

# Nanoagregación superficial y actividad fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> sobre carbones activados tipo H

Tulynán Cordero<sup>1,2</sup>, Jean-Marc Chovelon<sup>2</sup>, Christian Duchamp<sup>2</sup>, Corinne Ferronato<sup>2</sup> y Juan Matos<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (Ivica), Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela. <sup>2</sup>Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE), Université Claude Bernard Lyon I, 43 Blvd. du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France.

Recibido: 19-11-06 Aceptado: 26-10-07

## Resumen

El objetivo principal de este trabajo fue detectar cualquier efecto asociativo o sinérgico entre el TiO<sub>2</sub> y el carbón activado en la fotodegradación del 4-clorofenol. Se prepararon diferentes carbones activados a partir de la madera *Tabebuia pentaphyla*, por activación física con CO<sub>2</sub> o carbonización bajo flujo de N<sub>2</sub> durante 1 hora, a temperaturas entre 450°C y 1000°C. Los resultados indican una clara correlación entre la actividad catalítica de la titania y la textura y la química superficial del carbón activado. Resultados cinéticos de la fotodegradación del 4-clorofenol indican un efecto de sinergia entre ambos sólidos. Por microscopía electrónica de barrido, se observó la nanoagregación superficial del TiO<sub>2</sub> sobre el carbón activado en donde la dispersión de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> aumentó como una función del pH básico del soporte. En conclusión, un incremento en la densidad electrónica del carbón induce un claro aumento en la fotoactividad de la titania para la fotodegradación del 4-clorofenol. Este efecto indica que es posible obtener agua limpia en periodos de tiempo más cortos empleando algunos carbones activados seleccionados en conjunto con el TiO<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** Carbón activado; fotocatalisis heterogénea; TiO<sub>2</sub>.

## Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> on H-type activated carbons

### Abstract

The main objective of this work is to detect any associative or synergistic effects between TiO<sub>2</sub> and activated carbon in 4-chlorophenol photodegradation. Different activated carbons were prepared from *Tabebuia Pentaphyla* wood by means of physical activation with CO<sub>2</sub> or by carbonization under N<sub>2</sub> flow at temperatures from 450°C up to 1000°C by 1h. Results indicate a clear correlation between photocatalytic activities of Titania with texture and surface chemistry of activated carbons. Kinetic results of 4-chlorophenol photodegradation indicate a synergistic effect between both solids. Surface nano-aggregation of TiO<sub>2</sub> on activated carbons was observed

\* Autor para la correspondencia. E-mail: jmatos@ivica.ve.

by scanning electronic microscopy and dispersion of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles was improved as a function of more basic surface pH of activated carbons. In conclusion, an increase of electronic density in carbon support clearly introduces an enhancement in Titania's photoactivity for 4CP photodegradation. This beneficial effect indicates that it is possible to obtain clean water in shorter period of time employing some selected activated carbons in conjunction with  $\text{TiO}_2$ .

**Key words:** Activated carbon; heterogeneous photocatalysis;  $\text{TiO}_2$ .

## Introducción

La fotocatalisis heterogénea ha mostrado ser un método eficiente para la purificación del agua y del aire en la mayoría de los casos estudiados. Esta técnica, que emplea dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ha aumentado su popularidad para el tratamiento ambiental de purificación. La titania no es cara, ni tóxica, y además es un material biocompatible que muestra alta fotoeficiencia y actividad. Varios intentos se han realizado para aumentar su actividad fotocatalítica, tanto por deposición de metales nobles como por dopaje iónico (1), pero todas estas modificaciones no solo no aumentaron su actividad, sino que, más bien, mostraron ser perjudiciales (1). Otra forma de aumentar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  consiste en añadir un coadsorbente inerte, como el carbón activado (AC), el cual ha sido estudiado en la fotodegradación de contaminantes orgánicos (2, 3) en fase gaseosa y acuosa. Un efecto de sinergia ya ha sido observado al emplear  $\text{TiO}_2$  en combinación con el carbón activado en la degradación fotocatalítica de algunos contaminantes, como fenol, 4-clorofenol y el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (4-8). Este efecto ha sido atribuido a la presencia de una interfase común de contacto creada entre ambos sólidos (4-6), la cual permite una difusión apropiada del contaminante desde el AC hacia la titania (4) y podría inducir cambios en las propiedades superficiales del semiconductor (7,9) y, por tanto, en su fotoactividad. Con el fin de verificar esto, el objetivo principal de este trabajo es detectar cualquier efecto sinérgico entre el  $\text{TiO}_2$  y el AC en la fotodegradación del 4-clorofenol, empleando diferentes AC del tipo H, como una función de los cambios en textura y química superficial del AC.

## Experimental

A continuación se presenta un resumen del método y las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo. Una descripción más detallada está reportada en estudios previos (4,6). El 4-clorofenol (4CP) de alta pureza fue suministrado por Aldrich. El fotocatalizador empleado fue  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 y los carbones activados (AC) fueron preparados a partir de la madera *Tabebuia pentaphyla*, por activación física con  $\text{CO}_2$  o por carbonización extensiva bajo flujo de  $\text{N}_2$ , empleando temperaturas desde  $450^\circ\text{C}$  hasta  $1000^\circ\text{C}$ , con tiempos de activación de 1 hora. Las muestras fueron denotadas como  $\text{AC}_{\text{CO}_2\text{-T}}$  y  $\text{AC}_{\text{N}_2\text{-T}}$ , siendo T la temperatura de activación. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron a temperatura ambiente empleando 50 mg de  $\text{TiO}_2$  y 10 mg de AC añadidos bajo agitación a 25 mL de solución acuosa de 4CP (concentración inicial  $0,78 \times 10^{-3}$  mol/L, c.a. 100 ppm). Se mantuvo esta suspensión en la oscuridad durante 80 min hasta completar el equilibrio de adsorción del 4CP. Se empleó un reactor fotocatalítico estático, el cual se muestra de forma esquemática en la Figura 1. Consiste en un frasco cilíndrico (Pyrex, c.a. 60 mL) con una ventana óptica de fondo de c.a. 3 cm de diámetro y abierto al aire. La irradiación se realizó con una lámpara de alta presión de mercurio (Phillips HPK, 125 W), filtrando los rayos IR con una celda de circulación de agua (espesor 2,5 cm) equipada con un filtro de corte de longitudes de onda menores a 340 nm (Corning 0.52). El flujo fotónico emitido de luz se determinó por actinometría, empleando oxalato de uranilo como actinómetro y el *software* Logicien Photon, versión 1.6. El flujo fotónico estimado fue de  $2,9 \times 10^{15}$  foto-

$\text{nes.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . Se usaron discos Millipore ( $0,45 \mu\text{m}$ ) para remover la materia particulada de cada alícuota ( $0,3 \text{ mL}$ ) antes del análisis cromatográfico, utilizando para ello un HPLC Varian, serie 9010, equipado con un detector de absorbancia Spectra Systems UV 2000, ajustado a  $280 \text{ nm}$ , para determinar las concentraciones de 4CP como una función del tiempo de irradiación-UV. De las curvas cinéticas de fotodegradación del 4CP, se obtuvieron las constantes aparentes de primer orden como el mejor parámetro cinético para comparar la fotoactividad de los diferentes sistemas. Las pruebas fotocatalíticas se realizaron por triplicado, con una desviación estándar de resultados menor al 5%. La caracterización textural del  $\text{TiO}_2$  y de los AC se realizó por medio de la adsorción de  $\text{N}_2$  a  $77 \text{ K}$ , de modo de obtener las áreas superficiales BET ( $S_{\text{BET}}$ ) a partir de las isothermas de adsorción en el rango de presión entre  $0,03 \text{ Torr}$  y  $630 \text{ Torr}$ , empleando un aparato de porosimetría y área superficial acelerada ASAP-2010 (Micromeritics). Se obtuvieron los pH superficiales ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de los distintos AC y la titania por el método del pH variable o método drift (10). Se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) para verificar cambios morfológicos en las mezclas  $\text{TiO}_2$ -AC preparadas en las mismas condiciones descritas anteriormente. Las muestras fueron recubiertas con Pd-Au y estudiadas en un Hitachi (S-800) (Figura 1).

## Resultados y Discusión

### Caracterización del carbón activado

Los resultados de textura y pH superficial del AC se encuentran resumidos en la Tabla 1. La Figura 2 muestra el cambio del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC como una función de la temperatura de activación y la naturaleza química de la fase gaseosa ( $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ ). Como se esperaba, a mayores temperaturas de activación o calcinación, se observan mayores valores del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , lo cual indica la presencia de grupos funcionales más básicos sobre la superficie del AC (11). Un comportamiento similar

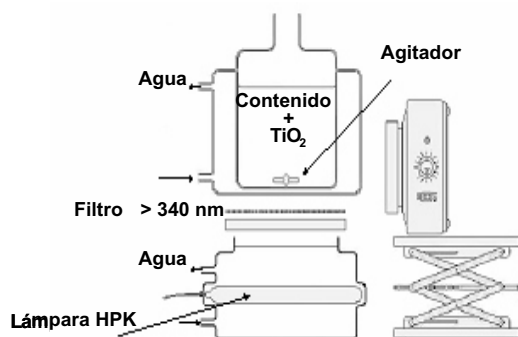


Figura 1. Esquema del reactor fotocatalítico.

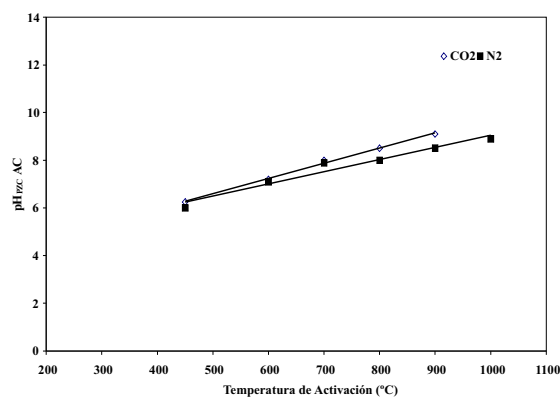


Figura 2. Cambio del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC como función de la temperatura de activación y la fase gaseosa.

se encontró en las áreas superficiales BET ( $S_{\text{BET}}$ ), es decir, un aumento en la temperatura del tratamiento térmico de la madera conduce a un aumento en los valores  $S_{\text{BET}}$  (Tabla 1), observándose un máximo de  $770 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a alrededor de  $800^\circ\text{C}$  ( $\text{AC}_{\text{CO}_2-800}$ ) y  $590 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  a  $900^\circ\text{C}$  ( $\text{AC}_{\text{N}_2-900}$ ) en los tratamientos bajo flujo de  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{N}_2$ , respectivamente.

Estos resultados concuerdan con el hecho de que en las temperaturas más altas de activación la reacción reversa de Boudouard ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ) se encuentra favorecida termodinámicamente (11-13) y, por lo tanto, el proceso de activación es más efectivo. Los re-

Tabla 1

Resumen de áreas superficiales BET ( $S_{\text{BET}}$ ) y pH superficial ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) de los carbonos estudiados

Sistema	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\text{pH}_{\text{PZC}}^a$
$\text{TiO}_2$	$50 \pm 2$	6,5
$\text{AC}_{\text{CO}_2-900}$	$548 \pm 21$	9,1
$\text{AC}_{\text{CO}_2-800}$	$770 \pm 16$	8,5
$\text{AC}_{\text{CO}_2-700}$	$570 \pm 14$	8,0
$\text{AC}_{\text{CO}_2-600}$	$426 \pm 13$	7,2
$\text{AC}_{\text{CO}_2-450}$	$352 \pm 5$	6,3
$\text{AC}_{\text{N}_2-1000}$	$518 \pm 17$	8,9
$\text{AC}_{\text{N}_2-900}$	$590 \pm 17$	8,5
$\text{AC}_{\text{N}_2-800}$	$519 \pm 15$	8,0
$\text{AC}_{\text{N}_2-700}$	$388 \pm 13$	7,9
$\text{AC}_{\text{N}_2-600}$	$360 \pm 12$	7,1
$\text{AC}_{\text{N}_2-450}$	$31 \pm 5$	6,1

<sup>a</sup>Los resultados de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  presentaron menos de 5% de desviación.

sultados reflejados en la Figura 2 y la Tabla 1 permiten concluir que los AC preparados a altas temperaturas ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) son del tipo H dado que, como consecuencia de la rigurosidad del proceso de activación, estos AC se caracterizan por un bajo contenido de oxígeno, el cual forma, principalmente, grupos oxigenados superficiales con naturaleza básica y, en consecuencia, con  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  elevados (10,14). Es importante resaltar que cuando la madera es tratada con  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$  a temperaturas mayores a aquellas en donde encontramos los máximos valores de áreas superficiales, se observa un descenso en  $S_{\text{BET}}$  (Tabla 1). Esto podría deberse a cierto grado de grafitización del AC, el cual está promovido a altas temperaturas, lo que trae como consecuencia un descenso en dichos valores de áreas superficiales.

### Adsorción en la oscuridad y cinética de desaparición del 4CP

En la Figura 3 se muestran los resultados cinéticos de la fotodegradación del 4CP como una función del tiempo de reacción para el  $\text{TiO}_2$  y el AC solos, y para diferentes sistemas  $\text{TiO}_2$ -AC. La Figura 3A incluye los

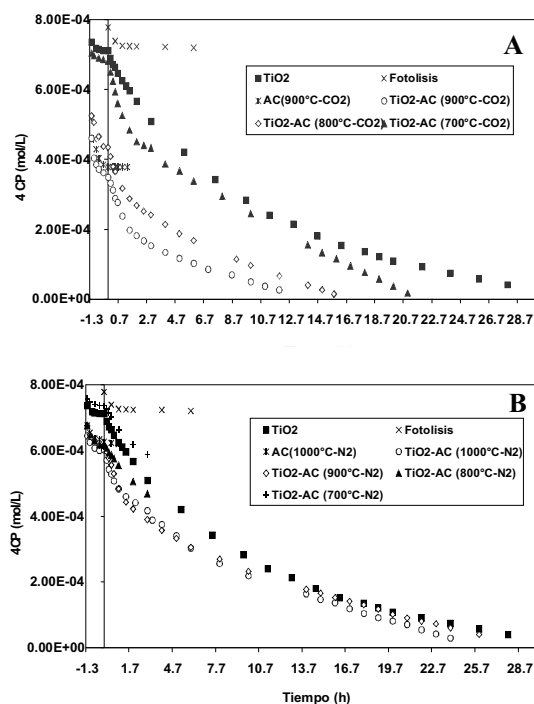


Figura 3. Cinética de desaparición del 4CP. (A):  $\text{TiO}_2$ - $\text{AC}_{\text{CO}_2-T}$ . (B):  $\text{TiO}_2$ - $\text{AC}_{\text{N}_2-T}$ .

AC preparados bajo flujo de  $\text{CO}_2$  mientras que la Figura 3B muestra los preparados por carbonización bajo flujo de  $\text{N}_2$ . Adicionalmente, con fines comparativos, se incluyó la degradación del 4CP por fotólisis directa. El primer punto a resaltar corresponde al hecho de que un período de adsorción de 80 min en la oscuridad del 4CP sobre los diferentes materiales (tiempo de reacción indicado en negativo en la Figura 3) fue tomado en cuenta antes de comenzar la irradiación. Este tiempo fue seleccionado luego de realizar las isothermas de adsorción en la oscuridad (no mostradas aquí), ya que estas indican que tras este período de tiempo se alcanza el equilibrio de adsorción en la oscuridad que permite calcular apropiadamente los valores de las constantes aparentes de velocidad, tomando en consideración únicamente el proceso fotocatalítico. En la Tabla 2 se muestra un resumen de los resultados ciné-

ticos obtenidos en el presente trabajo. En general, estos resultados sugieren que a mayor área superficial BET, mayores son los valores adsorbidos de 4CP en la oscuridad. Adicionalmente, debemos resaltar en la Figura 3 que la fotólisis del 4CP es despreciable en comparación con su degradación fotocatalítica. En la misma Figura se puede apreciar que la desaparición del 4CP bajo irradiación de los AC en ausencia de TiO<sub>2</sub> es despreciable, lo cual indica que para el caso del 4CP los presentes AC son fotoinactivos, concordando con estudios previos (4-6). Igualmente, en esos estudios anteriores (4, 6) se ha demostrado que el AC no sufre modificaciones estructurales y, particularmente, no sufre mineralización.

Un estudio previo (4) ha demostrado que la absorción de radiación UV por parte del AC no afecta la temperatura de la suspensión coloidal, ya que luego de 6 horas de irradiación se obtuvo tan solo 1°C de aumento de temperatura y, por tanto, la fotoeficiencia del semiconductor no se vio afectada. Adicionalmente, de los perfiles de desaparición del 4CP como función del tiempo de irradiación se puede inferir que la mayoría de los sistemas mixtos, TiO<sub>2</sub>-AC<sub>CO<sub>2</sub></sub> (Figura 3A) y TiO<sub>2</sub>-AC<sub>N<sub>2</sub></sub> (Figura 3B), siguen un orden de velocidad aparentemente de primer orden. De acuerdo con esto, se emplearon las transformaciones lineales de los resultados cinéticos  $\ln(k_o/C_o) = f(t)$  para estimar las constantes aparentes de velocidad de primer orden ( $k_{app}$ ) y comparar los diferentes sistemas fotocatalíticos. En la Tabla 2 se presenta un resumen de los resultados cinéticos obtenidos para la fotodegradación del 4CP. Comparando los valores de las tablas 1 y 2, podemos ver que existe una clara correlación entre la actividad fotocatalítica de la titania, indicada por las constantes aparentes de velocidad de primer orden ( $k_{app}$ ) en la Tabla 2, y los valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) y pH ( $pH_{PZC}$ ) de los AC estudiados en este trabajo (Tabla 1). Por ejemplo, en los valores de la Tabla 2 se puede observar que a mayores áreas y más básico pH del AC, se

Tabla 2  
Resultados cinéticos de adsorción del 4CP (4CP<sub>ads</sub>) y constantes aparentes de velocidad de primer orden ( $k_{app}$ )

Sistema	4CP <sub>ads</sub> (%) <sup>a</sup>	$k_{app}$ 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup>	R <sup>b</sup>
TiO <sub>2</sub>	9,8	2,02	1,00
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>CO<sub>2</sub>-900</sub>	55,8	5,85	2,90
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>CO<sub>2</sub>-800</sub>	45,0	4,91	2,43
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>CO<sub>2</sub>-700</sub>	13,8	3,78	1,87
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>CO<sub>2</sub>-600</sub>	7,6	2,29	1,13
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>CO<sub>2</sub>-450</sub>	5,8	2,16	1,07
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>N<sub>2</sub>-1000</sub>	23,8	43,1	2,13
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>N<sub>2</sub>-900</sub>	20,8	3,37	1,67
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>N<sub>2</sub>-800</sub>	22,0	1,54	0,76
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>N<sub>2</sub>-700</sub>	6,8	1,34	0,66
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>N<sub>2</sub>-600</sub>	5,8	1,07	0,53
TiO <sub>2</sub> -AC <sub>N<sub>2</sub>-450</sub>	4,9	0,92	0,46

<sup>a</sup>Adsorción estimada desde una concentración inicial de 4CP igual a 0,78 x 10<sup>-3</sup> mol/L. <sup>b</sup>Sinergia o inhibición:  $R = [k_{app}(TiO_2+AC)/k_{app}(TiO_2)]$ .

aprecia una mayor fotoactividad en el sistema mixto. La fotoreactividad del sistema mixto TiO<sub>2</sub>-AC es mayor que la del TiO<sub>2</sub> solo, en la mayoría de los carbones AC<sub>CO<sub>2</sub></sub> y AC<sub>N<sub>2</sub></sub> empleados. Ahora bien, dado que el AC no es fotoactivo (4) y como los valores de las constantes  $k_{app}(TiO_2-AC) > k_{app}(TiO_2)$ , se puede inferir que existe un efecto sinérgico entre ambos sólidos. Este efecto cooperativo está indicado por el factor R en la Tabla 2, con un valor de hasta 2,9 de sinergia para el caso del AC más básico estudiado en el presente trabajo: AC<sub>CO<sub>2</sub>-900</sub> con un pH<sub>PZC</sub> de 9,1 (Tabla 1).

Esta correlación entre la fotoactividad de la titania y el pH<sub>PZC</sub> del AC es particularmente cierta en el caso de los AC preparados bajo flujo de CO<sub>2</sub>, cuyos valores de pH<sub>PZC</sub> (Tabla 1) son mayores que los del TiO<sub>2</sub> (pH<sub>PZC</sub> = 6,5). Esta tendencia se aprecia claramente en la Figura 4, en la cual se muestra con una línea horizontal el valor obtenido de la constante aparente de velocidad de primer

orden ( $k_{app}$ ) con la titania irradiada con luz UV. En otras palabras, un aumento en la densidad electrónica del AC, consecuencia de una mayor basicidad, ejerce un efecto benéfico sobre la fotoactividad del semiconductor, representado por valores de  $R > 1$ . Adicionalmente, este efecto de sinergia podría ser explicado también por la capacidad que tiene el AC de adsorber altas cantidades de 4CP (Tabla 2), el cual, dada su baja fuerza de adsorción sobre el AC (3,4), puede difundirse fácilmente hacia la titania, donde es fotodegradado. En estudios previos (4-7) se ha demostrado que esta transferencia de masa ocurre a través de una interfase común de contacto creada entre ambos sólidos. Sin embargo, en los AC preparados bajo flujo de  $N_2$  encontramos la anomalía de que, incluso en algunos casos en los que el  $pH_{PZC}$  es superior al valor de 6,5 ( $TiO_2$ ), el sistema mixto muestra menor fotoactividad (Figura 4). En otras palabras, estos carbones activados inhiben la fotoactividad del  $TiO_2$ , dado que el factor  $R < 1$  (Tabla 2). Esto podría estar asociado al hecho de que la estructura topológica de las capas del tipo grafeno que caracterizan a los AC preparados por el método de carbonización es muy caótica o cerrada, como también suele ser llamada en estos casos [11-13].

Por otro lado, a mayor rigurosidad en las condiciones de activación, deberían obtenerse mayores valores de  $S_{BET}$  en el AC y, por tanto, observarse mayores cantidades adsorbidas de 4CP en la oscuridad. Sin embargo, en las condiciones más rigurosas de activación, los valores de  $S_{BET}$  muestran una disminución, aunque la cantidad de 4CP adsorbido es mayor. Esto es, los valores de  $S_{BET}$  de las muestras  $AC_{CO_2-900}$  y  $AC_{N_2-1000}$  son menores que los obtenidos para  $AC_{CO_2-800}$  y  $AC_{N_2-900}$ , respectivamente (Tabla 1). Por el contrario, el 4CP adsorbido en la oscuridad sobre los sistemas mixtos que emplearon dichos AC fue superior (Tabla 2). Por lo tanto, parece razonable pensar que el  $pH_{PZC}$  del AC tiene una fuerte influencia sobre la capacidad y selectividad de la adsorción del 4CP.

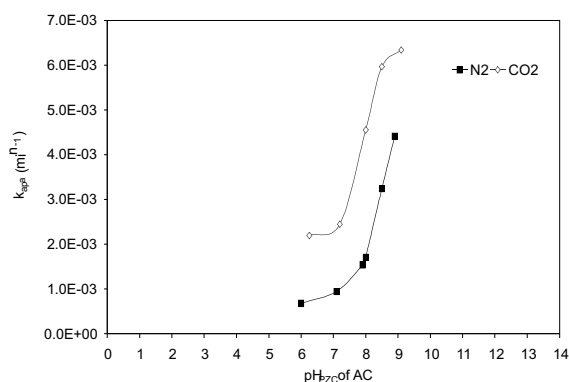


Figura 4. Constantes aparentes de velocidad como función del  $pH_{PZC}$  del AC.

Esta sugerencia ha sido confirmada por el hecho de que durante la degradación fotocatalítica del 4CP se detectaron diferentes distribuciones de productos intermedios (no mostrados aquí) de acuerdo al tipo de AC empleado, lo que indica que deben existir diferentes sitios superficiales en el fotocatalizador gobernados en mayor proporción por el  $pH_{PZC}$  más que por las características texturales del AC. Estos diferentes sitios superficiales podrían influenciar tanto los mecanismos de adsorción del 4CP como su fotodegradación, tal como se ha sugerido previamente (4,6).

### Nanoagregación superficial del $TiO_2$

La Figura 5 muestra una composición de diferentes imágenes de microscopía electrónica de barrido que permiten determinar cualitativamente la magnitud de la influencia del  $pH_{PZC}$  del AC sobre la interfase común de contacto creada entre ambos sólidos, discutida anteriormente. Estas imágenes sugieren que cuanto más básica es la naturaleza química del AC, mayor es el grado de dispersión de las nanopartículas de titania sobre la superficie del soporte catalítico. Por el contrario, cuanto más bajo es el valor del  $pH_{PZC}$ , el sólido mixto presenta claramente un mayor grado de nanoagregación. En este caso se puede hablar de nanoagregación, en primer lugar, porque el tamaño promedio de

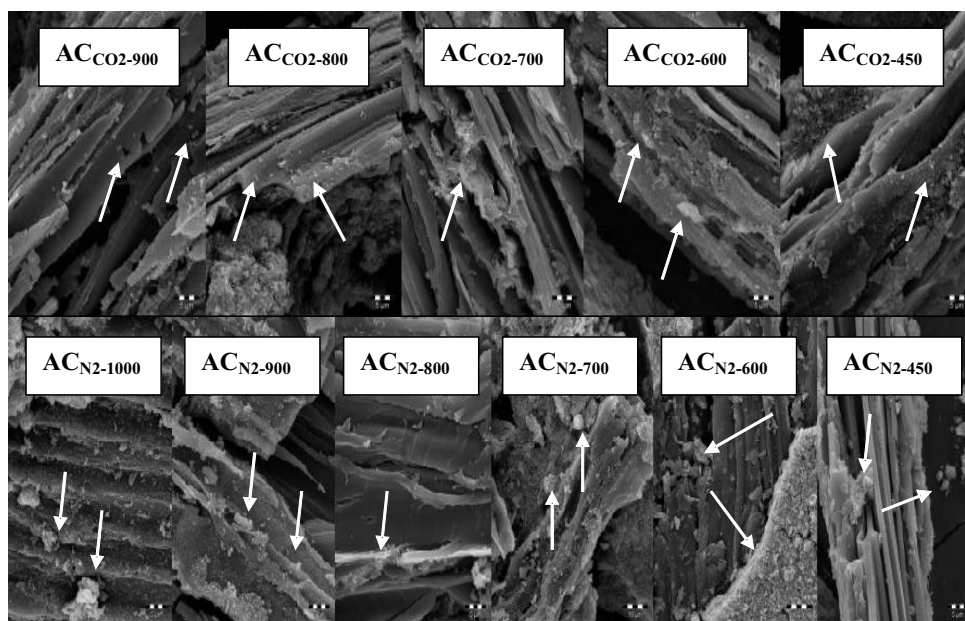


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de diferentes fotocatalizadores  $\text{TiO}_2$ -AC.

la partícula de la titania empleada en este estudio está en el orden de los 30 nm (4-7) y, en segundo lugar, porque la marca de la escala de los estudios SEM se encuentra en el orden micrométrico, lo que indica claramente que durante el proceso de mezcla de ambos sólidos se induce la nanoagregación de partículas indicada anteriormente.

En la Figura 5 se puede observar que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  desarrollaron un alto grado de dispersión sobre la superficie de los AC, en particular en aquellos sistemas preparados por activación bajo flujo de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas ( $T > 700^\circ\text{C}$ ). Por el contrario, en el caso particular de AC preparados a bajas temperaturas y especialmente en las muestras  $\text{AC}_{\text{N}_2}$ , nanoagregados de  $\text{TiO}_2$  se encuentran dispersos entre partículas pequeñas y grandes de AC, en donde la mayor parte de las partículas del AC no se encuentran cubiertas por  $\text{TiO}_2$ , sino más bien formando aglomerados (Figura 5). En otras palabras, la interfase de contacto entre ambos sólidos aumenta como una función del aumento en la basicidad del AC, la cual, como discutimos anteriormente, es una función de la temperatura de activación (Figura 2). De los pre-

sentes resultados podemos sugerir que la transferencia de densidad de carga electrónica desde el  $\text{TiO}_2$  hacia el AC, en particular de fotoelectrones generados durante la irradiación UV, debería ocurrir más fácilmente en los casos en que la titania se encuentra en presencia de AC básicos, dado que con estos la interfase de contacto creada entre ambos sólidos es más efectiva, lo cual concuerda bastante bien con resultados previos ya reportados (4,6). Este comportamiento cambia drásticamente cuando la temperatura empleada para la activación del AC es baja ( $T = 600^\circ\text{C}$ ). Esto es, al emplear condiciones blandas de activación, los carbones activados obtenidos muestran pH superficiales de igual o inferior valor que el del  $\text{TiO}_2$  (Tabla 1). Esto traería como consecuencia que la superficie del semiconductor pueda estar protonada en fase acuosa, lo que conduciría a una menor cantidad de sitios activos en el  $\text{TiO}_2$  necesarios para la producción de radicales libres hidroxilos (OH), que son los responsables directos de la fotooxidación de moléculas aromáticas en fase acuosa (4, 6, 7). Adicionalmente, la falta de transferencia de los electrones fotogenerados hacia el AC podría inducir, in-

cluso, un mayor grado de recombinación del par fotogenerado, lo cual conduciría claramente a una menor fotoactividad del  $\text{TiO}_2$ , tal y como fue observado en el presente estudio para el caso de los AC de menor  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Tabla 2). En resumen, la fotoactividad de la titania es una función del  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  del AC. Esta propiedad química del soporte carbonáceo induce diferencias en la nanoagregación superficial del  $\text{TiO}_2$ , la cual claramente muestra cambios en la interfase de contacto creada entre ambos sólidos. Los presentes resultados concuerdan con estudios previos realizados (4-6) que indican que el control del pH superficial del soporte permite la creación espontánea de una interfase común de contacto  $\text{TiO}_2$ -AC en la cual, según los resultados obtenidos en el presente estudio, la titania puede desarrollar un alto grado de dispersión, lo cual no solo es capaz de promover muy bien la difusión del contaminante desde el AC hacia el  $\text{TiO}_2$ , sino también introducir cambios en sus propiedades superficiales, aumentando o disminuyendo, según sea el caso, su fotoactividad en la degradación de moléculas orgánicas aromáticas presentes en aguas contaminadas, como el 4CP.

### Conclusiones

Los resultados muestran que el uso de AC del tipo H induce un efecto benéfico en la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  para la degradación del 4CP. Esta sinergia entre ambos sólidos fue cuantificada en un valor de R de aproximadamente 2,9 para el caso del AC con mayor pH superficial. Este efecto ha sido atribuido a la presencia de una capa muy bien dispersa de nanopartículas de titania sobre la superficie del AC. Por el contrario, la nanoagregación masiva del  $\text{TiO}_2$  es responsable de una clara disminución en la fotoactividad del semiconductor. Los presentes resultados sugieren que la dispersión de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre el AC está favorecida tanto por las altas áreas superficiales del AC como por los altos valores en su  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , el cual controla en buen grado la interacción superficial entre ambos. Esta interacción

está favorecida por el aumento en la densidad electrónica del carbón (mayor basicidad), lo que claramente genera un aumento en la fotoeficiencia del  $\text{TiO}_2$  para la fotodegradación del 4CP. Desde un punto de vista práctico, este efecto benéfico indica que es posible obtener agua limpia en períodos de tiempo mucho más cortos empleando carbones activados, bien seleccionados, en conjunto con el  $\text{TiO}_2$ .

### Agradecimientos

T. Cordero y J. Matos agradecen al Programa de Cooperación de Posgrado (PCP) franco-venezolano y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Investigación (Fonacit) por el soporte financiero otorgado.

### Referencias bibliográficas

1. HERRMANN J.M., DIDIER J., PICHAT P. *Chem Phys Lett* 108: 618-622, 1984.
2. TAKEDA N., TORIMOTO T., SAMPATH S., KUWABATA S., YONEYAMA H. *J Phys Chem* 99: 9986-9991, 1995.
3. TORIMOTO T., OKAWA Y., TAKEDA N., YONEYAMA H. *J Photochem Photobiol A Chem* 103: 153-157. 1997.
4. MATOS J., LAINE J., HERRMANN J.-M. *Appl Catal B Environ* 18: 281-291, 1998.
5. MATOS J., LAINE J., HERRMANN J.-M. *Carbon* 37: 1870-1872, 1999.
6. MATOS J., LAINE J., HERRMANN J.-M. *J Cata.* 200: 10-20, 2001.
7. MATOS J., LAINE J., HERRMANN J.-M., UZCÁTEGUI D., BRITO J. L. *Appl Catal B Environ* 2006. *In press*.
8. HERRMANN J.-M., MATOS J., DIDIER J., GUILLARD C., LAINE J., MALATO S., BLANCO J. *Catal Today* 54: 255-265, 1999.
9. ARAÑA J., RODRÍGUEZ J.M., TELLO-RONDÓN E., GARRIGA I CABO C., GONZÁLEZ-DÍAZ O., HERRERA-MELIÁN J.A., PÉREZ-PEÑA J., COLÓN G., NAVÍO J.A. *Appl Catal B Environ* 44: 153-160, 2003.



10. LÓPEZ-RAMÓN M.V., STOECKLI F., MORENO-CASTILLA C., CARRASCO-MARÍN F. *Carbon* 37: 1215-1221, 1999.
11. CORDERO T.C., VAHAS C., ROJAS L., MATOS J. Actas XIX SICAT. Mérida (México), pp. 2007-2014, 2004.
12. MATOS J., LABADY M., ALBORNOZ A., LAINE J., BRITO J.L., MATER J. *Sci* 39: 3705-3716, 2004.
13. MATOS J., LABADY M., ALBORNOZ A., LAINE J., BRITO J.L. *J Molec Catal A Chem* 228: 189-194, 2005.
14. BINIAK S., SWIATKOWSKI A., PAKULA M. En: RADOVIC L.R. (Editor). *Chemistry and Physics of Carbon, A Series of Advances* Vol. 27. Marcel Dekker, Inc., Nueva York (Estados Unidos), pp. 131-137, 2001.