

MODIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL TiO_2 EN LA REMOCIÓN DE As

MORGADE, CECILIA I. N.¹ Y CABEZA, GABRIELA F.²

1: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, Universidad Nacional del Sur, CONICET,
Departamento de Física - UNS
Av Alem 1253, Bahía Blanca
Facultad Regional Bahía Blanca, Universidad Tecnológica Nacional
11 de abril 461, Bahía Blanca
cmorgade@frbb.utn.edu.ar
cmorgade@uns.edu.ar

2: Grupo de Materiales y Sistemas Catalíticos, IFISUR, Universidad Nacional del Sur, CONICET,
Departamento de Física - UNS
Av Alem 1253
gcabeza@uns.edu.ar

Resumen: *La titania (TiO_2), en sus fases anatasa y rutilo, es un fotocatalizador semiconductor que exhibe numerosas aplicaciones como remediador ambiental. Las reacciones químicas que puede catalizar una vez activado con los huecos y electrones generados, dependerán de los potenciales redox de las bandas de valencia y conducción, que a su vez quedan determinadas por las posiciones relativas de las mismas y pueden ser modificadas por la interacción con el medio. El desarrollo de métodos de simulación constituye un complemento valioso en la investigación experimental, ya que posibilitan el estudio de propiedades de sistemas materiales y sus comportamientos a menor costo que en laboratorios y el estudio de parámetros y propiedades a las que experimentalmente es difícil acceder. Estos métodos se completan y comparan con información experimental insustituible. Los cálculos realizados indican que en particular para la reducción del As la efectividad de la fase rutilo es superior porque presenta mayor potencial de reducción, la energía de adsorción es levemente mayor y la inactivación por recombinación de cargas es menor que en el caso de la anatasa.*

Palabras clave: Remediación, Fotocatálisis, Arsénico, Potenciales redox, DFT.

1. INTRODUCCIÓN

La comunidad científica viene haciendo esfuerzos considerables en la búsqueda de nuevos materiales para la remediación de las especies nocivas oxidadas del arsénico presentes en el agua subterránea de amplias partes del mundo [1]. En este sentido, estudios con TiO_2 han mostrado resultados promisorios [2] pero aun distantes de la efectividad deseada [3-5]. El objetivo de nuestro trabajo radica en aportar una posible explicación a la progresiva desactivación catalítica observada para la titania en la remediación de especies oxidadas de As en agua.

1.1. Características de la Titania

La titania, TiO₂ es un producto no tóxico, químicamente estable, barato y abundante que se presenta en la naturaleza en tres fases mayoritarias: anatasa, rutilo y brookita. Es un semiconductor con propiedades fotocatalíticas. Soluciones sólidas de anatasa y rutilo presentan para muchas reacciones químicas rendimientos catalíticos mayores que en fase pura y pueden obtenerse comercialmente presentando diferentes concentraciones.

Por su parte muestras puras de polimorfos únicos presentan en particular las superficies TiO₂(101) para anatasa y TiO₂(110) para rutilo como las de mayor estabilidad termodinámica. En la **Figura 1** pueden observarse las mencionadas superficies con su particular coordinación y geometría.

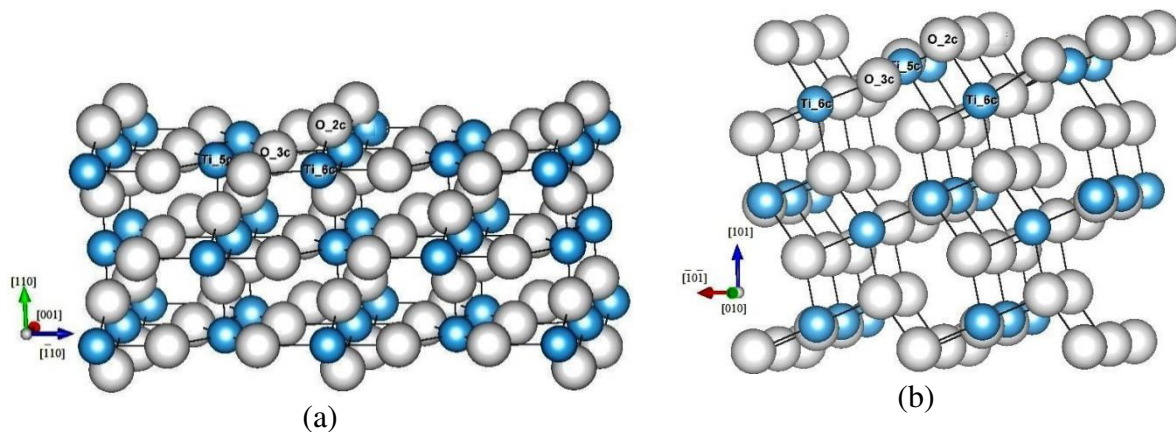


Figura 1. Superficies más estables de los polimorfos (a) rutilo (110) y (b) anatasa (101). Se indica la coordinación de algunos átomos de la superficie.

1.2. Fundamentos teóricos de la fotocatalisis

La Fotocatalisis es un proceso de óxido-reducción avanzada que emplea energía solar para la generación de reacciones químicas mediante el uso de un sistema adecuado. El fotocatalizador permite aprovechar directamente la energía solar que llega a la superficie terrestre sin ninguna etapa intermedia, para provocar una serie de reacciones químicas (reducción-oxidación) que den lugar a la obtención de los productos deseados o a la eliminación de sustancias nocivas. La *Catalisis Ambiental* se focaliza en tecnologías catalíticas que permiten reducir o eliminar las emisiones de compuestos no deseables que repercuten negativamente en la calidad del medio ambiente.

En un sólido semiconductor como la titania, el solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Los electrones de las capas más internas de los átomos se sitúan en niveles discretos limitados por sus curvas de energía potencial, mientras que los electrones más externos se distribuyen en los niveles de energía que forman las bandas de valencia (BV) de menor energía. Por encima de esta banda se sitúa la banda de conducción (BC), de mayor

energía, que se llena solamente cuando los electrones adquieren la energía suficiente para alcanzar un estado excitado que les permita superar la barrera energética de la banda prohibida (BG) entre ambas. A los fines de la fotocatalisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* son las de mayor interés y confieren al material sus diferentes propiedades. La excitación de un electrón (e^-) de la BV a la BC implica la ruptura de un enlace en algún punto del cristal, donde a su vez se crea un hueco (h^+). Este se convierte así en un transportador de carga equivalente al electrón pero de carga opuesta. Este h^+ posee movilidad en la BV y un poder oxidante que se corresponde con el nivel energético de esta banda. Por su parte el e^- posee asimismo energía cinética ubicada en la BC y la ubicación de esta banda se corresponde con un dado potencial reductor. El valor de BG corresponde a la energía mínima requerida para la ruptura del enlace que le permite al electrón acceder a la banda de conducción. Una vez que el fotocatalizador es activado, las reacciones que pueda sensibilizar dependerán de los potenciales redox de las BV y BC respectivamente, es decir, de los niveles redox de h^+ y e^- .

La fotocatalisis en particular involucra tres procesos: la activación a partir de la radiación fotónica de energía adecuada, la difusión de los transportadores de carga a las zonas de reacción y la reacción redox que involucra electrones o huecos generados y reactivos adsorbidos en la superficie del catalizador.

1.3. Fundamento teórico de la alineación de bandas

Huecos y electrones generados a partir de la excitación del semiconductor pueden migrar a la superficie y reaccionar con reactivos presentes en el medio, pero también pueden recombinarse entre sí en el interior del *bulk* o en la superficie o reaccionar con algún defecto puntual o lineal. Muchas veces en esa migración los electrones y huecos generados se encuentran con la superficie de otra fase cristalina como podría ser una superficie que presente As reducido en su superficie. La adsorción de As reducido sobre las superficies tanto de anatasa como de rutilo modifica las posiciones de las BV y de las BC, esto es modifica los respectivos potenciales de oxidación y reducción. Esto puede observarse en los desplazamientos de las respectivas curvas de densidad de estados. El desplazamiento de los huecos y electrones seguirá entonces un sentido termodinámicamente favorable. Esto implica que los electrones de la fase que tenga un potencial reductor mayor se movilizarán a la fase con una banda de conducción que posea un potencial de reducción menor y por otra parte los huecos presentes en la BV que posea un potencial de oxidación mayor se movilizarán a la fase que posea un potencial de oxidación menor.

La alineación entre los semiconductores implicados en un proceso es un concepto complejo que requiere ser comprendido. Es sabido que la hetero-unión de dos catalizadores diferentes, o de un catalizador como la titania en dos polimorfos diferentes, favorece la separación de transportadores de carga y actúa modificando las propiedades óxido-reductoras finales del sistema. Existen diferentes formas posibles de interacción entre semiconductores según las ubicaciones relativas y anchos de sus respectivas bandas

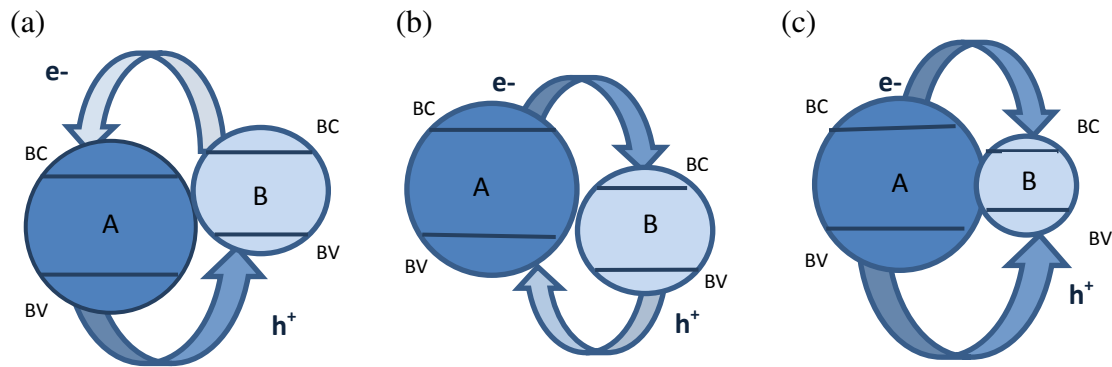


Figura 2. Diferentes posibilidades de alineación entre dos semiconductores (A y B) según los niveles de energía de sus respectivas bandas (BV – BC). Ver texto para a), b) y c).

Cuando dos catalizadores semiconductores, A y B, se encuentran en contacto físico, sus bordes de bandas pueden ubicarse como se observa en la Figura 2, es decir, con ambas bandas de uno de los semiconductores por encima de ambas bandas del otro (a y b), o con los bordes de ambas bandas en la zona de la banda prohibida del otro catalizador (Figura 2c). Cuando alguna de estas situaciones sucede, los electrones excitados (e^-) que se ubican en la BC del catalizador que presenta la banda de mayor energía reducen al catalizador cuya banda tiene una energía inferior. Por otro lado lo opuesto ocurre con las BV; los huecos (h^+) de la BV de menor energía oxidan al catalizador cuya BV presente mayor energía. Esto es equivalente a decir que los electrones presentes en la BV de mayor energía reducen neutralizando los huecos al semiconductor de banda de energía localizada a potenciales menores. Cuando electrones y huecos se transfieren a semiconductores opuestos, o en direcciones opuestas, las cargas se separan espacialmente con mayor eficiencia. A este proceso se lo conoce como *Esquema Z* [6].

1.4. Importancia de la química teórica y el modelado computacional

La simulación teórica de procesos químicos, posibilitada por el gran incremento en la potencia computacional y el desarrollo de códigos teóricos eficaces en los últimos tiempos, constituye una herramienta complementaria fundamental de la investigación experimental. A partir de la química y física teóricas se permite clarificar y obtener información que no es fácilmente asequible a través de técnicas experimentales. El desarrollo de métodos de simulación de los últimos años constituye un complemento valioso en la investigación experimental, ya que posibilitan el estudio de propiedades de sistemas materiales y sus comportamientos a menor costo que en laboratorios. En muchas oportunidades la simulación permite estudiar propiedades a las que experimentalmente es difícil acceder. Un buen diseño de parámetros de entrada perfectamente conocidos y delimitados permite inferir y adjudicar patrones de comportamiento de los materiales a condiciones físico-químicas específicas y bien delimitadas. Estos métodos se completan y comparan con información experimental que es insustituible. La química-física teórica en la cual se basan los métodos computacionales tiene por objetivo resolver la ecuación de Schrödinger. Los métodos ab initio de estructura

electrónica son los más costosos pero también los que conducen a resultados más exactos. Utilizan únicamente como datos de entrada el tipo de átomos y el número de electrones del sistema, y a partir de ellos permiten deducir todas las propiedades del sistema, tanto electrónicas como estructurales y mecánicas.

Por su parte, la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) bajo la cual se fundamenta el código computacional utilizado en este trabajo, representa una forma alternativa a la de los métodos *ab initio* convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger. De acuerdo con la DFT, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía.

2. DETALLES DEL MÉTODO EMPLEADO

Los cálculos fueron realizados empleando el código VASP [7] dentro del formalismo de la teoría de la Funcional Densidad, con la inclusión del coeficiente de Hubbard (DFT+U) actuando sobre los estados *3d* del Ti. En particular se usó la aproximación de Dudarev [8] implementada en el código. Un valor de 8 eV fue cuidadosamente optimizado para representar correctamente el ancho del *band gap* o ancho de banda prohibida (BG), obteniéndose un valor de 3.21 eV para la anatasa (experimental 3.2 eV) y de 2.61 eV para el rutilo (experimental 3.0 eV) [9]. Este valor ha sido previamente utilizado por nuestro grupo con excelentes resultados [10,11]. La interacción entre los electrones del carozo y los de valencia fue descrita por el método PAW [12]. Esta representación permite reducir considerablemente el número necesario de ondas planas por átomo, especialmente para los casos de metales de transición y de los elementos de la primera fila. Los efectos de correlación e intercambio fueron descritos mediante la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) utilizando el funcional de Perdew–Wang (PW91) [13]. Con el fin de evaluar las propiedades magnéticas de los sistemas, los cálculos se realizaron en el espín polarizado. El criterio de convergencia en energía utilizada fue de 0.1 meV. Las bases de ondas planas para los electrones de los elementos involucrados fueron generadas considerando 4 electrones para el Ti ($3d^3 4s^1$) y 6 electrones para el O ($2s^2 2p^4$). Las funciones de onda electrónicas de Kohn-Sham fueron expandidas en una base de ondas planas con una energía de corte optimizada de 400 eV para la energía cinética. El cálculo se realizó en todos los casos considerando la polarización de spin. Los sistemas *bulk* se modelaron utilizando $15 \times 15 \times 15$ puntos k de acuerdo al esquema de Monkhorst-Pack [14]. Las superficies (101) y (110) se modelaron usando *slabs* de 3 capas, siendo las superceldas usadas de $(2 \times 2 \times 1)$ con una grilla de $5 \times 5 \times 1$ puntos k para anatasa (101) y $(2 \times 1 \times 2)$ con $7 \times 1 \times 5$ puntos k para rutilo (110) respectivamente.

La interacción As/TiO₂ fue modelada depositando 1, 2 ó 4 átomos de As⁰. Las energías de adsorción de As_n (n = 1, 2, 4) sobre ambas superficies fueron computadas a partir de las energías totales usando la siguiente ecuación:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Asn/superficie}} - (E_{\text{Asn}} + E_{\text{superficie}}) \quad (1)$$

donde E_{ads} es la energía de adsorción de los As sobre la superficie, $E_{Asn/superficie}$ y $E_{superficie}$ son las energías totales de las superficies TiO₂(101) y TiO₂(110) con y sin As depositado sobre ellas. E_{Asn} es la energía total del cluster aislado en su configuración de equilibrio.

Las correspondientes alineaciones de bandas fueron realizadas bajo la teoría de anión común [15].

3. OBJETIVO

El objetivo de nuestro trabajo radica en aportar mediante herramientas de química teórica una posible explicación a la progresiva desactivación catalítica observada para la titanía en la remediación de especies oxidadas de As en agua.

4. RESULTADOS OBTENIDOS

4.1. Influencia del depósito de As sobre las superficies del TiO₂

Si bien experimentalmente se trabaja con muestras mixtas del tipo Degussa P25, el modelado teórico requiere como primera aproximación el estudio del efecto del As en ambas fases por separado.

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 1 se puede inferir que el As reducido (As⁰) tiende a adsorberse en mayor medida sobre la fase rutilo de la titanía. Esta adsorción disminuye su actividad catalítica consecuencia del aporte de estados en el BG que favorecerían la recombinación de cargas; éste efecto es más pronunciado en la fase anatasa como se desprende del análisis de las curvas de densidad de estados presentadas en la Figura 3.

Sistemas	E_{ads} (eV/átomo)	
	TiO ₂ (101)-A	TiO ₂ (110)-R
1As/TiO ₂	-2.17	-2.92
2As/TiO ₂	-3.00	-2.44
4As/TiO ₂	-2.43	-3.19

Tabla 1. Valores de energía de adsorción obtenidos a partir de la ecuación (1) para los sistemas estudiados.

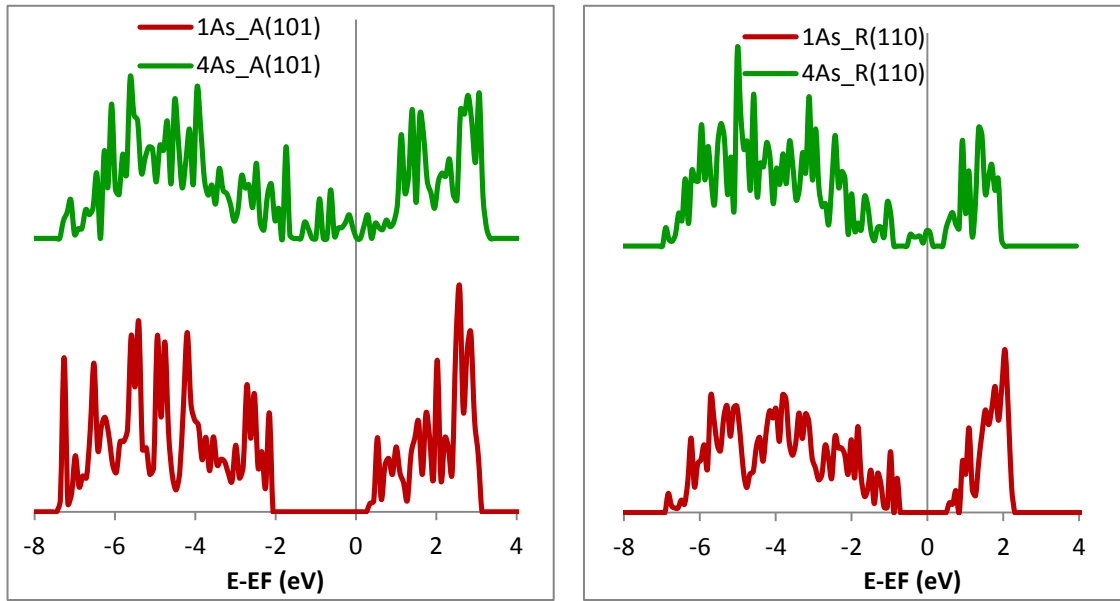


Figura 3. Curvas de densidades de estado totales (DOS) correspondientes a ambas superficies con 1As y 4 As adsorbidos.

Los potenciales redox de las superficies sin As adsorbido tienen comparativamente un valor mayor que cuando se deposita As en las mismas (véase valores DBC sin alinear de la Tabla 2). Por su parte cuando las superficies se encuentran en contacto físico se produce una transferencia de electrones desde la banda de la superficie que se encuentra a energías mayores hacia la de menor energía (ver sección 1.3). Del análisis de los mínimos de las BC (DBC) alineadas puede observarse que el depósito de 4As sobre la anatasa disminuye el potencial de reducción con respecto a la A pura (+0.649 eV), mientras que lo aumenta en 0.074 eV en la fase rutilo (ver Tabla 2 y Figura 4 a y b).

Sistemas	DBC (eV)			
	TiO ₂ (101)-As/TiO ₂ (101)		TiO ₂ (110)-As/ TiO ₂ (110)	
4As/TiO ₂	alineadas	sin alinear	alineadas	sin alinear
		0.649	3.277	-0.074

Tabla 2. Diferencias en energía de los mínimos de las bandas de conducción (DBC) obtenidos a partir de las bandas, alineadas y sin alinear, de las superficies puras (de ambas fases) sin y con As adsorbido.

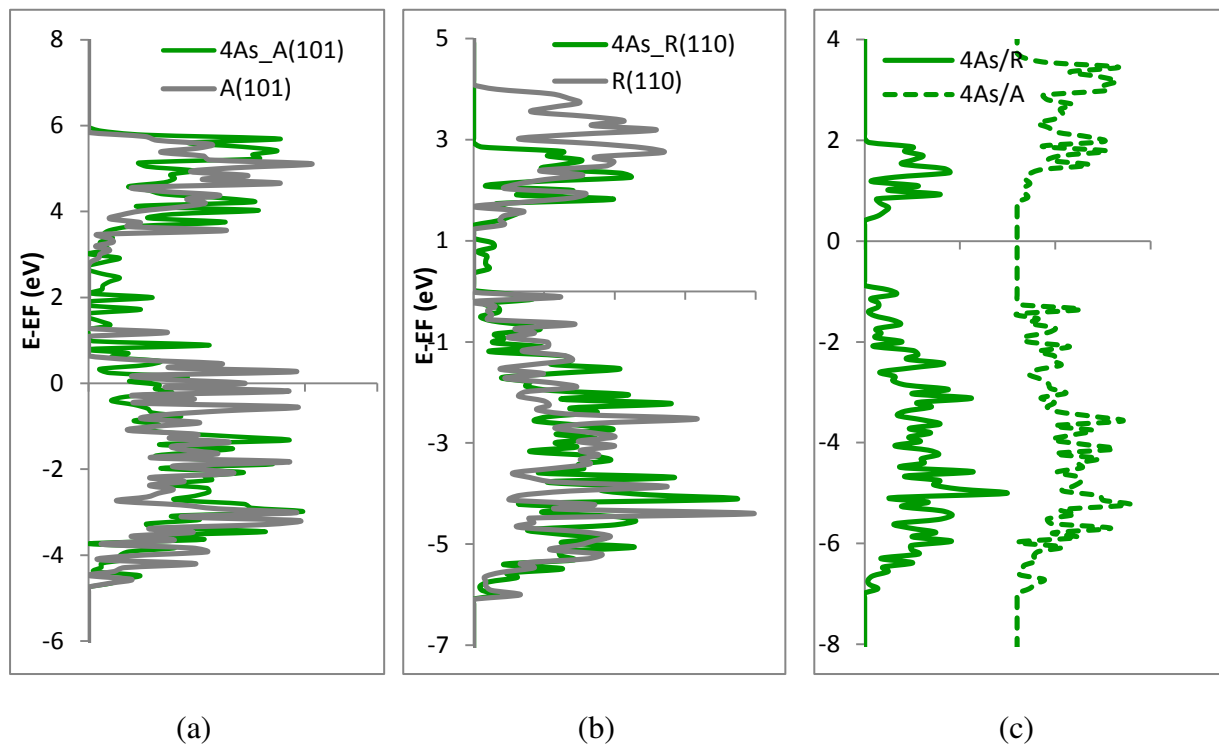


Figura 4. Alineación de bandas entre superficies anatasa (a) y rutilo (b) puras y con 4 As adsorbidos. En (c) se comparan ambas superficies alineadas con 4 As adsorbidos donde fueron extraídos los estados del BG para mejorar su visualización.

Cuando ambas superficies con As adsorbido están en contacto (Figura 4c), los electrones migran de la anatasa al rutilo mejorando su capacidad reductora.

5. CONCLUSIONES

Para mejorar la actividad reductora de la titania sobre el As sería conveniente incrementar la proporción de fase rutilo ya que el As tiene mayor afinidad sobre esta fase, incrementa su potencial de reducción y es receptora de los electrones generados en las bandas de conducción de la fase anatasa. Por otra parte la recombinación de cargas en el rutilo es menor que en la anatasa consecuencia de la presencia de los estados que el As aporta al BG.

REFERENCIAS

- [1] Di Paola, A., García-López, E., Marcì G. y Palmisano, L., “A survey of photocatalytic materials for environmental remediation”, *Journal of Hazardous Materials* **211-212**, pp. 03-29 (2012).

- [2] Litter, M., Alarcón-Herrera, M. T., Arenas, M. J., Armienta, M. A., Avilés, M., Cáceres, R. E., Cipriani, E. N., Cornejo, L., Diasi, L. E., Fernández Cirelli, A., Farfán, E., Garrido, S. Lorenzo, L., Morgada, M. E., Olmos-Márquez, M. A. y Pérez-Carrera, A., “Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America”, *Science of the Total Environment* **429**, pp. 107–122 (2012).
- [3] Tai-Hua Xie, Jun Lin, “Origin of Photocatalytic Deactivation of TiO₂ Film Coated on Ceramic Substrate”, *J. Phys. Chem. C* **27**, pp. 9968–9974 (2007).
- [4] López-Muñoz, M. J., Arencibia, A., Segura, Y. y J.M. Ruez, “Removal of As(III) from aqueous solutions through simultaneous photocatalytic oxidation and adsorption by TiO₂ and zero-valent iron”, *Catalysis Today* **280**, pp. 149-154 (2017).
- [5] Ferguson, M., Hoffmann, M. y Hering, J. “TiO₂-Photocatalyzed As(III) Oxidation in Aqueous Suspensions: Reaction Kinetics and Effects of Adsorption” *Environ. Sci. Technol.* **39**, pp. 1880-1886 (2005).
- [6] D. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M. Leung, X. Wang, X. Fu, “Hydrogen Production over Titania-Based Photocatalysts” *Chem. Sus. Chem.* **3**, pp 681-694 (2010).
- [7] Furthmüller, K. G., “Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set”, *J. Phys. Rev. B* **54**, pp 11169 (1996).
- [8] Dudarev S., Botton G., Savrasov S., Humphreys C. y Sutton A., “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* **57** pp 1505-1509 (1998).
- [9] Muscat, J., Swamy, V. y Harrison, N. M., “First-principles calculations of the phase stability of TiO₂”, *Phys. Rev. B* **65**, pp 224112-15 (2002).
- [10] Morgade C. I. N., Vignatti Ch. I., Avila M. S., Cabeza G. F., “Theoretical and experimental analysis of the oxidation of CO on Pt catalysis supported on modified TiO₂(101)” *J. of Mol. Cat. A: Chem.* **407**, pp 102-112 (2015).
- [11] Morgade C. I. N., Cabeza G. F., “Synergetic interplay between metal (Pt) and non-metal (C) species in codoping TiO₂: a DFT+U study”, *Comp. Mat. Sci.* **111** 513-524 (2016).
- [12] Blochl P., “Projector augmented-wave method” *Phys. Rev. B* **50**, pp 17953-17979 (1994).
- [13] Perdew J. P., Wang Y., “Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas” *Phys. Rev. B* **33**, pp 8822-8824 (1986).
- [14] Methfessel M., Paxton A.T., “High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals” *Phys. Rev. B* **40**, pp 3616-3621 (1989).
- [15] Mc Caldin, J., Mc Gill, T. y Mead, C., “Correlation for III-V and II-VI Semiconductors of the Au Schottky Barrier Energy with Anion Electronegativity”, *Phys. Rev. Lett.* **36**, pp 56-58 (1976).