



Universidad Nacional de San Martín
Fundación Innovación y Tecnología (FUNINTEC)
Director: Alberto Pochettino

Programa FUTUROS
Escuela de Posgrado: Agua + Humedales

Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO₂ nanomodificados con Ag para descontaminación de aguas en Santiago del Estero.

(Trabajo de investigación)

Fernanda E. Monasterio¹, Claudio D. Borsarelli² y Faustino E. Morán Vieyra³

Filiación:

- ¹ Instituto de Bionanotecnología del NOA, INBIONATEC-CONICET/Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina. Email: ferelenakq@gmail.com.
- ² Instituto de Bionanotecnología del NOA, INBIONATEC-CONICET/Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina.
- ³ Instituto de Bionanotecnología del NOA, INBIONATEC-CONICET/Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina.

Registro del trabajo de investigación en el libro digital

Título del capítulo: Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO₂ nanomodificados con Ag para descontaminación de aguas en Santiago del Estero.

Autor/es capítulo: Monasterio, Fernanda E.; Borsarelli, Claudio D.; Morán Vieyra, Faustino E.

Páginas: 476-482

Título del libro: Agua + Humedales

Editor: UNSAM Edita.

Serie: Futuros

Fecha de publicación: junio 2018

Derechos: Se autoriza la reproducción total o parcial de los contenidos, mencionando la fuente.

Idioma: Español

Identificación y acceso

ISBN: 978-987-4027-68-9

URL: <https://www.funintec.org.ar/contenidos/aguahumedales-es-el-primer-libro-de-la-serie-futuros/>

Cita del capítulo: Monasterio, Fernanda E.; Borsarelli, Claudio D.; Morán Vieyra, Faustino E. (2018) Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO₂ nanomodificados con Ag para descontaminación de aguas en Santiago del Estero. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita.

Área de conocimiento

Área: Recursos naturales

Categoría: Ciencias ambientales e ingeniería

Palabras clave: AGUA RESIDUAL; TRATAMIENTO DEL AGUA; FOTOQUÍMICA; FOTOCATÁLISIS; QUÍMICA DEL AGUA.

Este documento forma parte de la Colección Programa FUTUROS del Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín, desarrollado por la Biblioteca Central. El propósito es difundir y preservar la producción intelectual de la Institución. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica y con reconocimiento de la fuente.

Disponible en el Repositorio Institucional de la UNSAM

Monasterio, Fernanda E.; Borsarelli, Claudio D.; Morán Vieyra, Faustino E. (2018) Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO₂ nanomodificados con Ag para descontaminación de aguas en Santiago del Estero. En: Universidad Nacional de San Martín y Fundación Innovación Tecnológica (FUNINTEC). *Programa Futuros: Escuela de Posgrado: Agua + Humedales*. (Serie Futuros). Buenos Aires: UNSAM Edita. [En línea] Disponible en: Repositorio Institucional de la Universidad Nacional de San Martín: Colección Programa Futuros. (PFAH 2018 TMBMV) <http://bit.ly/2gDqQLp> [Fecha de consulta:.....]

Síntesis y caracterización de fotocatalizadores de TiO_2 nanomodificados con Ag para descontaminación de aguas en Santiago del Estero¹

Fernanda E. Monasterio²
Claudio D. Borsarelli³
Faustino E. Morán Vieyra⁴



Palabras clave: TiO_2 ; nanofotocatalizador; fotoreducción; nanopartículas de Ag; POA.

1. Introducción

Los ríos Tala y Candelaria (Salta) dan origen al río Salí, que posteriormente pasa a formar parte del sistema Salí-Dulce, que atraviesa la provincia de Tucumán, sur-oeste de Santiago del Estero, e ingresa por último a la provincia de Córdoba donde desemboca en la laguna de Mar Chiquita [1].

En su amplio recorrido, varios de sus ríos son contaminados por la recepción de efluentes que provocan eutrofización. Durante el lapso de marzo-octubre, las papeleras son las principales emisoras, mientras que durante octubre-marzo, los ingenios azucareros son los que tienen mayor relevancia. Un aporte menor a la eutrofización proviene de las áreas agrícolas debido al uso de fertilizantes. También existe contaminación en los cuerpos de agua subterránea por arsénico proveniente de la meteorización de minerales de origen volcánico [2].

1 Se agradece el financiamiento provisto por el PICT-2012-2666 y CyT-UNSE proyecto 23A/199, y por CONICET a través de la beca posdoctoral.

2 Instituto de Bionanotecnología del NOA, INBIONATEC-CONICET/Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina. ferelenak@gmail.com.

3 Instituto de Bionanotecnología del NOA, INBIONATEC-CONICET/Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina.

4 Instituto de Bionanotecnología del NOA, INBIONATEC-CONICET/Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina.

Esta situación no escapa a lo que ocurre en otras partes del mundo, en donde el agua es empleada por muchos sectores para llevar a cabo sus actividades productivas (agricultura, energía, reciclaje, construcción, etc.). Esta es una problemática que ha sido el eje principal del último informe de las Naciones Unidas. En él se menciona la dependencia que existe entre la generación de empleo y un recurso natural tan importante como el agua; ambos son piezas fundamentales para alcanzar un crecimiento económico inclusivo y sustentable. En dicho informe también se destaca que, dada la escasez del agua, los sectores productivos están migrando al uso de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas, lo que demanda mano de obra mucho más especializada [3].

Entre las nuevas tecnologías para optimizar el uso del agua se puede mencionar los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). Esto se debe a que permiten la fotogeneración del radical hidroxilo (OH•), una especie con alto potencial de óxido-reducción capaz de descomponer compuestos orgánicos para transformarlos en material inorgánico (CO₂ y H₂O) [4].

Dentro de este contexto, se plantea el uso de POA usando la fotocatalisis con TiO₂ modificado superficialmente con Ag para lograr la descontaminación de aguas. El TiO₂ es un material semiconductor muy atractivo por su abundancia, bajo costo, baja toxicidad y alta estabilidad química [5]. Este semiconductor posee una separación de 3,2 eV entre la banda de valencia y de conducción, siendo posible la separación de carga (e⁻ / h⁺) mediante absorción de fotones UVA (<350 nm). Si bien el TiO₂ es eficiente como fotocatalizador para POA, posee la limitación de una baja absorción fotónica en el rango visible de luz solar, por lo que resulta interesante la búsqueda orientada a modificar el semiconductor para aumentar su absorción fotónica en el espectro visible, mejorando así su *performance* fotocatalítica [6]. En este sentido, las metodologías de deposición de nanopartículas (NP) de metales nobles (como la plata y el oro) para obtener lo que se denomina como "TiO₂ decorado" son una alternativa. Dichas NP tienen la capacidad de absorber luz visible mediante resonancia por plasmón superficial y, además, producen una mejora de la actividad fotocatalítica del semiconductor actuando como centros de captación de electrones fotogenerados impidiendo su recombinación en el semiconductor [7].

En este trabajo se exponen algunos de los avances logrados en la etapa inicial del desarrollo de un nuevo material

fotocatalítico, relacionados con su síntesis y modificación de la actividad fotocatalítica.

2. Materiales y métodos

Se empleó TiO_2 comercial (rutilo 20%/anatasa 80%, Degussa P25). La deposición de AgNP se realizó a partir de una solución de AgNO_3 (18 mM, Sigma-Aldrich), mediante excitación del TiO_2 con luz UVA ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \pm 20$ nm) obtenida de una lámpara de arco de Xe de 175 W (Luzchem Canadá) que pasa por un filtro de banda UG11. La formación y estabilidad de las NP de Ag adsorbidas sobre TiO_2 fue testada por la absorbancia característica del plasmón superficial de las NP a 463 nm.

Con el fin de simular el espectro de radiación solar, la degradación fotocatalítica del naranja de metilo (NM) (Mallinckrodt Baker Inc.) se realizó en un banco óptico de fotólisis compuesto por un portacelda, en el cual se enfocó el haz de la lámpara de arco de Xe sin intermediación de filtros. La degradación de NM se monitoreó por los cambios de su espectro de absorbancia, utilizando un espectrofotómetro con detección por CCD (dispositivos de carga acoplados) con haces guiados con fibra óptica, rango de detección 230-880 nm (USB2000 de Ocean Optics, USA). También se efectuó el seguimiento de la degradación bajo radiación UV adosando un filtro UG11 (banda en la región UV-A, 360 ± 20 nm), y bajo radiación VIS mediante un filtro UGG 395 ($\lambda_{\text{exc}} > 395$ nm).

Diferentes relaciones de concentraciones molares Ag: TiO_2 fueron evaluadas para la síntesis de las partículas modificadas con Ag: 1:5; 1:7; 1:10 y 1:12.

En todas las experiencias se empleó agua ultrapura producida utilizando un sistema de ósmosis inversa marca APEMA OSMOION, que consiste en 4 filtros y un prefiltro de carbono activado. La conductividad del agua fue de $3,10^{-3}$ $\mu\text{S}/\text{cm}$.

El tamaño de partícula y el potencial Z fueron caracterizados mediante DLS en un equipo HORIBA SZ-100 (USA). Todas las mediciones se realizaron con muestras de concentración 15 mg/L de TiO_2 . Previo a cada medición, se sonicó cada una de ellas por 10 min para asegurar la completa dispersión (sonicador marca NUMAK con potencia de ultrasonificación de 70 W).

Los materiales modificados fueron analizados mediante fotografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en un microscopio Zeiss EM 109.

3. Resultados

3.1. Actividad fotocatalítica

En la tabla 1 se observan los resultados de los ensayos de degradación de NM para diferentes relaciones de concentración Ag:TiO₂. En la cuarta columna es posible apreciar que la mejor respuesta frente a la degradación de NM la presenta una relación 1:10 de plata a dióxido de titanio. En general, todos los materiales modificados por fotorreducción de Ag muestran mejor respuesta que el material sin modificación. De acuerdo con lo propuesto por Wang *et al.* [6], es posible que esta mejora de la eficiencia sea atribuida a los diferentes mecanismos de migración de electrones que ocurren por la presencia de NP de Ag. En dicho trabajo se propone que bajo radiación UV, los e⁻ de la banda de valencia del TiO₂ son atrapados por la Ag que impide la recombinación e⁻/h⁺. Mientras que bajo radiación visible, los e⁻ serían transferidos desde el plasmón excitado de las NP de Ag hacia la banda de conducción del TiO₂. En la figura 1 A se puede apreciar el funcionamiento del material más eficiente frente a radiación UV y visible.

Catalizador	Adsorción [k _{cinética} x 10 ⁶ s ⁻¹]	Relación de abs 320/463	Degradación [k x 10 ⁵ s ⁻¹]	Moda [nm]	Potencial Z [mV]
TiO ₂	6,51 ± 0,08	--	5,77 ± 0,08	154,7	-69,9
Ag@TiO ₂ (1:5)	2,43 ± 0,17	2,21	9,25 ± 0,06	450,6	-1,9
Ag@TiO ₂ (1:7)	4,07 ± 0,05	1,66	6,55 ± 0,02	274,5	-10,1
Ag@TiO ₂ (1:10)	4,43 ± 0,07	1,99	12,49 ± 0,07	417,0 (0,77) / 125,5 (0,23)	-22,8
Ag@TiO ₂ (1:12)	1,80 ± 0,18	2,92	8,30 ± 0,08	329,5	-13,8

Tabla 1. Parámetros obtenidos a partir de las caracterizaciones y el proceso de degradación de NM.

El mayor valor de adsorción fue obtenido con el material original sin modificar, indicando que la fotodeposición de Ag reduce

la superficie disponible del TiO_2 . En la tabla 1 también se especifican las relaciones de las absorbancias a 320 y 463 nm correspondientes a TiO_2 y Ag, respectivamente. Se observa que la mayor velocidad de degradación coincide con el menor valor de la relación de absorbancias. De esta manera, es posible inferir que existe una relación óptima por combinación del efecto que producen las NP de Ag con el funcionamiento fotocatalítico intrínseco del TiO_2 .

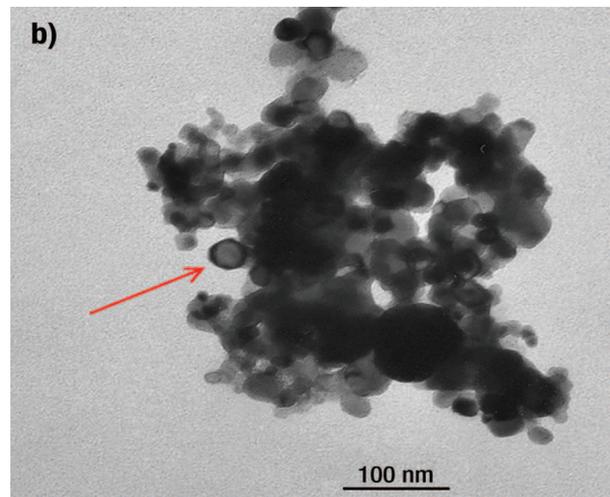
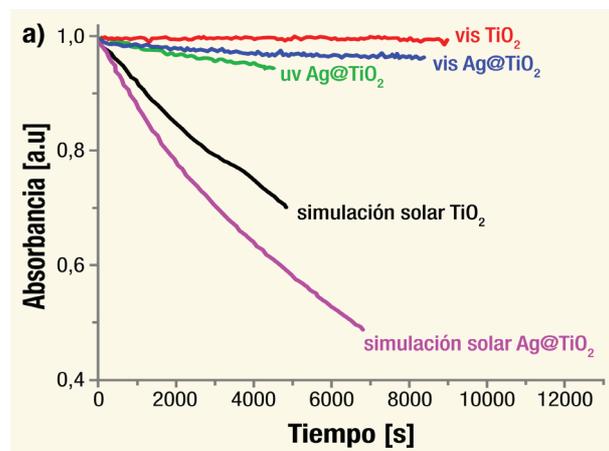


Figura 1 (A) Degradación fotocatalítica del NM frente a radiación VIS, UV y simulación de luz solar del material Ag@TiO_2 (1:10); (B) Fotografía de TEM del material Ag@TiO_2 (1:12).

3.2. TEM

En la figura 1(B) se observa un aglomerado de las partículas perteneciente al nanocompuesto Ag@TiO₂ (1:12). Se destaca la compatibilidad de los materiales, ya que de lo contrario deberían observarse fases separadas de Ag y TiO₂, sin embargo se observan partículas de similares características. También se destaca la posible formación de una estructura core-shell a partir de la fotodeposición del metal noble de acuerdo con lo observado en la imagen. En la partícula señalada con la flecha se aprecia una diferencia de contrastes entre el núcleo (más claro) y la cáscara (más oscura), lo cual implica diferencia en las densidades electrónicas de los componentes, que en este caso son el metal noble (mayor densidad) y el semiconductor (menor densidad), respectivamente.

3.3. DLS

En la tabla 1 también se exhiben los valores de DLS. Se observa que el material que presenta mayor actividad fotocatalítica es el que manifiesta mayor valor de potencial Z comparado con el resto de los materiales decorados con NP de Ag. Estos resultados demuestran que la modificación del TiO₂ con Ag afecta la interfaz semiconductor-electrolito. Por otro lado, los valores cercanos a cero implican poca estabilidad de las partículas en suspensión, por lo cual en los sistemas con menor valor absoluto de potencial Z existirá más tendencia a la aglomeración [8].

4. Conclusiones

Se sintetizaron nuevos materiales fotocatalíticos con base en TiO₂ modificado superficialmente con Ag. En todos los casos se observaron mejoras en la capacidad de degradación fotocatalítica del naranja de metilo con respecto al semiconductor puro, tanto en condiciones de simulación solar (UV-Vis) como en condiciones de irradiación visible ($\lambda_{exc} > 395\text{nm}$).

También se verificó que el cambio en la superficie de las nanopartículas de TiO₂ afectó su valor de potencial Z y, por ende, la estabilidad de las suspensiones de estos materiales en solución acuosa.

Finalmente, se detectó la posible formación de una estructura tipo core-shell (semiconductor-metal noble). Se deberá hacer un análisis con HRTEM para confirmar este resultado.

Bibliografía

- [1] Paoli, H. *et al.* (2011). "Caracterización de las Cuencas Hídricas de la Provincia de Salta y Jujuy - Cuencas Hidrográficas de la Provincia de Salta: Su relación con el Uso de Agua para Riego", *REVISTA DIGITAL DEL INTA*, disponible en <http://inta.gob.ar/documentos/caracterizacion-de-las-cuencas-hidricas-de-la-provincia-de-salta-y-jujuy-cuencas-hidrograficas-de-la-provincia-de-salta-su-relacion-con-el-uso-de-agua-para-riego>.
- [2] Fernández Cirelli, A.; Pérez Carrera, A. y Moscuza, C. H. (2007). "Evaluación de la situación ambiental y socioeconómica a través de indicadores. Estudio de caso: Santiago del Estero, Argentina", en: *Evaluación de los usos del agua en las tierras secas de Iberoamérica*. Vol. XII El Agua en Iberoamérica. Mendoza.
- [3] UNESCO (2016). "Water and Jobs", en: *The United Nations World Water Development Report 2016*. Paris.
- [4] Suzuki, H. *et al.* (2016). "Effects of Advanced Oxidation Processes on the Decomposition Properties of Organic Compounds with Different Molecular Structures in Water", *Journal of Water Resource and Protection* 8, Jul., pp. 823-834.
- [5] Guettaï, N. y Ait Amar, H. (2005). "Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study", *Desalination* 185, Apr., pp. 427-437.
- [6] Wang, Y. *et al.* (2016). "Recyclable silver-decorated magnetic titania nanocomposite with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Applied Catalysis B: Environmental* 189, Feb., pp. 192-198.
- [7] Zhou Zhou, X. *et al.* (2012). "Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light", *Journal of Materials Chemistry* 22, Jun., pp. 21337-21354.
- [8] Xu, G. *et al.* (2003). "Effect of Complexation on the Zeta Potential of Titanium Dioxide Dispersions", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24(3,4), Feb., pp. 527-535.