

Fotocatalizadores basados en composites de biocarbón-TiO₂ nanoestructurados para la eliminación de etileno

A.M. Regadera-Macías, S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martínez, F.J. Maldonado-Hódar

NanoTech – Nanomateriales y Tecnologías Químicas Sostenibles, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuente Nueva, s/n, ES18071 Granada, Spain

amregadera@ugr.es

Palabras clave: carbones activados, fotocatalizadores, etileno, frutas climatéricas.

Introducción

La eliminación del etileno (C₂H₄) de la atmósfera de las cámaras de almacenamiento y transporte de productos climatéricos es un factor importante en la industria agroalimentaria para evitar el deterioro prematuro de estos y las consecuentes pérdidas económicas que ello conlleva [1]. El etileno puede ser eliminado mediante procesos de adsorción o catálisis, recirculando el aire en las cámaras a través de los filtros o catalizadores apropiados. En este trabajo, se han desarrollado una serie de *composites* basados en biocarbones (CAs) y TiO₂ buscando un efecto sinérgico entre ellos. Se optimizaron las propiedades fisicoquímicas así como la nanoestructura ajustando diferentes parámetros durante las condiciones de síntesis hidrotermal, y se estudió su influencia en la eliminación de etileno durante las experiencias fotocatalíticas.

Experimental

Los fotocatalizadores de biocarbon-TiO₂ se prepararon en diferentes proporciones másicas por deposición hidrotermal de las fases de TiO₂ sobre diferentes CAs (CA13 y CA23), a 150 °C durante 48 h en soluciones de NaOH 8 M o 12 M para fijar la nanoestructura correspondiente, y un tratamiento posterior a 300 °C en atmósfera de aire [2]. Los CAs fueron preparados previamente a partir de huesos de aceituna mediante un proceso de activación física con vapor de agua en dos etapas. Un CA comercial Norit fue también usado para la preparación de otros composites a modo de comparación. Las muestras resultantes fueron caracterizadas usando diferentes técnicas fisicoquímicas y ópticas, como adsorción física de gases, difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico (TG), reflectancia difusa, entre otras. La actividad fotocatalítica de estos materiales fue evaluada para la degradación de C₂H₄ bajo radiación UV-Vis cercana usando una mezcla de C₂H₄/Aire/H₂O en diferentes condiciones experimentales y en flujo continuo (25-100 ppm y 50% de humedad relativa). Estos experimentos fueron llevados a cabo en un reactor tubular de vidrio de 10 × 0.6 cm, irradiando con una lámpara de mercurio de media presión ($\lambda > 350$ nm).

Resultado y discusión

La morfología de los materiales fue estudiada mediante SEM, de tal forma que tanto en los TiO₂ puros como en los composites carbono-TiO₂, se observaron diferencias significativas dependientes de las condiciones de síntesis. Así, los materiales de TiO₂ puros preparados con soluciones de NaOH 12M mostraron partículas de TiO₂ en forma de nanotubos (*nanorods*) de diferentes diámetros, mientras que el uso de NaOH 8M durante la síntesis, favorecía la formación de nanopartículas esféricas de TiO₂ aglomeradas entre sí (Figuras 1b y 1d). Esta morfología también se observó en los materiales compuestos, donde los nanotubos o nanopartículas de TiO₂ estaban integradas con el correspondiente CA (Figuras 1a y 1c, respectivamente). Además, todos los *composites* mostraron una micro/mesoporosidad desarrollada, derivada de los CAs, que eran principalmente microporosos, y las diferentes nanoestructuras de TiO₂, esencialmente mesoporosas. Las fases cristalinas fueron analizadas por XRD, sugiriendo una mezcla de las fases cristalinas anatasa-rutilo-brookita en el caso de los *composites*, principalmente. Por otro lado, los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de todos los *composites* mostraron una mayor absorción de luz en el rango del visible en comparación a los TiO₂ puros.

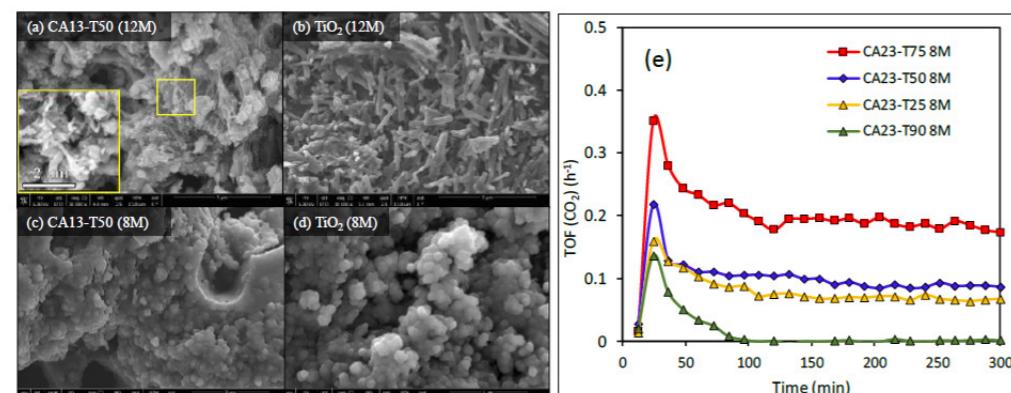


Figura 1. Imágenes de SEM de los *composites* carbono- TiO₂ y los TiO₂ puros preparados con distintas concentraciones de NaOH: (a, b) 12M y (c, d) 8M. (e) Degradación fotocatalítica de etileno (conversión a CO₂) con composites AC23-TiO₂ (8M).

La actividad de los materiales fue evaluada en la fotooxidación de etileno en fase gas bajo radiación UV-Vis cercana. En todos los casos, la reacción fue selectiva a CO₂ y la actividad de las muestras generalmente aumentaba con el aumento de la cantidad de TiO₂ presente, hasta un 75% en peso, en el caso de las muestras CA23-TiO₂ (8M) (Figura 1e). Finalmente, cabe indicar que los composites basados en nanotubos de TiO₂ (12M) presentaron una actividad menor bajo radiación UV-Vis cercana que los formados por nanoesferas (8M), lo cual podría estar relacionado con sus propiedades fisicoquímicas.

Conclusiones

El uso de residuos agrícolas para la producción de CAs (soportes) y la actividad fotocatalítica bajo radiación UV-Vis cercana de sus correspondientes composites carbono- TiO₂ preparados por deposición hidrotermal permitieron la eliminación total de etileno en fase gas, lo cual podría favorecer su uso en filtros y fotoreactores, ahorrando energía y recursos en términos medioambientales y en un concepto de economía circular.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto ref. PCI2020-112045 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por la Unión Europea Next GenerationEU/PRTR, bajo el Programa PRIMA (Project Nano4fresh). SMT agradece al MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FSE “El FSE invierte en tu futuro” su contrato Ramón y Cajal (RYC-2019-026634-I).

Referencias

- [1] Keller N, Ducamp MN, Robert D, Keller V, Ethylene Removal and Fresh Product Storage: A Challenge at the Frontiers of Chemistry. Toward an Approach by Photocatalytic Oxidation, Chemical Reviews 2013; 113:5029-5070.
- [2] Regadera-Macías AM, Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Maldonado-Hódar FJ. Ethylene removal by adsorption and photocatalytic oxidation using biocarbon-TiO₂ nanocomposites, Catalysis Today 2023; 413-415: 113932.