

## Nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y carbón activado para el tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas

JUAN MATOS\*, JEAN-MARC CHOVELON\*\*,  
CORINNE FERRONATO\*\*

**RESUMEN.** El objetivo de este trabajo fue estudiar la influencia de diferentes carbones activados sobre la actividad del  $\text{TiO}_2$  en el tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas, empleando como molécula sonda el 4-clorofenol, el cual comúnmente es un subproducto de las aguas de producción en la industria petrolera. Se prepararon diferentes carbones a partir del aserrín de la madera *Tabebuia Pentaphyla* impregnada con  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y KOH y la activación se hizo bajo flujo de  $\text{N}_2$  por 1h a  $450^\circ\text{C}$ . Los resultados indican que la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  está fuertemente influenciada por las propiedades fisicoquímicas del carbón, observándose efectos de sinergia entre ambos sólidos o inhibición en la actividad del  $\text{TiO}_2$ . Los análisis por microscopía electrónica de barrido mostraron el fenómeno de agregación superficial de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre carbones con pH muy ácido o muy básico. El control de las condiciones de síntesis de carbón activado permite mejorar la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$ , lo cual permite pensar en que este sistema muestra un gran potencial para su empleo en tecnología solar.

Palabras clave: aguas contaminadas; fotocatalisis; carbón activado,  $\text{TiO}_2$ .

### INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas contaminadas por lo general se lleva a cabo por técnicas como la floculación, filtración, esterilización, o por métodos químicos caracterizados por la adición de reactivos precursores de radicales libres como hidrófilos, dado que éstos son responsables de la oxidación de los contaminantes en productos minerales (Legrini *et al.*, 1993). Más aún, los procesos empleados en el tratamiento de aguas y aires contaminados, muestran cada vez un mayor interés en procedimientos fotoquímicos de oxidación, los cuales son conocidos como procesos avanzados de oxidación (Fox y Dulay, 1993; Ollis y Al-Ekabi, 1993) de los que sobresale la fotocatalisis heterogénea (Al-Ekabi, 1993) que se caracteriza por el empleo de semiconductores fotoactivos en la región UV-visible (Al-Ekabi, 1993). El dióxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , también llamado titania, ha sido el semiconductor más estudiado (Hermann, 1999; Keshmiri *et al.*, 2004) en la purificación y tratamiento de agua y aire, principalmente por mostrar la mayor fotoactividad (Blake, 2001), además de ser un material biocompatible y con una alta resistencia a la fotocorrosión. Se han hecho varios intentos para aumentar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  tanto por deposición de metales nobles como por dopaje iónico; sin embargo, estas modificaciones no sólo no aumentaron su acti-

\* Laboratorio de Fotocatalisis, Energía y Medioambiente, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, (IVIC), Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela. E-mail: jmatos@ivic.ve.

\*\* IRCELYON, UMR-CNRS. 5256, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne, Francia.

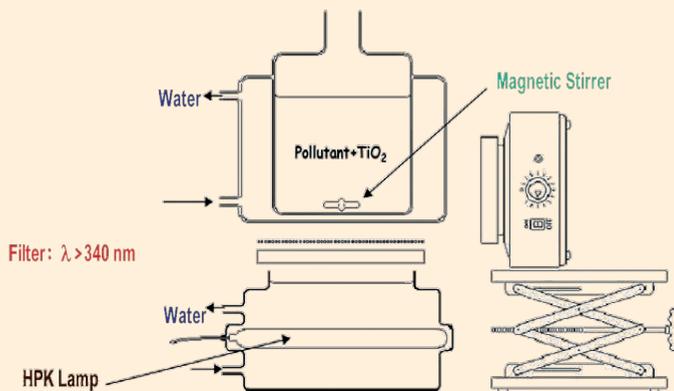
vidad sino más bien mostraron ser perjudiciales (Hermann *et al.*, 1984). Otra forma de aumentar su eficiencia ha sido añadir un co-adsorbente inerte como el carbón activado (Takeda *et al.*, 1995; Torimoto *et al.*, 1997). Al respecto, se han observado diferentes tipos de efectos empleando nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y carbón activado en la degradación fotocatalítica del fenol (Matos *et al.*, 1998; 1999, 2001 y 2007), 4-clorofenol (Matos *et al.*, 2001; Hermann *et al.*, 1999; Cordero *et al.*, 2007a y b) y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Matos *et al.*, 2001) un herbicida ácido comúnmente llamado 2,4-D. Se ha encontrado que carbones activados tipo-H (superficie básica y topología cerrada) aumentan sustancialmente la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$ , mientras que carbones tipo-L (superficies ácidas y topología abierta) resultan perjudiciales. Ambos efectos han sido atribuidos a la presencia de una interfase común de contacto creada entre ambos sólidos (Matos *et al.*, 1998; 1999 y 2001) responsable no sólo de la difusión de los contaminantes desde el carbón activado hacia el  $\text{TiO}_2$ , sino también de inducir cambios importantes en las propiedades fisicoquímicas superficiales del  $\text{TiO}_2$  y, por lo tanto, afectar su fotoactividad (Matos *et al.*, 1998, 2001, 2007; Araña *et al.*, 2003a). Con esto en mente, el objetivo principal de este trabajo consiste en detectar las variaciones en la actividad del  $\text{TiO}_2$  durante la degradación fotocatalítica del 4-clorofenol empleando carbones activados con diferentes propiedades texturales, topológicas y químicas, las cuales son una función del tipo de agente químico y de la concentración empleada durante su preparación.

## EXPERIMENTAL

Una descripción detallada del método experimental ha sido reportada en estudios previos (Cordero *et al.*, 2007a y b) lo cual resumimos a continuación. 4-clorofenol (4CP) de alta pureza fue suministrado por Aldrich. El fotocatalizador empleado fue  $\text{TiO}_2$  P25 de Degussa, y los carbones activados (AC) fueron preparados por el método de activación química (Cordero *et al.*, 2007a) bajo flujo de  $\text{N}_2$  a  $450^\circ\text{C}$  empleando aserrín de la madera Apamate (*Tabebuia Pentaphyla*) previamente impregnada con  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{KOH}$  en concentraciones entre 1 y 65% en peso. Luego de preparados, los AC se lavaron extensivamente con agua destilada a  $80^\circ\text{C}$  con el fin de eliminar el material remanente inorgánico aún presente luego de la activación. Las muestras se denotaron  $\text{AC}_{\text{ZnCl}_2-i}$ ,  $\text{AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4-i}$  y  $\text{AC}_{\text{KOH}-i}$  siendo  $i$ , la concentración del agente químico. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron a temperatura ambiente empleando 50mg de  $\text{TiO}_2$  y 10mg de AC añadidos bajo agitación a 25mL de solución acuosa de 4CP cuya concentración inicial fue  $0.78 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  (c.a. 100ppm). Se mantuvo esta suspensión en la oscuridad durante 80 min hasta equilibrio de adsorción del 4CP. Para los ensayos de degradación del 4CP se empleó un reactor fotocatalítico estático, según se muestra en la figura 1, el cual consiste de un frasco cilíndrico (Pyrex, c.a. 60mL) con una ventana óptica de fondo de 3cm en diámetro y abierto al aire. La irradiación se realizó con una lámpara de alta-presión de mercurio (Phillips HPK, 125W), filtrando los rayos IR con una celda de circulación de agua (espesor 2.5cm) equipada con un filtro de corte de longitudes de onda menores a 340nm (Corning 052).

El flujo fotónico emitido de luz se calculó por actinometría empleando como actinómetro oxalato de uranilo y el software Logicien Photon versión 1.6. El flujo fue igual a  $2.9 \times 10^{15} \text{ fotones.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Se emplearon discos Millipore (0.45mm) para remover la materia particulada de cada alícuota (0.3mL) antes del análisis cromatográfico empleando un HPLC Varian, serie 9010, equipado con un detector de absorbancia

FIGURA 1. Esquema del reactor fotocatalítico.



Spectra Systems UV 2000 ajustado a 280 nm para determinar las concentraciones de 4CP como una función del tiempo de irradiación-UV. De las curvas cinéticas de fotodegradación del 4CP se obtuvieron las constantes de velocidad aparentes de primer orden como el mejor parámetro cinético a emplear para comparar la fotoactividad de los sistemas. La caracterización textural del  $\text{TiO}_2$  y de los AC se realizó por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K para obtener las áreas superficiales BET ( $S_{\text{BET}}$ ) a partir de las isothermas de adsorción en el rango de presión entre 0.03 y 630Torr empleando un equipo de porosimetría y área superficial acelerada ASAP-2010 (Micromeritics). Se determinaron los pH superficiales ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del AC y la titania por el método pH variable (López-Ramón, 1999) y, finalmente, se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) para verificar los cambios morfológicos del  $\text{TiO}_2$  en contacto con AC. Las muestras fueron recubiertas con Pd-Au y las imágenes fueron tomadas en un equipo S-800 de Hitachi.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### *Caracterización del carbón activado*

Los resultados de textura y pH superficial del AC se muestran en la tabla 1. Como se esperaba, a mayor concentración de los agentes químicos de impregnación con naturaleza ácida, las tendencias de los valores del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de los AC obtenidos muestran valores más bajos. El  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de los  $\text{AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  muestra valores menores que los  $\text{AC}_{\text{ZnCl}_2}$  preparados usando concentraciones similares. Esto es consecuencia de que el primero es un ácido Brønsted fuerte mientras que el último es un ácido Lewis. Sin embargo, se debe resaltar que los  $\text{AC}_{\text{KOH}}$  mostraron una tendencia diferente. Es decir, a mayor concentración de KOH, los valores del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de los  $\text{AC}_{\text{KOH}}$  muestran valores más ácidos de pH superficial. Esto podría estar asociado con resultados previos de AC preparados a partir de sacarosa empleando KOH como agente químico de impregnación, los cuales mostraron un alto nivel de desorden estructural (Matos *et al.*, 2004 y 2005), como consecuencia de que los bordes de las capas aromáticas de grafeno

que constituyen la estructura del AC reaccionan con grupos hidroxilos del KOH, con la subsiguiente formación de grupos funcionales ligeramente ácidos, por ejemplo, del tipo fenólicos sobre la superficie del AC (21-23). En la tabla 1 se aprecia que en los tres tipos de AC el aumento en la concentración del agente de impregnación conduce a aumentos en el área  $S_{\text{BET}}$  hasta los valores máximos de  $2485\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $1987\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y  $476\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  con el empleo de  $\text{ZnCl}_2$  (35%p/p),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (35%p/p) y KOH (50%p/p), respectivamente. Es importante resaltar que a concentraciones mayores se aprecia un claro descenso en los valores  $S_{\text{BET}}$  (tabla 1). Esto ha sido reportado previamente para la activación de otros precursores lignocelulósicos (Matos *et al.*, 2004, 2005; Zuloaga *et al.*, 2004). En esos trabajos encontramos que las moléculas de agua son responsables de la creación de carbones nanoporosos, por medio de la reacción de gasificación:  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ . La formación de nanoporos en los AC se conoce generalmente con el nombre de activación. Los resultados de  $S_{\text{BET}}$  y  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  de la tabla 1 sugieren que los AC del presente estudio son del tipo-L, es decir, de carácter superficial ácido y una topología abierta.

Esto era de esperarse dado que la presencia de agentes químicos de impregnación y la baja temperatura de activación conducen a la obtención de AC de este tipo, caracterizados por altas  $S_{\text{BET}}$  y un alto contenido de oxígeno, asociados a grupos funcionales orgánicos como ácidos carboxílicos, sobre la superficie del AC y, en consecuencia, con valores bajos de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Bimiak *et al.*, 2001).

### Adsorción en la oscuridad y cinética de desaparición de 4CP

En la figura 2, se muestran los resultados cinéticos de adsorción en la oscuridad y de las cinéticas de fotodegradación del 4CP sobre  $\text{TiO}_2$  y algunos  $\text{TiO}_2$ -AC en función del

**TABLA 1.** Áreas superficiales BET ( $S_{\text{BET}}$ ) y pH superficial ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) del  $\text{TiO}_2$  y AC estudiados

Sistema	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\text{pH}_{\text{PZC}}^a$
$\text{TiO}_2$	50	6.5
$\text{AC}_{\text{ZnCl}_2-65\%}$	$2001 \pm 60$	4.5
$\text{AC}_{\text{ZnCl}_2-35\%}$	$2485 \pm 75$	4.8
$\text{AC}_{\text{ZnCl}_2-5\%}$	$561 \pm 17$	6.0
$\text{AC}_{\text{ZnCl}_2-1\%}$	$30 \pm 1$	6.4
$\text{AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4-65\%}$	$1569 \pm 47$	3.1
$\text{AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4-35\%}$	$1987 \pm 60$	3.5
$\text{AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4-5\%}$	$414 \pm 12$	4.0
$\text{AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4-1\%}$	$188 \pm 6$	4.7
$\text{AC}_{\text{KOH}-65\%}$	$309 \pm 15$	6.1
$\text{AC}_{\text{KOH}-50\%}$	$476 \pm 14$	6.5
$\text{AC}_{\text{KOH}-5\%}$	$17 \pm 1$	7.5
$\text{AC}_{\text{KOH}-1\%}$	$5,2 \pm 0,2$	7.7

<sup>a</sup> $\text{pH}_{\text{PZC}}$  con menos del 5% de desviación estándar.

tiempo de reacción. La figura 2 incluye también los resultados obtenidos sobre algunos AC en ausencia de titanio, el cual ha sido reportado previamente por nosotros (Cordero *et al.*, 2007b). Por lo tanto, para comparar los sistemas haremos mención de los resultados obtenidos sobre el  $\text{TiO}_2$  en dicha referencia en donde se emplearon las mismas condiciones experimentales de trabajo que las del presente estudio.

Lo primero que se debe resaltar de la figura 2 es que antes de comenzar la irradiación-UV, un periodo de adsorción del 4CP en la oscuridad de 80 min sobre los diferentes materiales fue considerado (escala de tiempo con valores negativos). Esta etapa previa nos permite calcular apropiadamente los valores de las constantes aparentes de velocidad tomando en consideración sólo el proceso fotocatalítico. En la figura 2 se aprecia claramente que ningún AC es fotoactivo bajo irradiación-UV. Esto se infiere por el hecho de que luego del periodo inicial de adsorción en la oscuridad, la concentración de 4CP permanece constante. Es decir, la desaparición del 4CP bajo irradiación de los AC en ausencia de  $\text{TiO}_2$  es despreciable y, por lo tanto, los presentes AC son fotoinactivos, en concordancia con estudios previos empleando carbonos distintos (Matos *et al.*, 1998, 2001; Hermann *et al.*, 1999; Cordero *et al.*, 2007a). De la figura 2 también se puede inferir que las cinéticas de reacción sobre los sistemas mixtos  $\text{TiO}_2$ -AC siguen un mecanismo de reacción aparente de primer orden en la desaparición del 4CP. En la figura 3, se muestran las transformaciones lineales  $\ln(C_0/C_t) = f(t)$  de los resultados cinéticos de la figura 2. Este tratamiento lineal mostró factores de regresión cercanos a la unidad (tabla 2) lo que permite inferir que la suposición que la cinética de reacción sigue un mecanismo de primer orden fue bastante razonable. De las pendientes de estas rectas podemos estimar las constantes aparentes de velocidad de primer orden ( $k_{app}$ ) como el mejor parámetro cinético para comparar la actividad fotocatalítica de los sistemas estudiados en este trabajo.

En la tabla 2, se presentan los resultados cinéticos obtenidos en la adsorción en el equilibrio en la oscuridad del 4CP ( $4\text{CP}_{ads}$ ) y de las constantes aparentes de velocidad de primer orden ( $k_{app}$ ). De forma general, los resultados de la tabla 2 sugieren que a mayores áreas superficiales de los AC (tabla 1) mayores son los valores adsorbidos de

**FIGURA 2.** Cinética de desaparición de 4CP sobre diferentes AC y sistemas  $\text{TiO}_2$ -AC.

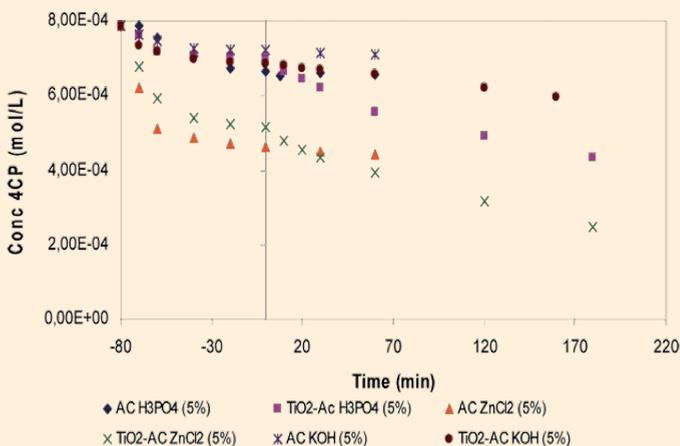
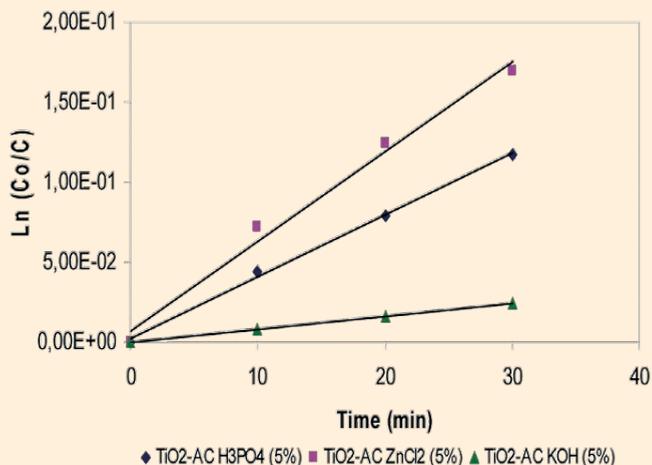


FIGURA 3. Transformación lineal de los datos cinéticos de la figura 2.



4CP en la oscuridad. Podemos observar incluso, que los valores máximos adsorbidos de 4CP sobre el sistema mixto se observaron en las muestras TiO<sub>2</sub>-AC con aquellos AC que tenían los máximos valores de área superficial (tabla 1). Particularmente, esto es cierto para los AC<sub>ZnCl<sub>2</sub></sub> y AC<sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></sub>. Sin embargo, comparando los valores de las tablas 1 y 2, podemos ver que no existe una correlación evidente entre las actividades fotocatalíticas de la Titania, indicada por las constantes aparentes ( $k_{app}$ ) de velocidad de pri-

TABLA 2. Adsorción del 4CP (4CP<sub>ads</sub>) y constantes aparentes de velocidad de primer orden ( $k_{app}$ ).

Sistema	4CP <sub>ads</sub> (%) <sup>a</sup>	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min <sup>-1</sup> )	I <sub>F</sub> <sup>b</sup>
TiO <sub>2</sub>	9.8	2.39	1.00
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>ZnCl<sub>2</sub>-65%</sub>	48.4	2.28	0.95
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>ZnCl<sub>2</sub>-35%</sub>	61.2	2.73	1.14
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>ZnCl<sub>2</sub>-5%</sub>	34.8	5.60	2.34
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>ZnCl<sub>2</sub>-1%</sub>	6.5	1.34	0.56
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-65%</sub>	44.1	1.56	0.65
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-35%</sub>	51.5	2.10	0.88
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-5%</sub>	11.6	3.88	1.62
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-1%</sub>	10.9	2.21	0.92
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>KOH-65%</sub>	32.9	2.99	1.25
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>KOH-50%</sub>	27.4	3.45	1.44
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>KOH-5%</sub>	13.0	8.00	0.33
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>KOH-1%</sub>	5.7	4.74	0.20

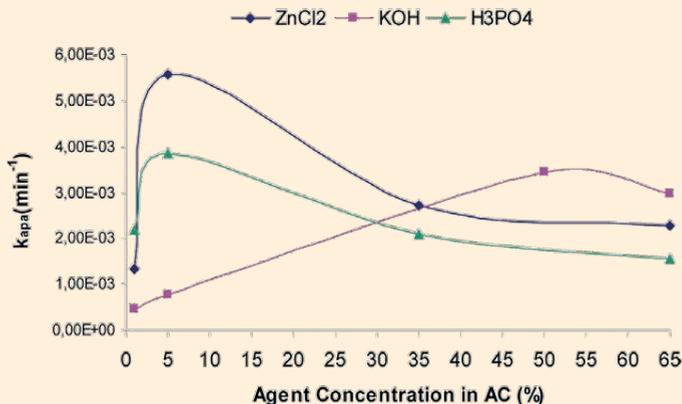
<sup>a</sup> Estimada desde:  $C_0 = 0.78 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . <sup>b</sup> Sinergia o inhibición:  $I_F = [k_{app}(\text{TiO}_2\text{-AC})/k_{app}(\text{TiO}_2)]$ .

mer orden (tabla 2) y los valores de las áreas superficiales ( $S_{\text{BET}}$ ) y/o del pH superficial ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de los AC (tabla 1). Por ejemplo, los sistemas mixtos que más adsorben 4CP en la oscuridad no son aquellos que muestran la mejor fotoeficiencia representada por el factor  $I_{\text{F}}$  de la tabla 2. En otras palabras, aunque a mayores  $S_{\text{BET}}$  de los AC se obtienen mayores adsorciones de 4CP, éste no es el único parámetro que mejora la fotoactividad del semiconductor. En la tabla 2, se puede observar que para el caso de  $\text{TiO}_2\text{-AC}_{\text{ZnCl}_2}$  y  $\text{TiO}_2\text{-AC}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ , estos sistemas adsorben la mayor cantidad de 4CP cuando los AC se prepararon con 35% de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , respectivamente. Sin embargo, también en la tabla 2 se puede apreciar que los sistemas más fotoactivos se obtuvieron cuando los AC se prepararon con concentraciones de sólo 5% de los agentes químicos.

Lo anterior se debe a que estos AC muestran valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  menos ácidos que los preparados con altas concentraciones de los agentes químicos de impregnación. Contrario a lo esperado (Matos *et al.*, 1999, 2001), el presente estudio muestra que ciertos AC ácidos sí presentan un efecto benéfico en la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$ , aun cuando su  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  sea menor que el del  $\text{TiO}_2$  (tabla 1). Es de resaltar que si el pH del medio de reacción es inferior a dicho pH esto traería como consecuencia la protonación masiva de los grupos hidroxílicos presentes en la superficie de la Titania, inhibiendo su fotoactividad (Ollis y Al-Ekabi, 1993). En resumen, dado que los AC son fotoinactivos podemos inferir que existe un efecto cooperativo entre ambos sólidos, es decir, un efecto de sinergia, representado por los valores de  $R > 1$  de la tabla 2. Por el contrario, valores  $R < 1$  indican que la interacción entre AC y el  $\text{TiO}_2$  inhibe la fotoactividad de este último. La figura 4 muestra que algunos AC aumentan la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  ( $k_{\text{app}} > 2,39 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ ), en particular, aquellos AC cuyos valores de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  son ligera o moderadamente ácidos (tabla 1).

Esto concuerda con previos estudios (Ou *et al.*, 2005; Araña *et al.*, 2003b) en donde la adición de pequeñas concentraciones de ácidos orgánicos como el ascórbico o el acético a suspensiones de  $\text{TiO}_2$ , inducen modificaciones superficiales importantes en el fotocatalizador. Dichos estudios muestran que los ácidos carboxílicos al disociarse en fase acuosa se pueden coordinar al centro metálico  $\text{Ti}^{+4}$  del  $\text{TiO}_2$ , inhibiendo la recombinación del par ( $e^{\cdot}, h^{\cdot}$ ) fotogenerado durante la excitación del semiconductor. Este hecho permite la creación de una mayor concentración de radicales hidroxilos ( $\cdot\text{OH}$ ) y supe-

**FIGURA 4.** Constantes aparentes de velocidad en función de la concentración de  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , KOH.



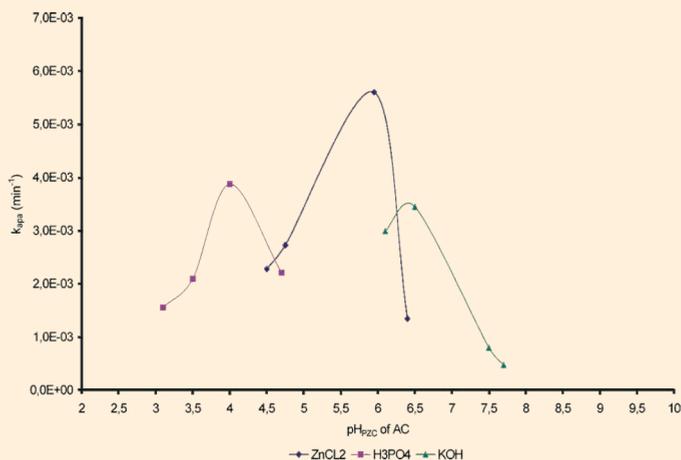
roxos ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) y, en consecuencia, un aumento en la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  en reacciones de fotomineralización de moléculas tóxicas de naturaleza orgánica, particularmente aromáticas como el 4CP. En trabajos previos (Zuloaga *et al.*, 2004), hemos demostrado que los carbones activados preparados por impregnación con ácidos Lewis y/o Brønsted conducen a la formación de grupos funcionales oxigenados del tipo ácido carboxílicos sobre la superficie del AC. Por lo tanto, podríamos pensar que si la concentración superficial de estos grupos es lo suficientemente baja, estaríamos entonces en presencia de un efecto similar. Es decir, en el caso del sistema mixto  $\text{TiO}_2$  con AC ligeramente ácidos, la sinergia observada entre ambos sólidos se puede atribuir a la presencia de pequeñas concentraciones de grupos funcionales oxigenados de naturaleza ácida sobre la superficie del AC, en particular ácidos carboxílicos los cuales inducen modificaciones superficiales en el  $\text{TiO}_2$  a través de la superficie de intercambio que ambos sólidos comparten. En la figura 5, se observa cómo el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC afecta la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$ .

De este modo, parece razonable pensar que el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC tiene una fuerte influencia sobre la capacidad y selectividad de la adsorción del 4CP. Esta sugerencia fue confirmada por el hecho de que durante la fotodegradación catalítica del 4CP se detectaron diferentes distribuciones de productos intermedarios (Cordero *et al.*, 2007b) de acuerdo con el tipo de AC empleado, indicando que existen diferentes sitios superficiales en el fotocatalizador gobernados en mayor proporción por el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC. Estos diferentes sitios superficiales influyen no sólo los mecanismos de adsorción del 4CP sino también su fotodegradación como hemos mostrado en previos trabajos (Matos *et al.*, 2001; Cordero *et al.*, 2007b).

### Agregación superficial del $\text{TiO}_2$

La figura 6 muestra una imagen SEM del  $\text{TiO}_2$  comercial (P25 Degussa) empleada en este estudio, en la que se se puede ver claramente que el  $\text{TiO}_2$  está compuesto por nanoagregados de partículas de forma esférica cuya unidad básica de agregado se encuentra entre 30 y 50 nm.

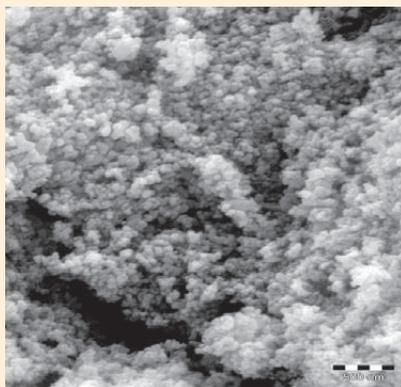
**FIGURA 5.** Tendencias de las constantes aparentes de velocidad como función del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC.



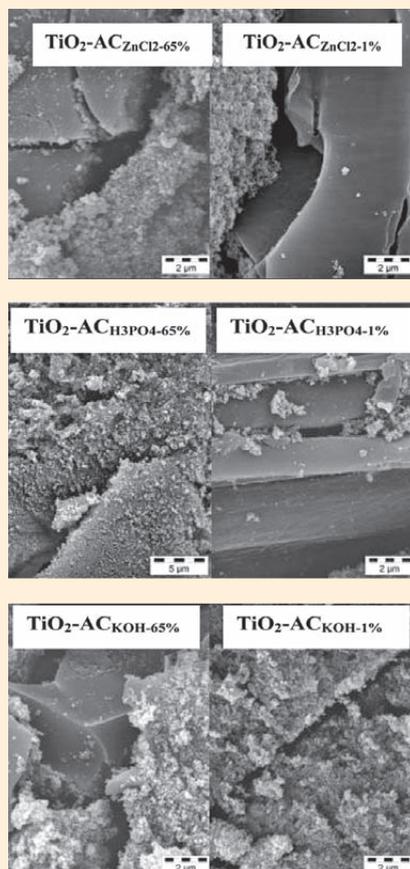
En la figura 7, se muestra una composición de imágenes SEM que nos permiten verificar la influencia del AC sobre la morfología del  $\text{TiO}_2$ . Al comparar las imágenes de la figura 7 con la microscopía de la figura 6, podemos sugerir que a mayor concentración de agente químico se produce un mayor grado de agregación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie del AC. Esto es, cuanto menor es el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC empleado, se promueve una agregación masiva de las nanopartículas del semiconductor. Lo anterior es debido a la presencia de grupos oxigenados del tipo ácido carboxílicos sobre la superficie del carbón activado que discutimos anteriormente.

Como el tamaño promedio de partícula de  $\text{TiO}_2$  empleada en este estudio es del orden de 30nm (Matos *et al.*, 1998) y la escala del estudio SEM es del orden micrométrico, esto indica claramente que durante el proceso de mezcla de ambos sólidos, se indujo la agregación en unos cientos de nanómetros de partículas de  $\text{TiO}_2$ . Igualmente, en la figura 7 se puede ver que con el empleo de los AC menos ácidos las partículas de  $\text{TiO}_2$  muestran un mayor grado de dispersión sobre la superficie de los carbones activados que la desarrollada por los carbones activados con naturaleza más ácida. El aumento o descenso en la fotoactividad (tabla 2) del  $\text{TiO}_2$  es una función dominada principalmente por el  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC. En otras palabras, los AC más ácidos promueven una mayor agregación de partículas del fotocatalizador disminuyendo así la interfase de contacto entre ambos sólidos, lo cual afecta en primer lugar la difusión del contaminante desde el AC hacia las partículas de  $\text{TiO}_2$ . En resumen, cuanto mayor es la agregación de dichas partículas sobre la superficie del AC menor cantidad de ellas podrán ser fotoactivadas y, en consecuencia, se produce un descenso en la fotoactividad. Por tanto, podemos sugerir que existe cierta

**FIGURA 6.** Imagen SEM del  $\text{TiO}_2$  P25 de Degussa.



**FIGURA 7.** Imágenes SEM de algunos de los sistemas  $\text{TiO}_2$ -AC del presente estudio.



transferencia de densidad electrónica (Cordero *et al.*, 2007b) desde AC ligeramente ácidos hacia el TiO<sub>2</sub> lo cual favorece la fotoactividad de este último.

## CONCLUSIONES

El empleo de AC puede inducir tanto efectos benéficos como perjudiciales sobre la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> en la degradación fotocatalítica del 4CP. Se estimó un efecto de sinergia entre ambos sólidos igual a 2.3, 1.6 y 1.4 sobre TiO<sub>2</sub>-AC<sub>ZnCl2-5%</sub>, TiO<sub>2</sub>-AC<sub>H3PO4-5%</sub> y TiO<sub>2</sub>-AC<sub>KOH-50%</sub>, respectivamente. El control de las condiciones de síntesis de AC permite mejorar la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> lo que sugiere que este sistema tiene gran potencial para su empleo en tecnología solar ya que permite obtener agua limpia en periodos de tiempo más cortos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Araña, J., J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melian, C. Fernández Rodríguez, J. Pérez-Peña. (2003b). *Appl. Catal. A: General.*, 299, 274.
- \_\_\_\_\_, J.M. Rodríguez, E. Tello-Rondón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melian, J. Pérez-Peña, G. Colon, J.A. Navio. (2003a). *Appl. Catal. B: Environ.*, 44, 153.
- Biniak, S., A. Swiatkowski, M. Pakula (2001.) en L.R. Radovic (ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, 27, Marcel Dekker, Inc. NY, 131.
- Blake, M. (2001). NREL/TP-510-31319. *Nat. Renew. Energy Lab.* Golden, Co.
- Cordero, T., C. Duchamp, J.-M. Chovelon, C. Ferronato, J. Matos. (2007b). *J. Photochem. Photobiol. A*, 191, 122.
- \_\_\_\_\_, J.-M. Chovelon, C. Duchamp, C. Ferronato, J. Matos. (2007a). *Appl. Catal. B: Environ.*, 73, 227.
- Cordero, T.C., C. Nahas, L. Rojas, J. Matos (2004). *Actas XIX SICAT*, 2007.
- Fox, M.A., y M. T. Dulay. (1993). *Chem. Review*, 341.
- Hermann, J.-M. (1999). *Catal. Today*, 53, 115.
- \_\_\_\_\_, J. Didier, P. Pichat. (1984). *Chem. Phys. Lett.* 108, 618.
- \_\_\_\_\_, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco. (1999). *Catalysis Today*, 54, 255.
- Keshmiri, M., M. Mohseni, T. Troczynski. (2004). *Appl. Catal. B: Environ.*, 53, 209
- Legrini, O., E. Oliveros, A.M. Braun. (1993). *Chem. Review*, 671.
- López-Ramón, M.V., F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. (1999). *Carbon*, 37, 1215.
- Matos, J. M. Labady, A. Albornoz, J. Laine, J.L. Brito. (2005). *J. Molec. Catal. A: Chem.* 228, 189.
- \_\_\_\_\_, M. Labady, A. Albornoz, J. Laine, J.L. Brito, J. Mater. (2004). *Sci.* 39, 3705.
- \_\_\_\_\_, J. Laine, J.-M. Herrmann. (1998). *Appl. Catal. B: Environ.* 18, 281.
- \_\_\_\_\_. (1999). *Carbon*, 37, 1870.
- \_\_\_\_\_, D. Uzcategui, J.L. Brito. (2007). *Appl. Catal., B: Environ.* 70, 461.
- \_\_\_\_\_. (2001). *J. Catal.* 200, 10.
- Ollis, D. F. y H. Al-Ekabi (eds.). (1993). *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. Elsevier, Amsterdam, pp. 375-386.

- Ou, Y., J.D. Lin, H.M. Zou, D.W. Liao. (2005). *J. Molec. Catal. A:Chem.*, 241, 59.
- Torimoto, T., Y. Okawa, N. Takeda, H. Yoneyama *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (1997). 103, 153.
- Takeda, N., T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama. (1995). *J. Phys. Chem.* 99, 9986.
- Zuloaga, C., I. Nestares, A. Nebreda, J. Matos. (2004). *Actas XIX SICAT.*, 1999.