

---

## **Películas de TiO<sub>2</sub> modificado con paladio: evaluación de las propiedades de absorción de radiación y eficiencia fotocatalítica en un microrreactor**

**Martin, Marcela V.,<sup>1</sup> Rossi, Lucia,<sup>2</sup> Eusebi, Ana L.,<sup>1</sup> Rosso, Janina A.,<sup>3</sup> Villabrille, Paula I.,<sup>2</sup> Satuf, María L.<sup>1\*</sup>**

*(1) INTEC (CONICET/UNL), Ruta Nacional 168, Km. 461,5 - Paraje "El Pozo", CP 3000, Santa Fe, Argentina. (2) CINDECA (CONICET/UNLP), CP 1900 La Plata, Argentina. (3) INIFTA (CONICET/UNLP), CP 1900 La Plata, Argentina. mlsatuf@santafe-conicet.gov.ar*

**Palabras Claves: Microrreactor, Dióxido de titanio, Fotocatálisis, Paladio, Eficiencia cuántica.**

---

### **Resumen**

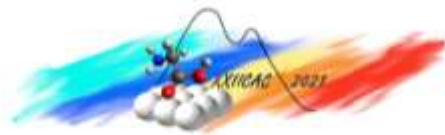
En este trabajo se presenta la evaluación de la actividad fotocatalítica de películas de TiO<sub>2</sub> para la degradación del contaminante emergente 17- $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) en solución acuosa empleando un microrreactor de flujo continuo y luz solar simulada. Se estudiaron películas de TiO<sub>2</sub> puro y modificado con paladio al 0,1% atómico (% at.) nominal (Pd-TiO<sub>2</sub>), sintetizadas por el método sol-gel. La caracterización de los catalizadores incluyó difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia y transmitancia difusa UV-Visible, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. En todas las condiciones ensayadas, se logró una mayor conversión de EE2 con la película de Pd-TiO<sub>2</sub>. Los rendimientos de las películas catalíticas se evaluaron objetivamente por medio del parámetro de eficiencia cuántica, que relaciona los moles de contaminantes degradados por mol de fotones absorbidos por el catalizador. El parámetro de eficiencia calculado para la película Pd-TiO<sub>2</sub> fue más alto que el correspondiente al catalizador sin Pd.

---

### **Abstract**

The photocatalytic activity of different TiO<sub>2</sub> films for the degradation of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2) in aqueous solution was studied using a continuous flow, planar microreactor under simulated sunlight. Pure and 0.1 nominal atomic percent of palladium-modified TiO<sub>2</sub> (Pd-TiO<sub>2</sub>) films, prepared by the sol-gel method, were tested. Catalysts characterization included X-ray Diffraction, UV-Visible diffuse reflectance and transmittance spectroscopy, atomic force microscopy, transmission electron microscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. In all the conditions tested, a higher conversion of EE2 was achieved with the Pd-TiO<sub>2</sub> film. The performances of the catalytic films were objectively assessed by means of the quantum efficiency parameter, which relates the moles of pollutant degraded per mol of photons absorbed by the catalyst. The efficiency parameter calculated for the Pd-TiO<sub>2</sub> film was higher than that corresponding to the catalyst without Pd.

---



## Introducción

Los procesos fotocatalíticos con dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) han demostrado gran potencial para la remoción de contaminantes orgánicos en medio acuoso, pudiendo emplearse antes o después de los tratamientos convencionales de aguas residuales. Sin embargo, la eficiencia global de la fotocatalisis es baja y hay varios aspectos que deben aún mejorarse para poder llevar esta tecnología a escala real. Entre las estrategias empleadas para aumentar su eficiencia, se encuentra la síntesis de nuevos materiales fotocatalíticos, la optimización del diseño de reactores y la búsqueda de nichos de aplicación, incluyendo la degradación de contaminantes emergentes como hormonas sintéticas y naturales [1,2]. La modificación del  $\text{TiO}_2$  con metales, en particular con paladio, ha permitido mejorar notablemente la degradación de contaminantes orgánicos en agua [3].

Por otro lado, la utilización de microrreactores para estudiar reacciones fotocatalíticas posee numerosas ventajas ya que permite lograr un mayor control de las variables de operación y una irradiación más uniforme del espacio de reacción en comparación con los reactores convencionales. Asimismo, los microrreactores resultan muy convenientes para evaluar la actividad de diferentes películas fotocatalíticas porque emplean pequeñas cantidades de reactivos, la generación de residuos es mínima y es posible obtener resultados confiables en corto tiempo [4].

El objetivo del presente trabajo consiste en utilizar un microrreactor para comparar la actividad fotocatalítica de películas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$  modificadas con Pd, bajo radiación solar simulada, para la degradación de 17- $\alpha$ -etinilestradiol (EE2) en agua. EE2 es una hormona sintética que se usa ampliamente en formulaciones de píldoras anticonceptivas orales y en terapia de reemplazo hormonal. La presencia de EE2 en aguas naturales ha suscitado preocupación internacional debido a su alta actividad biológica y ubicuidad.

## Experimental

### *Descripción del Microrreactor*

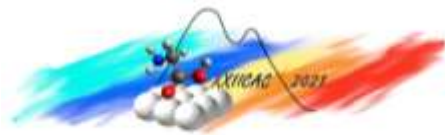
Para la realización de los ensayos de degradación, se utilizó un microrreactor de flujo continuo que actúa como una celda de Hele-Shaw, el cual se muestra en la Figura 1. La cámara de reacción tiene un volumen  $V_R$  de 209  $\mu\text{L}$  ( $5,8 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 180 \mu\text{m}$ ). El reactor posee una ventana, compuesta por una placa de vidrio de borosilicato ( $6,7 \text{ cm} \times 2,9 \text{ cm}$ ), que es irradiada y que actúa como soporte para inmovilizar los catalizadores sobre el lado interno. La cámara de reacción se diseñó para lograr campos uniformes tanto de velocidad como de radiación en todo el dominio de flujo, así como limitaciones difusivas despreciables en las fases sólida y fluida [4].



Figura 1: Fotografía del microrreactor.

### *Síntesis, inmovilización y caracterización de los catalizadores*

Los catalizadores se prepararon por el método sol-gel. La inmovilización del catalizador sobre las placas de vidrio, utilizadas como ventana en el reactor, se realizó por la técnica de *dip coating*. Las suspensiones para realizar los recubrimientos se prepararon empleando isopropóxido de titanio (IV) como precursor de  $\text{TiO}_2$ , y acetilacetonato de paladio (II) como precursor del ion metálico, en la cantidad adecuada para alcanzar un nivel de dopaje de 0,1% at. nominal. Los recubrimientos se realizaron a una velocidad de extracción de  $3,2 \pm 0,1 \text{ mm s}^{-1}$ , bajo atmósfera de humedad controlada (30%). Después de cada ciclo de recubrimiento, las piezas de vidrio se secaron a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min. Este procedimiento se repitió cinco veces. Posteriormente, las piezas de vidrio recubiertas se secaron a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h y se calcinaron a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h con una velocidad de calentamiento de  $6 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



Los catalizadores en polvo se caracterizaron por difracción de rayos X, XRD (SHIMADZU); espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible, DRS (Optronic); microscopía electrónica de transmisión, TEM (JEOL modelo JEM-2100 plus); y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, XPS (Specs Multitechnique). El mismo equipo de DRS se empleó para las mediciones de transmitancia y reflectancia difusa de las películas. La topografía de las películas preparadas se estudió por microscopía de fuerza atómica, AFM (Veeco). La masa de  $\text{TiO}_2$  inmovilizada en las placas de vidrio por  $\text{cm}^2$  de soporte se midió mediante una técnica espectrofotométrica adaptada de Jackson y col. [5].

#### Experimentos de fotodegradación

Se evaluó la degradación de soluciones acuosas de  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$  de EE2, a pH inicial 8, bajo un flujo de radiación UV-Visible proveniente de un simulador solar marca ORIEL. La concentración de EE2 a la entrada y a la salida del microrreactor se determinó utilizando un equipo de HPLC (Waters). Se realizaron experiencias a distintos caudales de fluido (Q) en el rango  $16\text{-}167 \mu\text{L min}^{-1}$ , y se emplearon dos valores de flujo de radiación incidente sobre la pared catalítica:  $0,847 \text{ mW cm}^{-2}$  y  $1,306 \text{ mW cm}^{-2}$  (entre 300 y 400 nm). Estos niveles de irradiación se lograron modificando la distancia entre el microrreactor y el simulador solar (10 cm y 7 cm, respectivamente).

Además, se realizaron ensayos de control de adsorción y fotólisis. Para evaluar la adsorción del EE2 sobre las películas de catalizador (sin radiación), se realizaron ensayos empleando el vidrio con el catalizador correspondiente y manteniendo el simulador solar apagado. Para evaluar la fotólisis (degradación del EE2 por acción de la radiación solamente), se empleó una placa sin catalizador con el simulador solar encendido.

#### Cálculo de parámetros de eficiencia.

El parámetro de eficiencia cuántica de reacción,  $\eta_{Rxn}$  permite la comparación objetiva del rendimiento de diferentes películas fotocatalíticas. Relaciona las moléculas de reactivo convertidas con los fotones absorbidos por la película. En términos de velocidad:

$$\eta_{Rxn} = \frac{\text{velocidad de reacción}}{\text{velocidad de absorción de fotones}} \quad (1)$$

Este parámetro proporciona información sobre la eficiencia con la que el fotocatalizador emplea la radiación absorbida para la reacción química. En reactores con el catalizador inmovilizado sobre una superficie,  $\eta_{Rxn}$  toma la siguiente forma:

$$\eta_{Rxn} = \frac{\langle r^s \rangle_{A_{cat}}}{\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}} \quad (2)$$

donde  $\langle r^s \rangle_{A_{cat}}$  es la velocidad de reacción superficial promedio sobre el área catalítica  $A_{cat}$ , y  $\langle e_f^{a,s} \rangle_{A_{cat}}$  representa la velocidad superficial de absorción de fotones, también promediada sobre el área catalítica.  $A_{cat}$  representa el área superficial del soporte que se recubre con el catalizador y se irradia (la porosidad o rugosidad de las películas no se consideran en los cálculos). En el presente estudio, el área catalítica es de  $11,6 \text{ cm}^2$ , correspondiente al área irradiada de la cámara de reacción.

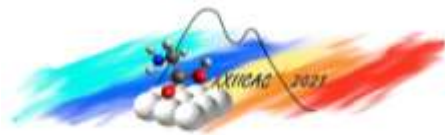
Las velocidades de absorción de fotones se calcularon a partir de mediciones de transmitancia y reflectancia difusa de las películas fotocatalíticas, y posterior resolución de un balance de radiación en términos de flujos de radiación local neta [4,6].

El balance de materia del EE2 en el microrreactor para una cinética de primer orden (como es el caso de la degradación de EE2 en las condiciones ensayadas), se puede escribir como:

$$\frac{Q}{V_R} = \frac{k_{app}}{\ln\left(\frac{C_0}{C_L}\right)} \quad (3)$$

donde  $C_0$  y  $C_L$  representan la concentración de entrada y salida de EE2, respectivamente. El valor de la constante cinética aparente ( $k_{app}$ ) se puede obtener a partir de la pendiente de la gráfica  $Q/V_R$  vs  $1/\ln(C_0/C_L)$ . La velocidad de reacción se calcula como:

$$\langle r^s \rangle_{A_{cat}} = -\frac{V_R}{A_{cat}} k_{app} C_0 \quad (4)$$



## Resultados y discusión

### Caracterización fisicoquímica de los fotocatalizadores

La Tabla 1 presenta un resumen de la caracterización de los catalizadores en polvo. A partir de los patrones de XRD, se identificó la presencia de la fase anatasa (JCPDS Tarjeta 89-4921). En el catalizador Pd-TiO<sub>2</sub>, no se observaron picos de difracción que pudieran atribuirse a las fases de Pd. La cantidad de Pd en la superficie del catalizador Pd-TiO<sub>2</sub>, determinada por XPS, es de 0,16 % at. Se analizó el espectro Pd3d para el catalizador Pd-TiO<sub>2</sub>. De acuerdo con informes previos, el mismo es principalmente característico de compuestos de Pd<sup>2+</sup> [7].

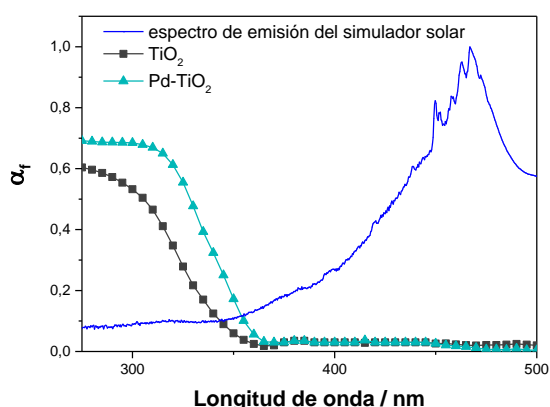
**Tabla 1:** Propiedades de los catalizadores en polvo.

Catalizador	XRD	XPS
	Tamaño de cristal de anatasa <sup>a</sup> (nm)	Contenido superficial de Pd (% atómico)
TiO <sub>2</sub>	8,04	0,00
Pd-TiO <sub>2</sub>	7,18	0,16

<sup>a</sup>Estimado por la ecuación de Scherrer usando el ensanchamiento a media altura de línea de XRD.

A partir de las imágenes obtenidas por TEM de los materiales en polvo, se determinó un espaciado entre planos cristalinos de 0,35 nm, que coincide con el valor correspondiente para el plano (101) de las partículas de TiO<sub>2</sub> anatasa [8]. Asimismo, la presencia de cristales de PdO en el catalizador Pd-TiO<sub>2</sub> fue determinada por medio de la identificación de los planos (111), (101) y (002) para las distancias interplanares correspondientes a 0,22, 0,26 y 0,28 nm, respectivamente [8], en concordancia con la presencia de Pd<sup>2+</sup> determinada por XPS. El tamaño del ion Pd<sup>2+</sup> es mucho mayor que el de Ti<sup>4+</sup> (86 nm frente a 60,5 nm). Este hecho, sumado a la diferencia en la carga de los iones, sugiere que el dopado (por sustitución o intersticial) sería poco probable. Por lo expuesto, se puede postular que se forman dominios de PdO sobre el TiO<sub>2</sub>, lo cual puede describirse como una heterojunta entre los dos semiconductores.

La rugosidad media cuadrática (Rq) de las películas de TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub>, obtenidas a partir de imágenes de topografía por AFM, fue de (18±7) nm y (18±5) nm, respectivamente.



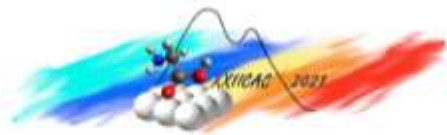
**Figura 2:** Fracción de energía absorbida por las películas fotocatalíticas.

La fracción de energía absorbida por una película fotocatalítica para una longitud de onda determinada  $\lambda$ ,  $\alpha_{f,\lambda}$ , puede calcularse como:  $\alpha_{f,\lambda} = 1 - T_{f,\lambda} - R_{f,\lambda}$  donde  $T_{f,\lambda}$  y  $R_{f,\lambda}$  representan la fracción de energía transmitida y reflejada por la película fotocatalítica a la longitud de onda  $\lambda$ , respectivamente.  $T_{f,\lambda}$  y  $R_{f,\lambda}$  no pueden ser medidas directamente de la película sin el soporte, pero pueden calcularse a partir de los valores experimentales de transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) difusas de las placas sin y con el recubrimiento [9].

La Figura 2 presenta los valores de la fracción de energía absorbida  $\alpha_{f,\lambda}$  por las películas entre 300 y 500 nm. El espectro de emisión del simulador solar también se muestra en la figura con fines comparativos.

La película de Pd-TiO<sub>2</sub> presenta un aumento significativo de la absorción de radiación en la región UV comparada con la película de TiO<sub>2</sub> sin modificar. Sin embargo, ninguna de las películas presenta absorción de radiación en la región visible.

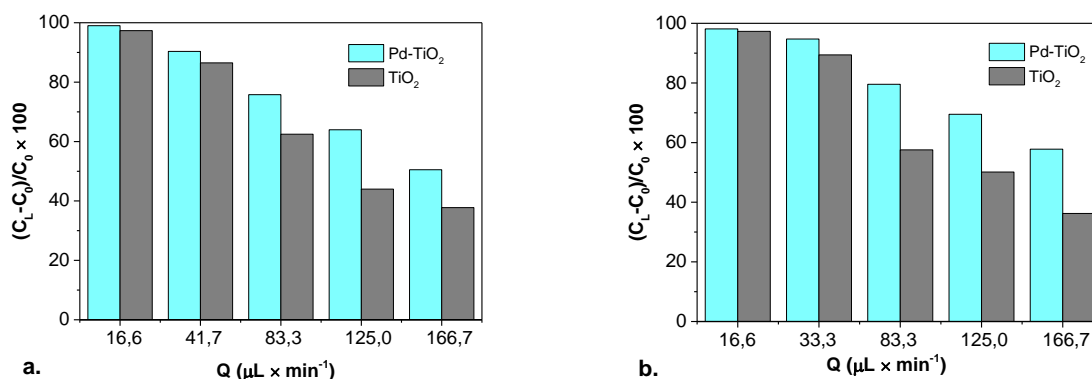
La masa de TiO<sub>2</sub> inmovilizado en las placas de vidrio, evaluada por la técnica de Jackson, fue de 0,10 mg por cm<sup>2</sup> de soporte tanto para la placa TiO<sub>2</sub> como para Pd-TiO<sub>2</sub>.



*Experimentos de fotodegradación*

La adsorción de EE2 sobre las películas TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub> fue inferior al 6%. Durante los ensayos de fotólisis, no se observaron cambios significativos en la concentración de EE2 por acción de la radiación exclusivamente.

En la Figura 3 se muestra la conversión de EE2 en el microrreactor en función del caudal de fluido, empleando las películas de TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub>, bajo las dos condiciones de irradiación ensayadas.

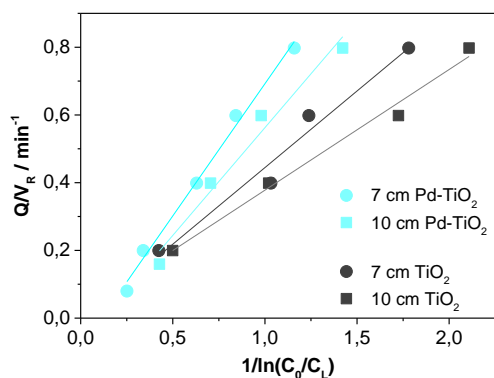


**Figura 3:** Degradación de EE2 con las películas de TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub> (Conversión EE2 vs. Caudal). Distancia de reactor-simulador: **a.** 10 cm y **b.** 7 cm.

Para ambas películas, el valor de conversión máximo se obtuvo con el Q más bajo probado (16 μL min<sup>-1</sup>), como era esperable. La conversión de EE2 disminuye cuando aumenta el caudal como resultado de la reducción del tiempo de residencia de las moléculas del contaminante dentro del reactor.

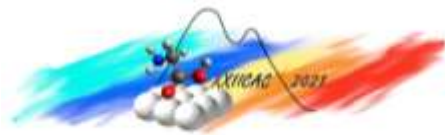
En todas las condiciones ensayadas, se logró una mayor conversión de EE2 con la película de Pd-TiO<sub>2</sub> respecto a la obtenida para la película de TiO<sub>2</sub>. Este efecto podría atribuirse a la mayor absorción de radiación UV de la película de Pd-TiO<sub>2</sub>, como se observa en la Figura 2.

En la Figura 4, los datos de los mismos experimentos se representan como Q/V<sub>R</sub> vs. 1/ln(C<sub>0</sub>/C<sub>L</sub>), para calcular las constantes cinéticas aparentes a partir de las pendientes de las curvas. La Tabla 2 presenta los valores de  $k_{app}$ ,  $\langle r^S \rangle_{Acat}$ ,  $\langle e_f^{a,s} \rangle_{Acat}$ , y  $\eta_{Rxn}$ . Estos dos últimos parámetros fueron calculados en la región entre 300-400 nm, ya que la absorción de fotones por los films de TiO<sub>2</sub> y Pd-TiO<sub>2</sub> es prácticamente nula a longitudes de onda mayores a 400 nm.



**Figura 4.** Gráfica Q/V<sub>R</sub> vs. 1/ln(C<sub>0</sub>/C<sub>L</sub>) para obtener  $k_{app}$  de la pendiente de la recta.

Según se observa en la Tabla 2, el parámetro de eficiencia es mayor para la película de Pd-TiO<sub>2</sub> bajo las dos condiciones de irradiación ensayadas. Esto significa que la absorción de la radiación no sólo mejora utilizando la película con Pd, sino que los fotones absorbidos se emplean de manera más eficiente para la reacción química. Este efecto podría atribuirse a la reducción de la tasa de recombinación de huecos y electrones en el catalizador, como ha sido ampliamente informado para otros materiales de TiO<sub>2</sub> modificados por Pd<sup>2+</sup> [7,10,11]. Como se mencionó anteriormente, se puede postular la formación de una heterojunta de PdO y TiO<sub>2</sub>. La combinación de los niveles energéticos de ambos semiconductores permite disminuir la recombinación entre los huecos y electrones fotogenerados, mejorando de esta manera la actividad del material [7,10,12].



Por otro lado, para un mismo tipo de catalizador, se observa que la eficiencia de reacción disminuye al emplear el flujo de irradiación más alto, a pesar de que la velocidad de reacción aumenta. Este comportamiento ocurre usualmente en los reactores fotocatalíticos y se atribuye al aumento en la tasa de recombinación de los huecos y electrones dentro del catalizador cuando el nivel de irradiación aumenta, causando que parte de la radiación absorbida se pierda como calor y no se emplee en la reacción química. En consecuencia, la eficiencia cuántica disminuye [13].

**Tabla 2:** Constante cinética aparente, velocidad de reacción, velocidad de absorción de fotones, y eficiencia cuántica para las películas de TiO<sub>2</sub> y de Pd-TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	Flujo de radiación entre 300-400nm / mW cm <sup>2</sup>	$k_{app}$ / min <sup>-1</sup>	$\langle r^s \rangle_{Acat}$ / mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$\langle e_f^{a,s} \rangle_{Acat}$ / einstein cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	$\eta_{Rxn}$ / %
TiO <sub>2</sub>	0,847	0,36 ± 0,01	1,90 × 10 <sup>-12</sup>	2,61 × 10 <sup>-10</sup>	0,58
	1,306	0,45 ± 0,01	1,52 × 10 <sup>-12</sup>	4,02 × 10 <sup>-10</sup>	0,47
Pd-TiO <sub>2</sub>	0,847	0,64 ± 0,01	2,74 × 10 <sup>-12</sup>	4,14 × 10 <sup>-10</sup>	0,66
	1,306	0,78 ± 0,01	3,34 × 10 <sup>-12</sup>	6,39 × 10 <sup>-10</sup>	0,52

### Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron películas de TiO<sub>2</sub> puro y modificado con Pd, y se evaluó su actividad fotocatalítica para la degradación de EE2 en un microrreactor empleando energía solar simulada bajo diferentes condiciones experimentales. La degradación de la hormona mejoró notablemente cuando se utilizó la película modificada con Pd. El aumento en la degradación de EE2 con el uso del film modificado podría atribuirse a dos efectos: i) la mayor capacidad de absorción de radiación de la película, y ii) la reducción de la tasa de recombinación de los huecos y electrones en el catalizador.

### Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), a la Universidad Nacional del Litoral y a la Universidad Nacional de La Plata por el apoyo financiero. Se agradece a la ANPCyT por la compra del instrumento de análisis multitécnico SPECS (PME8-2003).

### Referencias

- [1] K. Gopinath, N. Madhav, A. Krishnan, R. Malolan, G. Rangarajan. J. Environ. Manage. (2020) 270: 110906.
- [2] N. Gayathri Menon, L. George, S. Tatiparti, S. Mukherji. J. Environ. Manage. (2021) 288: 112340.
- [3] D. Hariharan, P. Thangamuniyandi, P. Selvakumar, U. Devan, A. Pugazhendhi, R. Vasantharajaf, L. Nehru. Process Biochem. (2019) 87: 83–88
- [4] M.L. Satuf, J. Macagno, A. Manassero, G. Bernal, P. Kler, C. Berli; Appl. Catal. B: Environ. (2019) 241: 8–17.
- [5] N. Jackson, C. Wang, Z. Luo, J. Schwitzgebel, J. Ekerdt, J. Brock, A. Heller; J. Electrochem. Soc. (1991) 138: 3660–3664.
- [6] R. Siegel, J. Howell, Thermal Radiation Heat Transfer, 4th ed., Taylor and Francis, New York, 2002.
- [7] S. Veziroglu, J. Hwang, J. Drewes, I. Barg, J. Shondo, T. Strunskus, O. Polonskyi, F. Faupel, O.C. Aktas. Mater Today Chem. (2020) 16:100251.
- [8] W. Zhou, Y. Guan, D. Wang, X. Zhang, D. Liu, H. Jiang, J. Wang, X. Liu, H. Liu, S. Chen. Chem. Asian J. (2014) 9: 1648–1654.
- [9] M. Martin, O. Alfano, M.L. Satuf. J Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103478.
- [10] C. Huang, F. Pan, I. Chang. Appl Surf Sci (2012) 263: 345–351.
- [11] D. García-Zaleta, J. Montes de Oca-Valero, A. Torres-Huerta, M. Domínguez-Crespo, H. Dorantes-Rosales, R. López-González, A. García-Murillo. J. Nano. Res. (2014) 28: 9–20.
- [12] Q. Zhao, H. Li, L. Zhang, Y. Cao. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. (2019) 384: 112032.
- [13] S. Zacarías, A. Manassero, S. Pirola, O. Alfano, M. Satuf. Environ. Sci. Pollut. Res. (2021) 28: 23859–23867.