



Titanato de bismuto para la fotodegradación de tetraciclina

Agileo Hernández Gordillo, Vasti Zabdiel Martínez Flores, Sandra E. Rodil Posada

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM
Av. Universidad 3000, Circuito Exterior S/N
Delegación Coyoacán, C.P. 04510
Ciudad Universitaria, D.F. México
agileohg@materiales.unam.mx

Resumen

En este trabajo se prepararon materiales de titanatos de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) por el método Sol-Gel, con el fin de estudiar sus propiedades fotocatalíticas. Se estudió el efecto de diferentes solventes (isopropanol, n-butanol y butanol-etilendiamina) a concentraciones fijas de los iones $\text{Bi}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ (4:3). Los materiales fueron calcinados a 500 y 600 °C, y las propiedades fisicoquímicas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X en polvo, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis. La fotoactividad se evaluó mediante una reacción modelo de fotodegradación de Tetraciclina, usando una lámpara de UV durante 6 h de irradiación.

Introducción

La contaminación ambiental causada por actividades antropogénicas, como el consumo excesivo de productos farmacéuticos, se ha convertido en un problema a nivel global. Compuestos como la tetraciclina tienen efectos adversos sobre el medio ambiente, causando multirresistencia

a cepas bacterianas que ya no pueden ser tratadas con las drogas actualmente conocidas [1]. El tratamiento de agua contaminada requiere el desarrollo de procesos renovables y sostenibles para eliminar los materiales tóxicos del ecosistema. Uno de estos tratamientos ecológicos, ampliamente adoptados por la comunidad científica, es la oxidación avanzada por fotocatálisis heterogénea, el cual hace uso de semiconductores que generan especies reactivas de oxígeno (ERO) y contribuyen a degradar los compuestos contaminantes. Por medio de la fotocatálisis se pueden eliminar contaminantes orgánicos tales como colorantes, medicamentos, pesticidas, entre otros compuestos recalcitrantes. Los materiales semiconductores utilizados actúan como fotocatalizadores para la fotodegradación de contaminantes orgánicos en presencia de luz UV, sin embargo, la eficiencia del proceso depende en gran medida de las propiedades fisicoquímicas y optoelectrónicas del material [2]. Los fotocatalizadores basados en bismuto han atraído una atención considerable, debido a su estrecha banda

prohibida, mayor movilidad de portadores, gran trayectoria libre media y una larga longitud de onda de Fermi, además de ser económicamente viables [3]. Entre los múltiples compuestos de bismuto se encuentra el titanato de bismuto, que ha demostrado ser efectivo para la degradación de la tetraciclina, principalmente, el $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Se ha reportado que las propiedades fotocatalíticas dependen de su fase cristalina y de su morfología, así como del área específica. Diversos métodos se han empleado para obtener titanatos de bismuto, que incluyen: estado sólido, mediante reacción directa de mezcla de reactivos sólidos a altas temperaturas, hidrotermal y el método Sol-gel. Este último es un proceso químico en fase húmeda, ampliamente usado para preparar una gama de materiales nanoestructurados, en donde se utiliza alcohol como el solvente principal del alcóxido metálico. En los últimos años se ha observado que la adición de aditivos orgánicos durante la preparación del material por el método Sol-gel, tales como glicina, etilenglicol, ácido acético, ácido cítrico, entre otros, permite obtener materiales con mayor área superficial, lo que impacta favorablemente en sus propiedades fotocatalíticas. En este trabajo, se realizó una modificación al método (Sol-gel) para la síntesis del titanato de bismuto, variando el medio de disolución de *n*-Isopropanol (Is) por *n*-Butanol (Bu) y Butanol-etilendiamina (EN). Todos los materiales fueron calcinados a 500 y 600 °C, siendo evaluados en la fotodegradación de tetraciclina usando radiación UV.

Resultados

Se sintetizaron tres materiales en forma de polvos, variando el medio de disolución (BT Is, BT Bu y BT EN), los cuales presentaron cambios en la estructura cristalina y en la

morfología. Cuando la síntesis del material se realiza, típicamente en un medio de **Isopropanol**, el material calcinado a 500 y 600 °C (Figura 1) presenta picos de difracción indicativos de la combinación de dos fases cristalinas: la ortorrómbica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y la cúbica $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ambas fases coexisten en la estructura, sugiriendo la formación de un óxido mixto [4]. Cuando el Isopropanol se sustituye por **n-Butanol** o **Butanol-etilendiamina**, los materiales calcinados a 500 °C presentan picos característicos de una sola fase pura, ortorrómbica ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) y cúbica ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), respectivamente. Sin embargo, el material **BT Bu**, calcinado a 600 °C mantiene la estructura cristalina de la fase ortorrómbica pura, mientras que para el material **BT EN** (calcinado a 600 °C), presenta otros picos característicos de la otra fase cúbica ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), sugiriendo la formación de un óxido mixto de baja proporción de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

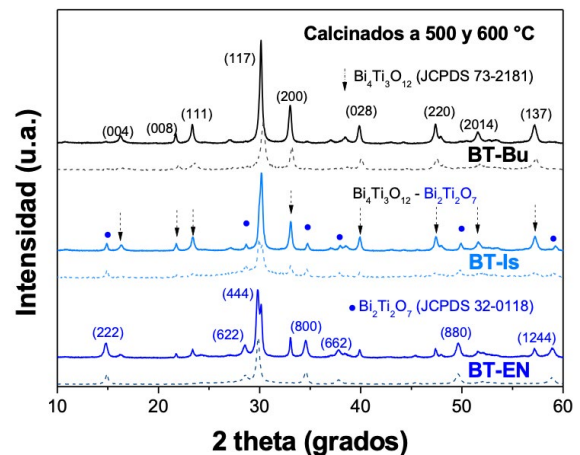


Figura 1. Difractograma de titanatos de bismuto calcinados a 500 y 600 °C, preparados en diferentes solventes

Estos resultados sugieren que las propiedades cristalinas dependen fuertemente del medio de disolución. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los materiales calcinados a 500 °C (Figura 2),

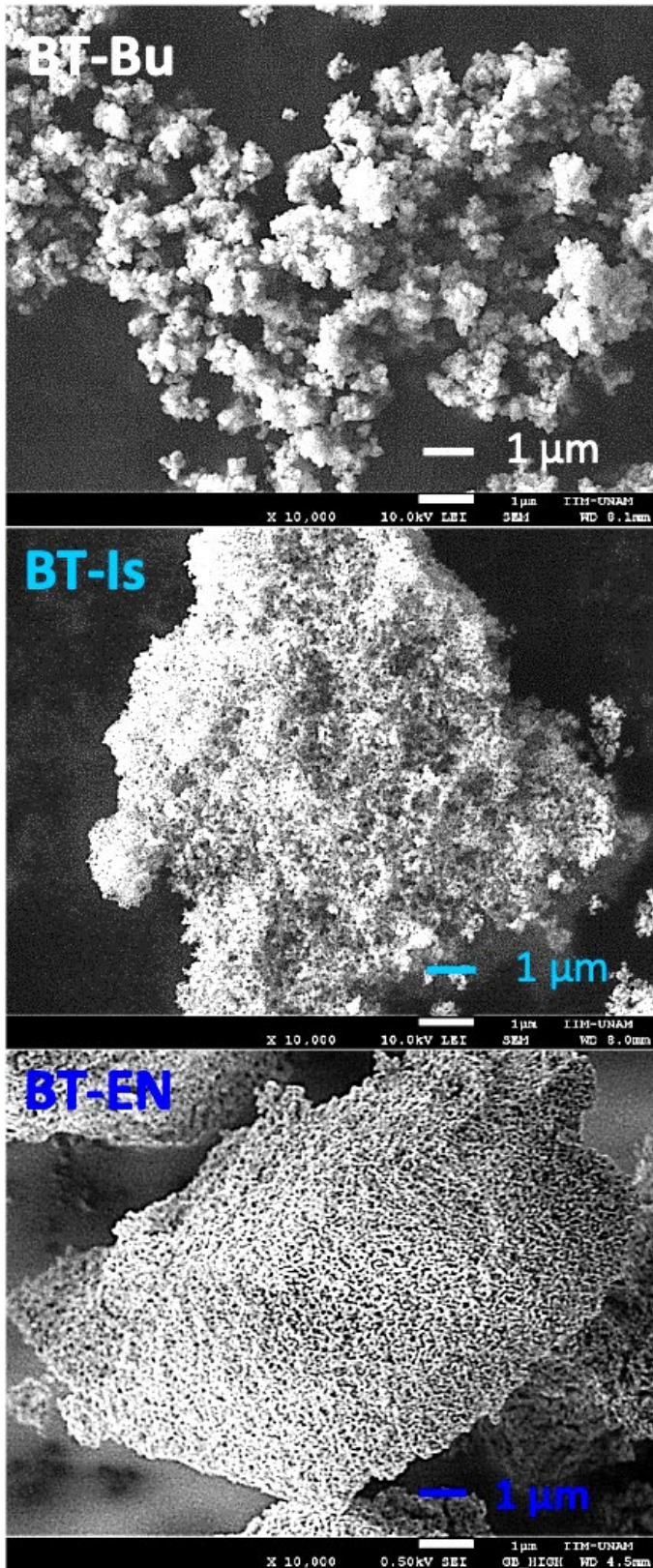


Figura 2. Imágenes SEM de titanatos de bismuto calcinados a 500 °C, preparados en diferentes solventes

muestran que, para la ortorrómbica $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BT Bu) se presenta morfología irregular de dimensiones pequeñas (500-900 nm), mientras que el óxido mixto (BT Is) presenta morfología irregular, pero de gran dimensión (6-10 micras). Para los materiales calcinados a 600 °C la morfología y las dimensiones fueron muy similares.

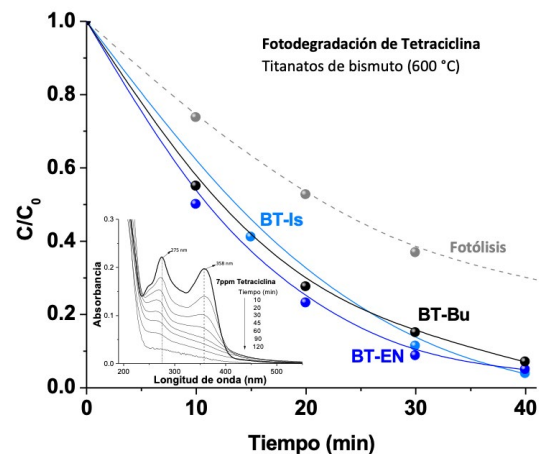


Figura 3. Concentración relativa de la fotodegradación de tetraciclina, usando titanatos de bismuto en radiación UV. Espectro de absorción de tetraciclina (Insertada)

“La actividad fotocatalítica observada para BT EN, puede deberse a que, al presentar dos fases de titanatos de bismuto, se mejoraron las propiedades ópticas de absorción y la separación de carga por efecto de la heterounión”

La fase cúbica $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (BT EN), además de su gran dimensión en forma de bloques (5 x 150 micras) presenta una estructura totalmente porosa. Bloques porosos similares han sido obtenidos usando metoxietanol como solvente [5]. En relación a las propiedades ópticas de los tres materiales obtenidos se observó que, para los materiales BT Is y BT Bu se presentaron absorciones entre 450 y 350 nm, mientras que para el bloque poroso BT EN se presentó absorción entre 470 y 360 nm, mostrando un ligero desplazamiento

hacia el visible. La brecha de energía calculada para los titanatos de bismuto es de ~3.2-3.1 eV, lo que sugiere que el material puede ser fotoactivado en la región ultravioleta [6]. Las pruebas de fotoactividad en la degradación de 7 ppm de tetraciclina a pH natural ~6.5 indicaron que los titanatos de bismutos calcinados a 600 °C (**BT Is**, **BT Bu** y **BT EN**), presentaron mejor actividad fotocatalítica que los calcinados a 500 °C, e inclusive mayor que la fotólisis en ausencia de material (ver espectro de absorción en la Figura 3). Sin embargo, el bloque poroso que contiene la mezcla de fases $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (**BT EN** calcinado a 600 °C) es el que presentó la mayor actividad fotocatalítica a 40 min. de reacción. Esto puede atribuirse a una mayor absorción óptica en el visible.

En este trabajo se lograron obtener titanatos de bismuto de una sola fase (ortorrómbica) al usar Butanol como solvente y mezcla de dos fases cristalinas (ortorrómbica y cúbica) al usar Butanol-etilendiamina, modificando también las propiedades morfológicas de los materiales calcinados. El material BT-EN (en forma de bloque poroso y calcinado a 600 °C) presenta alta actividad para la degradación de contaminantes farmacéuticos por fotocatalisis, con mayor potencial para degradar otros contaminantes.

Referencias

- [1] Khodadoost, S., et al. (2017). "Optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth titanate nanoparticles and application for photocatalytic degradation of Tetracycline." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(6): 5369-5380.
- [2] Niu, S., et al. (2020). "Morphology-dependent photocatalytic performance of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$." *Ceramics International* 46(5): 6782-6786.
- [3] Pirgholi-Givi, G., et al. (2019). "The influence of preparation parameters on the photocatalytic performance of mixed bismuth titanate-based nanostructures." *Physica B: Condensed Matter* 575: 311572.
- [4] Qian, K., et al. (2017). "Construction of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ composites with enhanced visible light photocatalytic activity." *Materials Letters* 206: 245-248.
- [5] Gao, F., et al. (2020). "Tunable structure and intensive upconversion photoluminescence for Ho^{3+} - Yb^{3+} codoped bismuth titanate composite synthesized by sol-gel-combustion (SGC) method." *Ceramics International* 46(3): 3015-3022.
- [6] Gan, H., et al. (2017). "Enhanced photocatalytic removal of hexavalent chromium and organic dye from aqueous solution by hybrid bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$." *Research on Chemical Intermediates* 44(3): 2123-2138.