



APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS DE MATERIALES COMPUESTOS NITRURO DE CARBONO POLIMERIZADO/TiO₂ DEFICIENTES EN OXÍGENO Y CON ABSORCIÓN DE LUZ VISIBLE

Manuela Manrique-Holguín,¹ Juan M. Padró,² Nicolas R. Ronco,² Karina G. Irvicelli,² Jorge A. Donadelli,² Luis R. Pizzio,¹ Julián A. Rengifo-Herrera¹

¹ Laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación y Fotocatálisis (LAPh), Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, Dr. Jorge J. Ronco, CONICET, UNLP, CICPBA; ² CONICET, YPF TECNOLOGÍA S. A. Av. Del Petroleo s/n – (Entre 129 y 143), (1925) Berisso – Buenos Aires, Argentina.

Correo electrónico de contacto: manuelamanrique@quimica.unlp.edu.ar

El TiO₂ ha sido el fotocatalizador por excelencia debido a su alta estabilidad y actividad fotocatalítica. Sin embargo, una de sus principales deficiencias radica en su incapacidad de absorber luz visible limitando sus aplicaciones solares. Para superar este inconveniente, se han estudiado diferentes maneras de ampliar su absorción de luz. Una de las más exploradas en la actualidad, es la preparación de materiales compuestos de TiO₂ conteniendo semiconductores de baja energía prohibida (E_g) generando heterouniones tipo II o esquemas S o Z [1]. El nitruro de carbono polimerizado (PCN) es un semiconductor libre de metales preparado a partir de la pirolisis de urea, tiourea o melamina. Este material presenta una E_g de alrededor de 2,7 eV permitiéndole absorber luz visible. Además, presenta un potencial redox de su banda de conducción (BC) muy negativo (E⁰= 1,3 V vs. ENH) permitiéndole participar de manera exitosa en reacciones fotocatalíticas reductivas.

En este trabajo se prepararon, vía sol-gel, dos materiales de TiO₂ conteniendo 30 (T/U30%) y 80% (T/U80%) (p/p) de urea calcinándolos a 450 °C por 1 h. Mediante una estrategia de caracterización multitécnicas utilizando DRS, FTIR, TGA-FTIR, EPR a 77 K y DRX, se pudo evidenciar la presencia de PCN, anatasa TiO₂ y absorción de luz visible a longitudes de onda comprendidas entre 400 y 500 nm en los materiales. La concentración de PCN fue determinada mediante TGA en atmosfera de aire alcanzando valores de 1,1 y 0,8% (p/p) para los materiales T/U30% y T/U80%, respectivamente. Mediante EPR a 77 K, se detectaron sitios de Ti³⁺ debido a la presencia de vacancias de oxígeno generadas durante la síntesis. La actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación de verde de malaquita (VM), una tinta de trifenilmetano (en atmosfera de aire) y en la conversión reductiva de nitrobenzeno (NB) (en atmosfera de nitrógeno) a anilina (A) bajo irradiación LED UVA (365 nm) y azul (420 nm). Se encontró que el PCN puro presentó la mayor actividad fotocatalítica en la degradación de VM tanto bajo irradiación LED UVA como azul, en cambio los materiales T/U y TiO₂ puro presentan actividades semejantes. Por otro lado, la conversión de NB a A utilizando TiO₂ puro fue del 100% luego de 15 min de irradiación LED UVA. Estos porcentajes cayeron a 67% en los materiales T/U30% y T/U80%. A pesar de que el PCN presentó una muy eficiente reducción de NB, este no produjo anilina, pero si otros subproductos de reducción como nitrosobenceno (NSB), azobenceno (AZ) y azobibenceno (AZY) tanto bajo luz LED UVA como azul. Por otro lado, los materiales T/U30% y T/U80% mostraron la generación de A en muy bajas concentraciones (detectables, pero no cuantificables) y de NSB y AZ bajo luz LED azul. Los resultados obtenidos permitieron concluir que los materiales compuestos PCN/TiO₂ preparados vía sol gel y utilizando urea como precursor de PCN no presentaron una alta actividad fotocatalítica tanto bajo luz UVA como visible, debido a que su superficie presentó una alta deficiencia en oxígeno generando sitios de recombinación electrón-hueco.

Referencias

[1] Rengifo-Herrera, J.A.; Osorio-Vargas, P.; Pulgarin, C. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 425, 127979.