










Evaluación de fotocatalizadores de TiO₂ modificados con Pd para la degradación de contaminantes emergentes

Evaluation of Pd-modified TiO₂ photocatalysts for the removal of emerging contaminants

Rossi, Lucia^{1*} , Montaña, Maia² , Lick, Ileana D.³ , Casella, Mónica L.³ , Rodríguez-Castellón, Enrique² , Villabrille, Paula I.³ , Rosso, Janina A.³ .

¹Universidad Nacional de Mar del Plata, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

²Universidad de Málaga, España

³Universidad Nacional de La Plata, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

*luciarossig@fi.mdp.edu.ar

Resumen

La innovación en tecnologías orientadas a la eliminación de contaminantes emergentes es de suma importancia debido a que la presencia de estos compuestos en cuerpos de aguas residuales y superficiales representa un desafío ambiental. La fotocatalisis heterogénea usando TiO₂ se presenta como una tecnología con potencialidad en esta área y desafíos por resolver. En este trabajo se propone modificar el TiO₂ con paladio para explorar la degradación de fármacos en solución acuosa. Se sintetizaron materiales de TiO₂ con 0,1 at. % nominal Pd por sol-gel variando condiciones de síntesis (solvente, T envejecimiento, atmósfera de calcinación). Los materiales se caracterizaron por XRD, TEM, ATR-IR, DRS y XPS para determinar sus principales propiedades fisicoquímicas. Los materiales de TiO₂ modificados con Pd alcanzaron mayores porcentajes de degradación de fenol en comparación con TiO₂, tanto bajo irradiación UV-A como visible, usando un reactor Rayonet. El fotocatalizador más activo se evaluó para la degradación de cinco contaminantes emergentes en solución acuosa. Se logró degradar diclofenaco (95%), ibuprofeno (77%), cafeína (60%), atenolol (57%) y carbamazepina (22%), luego de 4 h bajo irradiación con luz visible.

Palabras clave: dióxido de titanio; paladio; fotocatalisis heterogénea; fenol; fármacos.





Abstract

Advances in technologies for the removal of emerging contaminants are essential, as these pollutants are progressively more detected in wastewater and natural water bodies, which presents complex environmental challenges. Among available treatment strategies using TiO₂-based heterogeneous photocatalysis offers considerable potential, although there are still challenges to overcome. In this study, TiO₂ was modified with palladium to explore the degradation of pharmaceuticals in aqueous solution. TiO₂ materials with a nominal Pd content of 0.1 at.% were synthesized by a sol-gel method, varying synthesis conditions (solvent, aging temperature, and calcination atmosphere). The materials were characterized by XRD, TEM, ATR-IR, DRS, and XPS to determine their main physicochemical properties. Pd-modified TiO₂ materials achieved higher degradation percentages of phenol compared to pure TiO₂ under both UV-A and visible irradiation using a Rayonet reactor. The most active photocatalyst was further evaluated for the degradation of five emerging contaminants in aqueous solution. Degradation efficiencies of 95% for diclofenac, 77% for ibuprofen, 60% for caffeine, 57% for atenolol, and 22% for carbamazepine were obtained after 4 hours of visible light irradiation.

Keywords: titanium dioxide; palladium; heterogeneous photocatalysis; phenol; drugs.

1. INTRODUCCIÓN

La innovación en tecnologías orientadas a la eliminación de contaminantes emergentes es de suma importancia en la coyuntura actual, dado que la presencia de estos compuestos en cuerpos de aguas residuales y superficiales representa un desafío ambiental (Tanos *et al.*, 2024). La carencia de regulaciones específicas, criterios de descarga y procedimientos eficientes para su manejo resalta la necesidad de explorar estrategias que contribuyan a su mitigación (Puri *et al.*, 2023). Dentro de las tecnologías bajo investigación se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), en particular, la fotocatalisis heterogénea ha mostrado potencialidades en esta área. El dióxido de titanio es uno de los semiconductores más estudiados por su versatilidad, bajo costo y fácil producción (Tanos *et al.*, 2024, Rossi *et al.*, 2023), aunque presenta algunas limitaciones como su activación con luz visible. En este trabajo se propone la síntesis y caracterización del TiO₂ modificado con Pd para la degradación de contaminantes emergentes por medio de fotocatalisis heterogénea.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis y caracterización de los materiales

Se sintetizaron los materiales a partir del método sol-gel (Rossi *et al.*, 2023). Como precursores se utilizaron isopropóxido de titanio(IV) (TTIP, Aldrich) y acetilacetonato de paladio(II) (Pd(acac)₂, Aldrich). Se preparó una mezcla alcohólica en una proporción molar de TTIP:alcohol:H₂O:HNO₃ de 1:40:169:0,1, (pH: 1). La cantidad de Pd(acac)₂ necesaria para alcanzar el 0,10 % atómico nominal de Pd (at. %) se dispersó en agua destilada y etanol antes de la hidrólisis del TTIP. Se estudiaron modificaciones en la síntesis usando dos solventes, EtOH o iPrOH, con cambios en el envejecimiento de la suspensión a 25 °C u 80 °C con agitación continua, durante 24h. A su vez, se realizaron tratamientos térmicos a 400 °C durante 1 h con circulación de aire o H₂. Se prepararon materiales con y sin precursor de Pd, (PdTi-a y Ti-a) tratados a 400 °C con circulación de aire durante 1 h, como referencia. Los materiales y sus condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 1.

La estructura cristalina de los materiales preparados se analizó mediante difracción de rayos X (XRD), utilizando un difractor PANalytical EMPYREAN con radiación Cu-K α . Para los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis PG Instrument Ltd. T90. Se analizaron las muestras bajo microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo TALOS F200x, (200 kV y 5,5 A). La adquisición de espectros EDS se empleó un detector Si(Li) Jeol. La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se utilizó para analizar la superficie de los materiales, empleando un equipo PHI 5700 (Physical Electronics), con radiación Mg-K α no monocromática y equipada con un detector multicanal. Como referencia para el ajuste de picos, se utilizó el pico C 1s a 284,6 eV. Se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de



reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) en un espectrómetro Agilent Cary 630. El rango de número de onda fue de 4000 a 650 cm⁻¹, con una resolución espectral de 4 cm⁻¹.

Tabla 1: Condiciones de síntesis de los materiales preparados.
T: temperatura de envejecimiento.

Material	Solvente	T (°C)	Tratamiento térmico
Ti-a	EtOH	25	400 °C, 1h, aire
PdTi-a	EtOH	25	400 °C, 1h, aire
PdTi-R1	EtOH	25	400 °C, 1h, H ₂
PdTi-R2	iPrOH	25	400 °C, 1h, H ₂
PdTi-R3	iPrOH	80	400 °C, 1h, H ₂

2.2. Experimentos de irradiación

Se empleó un fotorreactor Rayonet RPR-100 con lámparas intercambiables, con emisión principal en el ultravioleta (UV-A) o visible (Vis). Se utilizó un recipiente cilíndrico de vidrio como reactor por lotes, con agitación magnética continua en aire a 25 °C. Una mezcla de reacción de cada contaminante seleccionado en agua ultrapura (Milli-Q: resistividad >18 MΩ cm y <20 ppb de carbono orgánico) y fotocatalizador (1 g L⁻¹) se dispersó por ultrasonido (pH 5), y se mantuvo en la oscuridad durante 15 min antes de encender las lámparas. Las muestras se tomaron periódicamente y se almacenaron en frascos de vidrio ámbar, después de filtrar a través de una membrana de celulosa de 0,45 μm. Se conservaron en refrigeración hasta su análisis. La fotólisis de cada contaminante seleccionado se evaluó como experimento control. Para ello, se analizó la evolución de su concentración bajo irradiación (sin catalizador). También se verificó la adsorción sobre los materiales, monitoreando la evolución de la concentración de cada contaminante seleccionado sin irradiación (con cada catalizador). Todos los materiales sintetizados se evaluaron para la degradación de fenol 50 μM (4,7 ppm). El fotocatalizador con mejor desempeño se utilizó para la degradación de contaminantes emergentes: atenolol (20 ppm), cafeína (24 ppm), carbamazepina (16 ppm), diclofenaco (16 ppm) e ibuprofeno (13 ppm). Se utilizó un HPLC HP1050 Ti serie y las soluciones estándar correspondientes para estimar la concentración de contaminantes en las muestras. Se empleó una columna de fase reversa C18 (id: 4,6 mm, longitud: 250 mm, tamaño de partícula: 5 μm) Restek Pinnacle II.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por medio del análisis XRD, se identificó la fase anatasa (JCPDS Tarjeta 89-4921) en todos los materiales. No se observaron picos de difracción que pudieran asignarse a las fases de Pd, posiblemente debido al bajo contenido de Pd. El tamaño medio de los cristales (fase anatasa), determinado aplicando la ecuación de Scherrer, es de 8,15 ± 0,56 nm. No se observaron diferencias entre los espectros de ATR-IR de las muestras, identificándose la presencia de enlaces O-H y Ti-O en todos los casos.

Los espectros XPS multiregión de los materiales muestran fotoemisiones en la región espectral del doblete Pd 3d_{5/2} - Pd 3d_{3/2} a ~335 y ~341 eV, respectivamente (Pattamakomsan *et al.*, 2011). La deconvolución de la señal Pd 3d_{5/2} de los espectros de las muestras PdTi-R1 y PdTi-R3 indicó



contribuciones localizadas a ~334 eV y ~336 eV asignadas a Pd(0) y Pd(II), respectivamente, mientras que el espectro de la muestra PdTi-R2 presentó un comportamiento diferente, con una señal predominante asociada a Pd(0). La Tabla 2 incluye las energías de enlace (B.E.) de las señales obtenidas y, entre paréntesis, el porcentaje de contribución de cada una de estas especies para cada muestra. Mediante el análisis de DRS se observó una banda de absorción amplia e intensa por debajo de 400 nm, presente en todos los materiales.

Tabla 2. Caracterización de los catalizadores

Material	B.E. (eV) Pd 3d	Pd/Ti rel. at.	E _{GAP} (eV)
Ti-a	-	-	3,06
PdTi-a	-	-	3,04
PdTi-R1	334,5 (71) 336,3 (29)	0,0018	2,84
PdTi-R2	334,6 (95) 335,4 (5)	0,0017	2,98
PdTi-R3	334,9 (51) 336,5 (49)	0,0034	2,94

Las energías de banda prohibida (EGAP) se estimaron con la función de Kubelka-Munk para la transición indirecta permitida (Martin *et al.*, 2015) y los resultados se presentan en la Tabla 2. Los valores de EGAP para los materiales con tratamientos térmicos con circulación de H₂ (PdTi-R1/R2/R3) son ligeramente inferiores a los estimados para materiales con tratamientos térmicos con circulación de aire. Mediante microscopía TEM, se pueden observar en la Fig. 1, los dominios correspondientes a Ti y Pd en el material PdTi-R1. Las partículas de Pd exhibieron morfología esférica, con tamaños estimados entre 6 y 11 nm. Los espaciamentos interplanares medidos fueron de 0,27 nm y 0,34 nm, los cuales se atribuyeron a los planos Pd metálico (111) y TiO₂ anatasa (101), respectivamente (Ismail *et al.*, 2010).

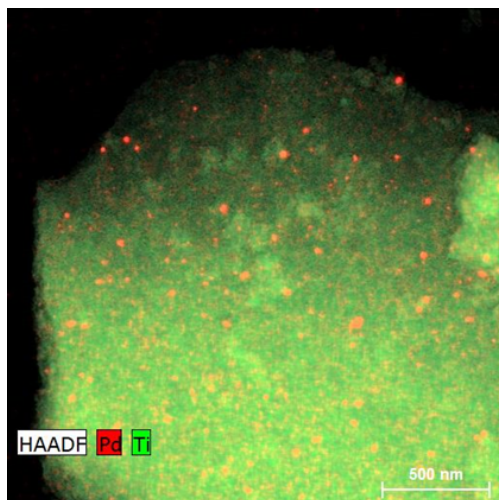


Figura 1. Micrografía TEM del material PdTi-R1 (modo HAADF).

Se evaluó la actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados para la degradación de fenol. La Fig. 2 muestra la evolución de la concentración utilizando lámparas UV-A (Fig. 2a) y lámparas Vis (Fig. 2b). Si bien todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica, esta mejoró con la presencia de Pd. Como se ha descrito para materiales similares, la degradación con lámparas UV-A fue más eficiente que con lámparas Vis (Rossi *et al.*, 2023).

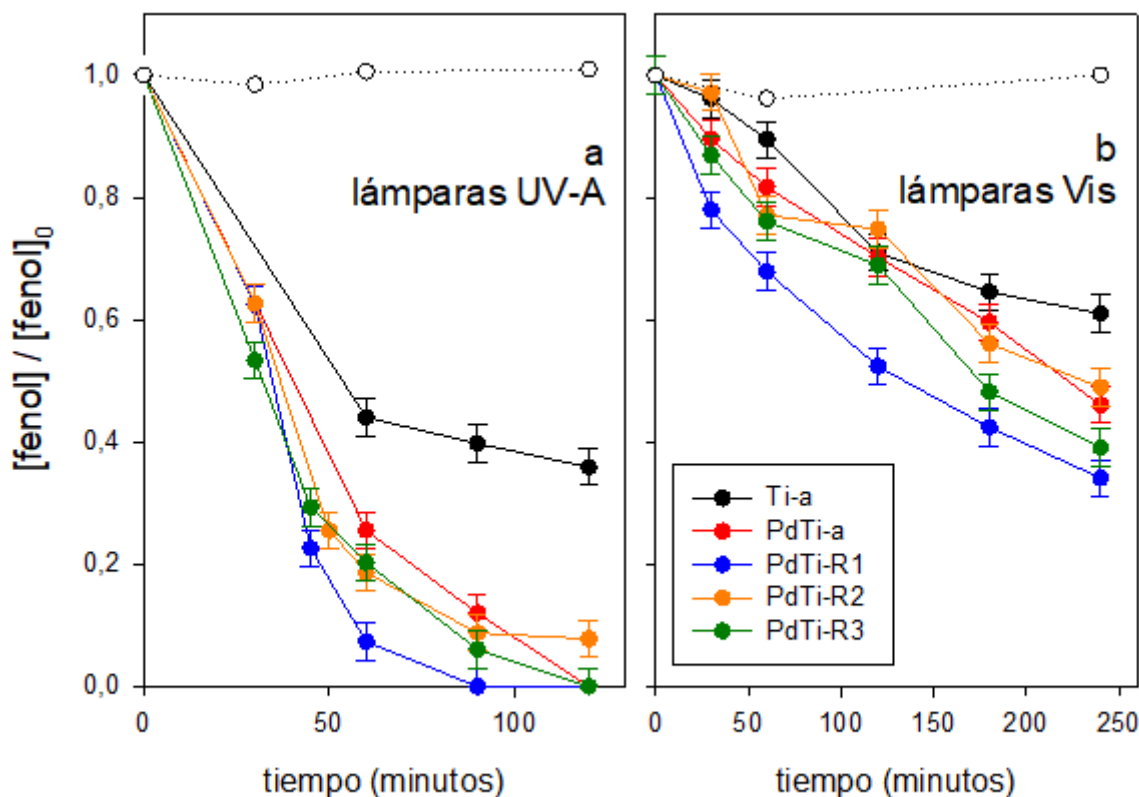


Figura 2: Resultados para degradación de fenol ($[\text{fenol}]_0 = 50 \text{ mM}$) para los materiales sintetizados Ti-a, PdTi-a, PdTi-R1, PdTi-R2 y PdTi-R3 (1 g L^{-1}) utilizando lámparas UV-A (a), y lámparas Vis (b). Los círculos blancos corresponden a la fotólisis directa del fenol.

Los catalizadores PdTi-R1 y PdTi-R3, aquellos que contienen especies Pd(0) y Pd(II) en superficie, resultaron ser los más activos, demostrando que la coexistencia de estas especies promueve la actividad. El mejor fotocatalizador fue el PdTi-R1, ya que logró reducir completamente el fenol con lámparas UV-A en 90 min y degradar el 66 % del fenol con lámparas Vis en 240 min. Esto podría deberse a que PdTi-R1 presenta una relación óptima de Pd(0)/Pd(II) en la superficie del material, incrementando la eficiencia de separación de cargas y la vida media de los portadores de carga fotoinducidos (Mahy *et al.*, 2020, Zhou *et al.*, 2014). El material PdTi-R2 es el catalizador reducido con menor actividad y mayor relación superficial Pd(0)/Pd(II). Rusinque *et al.* (2020), proponen que un exceso de Pd(0) podría bloquear sitios activos o aumentar la recombinación y, por lo tanto, disminuir la eficiencia global en la fotocatalisis.

Posteriormente, se analizó la degradación de los contaminantes emergentes con PdTi-R1 usando lámparas Vis. La Tabla 3 presenta los resultados para la degradación de cinco contaminantes emergentes: atenolol, cafeína, carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno.

Tabla 3. Porcentaje de degradación (%) de los contaminantes emergentes (CE) utilizando el fotocatalizador PdTi-R1, constantes aparentes de velocidad de este trabajo y datos de bibliografía.

CE	Degradación (%)	$k_{ap} / \text{s}^{-1} (R^2)$	$k (\text{CE}+\text{HO}^\cdot) / \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Referencia
----	-----------------	--------------------------------	---	------------



Atenolol	57 ± 2	(6,0 ± 0,5) 10 ⁻⁵ (0,97)	4,8 10 ⁹	Kovács <i>et al.</i> , 2022
Cafeína	60 ± 2	(6,8 ± 0,7) 10 ⁻⁵ (0,96)	5,9 10 ⁹	Shi <i>et al.</i> , 1991
Carbamazepina	22 ± 2	(1,9 ± 0,1) 10 ⁻⁵ (0,95)	8,8 10 ⁹	Wang <i>et al.</i> , 2016
Diclofenaco	95 ± 2	(21 ± 1) 10 ⁻⁵ (0,99)	1,2 10 ¹⁰	Bojanowska-Czajka <i>et al.</i> , 2015
Ibuprofeno	77 ± 2	(8 ± 2) 10 ⁻⁵ (0,87)	7,0 10 ⁹	Illés <i>et al.</i> , 2013

A partir de la variación de la concentración de cada compuesto en función del tiempo (4 h) pudieron estimarse las constantes aparentes de pseudo primer orden para la degradación (k_{ap}) (Tabla 3). Estos valores se correlacionan con los valores de k publicados para la reacción bimolecular con el radical HO• para todos los contaminantes, excepto para carbamazepina. Este fármaco es uno de los productos farmacéuticos más persistentes y preocupantes en el agua, ya que es resistente tanto a los procesos de tratamiento de agua convencionales como a los procesos avanzados de oxidación. Según una publicación reciente (Trognon *et al.*, 2024), la oxidación química no es específica para la carbamazepina y puede afectar a cualquiera de los sitios de su estructura. En consecuencia, se forman varios subproductos de transformación de carbamazepina mediante PAO (Wang *et al.*, 2016).

4. CONCLUSIONES

Se ha logrado sintetizar materiales de TiO₂ modificado con 0,1 % at. de paladio por el método sol-gel, pudiendo identificar la fase anatasa en todos ellos. También se pudo evidenciar la dependencia de la relación superficial de las especies Pd(0)/Pd(II) en las condiciones de síntesis estudiadas (solvente, T de envejecimiento y atmósfera de calcinación). Se demostró que la adición de paladio promueve la actividad fotocatalítica del TiO₂ para la degradación de un contaminante orgánico modelo, el fenol, en solución acuosa tanto bajo irradiación UV como visible, y resulta prometedor para aplicar a la degradación de contaminantes emergentes tales como atenolol, ibuprofeno, cafeína y diclofenaco.

Agradecimientos

Rosso, J. A., Villabrille, P. I., Lick, I. D. y Casella, M. L. son investigadoras del CONICET, Argentina. Este trabajo fue realizado gracias al financiamiento de CONICET (PIP 2021-2023 1522) y de la UNLP (X-956). E. Rodríguez-Castellón agradece el apoyo del proyecto PID2021-126235OB-C32 financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España y AEI/10.13039/501100011033/ y los fondos FEDER. Se agradece a la Dra. Elena Rodríguez Aguado del SCAI de la Universidad de Málaga por las medidas de XPS.

Referencias

- Bojanowska-Czajka, A., Kciuk, G., Gumiela, M., Borowiecka, S., Nałęcz-Jawecki, G., Koc, A., Garcia-Reyes, J. F., Ozbay, D. S. y Trojanowicz, M. (2015). Analytical, toxicological and kinetic investigation of decomposition of the drug diclofenac in waters and wastes using gamma radiation. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(24), 20255–20270. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5236-6>
- Illés, E., Takács, E., Dombi, A., Gajda-Schranz, K., Rácz, G., Gonter, K. y Wojnárovits, L. (2013). Hydroxyl radical induced. *Science of the Total Environment*, 447, 286–292. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.007>
- Ismail, A., Bahnemann, D. W., Robben, L., Yaroyvi, V. y Wark, M. (2010). Palladium doped porous titania photocatalysts. *Chemistry of Materials*, 22(1), 108–116. <https://doi.org/10.1021/cm902500e>
- Kovács, K., Simon, Á., Tóth, T. y Wojnárovits, L. (2022). Free radical chemistry of atenolol and propranolol investigated by pulse and gamma radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 196, 110141, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110141>



- Mahy, J. G., Sotrez, V., Tasseroul, L., Hermans, S. y Lambert, S. D. (2020). Activation treatments and SiO₂/Pd modification of Sol-Gel TiO₂ photocatalysts for enhanced photoactivity under UV radiation. *Catalysts*, 10(10), 1184–1199. <https://doi.org/10.3390/catal10101184>
- Martin, M. V., Villabrille, P. I. y Rosso, J. A. (2015). The influence of Ce doping of titania on the photodegradation of by pulse and gamma radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry*, 196, 110141. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4667-4>
- Pattamakomsan, K., Ehret, E., Morfin, F., Gélin, P., Jugnet, Y., Prakas, S., Bertolini, J. C., Panpranot, J. y Aires, F. J. C. S. (2011). Selective hydrogenation of 1,3-butadiene over Pd and Pd-Sn catalysts supported on different phases of alumina. *Catalysis Today*, 164(1), 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.013>
- Puri, M., Gandhi, K. y Kumar, M. S. (2023). Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations. *Journal of Environmental Management*, 332, 117344. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117344>
- Rossi, L., Villabrille, P. I., Morales-Torres, S. y Rosso, J. A. (2023). Palladium-modified TiO₂ photocatalysts: Synthesis, characterization, and environmental application. *Materials Chemistry and Physics*, 302, 127740. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127740>
- Rusique, B., Escobedo, S. y de Lasa, H. (2020). Photoreduction of a Pd-Doped mesoporous TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light. *Catalysts*, 10(1), 74. <https://doi.org/10.3390/catal10010074>
- Shi, X., Dalal, N. S. y Jain, A. C. (1991). Antioxidant behaviour of caffeine: Efficient scavenging of hydroxyl radicals. *Food and Chemical Toxicology*, 29(1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/0278-6915\(91\)90056-D](https://doi.org/10.1016/0278-6915(91)90056-D)
- Tanos, F., Razzouk, A., Lesage, G., Cretin, M. y Bechelany, M. (2024). A comprehensive review on modification of titanium dioxide-based catalysts in advanced oxidation processes for water treatment. *ChemSusChem*, 17, e202301139. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301139>
- Trognon, J., Albasi, C. y Choubert, J.-M. (2024). A critical review on the pathways of carbamazepine transformation products in oxidative wastewater treatment processes. *Science of the Total Environment*, 912, 169040. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.169040>
- Wang, W. L., Wu, Q. Y., Huang, N., Wang, T. y Hu, H. Y. (2016). Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species. *Water Research*, 98, 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.015>
- Zhou, W., Guan, Y., Wang, D., Liu, D., Jiang, H., Wang, J. y Liu, H. (2014). PdO/TiO₂ and Pd/TiO₂ heterostructured nanobelts with enhanced photocatalytic activity. *Chemistry-An Asian Journal*, 9(6), 1648–1654. <https://doi.org/10.1002/asia.201301638>