de 2,4-dinitroanilina, por lo cual puede proponerse este

catalizador para ser utilizado en la remoción de dicha sustancia orgánica de las aguas residuales. La mejor actividad fotocatalítica la presenta el material obtenido a pH 9, y tratado a 600 y 800°C cuando la fase cristalina del $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ se ha formado, lo que indica que la estructura cristalina es un factor importante que debe ser considerado en el proceso catalítico.

Palabras clave: Titanato de bario y litio, DRX, Fotocatálisis, Sol-gel, Descomposición de 2-propanol, 2,4-dinitroanilina.

Abstract

Photocatalysis is a novel and an advanced oxidation process that uses heterogeneous reactions with photoreactive semiconductor powders. It has received much attention because of its applications in degradation of toxic organic compounds in water. Samples of $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ were prepared by sol-gel method at pH 3 and pH 9. Portions of the obtained gel were annealed at different temperatures. The samples were characterized by FTIR spectroscopy, X-Ray diffraction and thermal analysis. The powders were probed as catalysts on the 2-propanol decomposition, yielding propylene and acetone which is indicative of acidic and basic sites in the solid. The band gap (E_g) of the solids prepared was calculated from the UV-Vis absorption spectra on samples thermally treated at different temperatures. A surface characterization of the solids was carried out from N_2 adsorption isotherms, and its photocatalytic activity on 2,4-dinitroaniline degradation was also studied. According to the kinetic parameters calculated, it was shown that better results were obtained once crystalline structure of the $Ba_3Li_2Ti_8O_{20}$ was formed. Therefore, the crystal structure is an important factor which has to be considered in the photocatalytic process. We are able to propose this ternary compound as a photocatalyst in an alternating wastewater treatment in order to remove toxic organic substances such as 2,4-dinitroaniline.

Keywords: Barium lithium titanate, Photocatalysis, Sol-gel, DRX, 2-propanol decomposition, 2,4-dinitroaniline.

Referencias

1. M. Schiavello, Photocatalysis and Environment,

- Trends and Applications, Kluwer Academic Publishers, USA (1987).
2. Y. Nosaka, M. Kishimoto, J. Nishino, *Phys. Chem.B.*, 102 (1998) 10279-10283.
 3. A.Sclafani, J.M. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13655
 4. Sixto Rodríguez Malato, Christoph Richter, Julian Blanco Galvez, *Solar Energy*, 56 (1996), 401.
 5. C.J. Brinker, and G.W. Scherer, *Sol gel Science*, Academic Press, (1990).
 6. Aracely Hernandez, Leticia M. Torres-Martinez and Tessy López, *Materials Letters*, 45 (2000), , 340.
 7. Aracely Hernández, Leticia M.Torres-Martínez and Tessy. López, *Materials Letters*, accepted September ,2001.
 8. Y. Inoue, T. Kubokawa and K. Sato., *J.Phys.Chem.* 95 (1991), 4059.
 9. C. Dusarrat, R.A. Howie, C. Mather, L.M. Torres-Martínez and A.R. West. *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 2103.
 10. T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gomez, *Materials Chemistry and Physics* 32 (1992) 141.
 11. L.A. Grumes, R.D. Leapman, C.N. Wilker, R.Hoffmann, A.B. Kuns, *Phys.Rev.* (1982), B25, 7157.
 12. E. Sánchez, T. López, *Materials Letters*. 25: (1995), 271.
 13. Serpone N., Pelizzetti E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience, (1989).