

MODIFICACIÓN DE PLACAS DE CONCRETO CON TiO_2 PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES LÍQUIDOS

Modification of concrete plates with TiO_2 to photocatalytic degradation of water pollutants

RESUMEN

Placas de concreto fueron impregnadas con TiO_2 mediante dos métodos de soporte: painting coating y deposición de una mezcla de cemento gris y TiO_2 , Degussa P-25. El primer método consistió en la aplicación de un sol-gel de TiO_2 formado a partir de tetraetilortosilicato, isopropanol, agua y ácido clorhídrico.

Las propiedades fisicoquímicas de los nuevos materiales fueron determinadas usando Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Infrarroja y de Reflectancia Total Atenuada, pruebas abrasivas, erosivas y fotoquímicas. Las películas obtenidas fueron estables, consistentes, con una buena distribución del semiconductor y con una actividad fotoquímica superior a la del concreto común.

PALABRAS CLAVES: Fotocatálisis Heterogénea, TiO_2 , concreto, painting, sol-gel.

ABSTRACT

Concrete plates were impregnated with TiO_2 using two methods of support: painting coating and deposition of a mixture of gray cement and TiO_2 , Degussa P-25. The first method was the application of TiO_2 sol-gel formed from tetraethylortosilicate, isopropanol, water and hydrochloric acid.

The physicochemical properties of the new materials were determined using Scanning Electronic Microscopy, Infrared Spectroscopy- Attenuated Total Reflectance, abrasive, erosive and photochemical tests. The obtained films were stable, consistent, with a good distribution of the semiconductor and with a photochemical activity superior to common concrete.

KEYWORDS: Heterogeneous Photocatalysis, TiO_2 , concrete, painting, sol-gel.

JORGE A. VELÁSQUEZ

Ingeniero Químico.
Estudiante M. Sc.
Universidad de Antioquia
ejava421@udea.edu.co

ESTELA MONSALVE

Ingeniera Química.
Profesora
Universidad de Antioquia
elibardo@une.net.co

GLORIA RESTREPO

Ingeniera Química, Ph.D.
Profesora
Universidad de Antioquia
gloma@udea.edu.co

LUIS A. RIOS

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor
Universidad de Antioquia
larios@udea.edu.co

JUAN MARIN

Ingeniero Químico, Ph.D.
Profesor asistente
Universidad de Antioquia
jmmarin@udea.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

Las limitaciones actuales y futuras en el uso de los recursos hídricos ubican al desarrollo de tecnologías apropiadas para el tratamiento de aguas entre las metas más importantes de los gobiernos y las comunidades científicas. En este contexto, las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAOs) han sido propuestas como alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con sustancias antropogénicas difícilmente biodegradables, así como para purificar y desinfectar aguas destinadas al consumo humano [1]. Dentro de estas tecnologías, la Fotocatálisis Heterogénea (FH) con dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, es una de las aplicaciones fotoquímicas que más interés ha despertado entre la comunidad científica puesto que, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes [2], es prometedora por ser una tecnología que puede llevar el contaminante hasta la mineralización completa, permite trabajar a condiciones de temperatura y presión ambiente, usar como agente oxidante el aire

atmosférico y permite emplear un catalizador soportado, ahorrando costos respecto a tratamientos con reactivos como el peróxido de hidrógeno o el ozono. Por último, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental [1, 3, 4].

Sin embargo, una de las limitaciones actuales para la aplicación a nivel industrial de la FH y por lo tanto, para el tratamiento de altos flujos de contaminantes líquidos, es la necesidad de emplear grandes espacios que permitan disponer reactores fotoquímicos con altas áreas de material fotoactivo para llevar a cabo los procesos de degradación. No obstante, el diseño de este tipo de reactores fotocatalíticos ha venido evolucionado lentamente y como resultado se ha confinado dicha tecnología para aplicaciones en espacios reducidos y/o para el tratamiento de bajos caudales de contaminantes. Esta situación ha impulsado la búsqueda de nuevas aplicaciones que permitan darle un mayor valor agregado a la FH y con ello una mayor utilización a nivel industrial; de este modo, surge como posibilidad realizar

el soporte del fotocatalizador en materiales comunes que se encuentren en contacto directo con los contaminantes. Uno de ellos es el concreto, el cual, debido a sus excelentes propiedades, ha sido el material de construcción más ampliamente empleado a nivel mundial, tanto en edificaciones como en autopistas. Además de esto, una de las ventajas que este material presenta, es que está expuesto a la radiación solar directa durante una gran parte del día y en el caso de los países tropicales, la mayor parte del año.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto, en el presente artículo se muestra el desarrollo de placas de concreto con propiedades fotocatalíticas, obtenidas a partir de la impregnación del catalizador TiO_2 sobre la superficie externa de las mismas, empleando dos métodos de soporte diferentes: painting coating y soporte de la mezcla de TiO_2 (grados comercial y reactivo) con cemento gris. Las películas obtenidas por estos métodos fueron probadas en la degradación fotocatalítica del colorante naranja de metilo y caracterizadas empleando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía Infrarroja y de Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR) y pruebas de abrasión y de erosión.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Dióxido de Titanio (TiO_2) P-25 grado comercial, Degussa; Isopropil alcohol, GR, Merck; Tetraetil Ortosilicato (TEOS), 98 %, Merck; ácido clorhídrico, 37 %, Carlo Erba; etanol al 99 %, Carlo Erba; agua de acueducto EPM y agua destilada.

2.2 Equipos

Mufla DX-600, Yamato; Espectrómetro Infrarrojo, IRprestige-21, Shimatzu; Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), JEOL- JSM-5910LV con equipo de vacío Denton Vacuum, marca Desk II; Espectrómetro Infrarrojo, IRprestige-21, Shimatzu; balanza analítica Boeco Germany de $120g \pm 0.1mg$; balanza analítica Scout, marca Ohaus de $600g \pm 0.1g$; balanza analítica BP 2215 de Sartorius; bomba sumergible en agua 2E-38 N de Little Giant, Oklahoma City (USA); Ultrasonic Lc 30 H, marca Elma; dispositivo planar de una placa para realizar las pruebas de erosión; horno de convección, Memmert; plancha de agitación, Velp Científica.

2.3 Materiales de soporte

Los materiales de soporte del catalizador fueron 5 placas de concreto de 15 cm de ancho, 40 cm de largo y 1.5 cm de espesor, cada una de ellas preparadas con una mezcla de cemento gris Pórtland tipo I, arenas finas (10 % p/p), medias (80 % p/p) y gruesas (10 % p/p) y agua de acueducto. En el interior de cada placa se dispuso una malla zaranda de hierro de 6*6 (6 agujeros de 6 mm de diámetro, por cada pulgada cuadrada) y con las siguientes dimensiones: 15 cm de ancho y 36 cm de largo.

Las 5 placas empleadas para el soporte se dividen así: dos soportadas por el método sol-gel [5], de acuerdo con las concentraciones de reactivos que se muestran en la Tabla 1. dos más, soportadas con una capa superior de cemento gris Pórtland tipo I mezclado en dos diferentes relaciones en volumen con el TiO_2 , tal como se muestra en la Tabla 2, y por último, una placa sin TiO_2 , utilizada como blanco.

No de placas	Masa de TiO_2 (g)	Volumen de TEOS (ml)
1	3.6	12.0
1	3.6	16.0
Total placas	2	

Tabla 1. Total de placas impregnadas por el método de soporte 1.

Nº de placas	Grado del catalizador	Unidades de volumen	
		Catalizador	Cemento
1	Reactivo	1	1
1	Reactivo	1	2
Total placas	2		

Tabla 2. Total de placas impregnadas por el método de soporte 2.

2.4 Soporte

El fotocatalizador TiO_2 fue impregnado empleando dos métodos de soporte: painting coating y deposición directa de una mezcla de cemento gris y TiO_2 . El primer método consistió en la creación del sol realizando una mezcla de TEOS y agua en isopropanol como solvente, empleando las relaciones molares de agua:TEOS y de Isopropanol:agua que se muestran en la Tabla 3. Posteriormente, la mezcla se dejó en agitación continua por 5 minutos, luego se adicionaron gotas de ácido clorhídrico 3 M. Esta solución se dejó en reposo durante 24 horas. Una vez preparado el sol, se adicionó el TiO_2 y se dejó en agitación durante 10 minutos, la solución resultante se impregnó sobre las placas de concreto empleando un pincel de punta plana, con el cual se aplicaron 6 capas de la mezcla sol-gel cada 5 minutos y alternando la dirección del pincel por cada capa impregnada, primero horizontal y luego vertical. Finalmente, cada placa se dejó en reposo durante 24 horas. Una vez realizada la impregnación, se lavó la película soportada con ácido clorhídrico al 10%.

Nombre de la placa	Relación molar de reactivos	
	Agua/TEOS	Isopropanol/Agua
TEOS-12	2.530	3.090
TEOS-16	1.898	3.090

Tabla 3. Relaciones molares de reactivos empleadas para la preparación del gel correspondiente al método 1.

El segundo método se realizó mezclando el cemento con el catalizador TiO_2 en dos diferentes relaciones en volumen, tal como se muestra en la Tabla 4. El procedimiento consistió en mezclar los reactivos con las relaciones de catalizador:cemento con agua de acueducto hasta obtener una la mezcla homogénea. De dicha mezcla se depositó una capa de un espesor de 0.5 cm sobre cada una de las placas; y se dejó secar a condiciones ambientales por 48 horas.

Nombre de la placa	Relación de reactivos	Relación molar
1:1 reactivo	TiO_2 reactivo /cemento	1/1
1:2 reactivo	TiO_2 reactivo /cemento	1/1
1:1 comercial	TiO_2 comercial /cemento	1/2
1:2 comercial	TiO_2 comercial /cemento	1/2

Tabla 4. Relaciones molares de reactivos empleadas para la preparación de la mezcla correspondiente al método 2.

No se desarrollaron placas con relaciones molares de TiO_2 :cemento = 2:1, dado que, una prueba previa demostró que esta mezcla no presentaba buena consistencia y adherencia a la superficie de las placas de concreto.

2.2 Caracterización

Las películas fotoactivas obtenidas fueron caracterizadas mediante las siguientes pruebas y técnicas analíticas:

2.2.1 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido

Para realizar las pruebas SEM, se tomó una muestra de cada placa con un área superficial de 4 cm^2 . Cuando se aplicó la técnica, se tuvo en cuenta que las composiciones y características superficiales de cada placa pueden variar punto a punto, tanto morfológica como químicamente; por lo tanto, se desarrolló un método que permitiera de manera estadística, encontrar un punto representativo de la superficie de las placas. De esta forma, se hizo un barrido por el área superficial de cada placa y se seleccionaron 6 puntos, de los cuales se eligió uno al azar. A cada muestra y en el punto seleccionado, se le tomaron dos microfotografías a 100 aumentos una composicional y la otra morfológica.

2.2.2 Análisis por Espectroscopía Infrarroja

Para realizar este análisis se emplearon placas de 3 cm^2 , no obstante, las muestras soportadas por el método 2 fueron pulverizadas. Tanto el polvo obtenido como las muestras en forma de placa fueron dispuestos en el ATR. Además de esto, se realizó una prueba a una muestra de cemento Pórtland tipo I.

2.2.3 Pruebas de abrasión y de erosión

Las superficies de las placas de concreto fueron sometidas a pruebas de resistencia a la abrasión, durante 5 minutos, por medio de rozamiento constante con otros materiales abrasivos como papel y tela de poliéster. Para

realizar las pruebas de erosión por ultrasonido se tomaron muestras de 2 cm^2 , cada una de las placas obtenidas fue pesada antes de la prueba y posteriormente depositada en un frasco ámbar de 20 cm^3 el cual fue aforado con una solución al 50 % de etanol en agua. La frecuencia empleada fue de 35 KHz durante un periodo de tiempo de 2 horas. Después de realizada la prueba se retiraron las placas de concreto y se secaron en un horno a $110\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Finalmente fueron pesadas. Las pruebas de erosión con flujos de agua se llevaron a cabo en un dispositivo planar de una placa con un ángulo de 6° y fueron realizadas por triplicado durante 30 horas, haciendo chocar sobre cada una de las placas 5 chorros de agua de acueducto, cada uno con una velocidad aproximada de 3.7 m/s. El diámetro del orificio por donde se inyectaba el agua era de 1.5 mm aproximadamente y el caudal total recirculado de $245.5\text{ cm}^3/\text{s}$.

Estas pruebas no tienen un soporte técnico que las validen; sin embargo, hay que tener presente que el sustrato como base del soporte es el concreto, del cual, son bien conocidas sus propiedades físicas como resistencia a la abrasión. Además de esto, no se han desarrollado pruebas específicas que permitan una caracterización justa y adecuada de este tipo de películas fotoactivas, por lo tanto, las que se muestran corresponden a una simulación de los fenómenos a los cuales normalmente se encuentran sometidos este tipo de materiales pero con un grado de intensidad mayor.

2.2.4 Pruebas de fotoactividad

El sistema de fotodegradación consistió básicamente en la utilización de un reactor fotoquímico tubular en el cual se introdujeron las placas de cemento y una solución de naranja de metilo con una concentración de 30.2 ppm. A cada placa soportada y al blanco se le realizaron pruebas por triplicado de actividad fotocatalítica durante un periodo de tiempo de 4 horas, empleando como fuente de energía lámparas de luz UV de 6W, y tomando una muestra de la solución cada 30 minutos en un frasco ámbar de 20 ml. Las muestras fueron analizadas por colorimetría en un espectrofotómetro que permitió calcular a través de la transmitancia el cambio en la concentración del naranja de metilo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Películas fotoactivas soportadas

Las placas soportadas con el método sol-gel presentaron, aparentemente, una mayor cantidad de TiO_2 en su superficie debido a la apreciable intensidad de color blanco que desarrollaron, a pesar de que la cantidad utilizada de éste, fuera considerablemente inferior a la empleada en el segundo método. En cuanto a las propiedades película soportada, se pudo apreciar que las obtenidas por el método sol-gel presentaron una mayor erosión respecto a las obtenidas por el método de soporte de la mezcla de cemento y TiO_2 , este hecho se evidenció considerablemente en la placa TEOS-12, la cual, en algunas regiones de su superficie presentó erosión del

material soportado que se desprendía con el simple tacto, ver figura 1.

En cuanto a las placas obtenidas por el método de soporte directo de la mezcla de TiO₂/cemento, pudo observarse que presentaron un color grisáceo oscuro y aparentemente una mayor resistencia mecánica. La placa 1:2 reactivo presentó una estructura más compacta y sin agrietamientos tan marcados como la placa 1:1 reactivo.

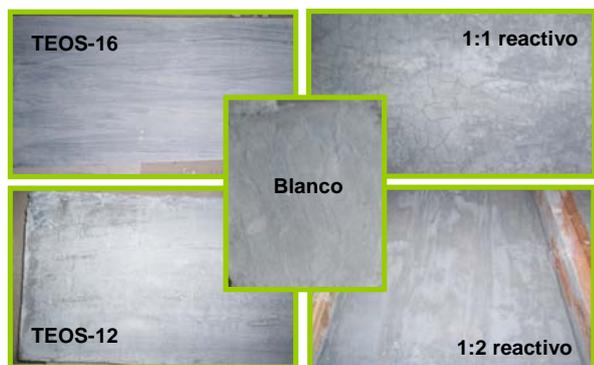


Figura 2. Placas de concreto soportadas.

3.2 Pruebas de fotoactividad

En la Tabla 6 se presentan los porcentajes de degradación del naranja de metilo obtenidos con cada una de las placas soportadas.

Prueba o placa	Degradación (%)
TEOS-12	22.9
TEOS-16	32.4
1:1 Reactivo	21.5
1:2 Reactivo	18.6
Fotólisis	5.2
Absorción	5.9
Blanco	9.3

Tabla 6. Resultados pruebas de actividad fotocatalítica.

3.3 Pruebas de erosión y de abrasión

En cuanto a las pruebas de abrasión, las películas soportadas por el método sol-gel, presentaron un mayor desgaste cuando fueron sometidas a fuerzas de fricción con diferentes materiales comparado con el que presentaron las placas obtenidas por el segundo método. Los resultados obtenidos de las pruebas de erosión se muestran en la Tabla 7

Porcentaje de masa perdida		
Placa	Flujo de agua	Ultrasonido
TEOS-16	5,97	5,78
TEOS-12	6,08	5,02
1:1 Reactivo	4,97	3,36
1:2 Reactivo	3,35	5,08
Blanco	1,27	3,88

Tabla 7. Resultados pruebas de erosión.

En general, se puede decir que las películas fotoactivas que mayor resistencia presentaron a la abrasión y a la erosión fueron las soportadas por la mezcla directa de TiO₂ y cemento mientras que las que menos soportaron este tipo de pruebas fueron las obtenidas por el método sol-gel. Este hecho refleja con mucha consistencia, la realidad de los soportes desarrollados.

3.4 Resultados análisis SEM

Las micrografías SEM de la figura 3 corresponden a la placa 1:1 reactivo, en ellas pueden observarse aglomerados de TiO₂ distribuidos a través de la superficie de la placa, lo cual se evidencia claramente en la micrografía composicional puesto que se pueden apreciar cambios apreciables de tonalidades a través de toda la región, indicando diferencias de composición.

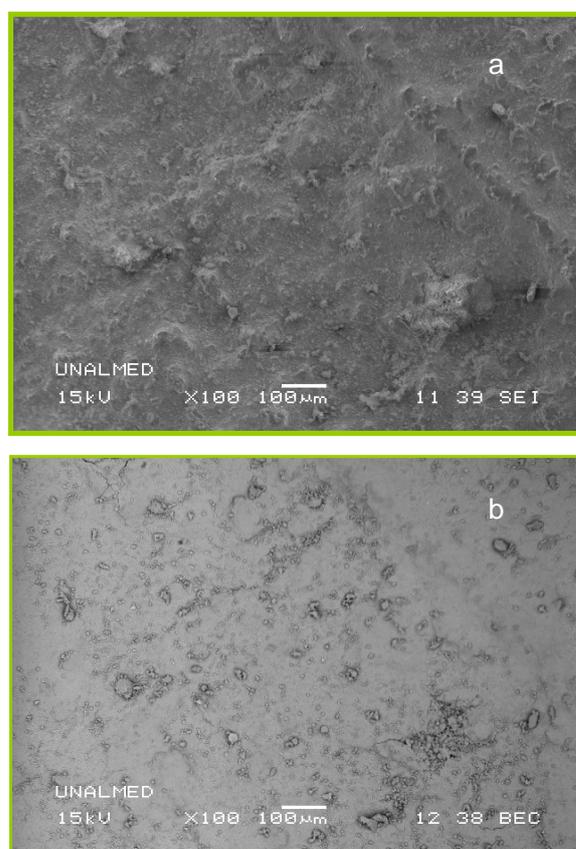


Figura 3. Micrografías SEM tomadas a la placa 1:1 reactivo: a. Morfológica. b. Composicional.

Las micrografías presentadas en la figura 4 corresponden a la placa 1:2 reactivo, en ellas se puede observar que el cemento se encuentra en forma de aglomerado recubriendo al TiO₂ en toda la superficie de la placa, lo cual se puede evidenciar en la micrografía topográfica (SEI) en la que se detallan los montículos blancos que parecen ser aglomerados de catalizador y posteriormente se comparan con los correspondientes en la micrografía composicional (BEC).

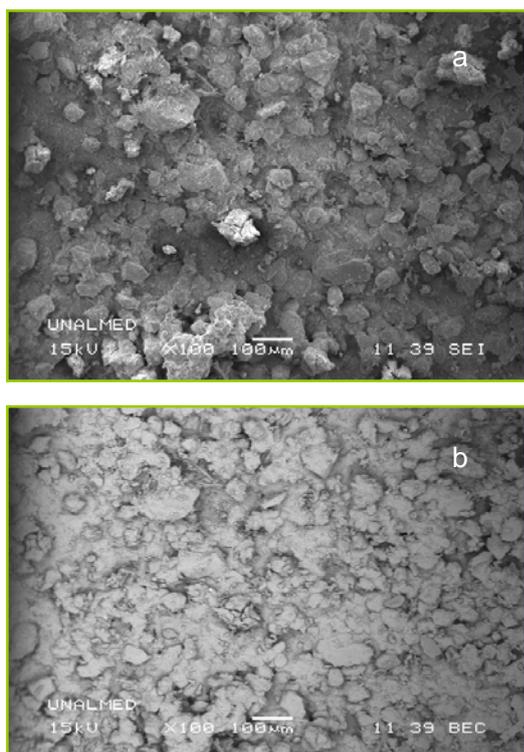


Figura 4. Fotografías SEM correspondientes a las superficie analizada de la placa 1:2 reactivo: a. Morfológica. b. Composicional.

La Figura 5 corresponde a una micrografía topográfica de la placa TEOS-16, en ella se puede observar que la película soportada por el método sol-gel sobre la placa TEOS-16, presenta un agrietamiento microscópico que no fue observado a simple vista durante la caracterización, este agrietamiento, permite comprobar por qué, cuando se realizaron las pruebas de erosión del material, se presentó una pérdida de peso aunque no muy apreciable y/o significativa. No obstante, la superficie que se observa es mucho más estable y presenta menos erosión que la que se observó en la placa TEOS-12 y que se presenta en la Figura 6.

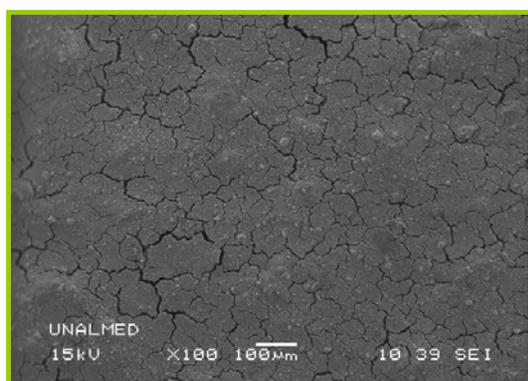


Figura 5. Micrografía correspondiente a la superficie de la placa TEOS-16.

La Figura 6 corresponde a una micrografía topográfica de la placa TEOS-12, en ella puede observarse claramente que el TiO_2 se encuentra soportado con una alta concentración sobre toda la superficie de la placa. Además puede observarse un claro agrietamiento de la película fotoactiva soportada

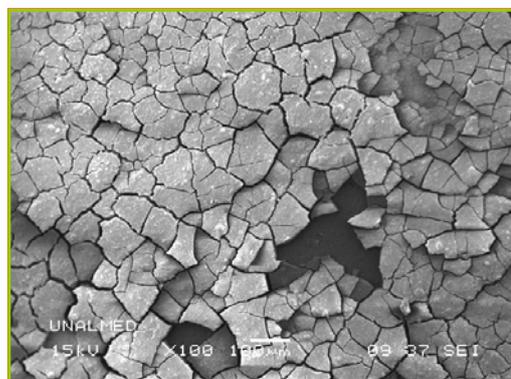


Figura 6. Micrografía correspondiente a la superficie de la placa TEOS-12.

3.5 Resultados Microscopía Infrarroja

En la Figura 7, se muestran los espectros del cemento, el TiO_2 puro y las dos placas obtenidas por el método sol-gel, en ellas se pueden observar los picos característicos que presentan el cemento y el TiO_2 , se puede apreciar además, que la intensidad del pico correspondiente al enlace Ti-O es mayor en la placa TEOS-16 que TEOS-12, lo cual permite inferir que la primera placa contiene mayor cantidad de TiO_2 que la segunda y de este modo, confirmar los resultados observados durante las demás pruebas desarrolladas. En la figura también se puede observar la aparición de un nuevo pico entre $1300-900\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al enlace Si-O-Si [6-8] proveniente del sol-gel (matriz de silicio formada con el TEOS).

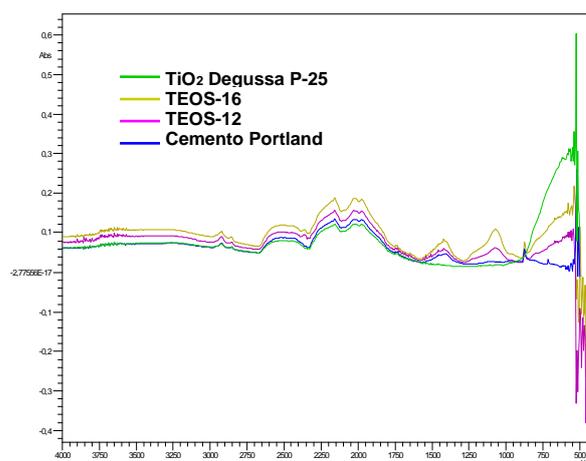


Figura 7. Espectros infrarrojos correspondientes al TiO_2 Degussa P-25, cemento y placas TEOS-12 y TEOS-16.

En la Figura 8 pueden observarse los espectros de las placas obtenidas por el método de soporte utilizando la mezcla de cemento y TiO_2 , así como los espectros del cemento y del TiO_2 . En ellos puede observarse que ambas presentan los mismos picos y con intensidades similares, este hecho pudo haber sido el resultado de la elección de una o ambas zonas de análisis poco representativas en las cuales alguna de las placas o ambas tuvieran cantidades similares de concentración del catalizador, debido posiblemente a un mal mezclado de los componentes y/o rompimiento de un aglomerado durante el proceso de soporte de la mezcla por efecto del suavizado de la superficie que se realiza con palustres para dar el acabado final a la placa.

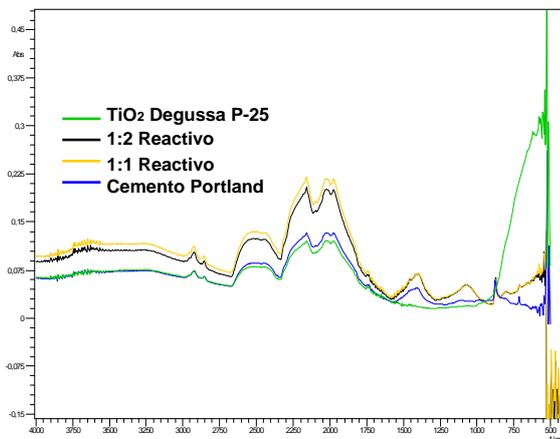


Figura 8. Espectros infrarrojos correspondientes al TiO_2 Degussa P-25, al cemento y a las placas 1:1 y 1:2 reactivo.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ✓ Es posible convertir materiales comunes de construcción que desempeñan actividades específicas, en materiales con propiedades fotocatalíticas de alto valor agregado, puesto que podrían ser utilizados, además de sus aplicaciones convencionales, en procesos de descontaminación y/o desodorización. Estas nuevas propiedades que desarrollan dichos materiales, permitirían contribuir en la disminución de los graves problemas de contaminación que se presentan en la actualidad y posibilitarían a las empresas productoras, tener un nuevo foco de mercadeo de sus productos y de este modo posiblemente les favorecería el incremento de sus beneficios económicos.
- ✓ Es posible utilizar el concreto comercial como material de soporte del TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas en la degradación de contaminantes industriales.
- ✓ Las placas soportadas mediante el método sol-gel utilizaron menor cantidad de fotocatalizador y sin embargo, presentaron una mayor actividad fotocatalítica comparada con la que presentaron las

placas soportadas por el método alterno empleado, no obstante, éstas últimas presentan una mayor resistencia a la abrasión y a la erosión.

- ✓ De modo general, los métodos empleados para soportar el TiO_2 sobre las placas de concreto, produjeron, en la mayoría de los casos, películas fotoactivas, estables, consistentes, con una buena distribución del catalizador y resistentes a las condiciones de abrasión y de erosión causadas por frecuencias ultrasónicas, por el flujo constante de agua a presión y por fuerzas de fricción con materiales sobre su superficie.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Blanco, S. Malato, C. Estrada, E. Bandala, S. Gelover, T. Leal, "Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea," *Purificación de Aguas por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte. CYTED VIII-G*, pp. 51-76, 2004.
- [2] J. P. Scott, D. Ollis, "Integration of Chemical and Biological Oxidation Processes for Water Treatment: II Recent illustrations and experiences". *J. Adv. Oxid. Technol.* vol 2, pp. 374-381, 1997.
- [3] Roberts A. & Associates inc. Manual del Control de la Calidad del Aire. Tomos I y II 2002.
- [4] Granda F., Posada L. "Diseño y Construcción de un fotorreactor tipo monolito empleando luz ultravioleta para degradar VOCs". Tesis de Grado. Universidad de Antioquia, Medellín, 2004.
- [5]. Marín J.M., "Sistemas Fotocatalíticos Basados en Películas de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Soportadas Sobre Vidrio Borosilicato y Poliéster: Aplicaciones en la Degradación de Contaminantes Gaseosos". Tesis Doctoral, Universidad de Antioquia, Capítulo 1, Dic. 2006.
- [6] Hughes T., et all. "Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy". *Advantage Cement Bas Materials*, vol 2, pp. 91-104, 1995.
- [7] Varas, M.J.; et all. "Natural cement as the precursor of Portland cement: Methodology for its identification", *Cement and Concrete Research*, vol 35, pp. 2055 – 2065, 2005.
- [8] Hanna, R.A.; et all. "Solid State ^{29}Si and ^{27}Al NMR and FTIR Study Containing Industrial Wastes and of Cement Pastes Organics". *Cement and Concrete Research*, vol. 25. No. 7, pp.1435-1444, 1995.