

Fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con azufre y TiO₂ para la eliminación de COVs

L.T. Pérez-Poyatos, 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, 18071, Granada, España

semoto@ugr.es

Palabras clave: xerogeles de carbono, TiO₂, fotocatalisis, etileno.

Introducción

Los productos climatéricos (como aguacates, manzanas o plátanos, entre otros) son frutas y verduras que continúan su maduración aún después de haber sido recolectadas. Este proceso es controlado por una hormona, el etileno (C₂H₄), que es emitido de forma natural por estos productos. Durante su almacenamiento y transporte, el etileno puede acumularse, causando la sobremaduración, senescencia y en última instancia, el deterioro de estos, incluso en bajas concentraciones, lo que implica importantes pérdidas económicas para el sector. Por ello, resulta crítico el control de las condiciones en las que tienen lugar estas etapas. Tradicionalmente, se emplean cámaras a bajas temperaturas y atmósferas controladas para disminuir la emisión de etileno y ralentizar este proceso. Otras medidas se basan en la oxidación química con KMnO₄. Sin embargo, su baja eficiencia y posibles riesgos alimentarios hacen necesarias nuevas alternativas, destacando en la actualidad la adsorción y la oxidación fotocatalítica [1]. En este trabajo se han sintetizado una serie de fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con azufre y dióxido de titanio para la eliminación de etileno, como ejemplo de compuesto orgánico volátil (COVs). Se han estudiado dos métodos de síntesis: sol-gel e hidrotermal, y se ha variado el contenido en TiO₂ en los composites carbono-TiO₂.

Experimental

Los xerogeles dopados con azufre se obtuvieron por un método sol-gel empleando resorcinol y tiofeno-2-carboxaldehído como monómeros precursores [2]. La fase TiO₂ fue formada mediante sol-gel tras añadir el correspondiente alcóxido a la mezcla anterior. Finalmente, los composites xerogel de carbono – TiO₂ fueron obtenidos tras ser carbonizados a 800 °C en atmósfera de N₂. Otra procedimiento para la obtención del fotocatalizador consistió en una síntesis hidrotermal añadiendo el alcóxido a una suspensión etanólica conteniendo el xerogel de carbono. Los materiales sintetizados fueron: S-XG-800-TiO₂-25%, S-XG-800-TiO₂-50%, TiO₂-800, TiO₂-HT y S-XG-800-TiO₂-40%-HT, donde se denota el heteroátomo introducido (S) y la temperatura de carbonización, así como el semiconductor incluido y su porcentaje. Los materiales sintetizados hidrotermalmente se indican además por las siglas “HT”. La caracterización de los fotocatalizadores se realizó mediante diversas técnicas complementarias (SEM, XRD, XPS, adsorción física de N₂ y CO₂, etc). La adsorción y oxidación fotocatalítica se realizaron en reactores de lecho fijo con una mezcla etileno/aire de 100 ppm y la composición del gas de salida fue analizada mediante cromatografía de gases.

Resultados y discusión

El método sol-gel usado para la preparación de los materiales compuestos permitió obtener microsferas de carbono microporosas con tamaños alrededor de 40 μm, sobre las que se depositó un recubrimiento de TiO₂ (Figura 1a), aunque este también aparece en forma de bastones en el interior de los poros del xerogel cuando el contenido de TiO₂ en el *composite* aumenta (Figura 1b). Por otro lado, la síntesis hidrotermal permite obtener materiales compuestos en los que la fase carbono se encuentra integrado en una red pequeñas esferas de TiO₂. El análisis por XRD indicó la formación principal de la fase anatasa en las muestras, mientras que los resultados por XPS confirmaron el dopado en azufre (2-3 %) de la fase carbono.

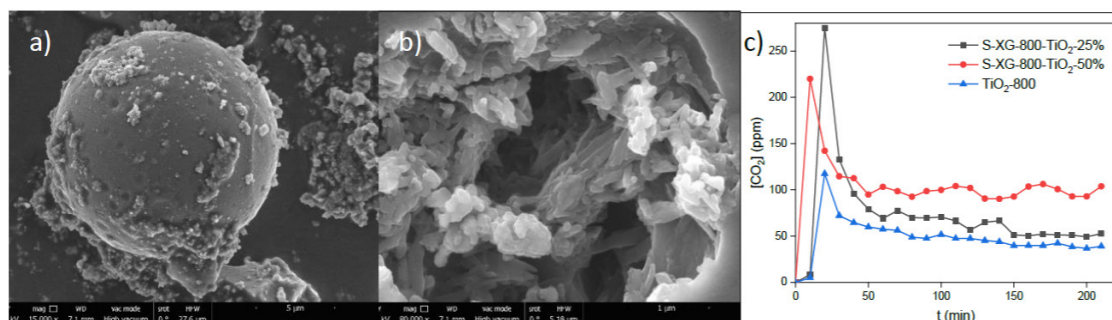


Figura 1. (a, b) Imágenes de SEM para S-XG-800-TiO₂-25%. (c) Fotodegradación de C₂H₄ en base a la formación de CO₂ de los materiales sintetizados mediante sol-gel.

Los materiales sintetizados fueron evaluados posteriormente en la adsorción y degradación del etileno en fase gas. En la Figura 1c, se representa la evolución de la concentración de CO₂ formado a partir de la oxidación del etileno para los materiales sintetizados mediante síntesis sol-gel, en condiciones de humedad relativa al 50% y con radiación UV. Como puede apreciarse, todos los composites carbono-TiO₂ fueron más activos que el TiO₂ puro, generando más CO₂ a partir del etileno fotooxidado. Esta actividad aumenta con el contenido en fase TiO₂, llegando a formar de manera estable 100 ppm de CO₂ para el material con un 50% de TiO₂, lo que corresponde a un 50% de conversión de etileno.

Conclusiones

Diferentes fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopados con S y distintas proporciones de TiO₂ fueron sintetizados mediante métodos sol-gel e hidrotermal para la eliminación de etileno en fase gas. Estos presentan una morfología basada en microsferas, y áreas superficiales alrededor de 200 m²/g. En general, la degradación de etileno fue obtenida selectivamente a CO₂ y H₂O para todos los materiales empleados, verificando un efecto sinérgico para aquellos fotocatalizadores basados en xerogeles de carbono dopado, con respecto al TiO₂ puro.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos ref. PID2021-126579OBC31 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y FEDER “Una manera de hacer Europa”, y ref.PCI2020-112045 del MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y “European Union Next Generation EU/PRTR” como parte del Programa Prima (Proyecto 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] Pathak N, Caleb OJ, Geyer M, Herppich WB, Rauh C, Mahajan PV, Photocatalytic and photochemical oxidation of ethylene: Potential for storage of fresh produce—a review. *Food and Bioprocess Technology* 2017; 10:982-1001.
- [2] Kiciński W, Norek M, Dziura A, Polański M, Copolycondensation of heterocyclic aldehydes: A general approach to sulfur and nitrogen dually-doped carbon gels. *Microporous and Mesoporous Materials* 2016; 225:198-209.