

## SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE MATERIALES A BASE DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON UREA PARA LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE NITROBENCENO

Manrique-Holguín, Manuela; Agostini, Federico A.; Rengifo-Herrera, Julián A. y Pizzio, Luis R.\*  
*Laboratorio de Procesos Avanzados de oxidación y Fotocatálisis (LAPh), Centro de Investigación y Desarrollo en  
Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas,  
UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No. 257, 1900 La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

\*lpizzio@quimica.unlp.edu.ar

Palabras claves: HETEROUNIONES, LUZ VISIBLE, TITANIA, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA.

### RESUMEN

Las reacciones de reducción fotocatalítica son un tema de creciente interés, debido a que permiten obtener combustibles solares así como valiosos intermediarios industriales, entre otros compuestos. En este trabajo se presenta la síntesis de composites TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de titania modificada con urea en diferentes proporciones (TiO<sub>2</sub>/U30%, TiO<sub>2</sub>/U60% y TiO<sub>2</sub>/U 80% p/p). Dichos materiales fueron caracterizados por DRX, FTIR-ATR y DRS, para posteriormente ser evaluados en la reducción fotocatalítica de nitrobenzono (NB) en medio etanólico en presencia de NaOH (26 mM) bajo irradiación UV y visible. Los resultados mostraron una reducción rápida hacia anilina (A) y/o azo-compuestos (AZO) en presencia de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>/U30% y TiO<sub>2</sub>/U80%. No se propone para los materiales modificados la presencia de heterouniones tipo II y/o esquema z directo, y se acredita su comportamiento de reducción a los fenómenos involucrados con las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

### Introducción

La optimización de diversas reacciones de reducción, tales como la reducción de nitrobenzono han tenido un interés creciente en la última década [1,4]. En la fotocatalisis heterogénea se han propuesto materiales modificados que puedan superar los factores claves de dichas reacciones como las heterouniones tipo II y/o esquema z directo [2], entre ellos el TiO<sub>2</sub> y el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> materiales con una alta capacidad reductiva, que además han sido explorados en reacciones de reducción de NB [1,3,4-7]. Las diferentes heterouniones TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> estudiadas han propuesto el favorecimiento de mecanismos de transferencia de carga y disminución de recombinación de

portadores de carga fotogenerados teniendo un impacto positivo en la reducción de nitroarenos [8]. Teniendo en cuenta lo ya reportado por nuestro grupo [9-12], se propone estudiar la síntesis y caracterización de materiales compuestos  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  obtenidos a partir de la síntesis sol-gel de la titania junto con el agregado de urea como precursor del semiconductor libre de metales  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y su evaluación en la reducción fotocatalítica de nitrobenzeno.

## Experimental

### *Síntesis de materiales a base de titania*

La síntesis se realizó a través del método sol-gel catalizado con ácido (HCl), usándose tetraisopropóxido de titanio en etanol seco y soluciones acuosas de urea (a 30%, 60% y 80% en peso) como precursores del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Las condiciones de calcinación fueron de 450 °C por 1 h (5 °C  $\text{min}^{-1}$ ). Los materiales sintetizados se denominaron  $\text{TiO}_2/\text{U}30\%$ ,  $\text{TiO}_2/\text{U}60\%$  y  $\text{TiO}_2/\text{U}80\%$ .

### *Síntesis de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ masico*

Se calcinaron 4 g de urea a 500 °C (2 °C  $\text{min}^{-1}$ ) por 2h, en una atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### *Caracterización*

Todos los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas.

### *Evaluación*

Se redujo nitrobenzeno (NB) en etanol seco (0.163 mM), en presencia de NaOH (26 mM) con 12,5 mg de catalizador en un reactor batch de vidrio Pyrex durante 3h de irradiación UV y visible. El seguimiento de la reacción se realizó por espectrofotometría UV-vis (espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 35 UV-Vis).

## Resultados y discusión

La *figura 1a* muestra los difractogramas obtenidos de todas las muestras. Todos los materiales a base de titania presentan los picos correspondientes a la estructura cristalina de la anatasa [96-900-8214] mientras que no se observaron señales correspondientes al  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . En la *figura 1b* se observa que el material  $\text{TiO}_2/\text{U}60\%$  presenta las bandas IR correspondientes a las vibraciones del estiramiento y estrechamiento del anillo de heptazina (en 810  $\text{cm}^{-1}$  y entre 900–1700  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente), a diferencia de los demás materiales modificados que no presenta dichas bandas [1]. Por otro lado, los materiales modificados presentan absorción de luz visible (*Figura 1c*).

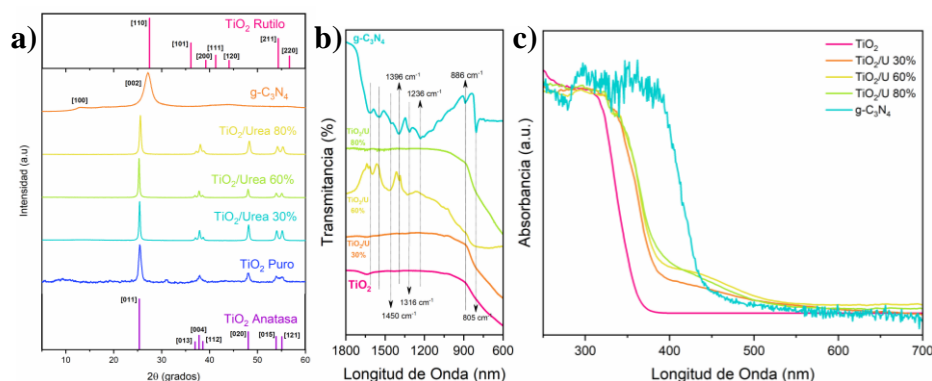


Figura 1. a) difractogramas, b) espectros FT-IR y c) espectros DRS de los materiales sintetizados

Respecto a la actividad fotocatalítica reductiva (figura 2b-f), se pudo comprobar la selectividad del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a formar AZO, mientras que el TiO<sub>2</sub> solo produce A [3,7]. Los materiales modificados presentan una mezcla de ambos productos, menos el material TiO<sub>2</sub>/U 60%, el cual mostró una menor actividad y aparente formación de AZO exclusivamente.

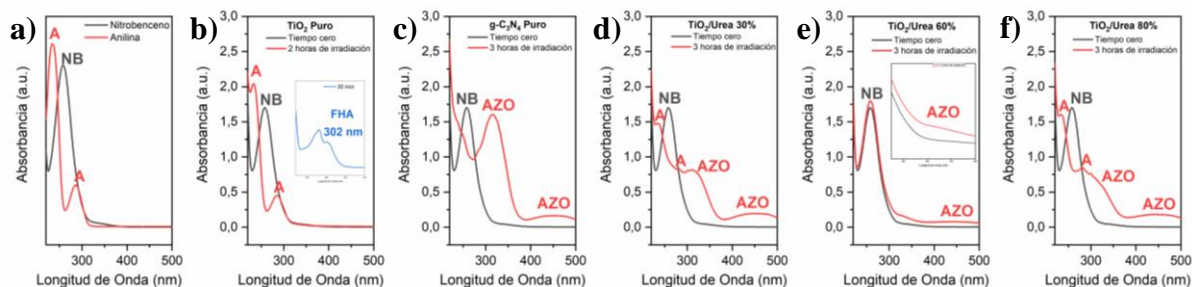


Figura 2. Espectros UV-Vis de A y NB (a) y de las soluciones irradiadas utilizando los materiales: TiO<sub>2</sub> (b), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (c), TiO<sub>2</sub>/U30% (d), TiO<sub>2</sub>/U60% (e) y TiO<sub>2</sub>/U80% (f).

El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presenta un potencial de banda de conducción muy negativo (-1.3 V vs. ENH) haciendo termodinámicamente favorable la reducción de nitrobenzeno (Figura 3a), mientras que sus anillos heptazínicos permiten una fuerte interacción (mediante acoplamiento π-π) entre la fenilhidroxilamina y el nitrosobenceno (primeros subproductos de reducción del NB) [1,3]. Contrariamente, el TiO<sub>2</sub> es selectivo a anilina al no poseer centros de acoplamiento π-π [7]. TiO<sub>2</sub>/U 30% y TiO<sub>2</sub>/U 80% al mostrar la formación de ambos subproductos, no se les acredita ningún modelo de transferencia de carga en específico (heterouniones), siendo la reducción el resultado de la interacción de los dos tipos de sitios activos en el material (TiO<sub>2</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). A su vez para el TiO<sub>2</sub>/U 60% se sugiere que su alto contenido de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como se evidencia en el FTIR-ATR, no favorece la reducción del nitrobenzeno debido a la aglomeración del semiconductor libre de metales.

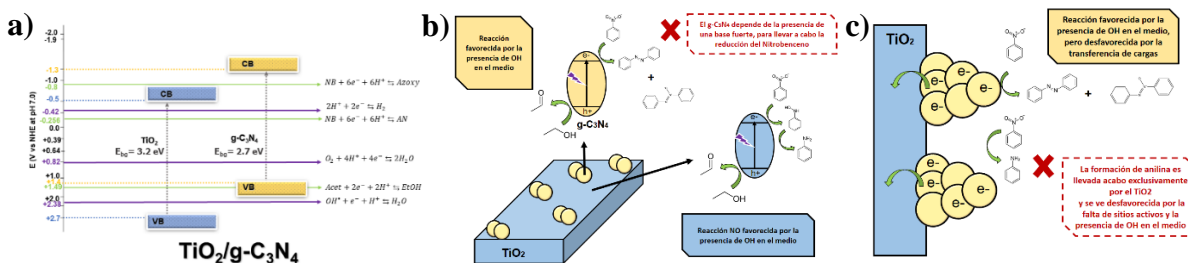


Figura 3. a) diagrama de potenciales. Modelo de reducción del NB en el material b)  $\text{TiO}_2/\text{U}$  30% y c)  $\text{TiO}_2/\text{U}$  60%.

## Conclusiones

Se sintetizaron materiales modificados a través de la descomposición térmica de urea, la caracterización por FTIR-ATR y DRS evidencia la formación de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . Finalmente, la actividad fotocatalítica se acredita a fenómenos fisicoquímicos, sin evidencia de heterouniones.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET por el apoyo a los proyectos PIO 024 y PIP 1492.

## Referencias

- [1] J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li; Appl. Surf. Sci. 391 (2017) 72–123.
- [2] J. Low, J. Yu, M. Jaroniec, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi; Adv. Mater. 29 (2017) 1601694.
- [3] Y. Dai, C. Li, Y. Shen, T. Lim, J. Xu, Y. Li, H. Niemantsverdriet, F. Besenbacher, N. Lock, R. Su; Nat. Commun. 9 (2018) 1-7.
- [4] S. Challagulla, S. Payra, C. Chakraborty, S. Roy; Phys. Chem. Chem. Phys. (2019).
- [5] J. Low, B. Cheng, J. Yu; Appl. Surf. Sci. 392 (2017) 658–686.
- [6] A. Fujishima, K. Honda; Nature 238 (1972) 37-38.
- [7] S. O. Flores, O. Rios-Bernij, M. A. Valenzuela, I. Córdova, R. Gómez, R. Gutiérrez; Top. in Catal. 44 (2007) 507–511.
- [8] H. Wang, J. Yan, W. Chang, Z. Zhang; Catal. Commun. 10 (2009) 989-994.
- [9] J. A. Rengifo-Herrera, P. Osorio-Vargas, C. Pulgarin. J. Hazard. Mater. 425 (2022) 127979.
- [10] J. Pérez-Obando, D. A. Marín-Silva, A. N. Pinotti, L. R. Pizzio, P. Osorio-Vargas, J. A. Rengifo-Herrera; Appl. Catal. B. 244 (2019) 773-785.
- [11] P. Osorio-Vargas, D. Pais-Ospina, D. A. Marín-Silva, A. Pinotti, L. Damonte, A. Cánneva, J. A. Rengifo-Herrera; Mater. Chem. Phys. 288 (2022) 126356.
- [12] L. Pizzio, M. Manrique-Holguín, J. A. Rengifo-Herrera, J. J. Alvear-Daza; Lat. Am. Appl. Res. 53 (2023) 71-76.