

## Soporte de Nuevas Películas de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis

Juan M. Marín<sup>1</sup>, José A. Navío<sup>2</sup>, Luis A. Ríos<sup>1</sup> y Gloria Restrepo<sup>1</sup>

(1) Universidad de Antioquia, Grupo Procesos Físicoquímicos Aplicados, Calle 67 N° 53-108, Apdo. Aéreo 1226, Medellín-Colombia (e-mail: jmmarin@udea.edu.co)

(2) Universidad de Sevilla, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Américo Vespucio N° 49, 41092 Isla de la Cartuja, Sevilla-España (e-mail: navio@us.es)

---

### Resumen

Películas de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  fueron soportadas sobre gránulos de poliéster usando mecanismos de difusión y posterior tratamiento térmico a  $100^\circ\text{C}$ . Se emplearon dos clases de geles. El primero fue preparado usando diferentes cantidades de  $\text{TiO}_2$ , cloruro de metileno y silicona líquida. El segundo fue obtenido por medio del método sol-gel, empleado para producir una matriz de sílice a partir de la hidrólisis el tetraetilo ortosilicato, en un medio orgánico de 2-propanol, en el cual se dispersó el fotocatalizador. Los precursores de cada sistema fueron agregados en diferentes relaciones para determinar su influencia en la estabilidad, propiedades y fotoactividad de las películas. La actividad fotocatalítica fue evaluada en la fotodegradación de metanol en fase gaseosa. Los resultados muestran la producción de materiales con alta resistencia, funcionalidad y actividad así como una fuerte relación entre la actividad fotocatalítica con las propiedades fisicoquímicas.

*Palabras clave: fotoactividad, poliéster, fotocatalisis, soporte de catalizadores, óxido de titanio*

## Support of New $\text{TiO}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Films on Polyester Granules for Photocatalytic Applications

### Abstract

Films of  $\text{TiO}_2$  and of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  were supported on polyester granules using a diffusion mechanism and a posterior thermal treatment to  $100^\circ\text{C}$ . Two kinds of gels were used. The first one was prepared using different amounts of  $\text{TiO}_2$ , methylene chloride and liquid silicone. The second one used the sol-gel method to produce a silica matrix by adding tetraethyl orthosilicate, water and 2-propanol. After that the photocatalyst was dispersed in the gel. The precursors of each system were added in different amounts to determine their influence in the stability, properties and photoactivity of the films. The photocatalytic activity was tested in the methanol photodegradation in gas phase. The results show the production of materials with high resistance, functionality and activity as well as a strong dependence between the photocatalytic activity and efficiency with the physicochemical properties of the films.

*Keywords: photoactivity, polyester, photocatalysis, catalyst support, titanium oxide*

## INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es una tecnología avanzada de oxidación (TAO), la cual ha sido objeto de investigación intensiva durante las últimas dos décadas. Una visión general de los procesos químicos involucrados ha sido obtenida y demostrada en un nivel práctico. El TiO<sub>2</sub> es el semiconductor más usado en fotocatalisis, debido a que es química y biológicamente inerte, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica y química, es abundante y barato, y además posee un gap de energía de 3.2 eV que permite la oxidación de muchos compuestos orgánicos y que puede ser excitado con luz Ultravioleta A (UV-A), la cual puede ser aportada por la luz solar.

En las aplicaciones fotocatalíticas, el TiO<sub>2</sub> puede ser dispuesto en suspensiones o soportado sobre diferentes sustratos como vidrio, cuarzo y metales, dependiendo de la fase en que se realiza el proceso y de la estructura del fotorreactor. Problemas técnicos en el manejo de suspensiones, como aglomeración, segregación y la posterior separación del medio de reacción para la limpieza y reuso del catalizador, han promovido el desarrollado de estudios relacionados con la inmovilización del fotocatalizador TiO<sub>2</sub> sobre diferentes sustratos (Pozzo et al., 1997; Fernández et al., 1995; Gelover et al., 2004; Herbig y Löbmann, 2004), en los cuales generalmente se obtienen materiales con menor área superficial activa, pero con condiciones mecánicas y operacionales apropiadas para ser usados en procesos fotocatalíticos aplicados a situaciones prácticas.

Los materiales poliméricos se constituyen en uno de los sustratos recientemente utilizados, los cuales se encuentran comúnmente en la industria para reemplazar materiales tradicionales como metales, fibras, vidrios y cerámicos, debido a sus propiedades de fuerza, menos peso, facilidad de producción, excelente resistencia mecánica y química, tenacidad, amortiguación y alta resistencia al desgaste. La modificación de polímeros con otros materiales permite obtener nuevos sistemas con propiedades mejoradas, dependiendo de la aplicación particular, tales como: abrasión, resistencia, baja degradabilidad, características ópticas controladas, soportes, barreras o canales, entre otros. En la literatura se encuentran referencias que discuten los efectos del TiO<sub>2</sub> sobre los polímeros (Antón-Prinet et al., 1998; Herbig y Löbmann, 2004; Gesenhues, 2000), principalmente en aspectos mecánicos y físicos como el blanqueamiento de las fibras poliméricas (Yinghong et al., 2002; Sun et al., 2002), y algunas discuten el aumento en la velocidad de degradación del polímero cuando el TiO<sub>2</sub> ha sido previamente incorporado a las fibras (Cho y Choi, 2001; Gesenhues, 2000; Zan et al., 2004; Carneiro et al., 2007), sin embargo en la mayoría de estas investigaciones el composito generalmente ha sido conformado únicamente entre el TiO<sub>2</sub> y el polímero, de tal manera que el fotocatalizador interactúa directamente con el sustrato sin la incorporación de otros compuestos.

Son escasos los estudios de compositos de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-polímeros (Pabón et al., 2004; Lu et al., 2003), los cuales se conforman como materiales funcionales debido a los efectos sinérgicos de los componentes, por un lado las propiedades fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub>, que presenta un efecto pantalla a la radiación ultravioleta, actuando como fotocatalizador hacia el exterior de las películas y protegiendo al polímero de esta radiación, la cual puede degradarlo; así mismo las propiedades fisicoquímicas de SiO<sub>2</sub>, permiten estabilizar las cargas generadas (pares electrón-hueco) en el fotocatalizador, protegiendo de esta manera al polímero y además incrementando el área superficial de las películas (Liu et al., 2004; Yang et al., 2005; Rats et al., 1999); y finalmente las características de los polímeros tales como fácil adaptación a diferentes configuraciones, bajo peso, y alta resistencia mecánica y química, las cuales les constituyen como sustratos con múltiples funciones. Como aplicaciones, son prácticamente inexistentes estudios sobre el desarrollo de películas de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> usando como sustratos polímeros en la degradación fotocatalítica de compuestos presentes en medios líquidos o gaseosos (Herbig y Löbmann, 2004; Goua et al., 2004; Iketania et al., 2003), sólo en los dos últimos años se han realizado varias publicaciones acerca de esta clase de materiales y sus aplicaciones, lo que ubica a estos estudios en un área de investigación muy actual (Marín et al., 2007; Sánchez et al., 2006; Song et al., 2007; Carneiro et al., 2007; Yang et al., 2006).

En este trabajo, se reporta el desarrollo de sistemas fotocatalíticos basados en películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> soportadas sobre gránulos de polietileno tereftalato (PET). Estos sistemas fueron preparados a partir de dos clases de geles y empleando mecanismos de difusión y tratamiento térmico para el soporte. Todos los procedimientos fueron realizados a baja temperatura con el fin de

preservar el material polimérico y contribuir al ahorro de energía. El fotocatalizador seleccionado fue el TiO<sub>2</sub>, Degussa P 25, debido a sus propiedades fisicoquímicas, fotoactividad y amplia aplicación en fotocatalisis (Hoffmann et al., 1995; Mills y Le Hunte, 1997). Se emplearon varias técnicas para caracterizar las propiedades superficiales y ópticas de los materiales desarrollados. La fotoactividad fue evaluada en la degradación de metanol en fase gaseosa, el cual fue seleccionado como molécula modelo debido a que es un típico contaminante en fase gas, pertenece a los compuestos orgánicos volátiles, es representativo de los alcoholes y posee una función alcohol que orienta su adsorción, además está presente en efluentes gaseosos de la industria de la celulosa, pinturas, adhesivo y procesos de fermentación de pan. Como resultados se obtuvieron materiales con alta resistencia, funcionalidad y actividad, evaluada en la fotodegradación de metanol. El procedimiento de soporte desarrollado fue altamente eficiente. Se encontró una fuerte relación entre la actividad fotocatalítica con las propiedades fisicoquímicas de las películas y una importante dependencia con las composiciones iniciales de los geles.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### *Preparación de las Películas de TiO<sub>2</sub> o TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> sobre gránulos de Poliéster*

El sustrato seleccionado fue el polietileno tereftalato (PET) debido a sus propiedades: alto grado de cristalinidad, transparencia, alta resistencia al desgaste, buena resistencia química y térmica. Algunas propiedades físicas del PET empleado son: dureza (Shore D): 85,0 ± 0,0; densidad: 1,406 ± 0,001 g cm<sup>-3</sup>; absorción de agua: 0,05 % (masa) y 0,01 % (volumen). La configuración de los gránulos usados para este estudio consistió en pequeñas piezas de poliéster en forma oval cilíndrica (diámetro principal = 3 mm, diámetro secundario = 2 mm, altura 2 mm). Este material de poliéster fue adquirido de la Empresa ENKA de Colombia S.A.

El fotocatalizador empleado fue el dióxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, Degussa P 25, el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica, lo que hace que sea el material más usado en aplicaciones fotocatalíticas ambientales (Hoffmann et al., 1995; Mills y Le Hunte, 1997). El TiO<sub>2</sub> P 25 empleado es una mezcla de las fases cristalinas anatasa:rutilo en proporción 80:20 en un 99,5 % de pureza, no es poroso, posee una densidad de 3.7 g/cm<sup>3</sup>, un área superficial BET de 50 ± 15 m<sup>2</sup> y un diámetro promedio de 21 nm.

La preparación de las películas se realizó a través de dos rutas con precursores diferentes. La primera ruta se empleó para la producción de los materiales denominados MSD para lo cual se emplearon 0.68 mol de cloruro de metileno (Merck, 99.8%), TiO<sub>2</sub> P 25 y silicona líquida, estos dos últimos en las composiciones presentadas en la Tabla 1. La silicona usada en este estudio constituye un pegante común en presentación líquida de bajo costo, la cual fue empleada como agente ligante del TiO<sub>2</sub> al polímero. Los radicales orgánicos que acompañan la estructura central de la cadena polimérica corresponden a metilos y radicales ésteres.

La segunda clase de materiales, denominados MSG, fue obtenida empleando el método sol-gel para preparar una matriz de silicio a partir de diferentes cantidades molares de tetraetil ortosilicato (TEOS) (Merck, 98%) (Tabla 2), 1 mol agua desionizada y 2.44 mol de 2-propanol (Merck, 99.8%), en medio ácido, el cual se añejó en un reactor de teflón a 25°C and 0.84 atm durante 24 horas. Luego, diferentes cantidades de TiO<sub>2</sub> P 25 (Tabla 2) fueron dispersadas en el gel y posteriormente los gránulos de poliéster se dispusieron en el gel durante 24 horas. Finalmente los materiales fueron sometidos a tratamiento térmico a 100°C durante 1 hora.

El procedimiento de soporte desarrollado fue aplicado a ambas clases de geles, y se fundamenta en la difusión de los componentes de la dispersión hacia la superficie de los gránulos, manteniendo el sistema cerrado a 298 K y 0,84 atm de presión, durante 20 horas. Luego de este procedimiento, los materiales fueron sometidos a tratamiento térmico a 100°C durante 1 hora. Todos los procedimientos fueron realizados a baja temperatura, específicamente el soporte, con el fin de preservar el material polimérico y contribuir al ahorro de energía. Estos procedimientos son esquematizados en la Fig. 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1: Programación de las dispersiones Tipo 1 (precursor silicona)

Materiales MSD	Silicona (% p/p)	TiO <sub>2</sub> (% p/p)
MSD1	0.6	1
MSD2	0.6	7
MSD3	1.2	1
MSD4	1.2	7
MSD5	1.8	1
MSD6	1.8	7
MSD7	2.4	1
MSD8	2.4	3
MSD9	2.4	7

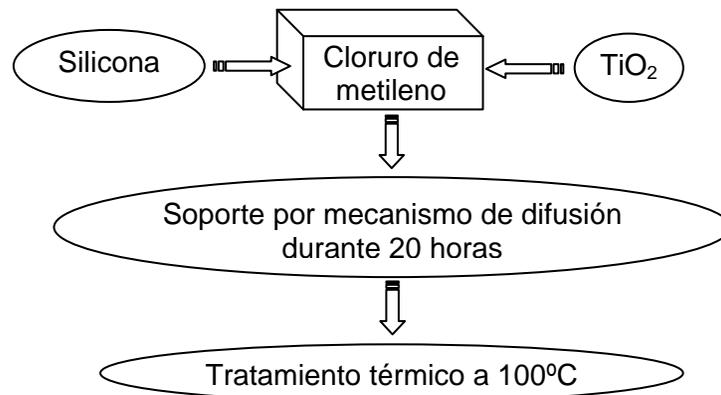
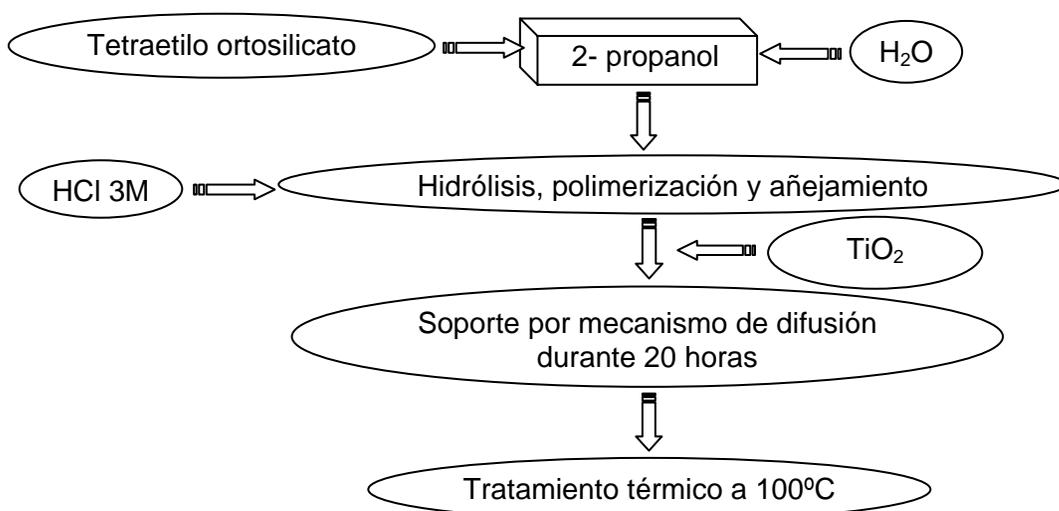
Tabla 2: Programación de las dispersiones Tipo 2 (precursor tetraetilo ortosilicato)

Materiales MSG	TEOS (mol)	TiO <sub>2</sub> (mol)	Relación molar TEOS/TiO <sub>2</sub> $R_{TEOS/TiO_2}$
MSG1	0.5	0.0225	22.2
MSG2	0.75	0.0175	42.8
MSG3	0.75	0.0225	33.3
MSG4	1.00	0.0125	80.0
MSG5	1.00	0.0225	44.4
MSG6	1.25	0.0025	500.0
MSG7	1.25	0.0125	100.0
MSG8	1.25	0.0175	71.4
MSG9	1.25	0.0225	55.5

#### Caracterización y evaluación de la fotoactividad de los materiales desarrollados

Las películas fueron caracterizadas empleando microscopía electrónica de barrido (SEM, equipo JEOL, JSM 540), análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX, equipo JEOL, JSM 540 – detector Link ISIS Pentaflex, Oxford), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS, equipo Leybold Heraeus LHS-10), análisis térmico diferencial (DTA, equipo LINSEIS, STA Platinum Series), espectroscopia de infrarrojo equipado con accesorio de reflectancia total atenuada (FTIR – ATR, equipo FTIR spectrometer SHIMADZU, IR Prestige-21), espectroscopia UV-Visible con accesorio de reflectancia difusa (UV-vis/DR, equipo UV-vis spectrometer PERKIN ELMER, Lambda 9); el área superficial fue determinada por absorción de nitrógeno (método BET, equipo analizador QUANTACHROME, Nova 3200) y se realizaron análisis químicos para la cuantificación del TiO<sub>2</sub> incorporado al soporte (Chun et al., 2001). Se realizaron pruebas de resistencia mecánica, para lo cual los materiales fueron sometidos a ultrasonido en un medio agua:etanol (1:1) durante dos horas; posteriormente se cuantificó nuevamente el TiO<sub>2</sub> presente en las películas.

El montaje experimental utilizado para la degradación fotocatalítica consistió en un sistema en flujo continuo compuesto de tres partes: en la primera etapa se prepara el efluente gaseoso para lo cual el metanol se diluye en aire hasta una concentración de 350 ppmv, en una corriente de 62.5 mL min<sup>-1</sup>. La segunda etapa está constituida por un reactor fotocatalítico cilíndrico (di = 4.2 cm, h = 2.5 cm), fabricado en acero inoxidable, provisto de tuberías de 1/8" que permiten la entrada y salida del efluente. Las muestras de gránulos (1 gramo en cada experimento) se colocan sobre un filtro de fibra de vidrio, ubicado en el plano central del reactor, el cual recibe la radiación emitida por una lámpara PHILIPS HPK 125 W, que entra al reactor a través de un disco en vidrio Pyrex. El rayo emitido es filtrado por medio de un filtro CORNING 0.52 que transmite radiaciones superiores a 340 nm y por un baño de agua que absorbe los rayos infrarrojos para que no sean transmitidos al interior del fotorreactor. La radiación que alcanza las muestras es de 18 mW/cm<sup>2</sup>.

Fig. 1: Esquema del desarrollo de películas de  $\text{TiO}_2$ -Silicona-gránulos de PoliésterFig. 2: Esquema del desarrollo de películas de  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  -gránulos de Poliéster

La tercera parte del sistema consiste en el sistemas de análisis conformado por un cromatógrafo de gases con detector de ionización de llama (CG-FID) (Varian Star 3400) con el que se verifica el avance de la reacción y un segundo cromatógrafo con detector de conductividad térmica (GC 121 MB matrix) con el cual se verifica la mineralización a  $\text{CO}_2$ .

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las películas soportadas presentaron una textura uniforme a simple vista, sin embargo algunos materiales preparados a partir del gel con silicona exhibieron una superficie irregular. Todos los materiales presentaron buena resistencia mecánica ya que las películas no se erosionaron luego de las evaluaciones físicas bajo ultrasonido, comprobados por gravimetría y composición de  $\text{TiO}_2$  antes y después de las pruebas mecánicas. En promedio, la masa de película soportada corresponde al 10 % de la masa de los gránulos sin soportar. Todos los ensayos presentaron alguna clase de soporte a temperaturas de salón; no fueron necesarios tratamientos térmicos a temperaturas mayores a  $100^\circ\text{C}$ . La Figura 3 muestra imágenes de los gránulos de poliéster soportados y sin soportar.



Fig. 3: Imágenes de gránulos de poliéster soportados y sin soportar

*Morfología y composición de las películas*

Imágenes SEM de los materiales MSG muestran que a menor relación  $\text{TEOS}/\text{TiO}_2$  entre los precursores de las dispersiones de soporte se obtienen películas delgadas ( $2.52 \mu\text{m}$ ) e irregulares con poca cantidad de  $\text{TiO}_2$  distribuido homogénea y aisladamente en pequeños aglomerados sobre toda la superficie (Fig. 4.a), mientras que a altas relaciones  $\text{TEOS}/\text{TiO}_2$  la película es más compacta, lisa y uniforme (Fig. 4.b), y al parecer la mayor parte del  $\text{TiO}_2$  incorporado queda dentro de las capas de sílice, observado por EDX. A relaciones medias  $\text{Si}/\text{Ti}$ , la película está bien formada aunque es irregular pero con mayor espesor ( $6.87 \mu\text{m}$ ) y se presentan aglomerados del fotocatalizador más grandes (Figura 4,c) pero asociados a la película (análisis EDX), lo que hace suponer una mayor área superficial expuesta y mayor actividad. El área específica promedio de estos materiales fue de  $3.72 \text{ m}^2/\text{g}$  de material soportado.

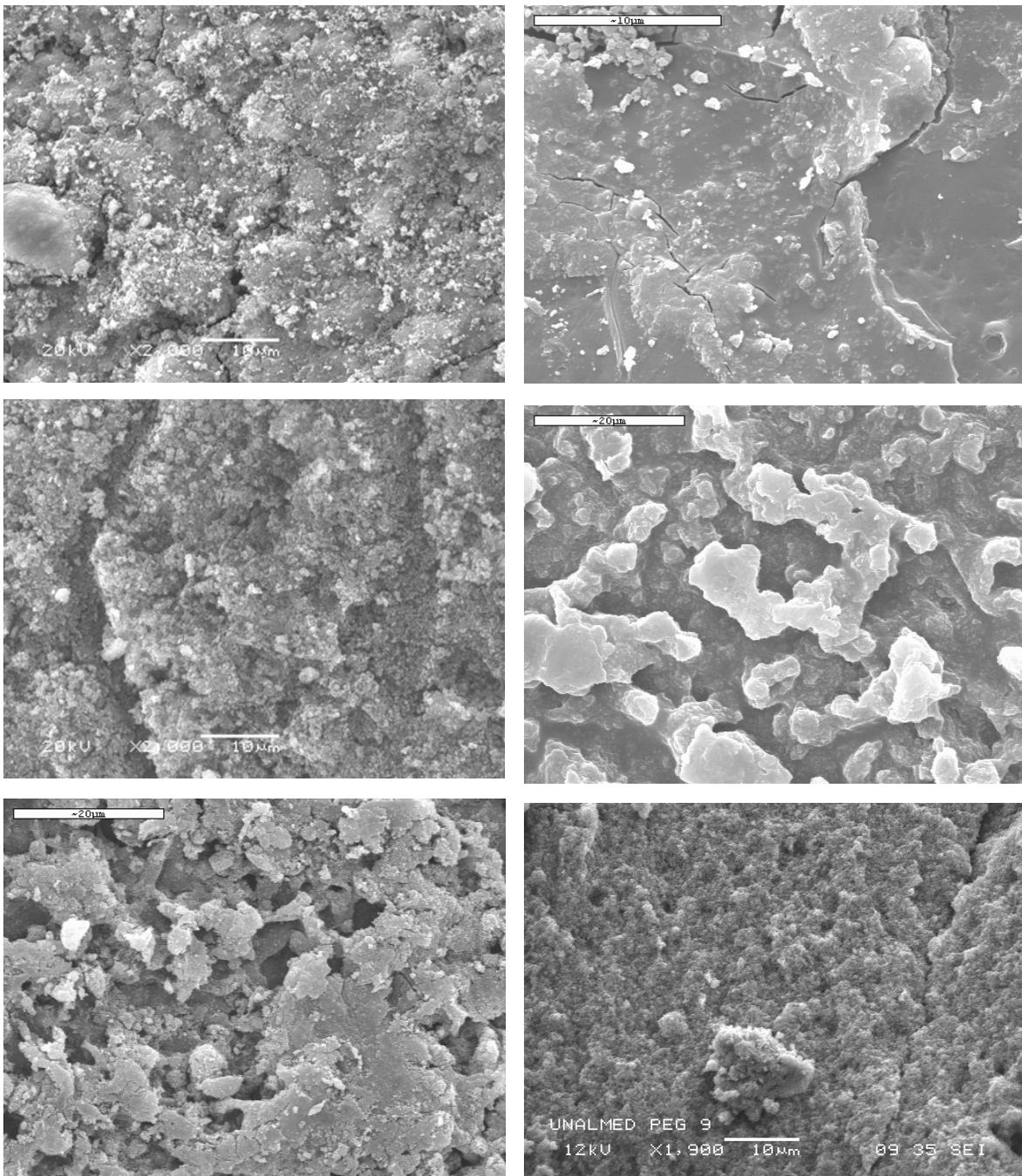


Fig. 4: Imágenes SEM: a) Material MSG1:  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 22.2$ ; b) Material MSG1:  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 500$ ; c) Material MSG1:  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 55.5$ ; d) Material MSD1: % sílice = 0,6 %  $\text{TiO}_2 = 1$ ; e) Material MSD6: % sílice = 2,4 %  $\text{TiO}_2 = 1$ ; f) Material MSD9: % sílice = 2,4 %  $\text{TiO}_2 = 7$ .

El uso de solvente el 2-propanol, el cual fue empleado con los propósitos de producir una transalcoholisis que modificara la hidrólisis y condujera a la policondensación lenta y parcial y por ende a una transición sol-gel no reversible y además disminuir la constante dieléctrica del gel, con respecto a los geles típicos formados a partir de TEOS donde el solvente empleado es el etanol, permitió conformar un gel de mayor peso molecular, densidad y viscosidad, manteniendo los monómeros de sílice separados hasta la dispersión del TiO<sub>2</sub>, facilitando de esta manera su incorporación.

Los materiales MSD preparados con mayor composición en sílica y poca cantidad de TiO<sub>2</sub>, presentan superficies con textura compacta, sin poros y lisa aunque no plana ni uniforme (Fig. 4.d), diferentes a las superficies con poca sílica donde se presentan aglomerados dispersos y desordenados (Fig. 4.e). De otra parte, los materiales con mayor cantidad de fotocatalizador exhiben una superficie más uniforme, rugosa y con pequeñas porosidades (Fig. 4.f), presentando un área aparentemente más adecuada para las reacciones superficiales y un área específica promedio de 2.80 m<sup>2</sup>/g de material soportado. En general, los materiales MSD presentaron mayor consistencia y películas más densas.

Análisis de composición de TiO<sub>2</sub> muestran que se presenta una buena incorporación de TiO<sub>2</sub> en las películas, alrededor de 0,080 g of TiO<sub>2</sub> (para materiales MSG) and 0,056 g of TiO<sub>2</sub> (para materiales MSD), por gramo de material soportado. Los análisis de la superficie de materiales MSG, realizados por EDX, muestran que la composición de la superficie en cuanto a la relación Si/Ti es muy próxima a la relación correspondiente a los precursores TEOS/TiO<sub>2</sub> en el gel inicial. De otra parte, análisis térmicos diferenciales revelaron la presencia de solvente retenido y precursores sin reaccionar en los materiales MSG, a través de dos picos endotérmicos a 82°C and 112°C correspondientes a la eliminación del 2-propanol residual y a la condensación de grupos etilo en el primer evento y la eliminación de agua molecular absorbida, en el segundo. Los materiales MSD no mostraron eventos importantes.

Los análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X del material MSG3 ( $R_{TEOS/TiO_2} = 42,8$ ), material con un buen recubrimiento, muestran los enlaces O-Ti (530,7 eV) (Fig. 5) y sugieren la presencia de enlaces Ti-O-X, donde X=C ó H con un pico a 531,9 eV, no marcado en la Fig. 5 y que puede superponerse al enlace O-C (531,36 eV), en la deconvolución a este espectro. Los espectros de O (1s) que representan los enlaces O-Ti y O-Si de estos materiales muestran valores más cercanos que los correspondientes a los óxidos individuales de una mezcla física, revelando la existencia de cierta interacción Si-O-Ti en la película (Pabón et al., 2004).

### Propiedades ópticas

La Fig. 6 muestra los espectros de transmitancia, obtenidos por reflectancia difusa, de los materiales preparados. Los espectros muestran alta transmitancia con considerable variación en la absorción dependiendo de la clase de material. Los materiales obtenidos a partir de los geles con sílica presentaron mayor absorción con el incremento en la cantidad de TiO<sub>2</sub> presente en el gel precursor (Fig. 6) y su incorporación a la película con exposición en las capas de la superficie más expuestas, lo que es corroborado por la similitud en la energía de la banda prohibida aparente de estos materiales, próximas a 3,2 eV, la cual corresponde a la banda prohibida del TiO<sub>2</sub>, P-25 Degussa, para todos los materiales. La absorción no se alteró de manera importante con cambios en la cantidad de sílica, aunque en películas con la misma cantidad de TiO<sub>2</sub>, la absorción disminuyó para aquellos materiales donde las películas presentaron mayor grado de densificación y compactación, de acuerdo a la discutido en la sección de morfología y composición de las películas.

La banda prohibida *aparente* de los materiales desarrollados,  $E_{gap\text{aparente}}$ , incluyendo la película y el sustrato, fue calculada extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función Kubelka Munk al eje de la abscisas correspondiente a la energía medida en eV (Kubelka Munk vs. energía). La función Kubelka Munk fue calculada a partir de los datos de absorción medidos por reflectancia difusa (Vera y Aragón, 2005; Tandon y Gupta, 1970).

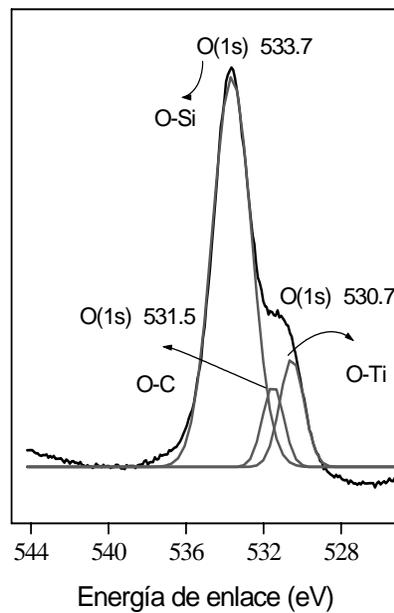


Fig. 5: Espectros XPS y deconvolución para el nivel O(1s) del soporte MSG3

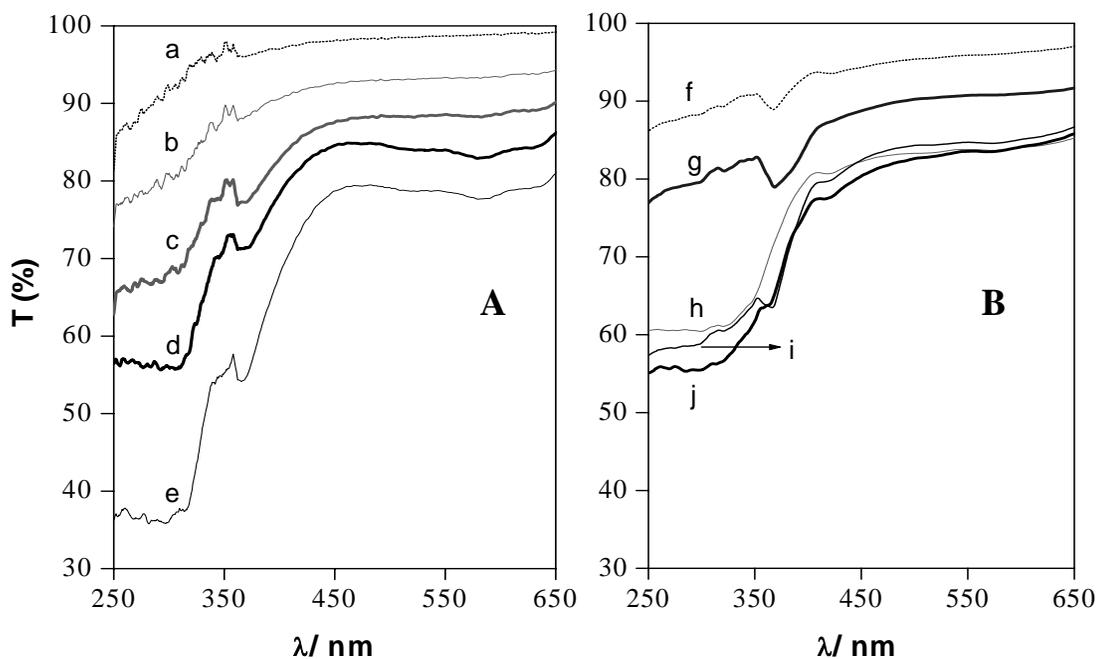


Fig. 6: Espectros de reflectancia difusa de los materiales: A. Materiales MSG: a) MSG6  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 500$ , b) MSG9  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 55.5$ , c) MSG5  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 44.4$ , d) MSG3  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 33.3$ , e) MSG gránulo de poliéster PET; B. Materiales MSD: f) MSD7: 2.4,1, g) MSD9: 2.4,7, h) MSD6: 1.8,7, i) MSD2: 0.6,7, j) MSD7: 1.2,7.

Los materiales MSG presentan mayor absorción al disminuir la relación molar  $\text{TEOS}/\text{TiO}_2$ , como puede ser observado en la Fig. 6. La energía de la banda prohibida aparente de todos los materiales MSG fue mayor que la del  $\text{TiO}_2$ , P-25 y presentó tendencia a disminuir al aumentar la relación dicha Si/Ti hasta un valor de 80 a partir del cual la tendencia se invierte, este comportamiento es atribuido a la diferente composición de las películas, con una mayor exposición de  $\text{TiO}_2$  en las primeras capas de superficie durante las primera etapa de tendencia y una mayor exposición de la matriz de silicio en la segunda, Fig. 7.

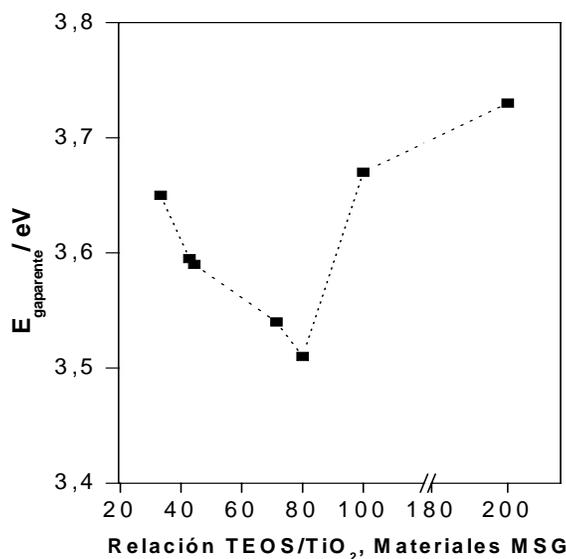


Fig. 7: Energías de las bandas prohibidas aparentes de los materiales MSG

#### Actividad fotocatalítica

Los porcentajes de degradación de metanol obtenidos con el cambio en la relación molar  $\text{TEOS}/\text{TiO}_2$  en los materiales MSG fueron similares, presentando un comportamiento variable para las relaciones más bajas y una tendencia a estabilizarse alrededor del 15 % para  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2}$  cercanas a 100, Fig. 8,a. Esta tendencia podría estar directamente influenciada por la energía de la banda prohibida aparente, como suma de los efectos electrónicos de las interacciones de los átomos presentes, la cual presenta una tendencia similar, sin embargo otras propiedades como el área superficial y la morfología también explican estos resultados.

La actividad fotocatalítica de las películas depende de los tratamientos de cada ruta de preparación las cuales tienen una decisiva influencia en las propiedades físicas de los soportes. Las películas obtenidas a partir de la matriz de sílice sintetizada por sol-gel presentan grandes diferencias en la composición, morfología y textura de superficie debidas principalmente a la cantidad de sílice en gelificación, que controla la cantidad de  $\text{TiO}_2$  que se incorpora a la película, y además el grado de compactación de superficie y en consecuencia el área superficial. Materiales con superficies irregulares, mayor hidratación (análisis FTIR) y aglomerados del fotocatalizador más grandes, asociados a las capas más expuestas permitieron obtener los mayores porcentajes de degradación.

La influencia de la cantidad de sílica de los materiales MSD en la eficiencia de los soportes en la degradación de metanol se muestra en la Fig. 8,b, el comportamiento observado se atribuye a que porcentajes por debajo de 0,6 % de sílica son bajos para la fijación del  $\text{TiO}_2$  a la superficie del gránulo mientras que porcentajes por encima de 1,5% de sílica además de cubrir el fotocatalizador, producen una superficie menos hidroxilada (observado por análisis FTIR), como consecuencia de su hidrofobicidad, e inactivan de alguna manera la superficie al hacerla compacta y lisa, como se mencionó anteriormente. Materiales con porcentajes de sílica alrededor del 1,2 %, muestran alta rugosidad de la superficie resultado de la presencia de montañas y valles, lo cual le confiere mejores propiedades de superficie para favorecer el proceso de fotodegradación, no sólo una mayor área superficial sino también un mejor ambiente para una mayor reflexión de la luz, incrementando la absorción de fotones (Arabatzi et al., 2002). El perfil de degradación de metanol con el aumento en la cantidad de  $\text{TiO}_2$ , a 1,2 % de sílica, presenta una tendencia común y similar a la de fotocatalizadores soportados sobre otros tipos de sustratos o concentraciones en sistemas dispersos, Fig. 8,b. Este perfil sugiere soportar una mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  bajo las mismas condiciones con el fin de alcanzar degradaciones más altas, sin embargo no es posible pues cantidades mayores a 0,06 moles de  $\text{TiO}_2$ , con iguales cantidades de los otros componentes, producen películas que erosionan.

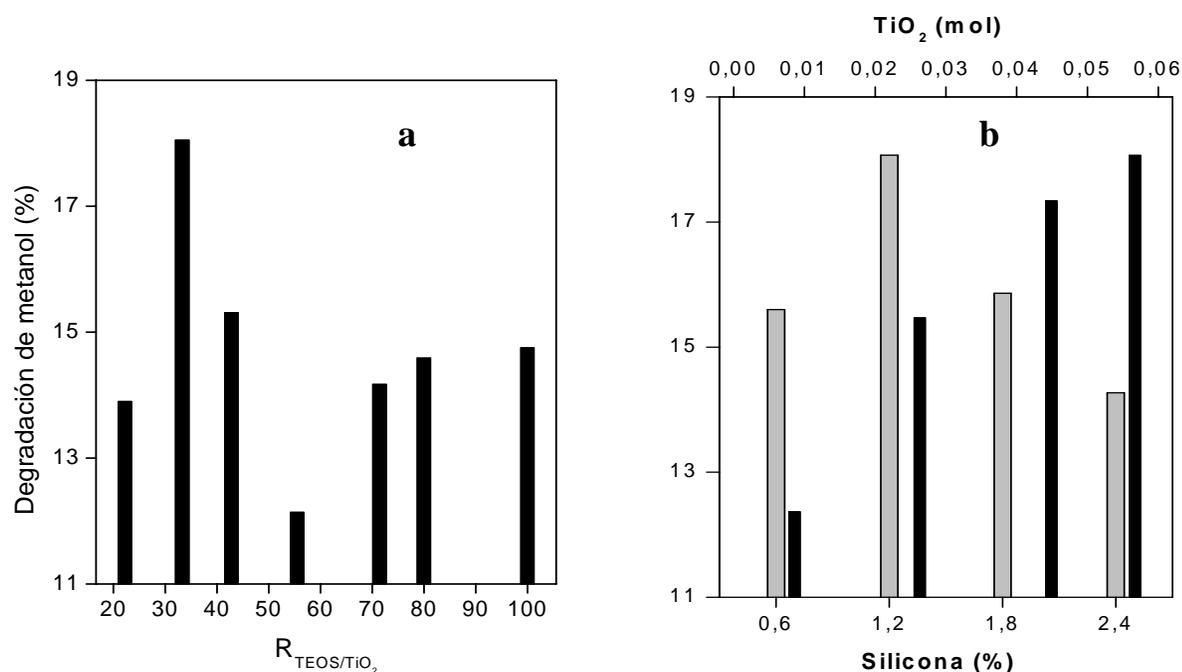


Fig. 8: Fotodegradación de metanol: a) materiales MSG con diferente  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2}$ ; b) diferente cantidad de  $\text{TiO}_2$  empleando 1.2 % de sílica (barras negras) y diferentes porcentajes de sílica empleando 0,0567 mol de  $\text{TiO}_2$  (barras grises) en los materiales MSD.

El mayor porcentaje de mineralización obtenido en estado estacionario con las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  fue 2% con el material MSD4 y 4% con el material MSG3. Experimentos realizados con  $\text{TiO}_2$  P25 sin soportar y bajo las mismas condiciones experimentales condujo a una degradación de metanol del 46% y una mineralización del 9%.

## CONCLUSIONES

Películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  fueron soportadas sobre gránulos de poliéster empleando diferentes geles precursores y mecanismos de difusión para la deposición sobre el sustrato polimérico; todos estos procedimientos fueron desarrollados a bajas temperaturas.

El procedimiento desarrollado para el soporte de  $\text{TiO}_2$  sobre gránulos de poliéster a partir de diferentes clases de geles fue muy eficiente. Este procedimiento, el cual combina el método sol-gel con mecanismos de difusión y fijación por tratamiento térmico, es sencillo, limpio y permite obtener películas de alta resistencia, funcionalidad y actividad, características importantes para aplicaciones en reactores a piloto y planta bajo condiciones de flujos altos y turbulentos.

La morfología, textura y propiedades ópticas de las películas soportadas es fuertemente influenciada por las proporciones y clases de los reactantes en el gel de soporte. Estas propiedades condicionan decididamente la actividad de las películas. La composición de Si/Ti de las superficies es similar a la relación correspondiente al gel de síntesis.

Los materiales con mejores propiedades y actividad fotocatalítica en la degradación de metanol fueron obtenidos de geles con  $R_{\text{TEOS}/\text{TiO}_2} = 33.3$  en los materiales MSG y 1.2% de sílica empleando 0.0586 mol of  $\text{TiO}_2$  en los materiales MSD. Estos sistemas presentan películas con las mejores propiedades superficiales y absorción de radiación UV.

Los porcentajes de degradación de metanol y mineralización obtenidos son relativamente buenos, así 18 % and 4% para los materiales MSG y 18,1 and 2 % para los materiales MSD. Aunque estas eficiencias son bajas comparadas con las obtenidas al emplear  $\text{TiO}_2$  P-25 en polvo, estos materiales presentan alta versatilidad para adaptarse a diferentes diseños de fotoreactores.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado gracias a COLCIENCIAS (Instituto Colombiano para el desarrollo de la ciencia y la tecnología "Francisco José de Caldas") y la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. Los autores agradecen al Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla, CSIC-Universidad de Sevilla, Sevilla y al "Ministerio de Educación y Ciencia" España.

## REFERENCIAS

- Anton-Prinet, C. y otros cuatro autores; *Photoageing of Rigid PVC—IV. Effects of Titanium Dioxide*, Polymer Degradation and Stability: 61(2), 211-216 (1998).
- Arabatzi, I.M. y otros seis autores; *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*: 149(1-3), 237-245 (2002)
- Carneiro, J. y otros seis autores; *Iron-doped Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Sputtered Coatings on Plastics for Self-cleaning Applications*, Materials Science and Engineering B: 138(2), 144-150 (2007).
- Cho, S. y W. Choi; *Solid-phase Photocatalytic Degradation of PVC—TiO<sub>2</sub> Polymer Composites*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry: 143(2-3), 221-228 (2001).
- Chun, H., W. Yizhong y T. Hongxiao; *Preparation and Characterization of Surface Bond-conjugated TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and Photocatalysis for Azo Dyes*, Applied Catalysis B: Environmental: 30(3-4), 277-285 (2001).
- Fernández, A. y otros siete autores; *Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Supported on Various Rigid Supports (Glass, Quartz and Stainless Steel). Comparative Studies of Photocatalytic Activity in Water Purification*, Applied Catalysis B: Environmental: 7(1-2), 49-63 (1995).
- Gelover, S., P. Mondragón y A. Jiménez; *Titanium Dioxide Sol–Gel Deposited over Glass and its Application as a Photocatalyst for Water Decontamination*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry: 165(1-3), 241-246 (2004).
- Gesenhues, U.; *Influence of Titanium Dioxide Pigments on the Photodegradation of Poly(vinyl chloride)*, Polymer Degradation and Stability: 68(2), 185-196 (2000).
- Goua, Y., D. Chen y Z. Su; *Photocatalyst of Nanometer TiO<sub>2</sub>/conjugated Polymer Complex Employed for Depigmentation of Methyl Orange*, Applied Catalysis A: General, 261(1), 15–18 (2004).
- Herbig, B. y P. Löbmann; *TiO<sub>2</sub> Photocatalysts Deposited on Fiber Substrates by Liquid Phase Deposition*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry: 163(3), 359-365 (2004).
- Hoffmann, M.R., S.T. Martin, W. Choi y D.W. Bahnemann; *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews: 95(1), 69-96 (1995).
- Iketania, K. y otros cuatro autores; *Sol–gel-derived TiO<sub>2</sub>/poly(dimethylsiloxane) Hybrid Films and their Photocatalytic Activities*, Journal of Physics and Chemistry of Solids: 64(3), 507–513 (2003).
- Liu, Y., J.Y. Lee y L. Hong; *In Situ Preparation of Poly(ethylene oxide)—SiO<sub>2</sub> Composite Polymer Electrolytes*, Journal of Power Sources: 129(2), 303-311 (2004).
- Lu, Z., G Liu y S. Duncan; *Poly(2-hydroxyethyl acrylate-co-methyl acrylate)/ SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Hybrid Membranas*, Journal of Membrane Science: 221(1-2), 113-122 (2003).
- Marín, J.M. y otros cuatro autores; *Preparation of TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Films on Polyester Granules for Photocatalytic Applications*, Journal of Advanced Oxidation Technologies: 10(2), 421-428 (2007).

- Mills, A. y S. Le Hunte; *An Overview of Semiconductor Photocatalysis*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry: 108(1), 1-35 (1997).
- Pabón, E., J. Retuert, R. Quijada y A. Zarate; *TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Oxides Prepared by a Combined Sol-Gel and Polymer Inclusion Method*, Microporous and Mesoporous Materials: 67(2-3), 195-203 (2004).
- Pozzo, R.L., M.A. Baltanás y A.E. Cassano; *Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art*, Catalysis Today: 39(3), 219-231 (1997).
- Rats, D., V. Hajek y L. Martinu; *Micro-scratch Analysis and Mechanical Properties of Plasma-deposited Silicon-based Coatings on Polymer Substrates*, Thin Solid Films: 340(1-2), 33-39 (1999).
- Sánchez, B. y otros siete autores; *Preparation of TiO<sub>2</sub> Coatings on PET Monoliths for the Photocatalytic Elimination of Trichloroethylene in the Gas Phase*, Applied Catalysis B: Environmental: 66(3-4), 295-301 (2006).
- Song, L. y otros cinco autores; *Photodegradation of Phenol in a Polymer-modified TiO<sub>2</sub> Semiconductor Particulate System under the Irradiation of Visible Light*, Catalysis Communications: 8(3), 429-433 (2007).
- Sun, R.D. y otros cuatro autores; *TiO<sub>2</sub>/polymer Composite Materials with Reduced Generation of Toxic Chemicals during and after Combustion—Effect of HF-treated TiO<sub>2</sub> Polymer Degradation and Stability*: 78(3), 479-484 (2002).
- Tandon, S.P. y J.P. Gupta; *Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique*, Physica Status Solidi (b): 38, 363-367 (1970).
- Vera, C.M.C. y R. Aragón; *Evidencia Óptica de Semiconductores Directa en  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>*, Anales AFA : 17, 170-172 (2005).
- Yang, S.H., T.P. Nguyen, P. Le Rendu y C.S. Hsu; *Optical and Electrical Investigations of Poly(p-phenylene vinylene)/silicon Oxide and Poly(p-phenylene vinylene)/Titanium Oxide Nanocomposites*, Thin Solid Films: 471(1-2), 230-235 (2005).
- Yang, Y.H., Y.S. Han y J.H. Choy; *TiO<sub>2</sub> Thin-films on Polymer Substrates and their Photocatalytic Activity*, Thin Solid Films: 495(1-2), 266 – 271 (2006).
- Yinghong, X., W. Xin, Y. Xujie y L. Lude; *Nanometre-sized TiO<sub>2</sub> as Applied to the Modification of Unsaturated Polyester Resin*, Materials Chemistry and Physics: 77(2), 609-611 (2002).
- Zan, L., L. Tian, Z. Liu y Z. Peng; *A New Polystyrene-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Film and its Photocatalytic Degradation*, Applied Catalysis A: General: 264(2), 237-242 (2004).