



Fotocatálisis con baldosas cerámicas con películas Sol-Gel para la eliminación de orgánicos lixiviables de residuos.

Sara Cerro, Carina Gargori, Mario Llusar, Natalia Fas, Guillermo Monrós.

Dpto. Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón, monros@uji.es.

Resumen.

En la presente comunicación se presenta la preparación de películas de hematita por deposición serigráfica (90 hilos) de tintas Sol-Gel de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disuelto en dietilenglicol sobre baldosas vidriadas con una fritada transparente $\text{SiO}_2\text{-ZnO-CaO-B}_2\text{O}_3$. Las películas tratadas a 820°C producen lustre de color rojo con un hombro de absorbancia en el amarillo-naranja de band gap en torno a 2,10 eV que disminuye a 2,02 eV con concentraciones en la tinta superiores al 4% en Fe_2O_3 . Las películas son muy homogéneas aunque se observan grietas de acoplamiento al aumentar la concentración de hierro en la tinta. La irradiación con luz UV de una lámpara de mercurio de media presión de 125 W, con espectro de emisión a 254, 313 y 365 nm, en un reactor cilíndrico, presenta periodos de semivida de degradación sobre Naranja II, colorante azoico modelo de orgánico resistente a tratamientos de degradación de oxidación convencional, similares a los del vidriado base (130 min.) e inferiores a las películas de casiterita (110 min) y anatasa (34,5 min) obtenidas por el mismo procedimiento.

1. Introducción y experimental.

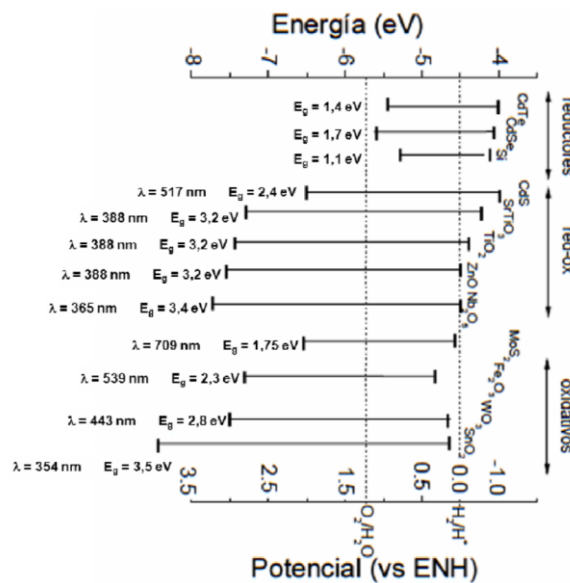
Los procesos de oxidación avanzada permiten destruir una gran variedad de compuestos tóxicos que son persistentes a la degradación natural. Estos procesos se han venido desarrollando desde la década de los ochenta y han probado ser efectivos en la destrucción de muchos contaminantes orgánicos. Dos tecnologías fotooxidativas son prometedoras en el tratamiento de estos compuestos resistentes: la fotocatálisis heterogénea mediada por semiconductores y la fotosensibilización con ión férrico (reactivo de Fenton, mezcla de peróxido de hidrógeno e ion ferroso (Fe^{2+}) que producen el radical libre hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) y el ion férrico (Fe^{3+})) (1). Existe la posibilidad de aplicación de la energía solar para la eliminación de contaminantes en aguas residuales mediante el uso de un fotocatalizador semiconductor de band gap adecuado (2). La fotocatálisis es un proceso de oxidación avanzada que utiliza los radicales (ej. hidroxilo $\text{HO}\cdot$) generados por la radiación UV-Vis al activar un semiconductor en medios húmedos (agua, aire) para oxidar contaminantes orgánicos resistentes a la degradación biológica, como los colorantes azoicos, a formas minerales. En la Figura 1 se indican los valores de band gap de diferentes semiconductores aceptables como fotocatalizadores.

El óxido de titanio es la referencia como material fotocatalizador en la actualidad, dada su alta actividad, relativa estabilidad, bajo coste y baja toxicidad, aunque presenta muchas veces problemas asociados a su baja velocidad de fotocatálisis, generación de intermedios de degradación tóxicos, desactivación del material y necesidad de irradiación UV al no acoplarse su band gap con la luz solar: la utilización vidriados cerámicos puede mejorar estos aspectos (3), la de películas sobre vidriados (4) o también la utilización de otros óxidos semiconductores como óxido de estaño (5). Además Cerro y col. han



aplicado vidriados cerámicos y composites cerámicos como fotocatalizadores, con interesantes resultados en la fotodegradación de substratos tales como Naranja II en disolución y NO_x dispersados en el aire (5).

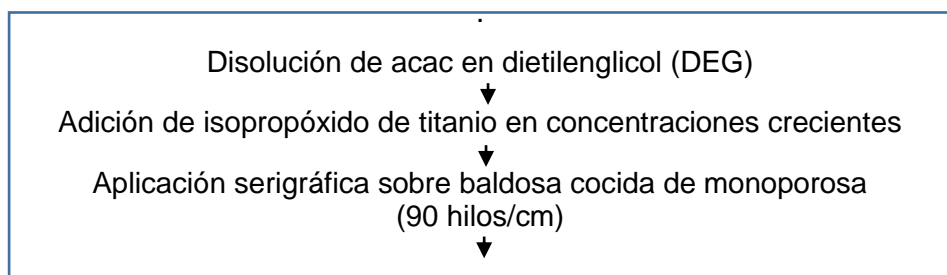
Figura 1. Band gap de diferentes semiconductores en eV y longitud de onda umbral frente al Oxido-Reductor Potencial (ORP en v). Fuente (2)



Se depositaron películas de óxidos metálicos por serigrafía de una tinta Sol-Gel de composición molar 40DEG-x(acac)-xM (donde DEG es dietilenglicol utilizado como vehículo serigráfico y acac es acetilacetona necesaria como acomplejante moderador de la hidrólisis al utilizar alcóxido de titanio y M es el metal introducido en forma de Fe(NO₃)₃·9H₂O en el caso de la hematita, SnCl₂ (en el caso de la casiterita (6)) y el isopropóxido de titanio para el caso de la anatasa (7) elaborada de acuerdo con el diagrama de flujo de la Figura 2. con aumento de la concentración de metal (evaluado como óxido Fe₂O₃, SnO₂ oTiO₂) en la propia tinta..

En el presente trabajo se compara el comportamiento fotocatalítico frente a Naranja II, un colorante modelo resistente a la oxidación convencional, de las películas de hematita con las obtenidas por procedimientos similares en anteriores trabajos de casiterita y anatasa.

Figura 2. Procesado Sol-Gel desarrollado en la preparación de las muestras





Calcinación a 820°C/15 min con subida horno a 5°C y bajada libre.

Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos x de incidencia rasante, espectroscopia UV-Vis-NIR de reflectancia difusa, microscopía electrónica de barrido SEM con análisis de dispersión de energía de rayos X asociado EDX y fotocátalisis sobre Naranja II. El Naranja II es un persistente colorante sulfonato monoazo $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$ resistente a la degradación mediante técnicas de oxidación convencionales (6).

Para realizar el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los substratos se realizó el montaje que aparece en la Figura 1 con una lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, empleada como fuente de radiación UV sobre la disolución contenida en un reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) refrigerado por una camisa con corriente de agua. Se utilizaron disoluciones del colorante monoazo Naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de $NaH_2PO_4 \cdot 4H_2O$ y $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ (Panreac, S.A) a la que se añade el polvo fotocatalizador en suspensiones de 500 mg/l mantenidas en agitación continua.

La degradación de Naranja II se siguió por colorimetría a 480 nm. Las curvas de fotodegradación se analizan según el modelo de Langmuir-Hinshelwood (7). Con bajas concentraciones iniciales (C_0) y con baja absorción por el fotocatalizador este modelo cinético sigue la ecuación 1:

$$\ln \frac{C}{C_0} = kKt = K_{app}t \quad (\text{ecuación 1})$$

donde t= tiempo de irradiación, C= concentración actual del colorante.

Al representar $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo de irradiación, la cinética que sigue el modelo Langmuir-Hinshelwood presenta un ajuste lineal siendo la pendiente de la recta la constante aparente de velocidad de primer orden K_{app} . El tiempo de semivida ($t_{1/2}$) se puede calcular considerando las expresiones:

$$\ln \frac{C_0/2}{C_0} = K_{app}t_{1/2} \quad t_{1/2} = -\frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (\text{ecuación 2 y 3})$$

Las gráficas de $\ln(C/C_0)$ frente al tiempo de irradiación de los materiales estudiados siguen el modelo de Langmuir-Hinshelwood. La capacidad fotocatalítica se evidencia con los parámetros cinéticos de la reacción fotocatalítica $t_{1/2}$ y el cuadrado del coeficiente de correlación lineal R^2 de la recta obtenida calculados con las expresiones anteriores.

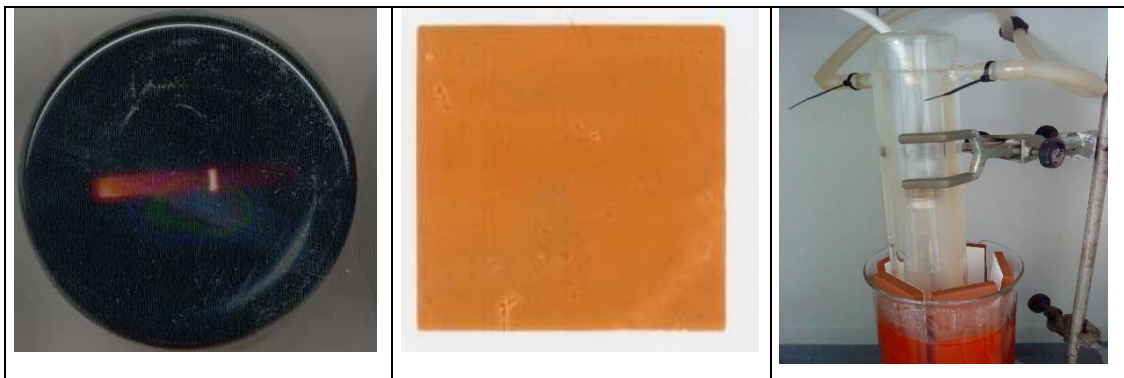


El brillo de las deposiciones fue medido con un brillómetro-268 de Minolta con ángulos de incidencia de 85°. La rugosidad de la superficie de las películas se midió con un rugosímetro SM-3 de Kosaka Laboratory Ltd. que proporciona la media de las desviaciones respecto de la línea base R_a (rugosidad media) en un recorrido de alrededor de 5-10 cm del palpador por la superficie.

2. Resultados y discusión.

El precursor de hierro utilizado en las películas $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sobre baldosas vidriadas cocidas mediante pantalla serigráfica de 90 hilos/cm² produce, tras la cocción a la temperatura máxima alcanzada de 820°C (15 min.), coloraciones más rojizas al ir aumentando la cantidad de óxido añadido, así como en el brillo, como consecuencia de la aparición de un efecto lustrado superficial (Figura 3). La medida de la rugosidad para las diferentes películas varió entre 0,08 y 0,15 μm , siendo los valores más elevados en aquellos casos donde el contenido de óxido de hierro fue mayor.

Figura 3. Fotografía de la tinta (izquierda), de las películas con la muestra 0,6% de hierro depositada con malla de 90 hilos y calcinada a 820°C (centro) y montaje para la irradiación de las baldosas (derecha)



En la Tabla I se resumen los parámetros calculados de energía de band gap obtenidos de los espectros UV-Vis de los materiales y los valores de la cinética de degradación obtenidos mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood, así como de brillo y rugosidad comparados con la cristalina base.



Tabla I. Parámetros calculados de las películas de hematita comparadas con el vidriado base y películas de anatasa y casiterita de estudios anteriores (5,6).

% Fe ₂ O ₃	E _g (eV)	R ²	t _{1/2} (min.)	Brillo(85°)	R _a (μm)
7	3,72 UV 2,02 Vis	0,932	134	90,8	0,13
2	3,72 UV 2,07 Vis	0,957	134	93,3	0,14
0,2	3,71 UV 2,10 Vis	0,891	131	98,3	0,08
Vidriado base	3,71	0,994	130	97,7	0,11
Película <i>anatasa</i> (4% en peso TiO ₂)	3,03	0,931	34,5	138,8	0,09
Película <i>casiterita</i> (0,2% en peso SnO ₂)	3,59	0,900	110	89,7	0,09

La caracterización superficial de las baldosas mediante difracción de rayos X indica la presencia de fase hematita, Fe₂O₃. Como se puede observar en la Figura 2.a, la adición formal de un 2% en peso de óxido de hierro permite ya detectar la fase cualitativamente, con mayores porcentajes en la composición, la intensidad de los picos asociados a hematita crece progresivamente.

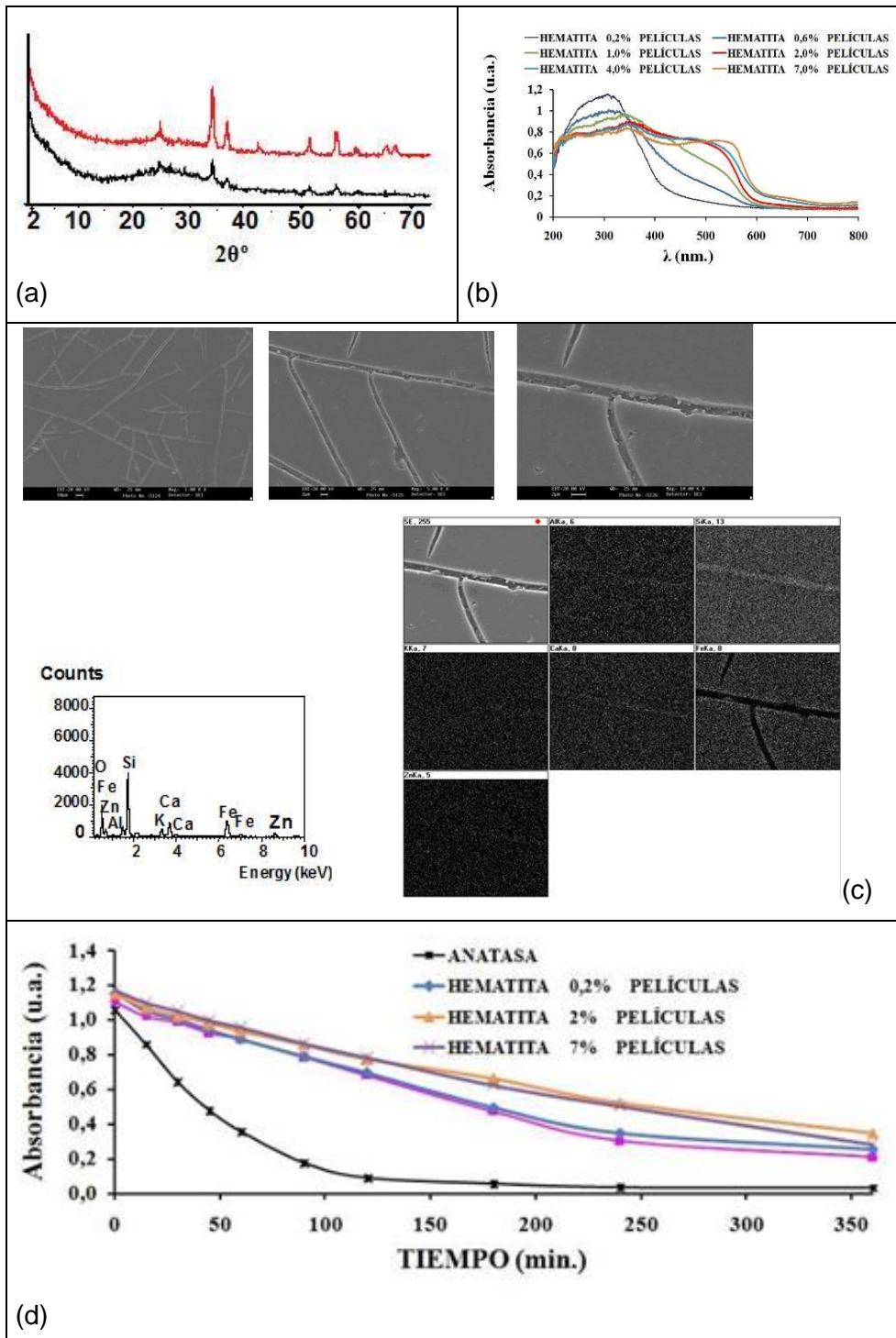
Los espectros de U.V-Vis-NIR, para las películas propuestas, Figura 2.b, indican la aparición en el visible de las bandas de Fe(III) en entorno octaédrico en la hematita Fe₂O₃, a partir del 0,6% que aumentan progresivamente de intensidad con el aumento de la presencia de hierro. Las energías de banda prohibida o de band gap E_g (Tabla I) en el hombro UV es el del vidriado base (3,71 eV), en el caso de la hematita aparece otro hombro en el amarillo-naranja, en torno a 600 nm con band gap en torno a 2,1 eV que disminuye con la presencia de hierro en la película.

La microscopia SEM permitió observar a partir de 10000 aumentos la presencia de cristales de reducido tamaño como se puede observar en la Figura 2.c. Por otro lado, el análisis EDX sobre estos agregados confirmó la presencia del hierro asociado a la hematita detectada por rayos X. Paralelamente, el mapping realizado permitió visualizar una distribución uniforme de este elemento por toda la superficie de la baldosa analizada, indicando una presencia homogénea del hierro en la película salvo en la zona de grietas.

En la Figura 2.d se muestran las curvas cinéticas realizadas para las muestras con el 0,2, 2 y 7% de hierro respectivamente. Los tiempos de vida media obtenidos para estas muestras se encuentran en la Tabla I, y resumen de forma numérica lo observado en las gráficas. En ellos, se observan periodos de semivida similares a los que se obtienen para el vidriado base (130 min.) e inferiores a los obtenidos con casiterita (10 min) y antasa (34,5 min).



Figura 2. (a) Difracción de rayos X de las películas con el 2% y 7% en peso formal de Fe_2O_3 ; (b) Espectro de UV-Vis de las películas de hematita, Fe_2O_3 ; (c) Micrografías SEM, análisis EDX y Mapping de la película esmaltada al 7% en Fe_2O_3 ; (d) Ensayo de fotodegradación de naranja II para las películas esmaltadas (0,2, 2 y 7% en peso Fe_2O_3)





3. Conclusiones.

Se han depositado películas de hematita por deposición serigráfica (90 hilos) de tintas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltas en dietilenglicol sobre baldosas vidriadas con una frita transparente $\text{SiO}_2\text{-ZnO-CaO-B}_2\text{O}_3$. Las películas tratadas a 820°C producen lustre de color rojo con un hombro de absorbancia en el amarillo-naranja de band gap en torno a 2,10 eV que disminuye a 2,02 eV con concentraciones en la tinta superiores al 4% en Fe_2O_3 . Las películas son muy homogéneas aunque se observan grietas de acoplamiento al aumentar la concentración de hierro en la tinta. La irradiación con luz UV de una lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, en un reactor cilíndrico presenta periodos de semivida de degradación sobre Naranja II similares a los del vidriado base (130 min.) e inferiores a las películas de casiterita (110 min) y anatasa (34,5 min) obtenidas por el mismo procedimiento.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación de la Universidad Jaume I (Proyecto *P1.1B2015-19*), al Ministerio de Educación (Proyecto *MAT2015-69443-P*) y al Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED) a través de REDISA.

Referencias.

- (1) Gómez, L. et al. Fotooxidación de vertidos químicos: Revisión y experiencias de procesos de oxidación avanzada. En: Ingeniería Química. Madrid. No. 371; (sep. 2000); p. 211-216.
- (2) M. Faraldos et al., Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas, Comunicación CONAMA2012.
www.eptisa.com/descargas/articulos/conama2012_guia_practica.pdf.
- (3) Gargori C., Galindo R., Llusar M., Tena M.A., Monrós G., Badenes J. A. (2009) Photocatalytic degradation of Orange II by titania addition to sol-gel glasses, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 50,314-320.
- (4) Cerro S., Galindo R., García A., Monrós A., Badenes J. (2012) Gargori C., Monrós G., Photocatalysts in ceramics, *Ceramic Forum International*, 89,5, E143-E149
- (5) S. Cerro, R. Galindo, A. García, A. Monrós, J. Badenes, C. Gargori, G. Monrós, Fotocatalizadores de y en cerámica, Qualicer 2012, ISBN: 978-84-95931-38-2.
- (6) O. Ruiz, F. Sanmiguel, C. Gargori, F. Galindo, G. Monrós, Estudio de la capacidad de degradación fotocatalítica de vidriados cerámicos, QUALICER 2008, ISBN 978-84-95931-31-, PBC15-33.
- (6) Konstantyinou I.K., Albanis T.A., 2004, TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, *App. Catalyst B: Environmental* 49:1-14.
- (7) Galindo R., Gargori C., Badenes J., Llusar M., Tena M.A., Monrós G., Photocatalytic degradation of orange II azo dye by low titania doped sol-gel glasses, XIVth International Sol-Gel Conference, Abstracts book, Montpellier (France) 2-7 September, 2007.