



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂
para su uso en procesos fotocatalíticos:
eliminación de COVs en aire.

Autor

Inés Ciércoles Alloza

Director

Reyes Mallada Viana

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Grado en Ingeniería química

2018

DECLARACIÓN DE
AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar el Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. INÉS CIÉRCOLES ALLOZA

con nº de DNI 73105737-F en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
GRADO [Título del Trabajo]

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS "CORE-SHELL" SiC - TiO₂ PARA SU USO EN
PROCESOS FOTOCATALÍTICOS: ELIMINACIÓN DE COVs EN AIRE

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 20 de septiembre de 2018

Fdo: INÉS CIÉRCOLES ALLOZA

Agradecimientos

A Reyes Mallada por darme la oportunidad de participar en este proyecto y por toda la ayuda en todo momento.

Agradecer a los compañeros del grupo de investigación por su inmejorable trato y ayudarme siempre que lo he necesitado, en especial a Roberta Manno, por su paciencia, sus útiles indicaciones y sus ganas siempre de echarme una mano.

A mis padres y hermana porque sin su confianza y apoyo no hubiera sido posible llegar hasta aquí.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire.

RESUMEN

Este Trabajo de Fin de Grado, del Grado en Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza, ha sido llevado a cabo en los laboratorios del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), dentro del grupo NFP, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal del trabajo es la eliminación mediante técnicas fotocatalíticas de los compuestos orgánicos volátiles (COVs), causantes de contaminación de ambientes interiores (síndrome del edificio enfermo) y exteriores (smog-fotoquímico). Para ello se usa el óxido de titanio (TiO₂), material más comúnmente usado en la fotocatalisis, que cuenta con el inconveniente que solo se activa con luz ultravioleta (UV). Para solucionar este inconveniente se propone sintetizar una estructura compuesta SiC-TiO₂ tipo "core-shell" con la que se puede lograr un aumento de la actividad y rendimiento ante la luz visible- que se sintetiza con carburo de silicio (SiC).

Inicialmente se sintetizó el "core" de SiC mediante la síntesis sol-gel del precursor feniltrietoxysilano y posterior descomposición térmica a 700°C seguida de un proceso de pirolisis a 1500 °C para formar el SiC. Alternativamente se utilizó también SiC comercial. El recubrimiento con TiO₂ se realizó mediante la técnica sol-gel, a partir de isopropóxido de titanio, para formar una estructura "core-shell" donde el SiC queda recubierto por una capa de TiO₂.

Mediante el uso de diferentes técnicas (XRD, FTIR, RAMAN, STEM, SEM...) se han caracterizado los materiales sintetizados, analizando su composición química, formas y tamaño, y estructura cristalina.

Las nanopartículas sintetizadas de SiC-TiO₂ se depositó de manera homogénea, mediante filtración a vacío, en unas membranas de polivinildifluoruro. Estas superficies se sometieron a ensayos fotocatalíticos para evaluar su actividad catalítica, en un reactor discontinuo, midiendo la conversión de acetaldehído en función del tiempo. Se obtuvieron conversiones del 100% en el reactor discontinuo transcurridas 5 horas.

ÍNDICE GENERAL

1	Introducción.....	1
2	Objetivos.....	4
3	Metodología experimental.....	4
3.1	Síntesis de SiC.....	4
3.2	Síntesis SiC-TiO ₂	7
3.2.1	Preparación de la disolución coloidal estable de SiC.....	7
3.2.2	Recubrimiento “Shell” de TiO ₂ de las NPs de SiC.....	8
3.2.3	Deposición de NPs de SiC-TiO ₂ sobre membranas de polivinildifluoruro (PVDF).....	8
3.3	Caracterización de materiales.....	9
3.4	Ensayos de fotocátalisis.....	10
4	Resultados y discusión.....	12
4.1	Caracterización del material fotocatalítico SiC.....	12
4.1.1	Síntesis de SiC.....	12
4.1.2	Caracterización SiC comercial.....	14
4.2	Síntesis de SiC-TiO ₂	15
4.3	Ensayos fotocatalíticos.....	21
4.	Conclusiones.....	25
5	Bibliografía.....	26

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustración del proceso de fotocatalisis	1
Figura 2- Diagrama Mott-Schottky ²⁶ [5]	3
Figura 3 Bandas de absorción SiC y TiO ₂ [5].....	3
Figura 4- Esquema general síntesis SiC	4
Figura 5-Reacciones en cadena hidrólisis sol-gel PhTEOS.....	5
Figura 6- Reacciones en cadena condensación sol-gel <i>PhTEOS</i>	5
Figura 7-Etapas de la síntesis SiC	6
Figura 8- Esquema del proceso de la preparación de una suspensión coloidal estable de NPs SiC, concentración 1 mg/mL. SN-Sobrenadante P-Precipitado.....	7
Figura 9- Esquema de la técnica de deposición usada.....	9
Figura 10- <i>Esquema de la celda de la planta de trabajo</i>	11
Figura 11-- Análisis termogravimétrico del precursor feniltrietoxisilano tras la condensación en la etapa sol-gel 10 °C/min desde 27 °C hasta 1000°C en N ₂	12
Figura 12-A=Precursor antes de la calcinación , B=Precursor después de la calcinación a 1000°C, en corriente de aire y C=Precursor después de la calcinación a 1000°C en corriente de N ₂	12
Figura 13-FTIR Prep.SiC en distintas condiciones.....	13
Figura 14- SiC tras la pirolisis a 1500 °C	13
Figura 15- RAMAN SiC	14
Figura 16 -DLS SiC (comercial).....	15
Figura 17- STEM SiC (comercial).....	15
<i>Figura 18- XRD SiC-TiO₂ en diferentes proporciones</i>	16
Figura 19- STEM-HAADF SiC-TiO ₂ 80SiC-20%TiO ₂	17
Figura 20- STEM-HAADF SiC-TiO ₂ 70%SiC-30%TiO ₂ (usando H ₂ O en su síntesis)	18
Figura 21 - STEM-HAADF SiC-TiO ₂ 50%SiC-50%TiO ₂	18
Figura 22- STEM-HAADF SiC-TiO ₂ 70%SiC-30%TiO ₂	19
Figura 23- Raman SiC comercial, P-25 y SiC-TiO ₂ en diferentes proporciones	20
Figura 24- UV-VIS de SiC-TiO ₂ , P-25 y SiC comercial	20
Figura 25- SEM de las muestras SiC-TiO ₂ siendo: a) 70%SiC-30%TiO ₂ (síntesis con agua) 12 mg b) 70%SiC-30%TiO ₂ (síntesis sin agua) 12 mg c) 50%SiC-50%TiO ₂ 12 mg d) P-25 3,6 mg e) P-25 6 mg.....	21
Figura 26- Conversión del P-25 en diferentes cantidades	22
Figura 27- Conversión de SiC-TiO ₂ en diferentes proporciones.....	22
Figura 28- Gráficas cálculo constante cinética	24

INDICE DE TABLAS

Tabla 1- Propiedades SiC comercial (US Research Nanomaterial Inc)	7
Tabla 2 - Cantidades usadas sintesis SiC-TiO ₂	8
Tabla 3- Valores cinéticos de la reacción de descomposición del AA.....	24

1 Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) tienen impacto tanto en el medio ambiente como en la salud de las personas. Son contaminantes del aire, principalmente en áreas urbanas, ya que producen malos olores y son precursores oxidantes fotoquímicos que conllevan a la formación del smog y/o la degradación de la capa de ozono estratosférico [1]. Por otro lado pueden provocar que las personas sufran una gran variedad de enfermedades relacionadas con el deterioro de la calidad del aire de ambientes interiores como el síndrome del edificio enfermo. [2]

Dentro de los procesos de oxidación avanzada (POA) la oxidación fotocatalítica heterogénea demuestra ser el método más eficiente para la eliminación de los COV, especialmente para purificación de aire interior[2]. La fotocatalisis es un proceso químico que consiste en la excitación de un electrón de la banda de valencia (VB) que pasa a la banda de conducción (CB) del semiconductor (band gap) creando un hueco (h^+) en la banda de valencia. La diferencia de energía entre la CB y el VB es lo que se conoce como ancho de banda o "band gap" [Figura 1]. Este proceso es debido a la energía aportada por la irradiación de una fuente lumínica con una determinada longitud de onda convirtiendo la energía solar en energía química. Estos huecos fotogenerados reaccionan con el agua adsorbida por la superficie formando radicales extremadamente reactivos (como el OH⁻) sobre la superficie del semiconductor y/o una oxidación directa de las especies contaminantes, es decir, su transformación en dióxido de carbono y agua [Figura 1] [3]

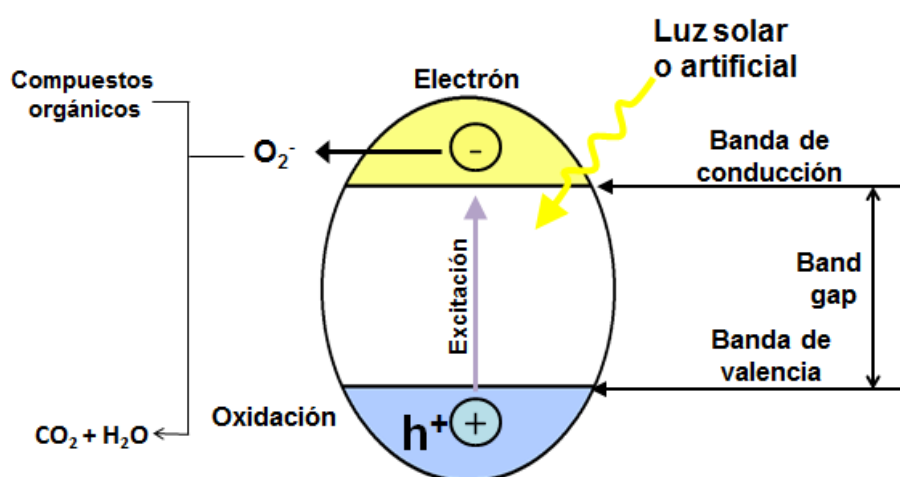


Figura 1 – Ilustración del proceso de fotocatalisis

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

El fotocatalizador más popular es el dióxido de titanio (TiO₂) debido a su gran potencial de oxidación a temperatura y presión ambiente, su gran actividad fotocatalítica para degradar una amplia de contaminantes medioambientales, su constante dieléctrica de elevado valor, ser físicamente estable y químicamente inerte, no ser tóxico, económico y fácilmente accesible. El TiO₂ es un material polimorfo, existiendo en las siguientes estructuras cristalinas: dos estructuras tetragonales, la fase anatasa y la fase rutilo; y una estructura ortorrómbica, la fase de brookita. Para este trabajo interesa la titania en fase Anatasa ya que es la fase más estable.. El TiO₂ debido a su ancho de banda de entre 3 y 3.2 e.V cuenta con una desventaja que radica en su activación, la cual únicamente tiene lugar en el intervalo de luz ultravioleta, siendo esta solo una pequeña fracción de la energía solar (<90%). Por este motivo en la actualidad se están realizando esfuerzos dirigidos a mejorar la capacidad de absorción de la titania en la región visible y su rendimiento fotocatalítico en presencia de luz solar buscando el aprovechar todo el espectro solar o la iluminación interior [4].

El carburo de silicio (SiC), es una excelente alternativa para combinarlo con el TiO₂ aunque por sí solo, presenta una baja actividad fotocatalítica, por lo que rara vez se utiliza en este tipo de reacciones. No obstante, se ha encontrado que al estar combinado con el TiO₂ la actividad se incrementa debido a un efecto de sinergia que ocurre entre ambos semiconductores. El SiC que se caracteriza por un band gap estrecho tipo p, es muy compatible con la titania por ser un semiconductor tipo n. La compatibilidad de estos materiales se determina mediante la similitud de sus bandas de absorción tal y como se detalla en la Tesis de Nava Núñez[5]:

El diagrama Mott-Schottky [Figura 2] determina el valor de la banda de conducción, a través de la pendiente de los puntos de la curva. El SiC presenta una pendiente negativa, lo que indica que este material es un semiconductor tipo p, con un valor de E_{BC} de -1.08 eV con lo cual se determinó que sus respectivos valores de banda de valencia y band gap son y E_{BV} de 1.91 eV y 3.0 eV. Por otra parte, el TiO₂ presenta una pendiente positiva, correspondiente a un semiconductor tipo n. En este caso, sus respectivos valores de banda de conducción, de valencia y band gap son E_{BC} de -0.70 eV, E_{BV} de 2.33 eV y band gap de 3.04 eV [Figura 3].

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

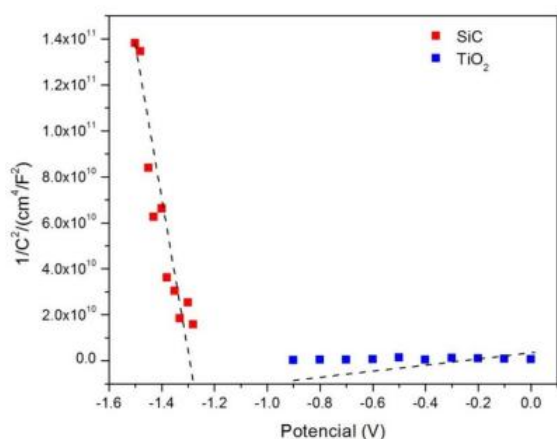


Figura 2- Diagrama Mott-Schottky[5]

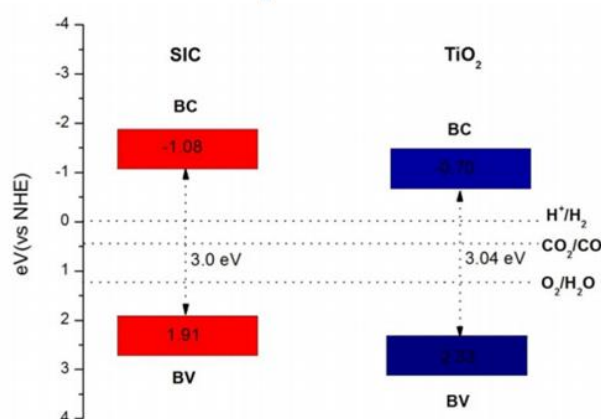


Figura 3 Bandas de absorción SiC y TiO₂[5]

Para obtener una elevada superficie de contacto entre el SiC y el TiO₂ en una gran parte de los trabajos[6] se propone la síntesis de SiC-TiO₂ tipo "core-shell". El interior de la nanopartícula es de SiC y esta se recubre con TiO₂. La síntesis de esta corteza o "shell" se lleva a cabo mediante el proceso químico de producción de materiales sólidos: sol-gel[6]. Este término corresponde a la abreviación de "solución-gelificación". Mediante la formación del "sol" (Solución coloidal de partículas sólidas cuyo diámetro únicamente es de unos nanómetros dentro de un líquido) que se hidroliza y condensa para gradualmente evolucionar hasta formar un sistema difásico, que contiene una fase líquida y otra sólida, posteriormente se produce su gelificación formando una red en fase líquida continua para posteriormente realizarle un tratamiento térmico, eliminando así componentes volátiles e incrementando a su vez la densidad del material. [7]

En el trabajo realizado por Nava Núñez [5] se usa SiC-TiO₂ como fotocatalizador para la degradación del colorante Rhodamina B con irradiación continua de luz solar simulada obteniendo para un tiempo de 8 horas una decoloración (degradación) del 83% en el mejor de los casos. Por otro lado en el artículo publicado en Catálisis Aplicada B: Ambiental (ELSEVIER)[8] la actividad fotocatalítica de espumas compuestas de SiC-TiO₂ se cuantifica mediante la degradación del contaminante orgánico 4-ABS bajo irradiación de luz UV fue del 70% para un tiempo de 12 horas.

2 Objetivos

Los propósitos de este trabajo son: sintetizar mediante la técnica sol-gel y caracterizar nanopartículas de SiC y nanopartículas "core-shell" de SiC-TiO₂.

Y probar las nanopartículas de SiC-TiO₂ como fotocatalizador en la eliminación de COVs. Concretamente en la descomposición del acetaldehído (AA).

3 Metodología experimental

La descripción detallada de los reactivos se encuentra en el ANEXO I.

3.1 Síntesis de SiC

La síntesis de este material consta fundamentalmente de tres grandes etapas tal y como se indica en el esquema de la Figura 4.

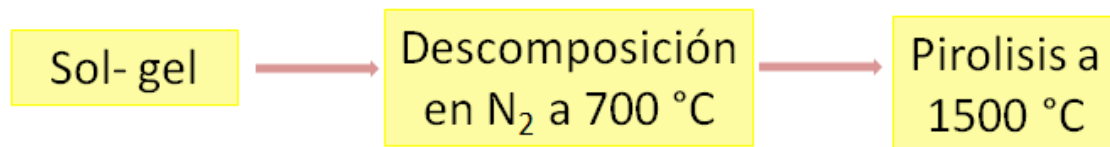


Figura 4- Esquema general síntesis SiC

Sol-gel

Se usa como precursor del carburo de silicio el feniltrietoxisilano (PhTEOS) y como solvente el etanol por su afinidad con el PhTEOS, ya que presentan el mismo grupo funcional etil (-CH₂CH₃), garantizando su afinidad en disolución. Como catalizador para la reacción sol-gel se emplea ácido clorhídrico comercial debido a que favorece la formación de silanol (SiOH), como producto estabilizado de la hidrólisis [Figura 5]. Tras la hidrólisis y la condensación [Figura 6] se agrega hidróxido de amonio (NH₄OH) para acelerar la gelificación[10].

Para impedir que las partículas se aglomeren se usa como dispersante DURAMAX D-3005.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

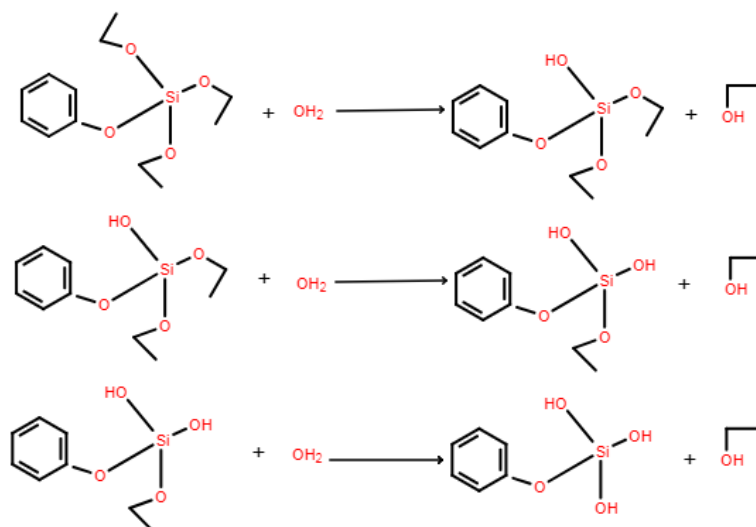


Figura 5-Reacciones en cadena hidrólisis sol-gel PhTEOS

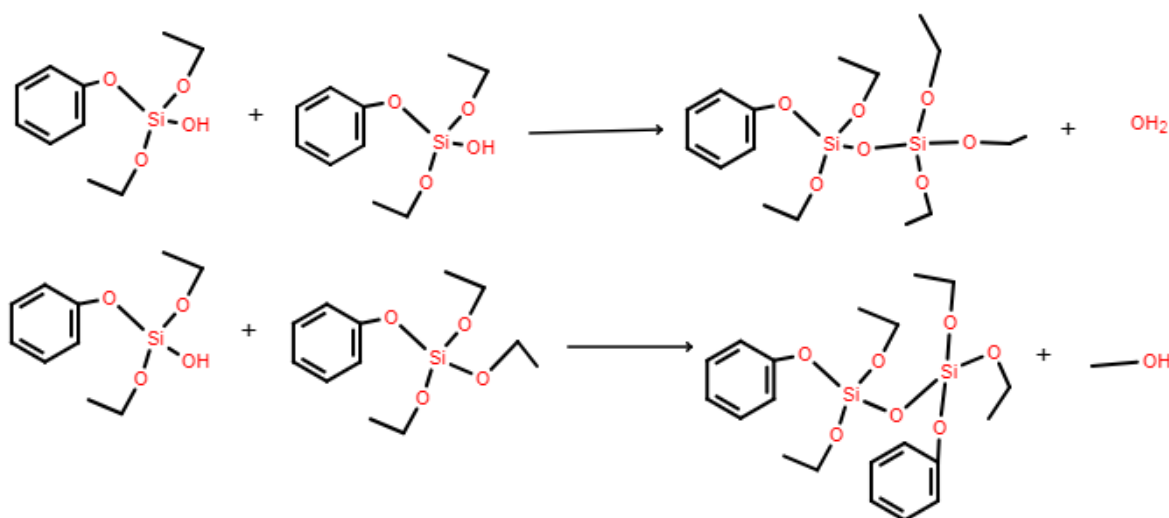


Figura 6- Reacciones en cadena condensación sol-gel PhTEOS

La síntesis comienza con la preparación de la disolución de 10,0 mL PhTEOS en 2,72 mL de agua y 4,12 mL de etanol y su agitación durante 5 minutos a temperatura ambiente obteniendo una disolución líquida de color blanco [Figura 7a] Seguidamente se adiciona 1,00 mL de ácido clorhídrico y se agita durante media hora hasta obtener una disolución transparente [Figura 7b]. A continuación se añade el dispersante a la disolución anterior y se agita durante 5 minutos. Se agregan 3,00 mL de NH₄OH hasta la obtención de un gel de color blanquecino [Figura 7c] que se deja secar durante 72 horas para realizar un filtrado a vacío [Figura 7d] y posterior secado en el horno a 80 °C durante 1 hora [Figura 7e].

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

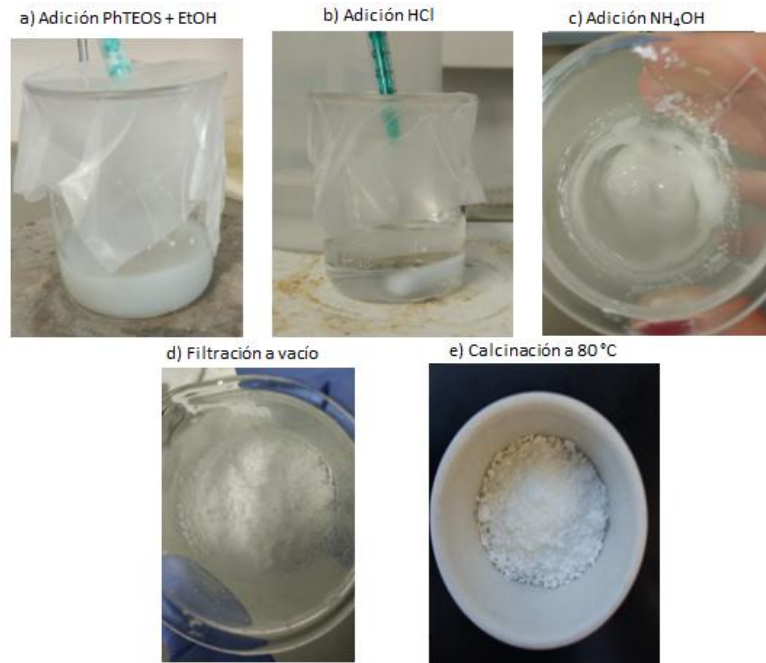


Figura 7-Etapas de la síntesis SiC

Descomposición térmica

Este calentamiento se realiza en un horno hasta la temperatura de 1000 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min y un flujo de nitrógeno de 20 mL/min. El precursor es colocado durante el calentamiento en una tubería de alúmina cuyo diámetro externo es de 10,3 mm y el interno de 6,77mm.

Pirolisis

El último paso de la síntesis consiste en la pirolisis a 1500 °C durante 2 horas en un horno con un flujo continuo de una mezcla de argón con un 5% de hidrógeno. Con la introducción de hidrógeno se asegura que la muestra no sufra una oxidación.

El modo de colocar la muestra es primordial para lograr la síntesis completa, ya que el uso de lana de vidrio provoca que la muestra entre en la lana sin posibilidad alguna de lograr separar el producto buscado. Por lo que se opta por usar un crisol con tapada tapado y con una lámina de grafito bajo la muestra para evitar la contaminación y además de trampa para el oxígeno.

En este trabajo también se ha utilizado material comercial de SiC cuyas características se presentan en la Tabla 1 .

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

Tabla 1- Propiedades SiC comercial (US Research Nanomaterial Inc)

Tamaño partícula	45-65nm
Forma	Cúbica
Potencial zeta	-27.8 mV
Densidad	3.216 g/cm ³
Método de fabricación	Plasma CVD
Superficie específica	40-80 m ² /g
Punto de fusión	2730 °C

3.2 Síntesis SiC-TiO₂

3.2.1 Preparación de la disolución coloidal estable de SiC

Previamente a sintetizar el "shell" de TiO₂, es necesario disponer de una disolución coloidal estable de NPs de SiC. Para preparar esta disolución se utiliza SiC comercial. A pesar de que el potencial z es elevado -27,8mV, se observa que las partículas de SiC se aglomeraban. Para conseguir una mejor dispersión de las partículas y una solución estable, se utiliza un polímero catiónico cuya función es recubrir las NPs. Se disuelve polietilenimina (PEI) en etanol en relación molar $7,000 \times 10^{-7}$ PEI/Etanol agitándola durante 10 minutos. Seguidamente se añade el SiC en relación molar 3463 con respecto al PEI y se deja agitar durante 30 minutos. Se deja reposar 1 día dejando que la disolución decante y las dos fases de la disolución, sobrenadante (SN) y precipitado (P), se encuentren en equilibrio [Figura 8]. A continuación se recoge el sobrenadante (SN) con la ayuda de una pipeta. El SN recogido se deja evaporar hasta obtener una concentración de 1 mg/mL.[9]

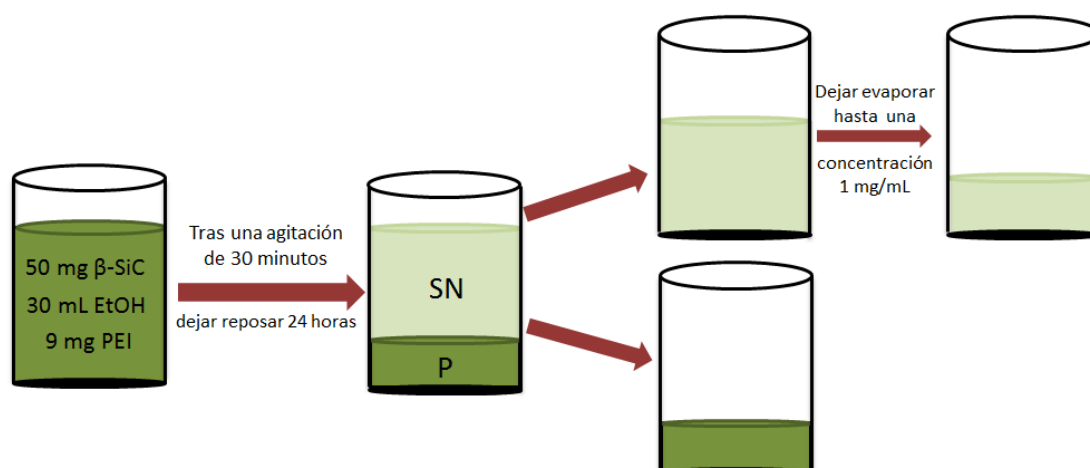


Figura 8- Esquema del proceso de la preparación de una suspensión coloidal estable de NPs SiC, concentración 1 mg/mL. SN-Sobrenadante P-Precipitado

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

3.2.2 Recubrimiento "Shell" de TiO₂ de las NPs de SiC

Las nanopartículas de SiC de la disolución coloidal son recubiertas con TiO₂ a través de la técnica sol-gel a temperatura ambiente usando el isopropóxido de titanio (IV) como precursor de la Titania y ácido acético (AA) como catalizador de las reacciones de hidrólisis y condensación. Esta síntesis es realizada en atmósfera inerte (N₂) para evitar la hidrólisis del isopropóxido con el vapor de agua presente en la atmósfera.

Se comienza mezclando la disolución de SiC con el isopropóxido de titanio (IV) y el catalizador y se agita durante diez minutos para que se lleve a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación. Se deja evaporar la disolución cuatro horas para a continuación centrifugar y dejar secar la parte sólida, siendo esta un polvo color verdoso que tras su molienda en un mortero se somete a una calcinación a 450 °C durante dos horas para eliminar de este modo las moléculas orgánicas que puedan quedar y que tenga lugar la cristalización del TiO₂.

Se sintetizan 3 tipos de NPs con diferente porcentaje en peso de SiC-TiO₂. También se ha estudiado el efecto del agua en la velocidad de hidrólisis. En todos los casos se parte de 50 mg y usando las cantidades indicadas en Tabla 2.

Tabla 2 - Cantidades usadas síntesis SiC-TiO₂

	Isopróxido	Ácido acético	H ₂ O
80% SiC - 20% TiO ₂	44,94 µL	44,94 µL	0
70% SiC - 30% TiO ₂	69,34 µL	69,34 µL	0
70% SiC - 30% TiO ₂	69,34 µL	69,34 µL	47,66 µL
50% SiC - 50% TiO ₂	19,78 µL	19,78 µL	107,89 µL

3.2.3 Deposición de NPs de SiC-TiO₂ sobre membranas de polivinildifluoruro (PVDF)

Como superficie sobre la que se depositan las NPs de SiC-TiO₂ se usan membranas comerciales de PVDF (P9074-100EA Filter membranes, Lot#3110). Estas membranas poseen un gran número de poros homogéneos son de naturaleza hidrofílica, constan de una alta resistencia a la temperatura, gran resistencia a la presión, alta flexibilidad y

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

compatibilidad química. Además se caracterizan por ser fáciles de manejar y por su sencillez a la hora de depositar sobre ellas[11].

La deposición del producto fotocatalítico en las membranas se lleva a cabo mediante una técnica de deposición basada en la filtración a vacío [Figura 9]. Para ello se prepara una disolución de 12 mg de SiC-TiO₂ disueltos en 10 mL de etanol absoluto que es filtrada y depositada en una membrana de las características descritas anteriormente. A su vez también se depositó P-25, tratándose este de un compuesto comercial formado por una mezcla de TiO₂ en fase Anatasa y fase Rutilo que se disuelve para su filtración también en 10 mL de etanol. Depositando 3,6 mg y 6 mg de P-25, esta masa equivale a la cantidad de TiO₂ que hay en las membranas SiC-TiO₂ 70-30% y 50-50% respectivamente.

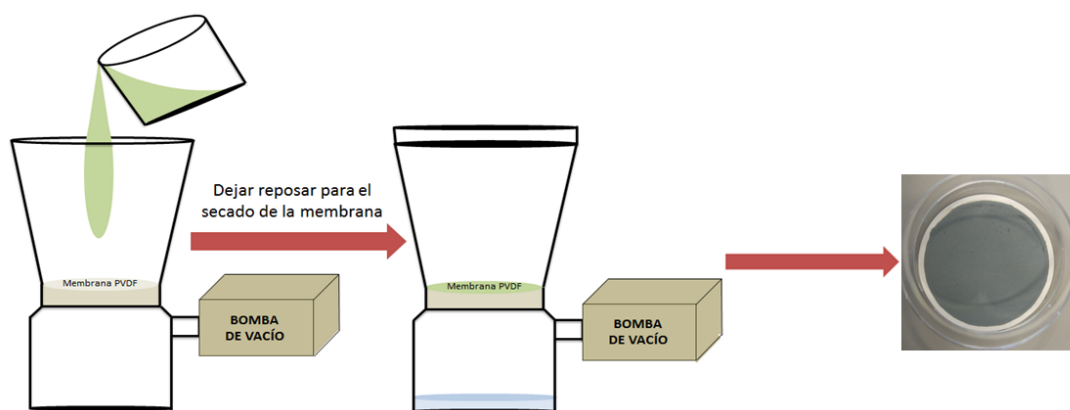


Figura 9- Esquema de la técnica de deposición usada

3.3 Caracterización de materiales

Para la caracterización de los materiales sintetizados se usan diferentes técnicas de caracterización, los fundamentos de estas técnicas se presentan en el Anexo 3.

El análisis termogravimétrico (TGA) (equipo TGA/SDTA 851 de Mettler Toledo), se ha utilizado para determinar las temperaturas de descomposición de los precursores. Las condiciones de los ensayos incluyen el análisis en atmosfera inerte de N₂ o de aire, la rampa de calentamiento fue de 10 °C/min hasta temperaturas de 1000 °C.

Para el análisis por espectroscopia de infrarrojos (FTIR), se ha utilizado un equipo modelo VERTEX 70 de Bruker. El rango espectral estudiado ha sido entre 400 y 4000 cm⁻¹. Con este análisis se determinan los enlaces Si-O y Si-C presentes en los materiales descompuestos y pirolizados.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

De manera complementaria, con la espectroscopia Raman, se estudiaron también las vibraciones de los enlaces SiC, Si-O y C-C en las estructuras sintetizadas. El equipo empleado fue el modelo alpha 300 de Witec, y se utilizó un láser de 532nm. Las condiciones de adquisición incluyen un tiempo de integración 2 segundos y un número de acumulaciones de 20.

El análisis de la dispersión de luz dinámica (DLS) proporciona información sobre el tamaño de partícula y su distribución. El modelo utilizado fue el 90 Plus de Brookhaven.

La morfología y composición de las muestras se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM-HAADF) con un equipo Tecnai F30 de FEI. El equipo puede operar con un voltaje de trabajo de hasta 300 Kev, e incluye un detector EDX para analizar la composición química.

Las estructuras sintetizadas se caracterización mediante difracción de rayos X usando el modelo EMPYREAN de PANalytical. Las medidas se realizaron con la radiación CuK α en un rango 2 θ de 20 a 80°.

El rango de absorción de las partículas sintetizadas se determinó mediante el análisis por espectrofotometría de absorción (UV-Vis), en el rango de 200 a 800nm, usando el equipo modelo V-670 de Jasco. Las mediciones fueron realizadas en el modo reflectancia difusa con una esfera integradora a las muestras sólidas.

Y por último se ha realizado la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM) para valorar la deposición de las partículas en la membrana de polivinildifluoruro, usando el modelo SEM-Quanta FEG-250 de FEI.

3.4 Ensayos de fotocatalisis

La planta donde se han realizado los ensayos ha sido instalada por el estudiante de doctorado Diego Sanz Carrillo. Y se encuentra en el laboratorio 7, planta 2 del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), sus características se presentan en detalle en el Anexo II.

El gas que entrada a la planta posee una composición de acetaldehído (AA) entre 200-250 ppm. Este gas una vez dentro de la instalación entra a un borboteador con agua para formar una atmósfera con un 60% de humedad.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

Esta corriente pasa en paralelo por la superficie fotocatalítica que se encuentra irradiada por luz blanca procedente de un LED de luz blanca (modelo IPS 405) que emite una intensidad de 0,95 A y un voltaje en torno a los 15 V. Este LED se encuentra situado a una distancia de 15 cm de la membrana. La longitud de onda del LED está entre 410-800 nm [Figura 10]

El modo de trabajo durante los ensayos fue discontinuo, es decir, durante todo el experimento está circulando el mismo caudal de gas, no entra un gas nuevo al proceso. El volumen total del sistema es de 525 mL.

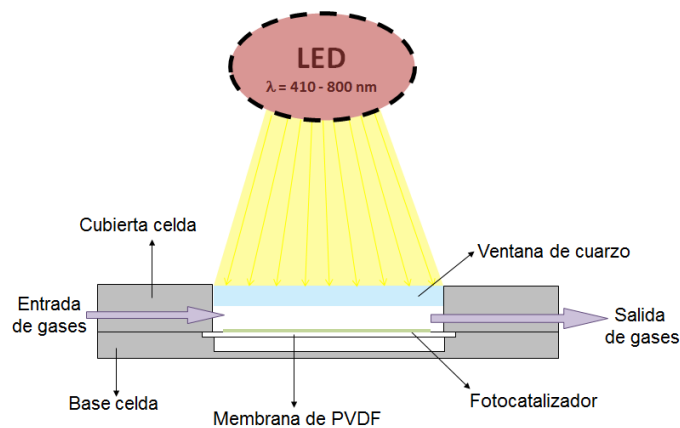


Figura 10- Esquema de la celda de la planta de trabajo

4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización del material fotocatalítico SiC

4.1.1 Síntesis de SiC

La descomposición del precursor feniltrietoxisilano tras la condensación en la etapa sol-gel, se estudia mediante análisis termogravimétricos (TGA). En la Figura 11 se observa que el 20% del peso de la muestra se pierde a 600 °C, lo que coincide con los datos presentados en bibliografía [12]. A partir de los 700 °C la pérdida es inferior al 1% tal. Durante la descomposición se produce un aumento en volumen de la muestra, el sólido se hincha y los gases de la descomposición generan una estructura porosa [Figura 12b]. Por este motivo y para evitar contaminaciones en la pirolisis esta primera etapa se realiza por separado en un horno en el que se asegura que la muestra final esté contenida en el crisol hasta el final.

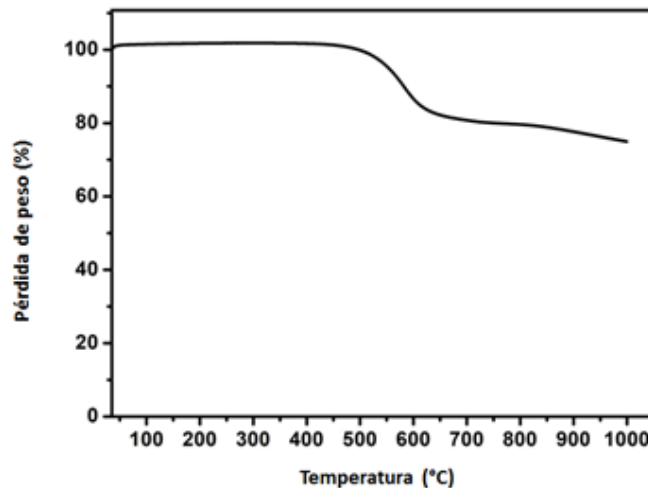


Figura 11-- Análisis termogravimétrico del precursor feniltrietoxisilano tras la condensación en la etapa sol-gel 10 °C/min desde 27 °C hasta 1000°C en N₂

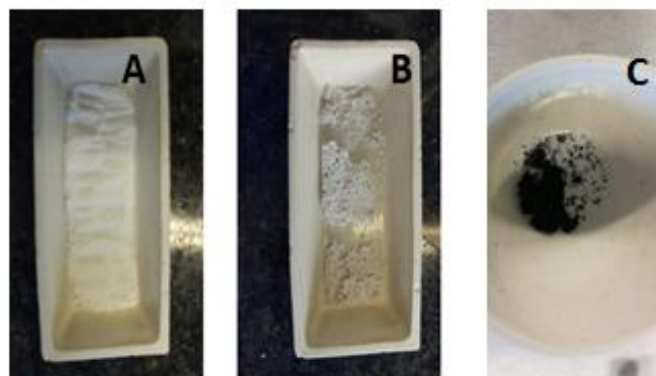


Figura 12-A=Precursor antes de la calcinación , B=Precursor después de la calcinación a 1000°C, en corriente de aire y C=Precursor después de la calcinación a 1000°C en corriente de N₂

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

La descomposición del precursor se realiza tanto en aire como en atmósfera inerte (N₂) a diferentes temperaturas. En el análisis de los sólidos por espectroscopia infrarroja [Figura 13] se puede observar claramente cómo, en el caso de la descomposición en el aire, se formaban muchos más enlaces Si-O (1100 cm⁻¹) en comparación con atmósfera inerte. Se decidió realizar la descomposición siempre en atmósfera inerte para evitar la formación de SiO₂.

La Figura 12b muestra el aspecto de los sólidos tras la descomposición, en el caso de la atmósfera de N₂ [Figura 12c] el sólido logrado es negro lo que indica restos de carbón procedentes de la pirolisis en atmósfera inerte, este material pirolizado no se obtiene cuando la descomposición se realiza en aire por lo cual el sólido es de color blanco conteniendo SiO₂ [Figura 12c].

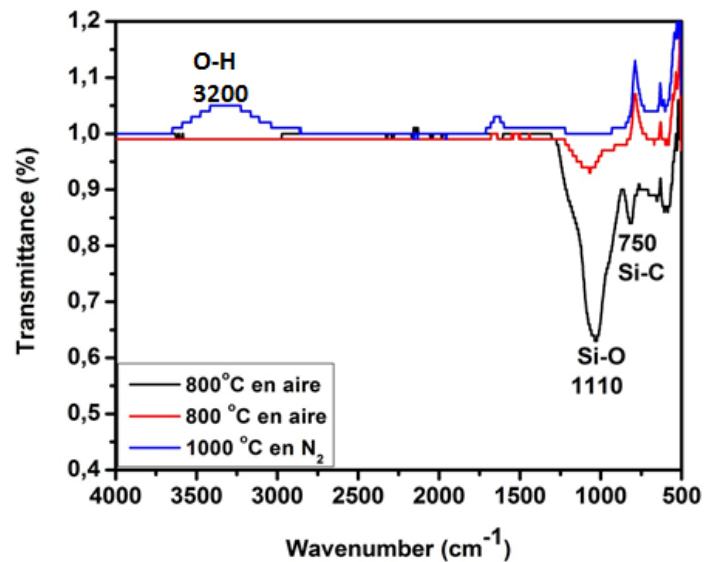


Figura 13-FTIR Prep.SiC en distintas condiciones

Después de la descomposición del sólido a 1000 °C, éste se introduce en el horno de pirolisis, el resultado obtenido es un polvo sólido sin aglomerar de partículas grandes tal y como se aprecia en Figura 14



Figura 14- SiC tras la pirolisis a 1500 °C

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

En la Figura 15 se muestra el análisis de espectroscopía Raman, donde se observa un pico (TO) a 796,5 cm⁻¹ y otro con menor intensidad (LO) en 973 cm⁻¹ característicos de la fase 3C-SiC [13]. Además también se observan los enlaces C-C en los picos 1430, 1512, 1524 cm⁻¹ que se corresponden al grafito. La aparición de estas impurezas puede ser debido al uso de grafito para introducir el sólido en el horno y/o proceden del material carbonoso que se observa después de la descomposición en atmósfera N₂. Por otra parte el grafito es una impureza que se encuentra habitualmente en el SiC. De hecho el espectro Raman del material SiC comercial utilizado en este trabajo también muestra esta impureza de carbón [Figura 15b]. Por último cabe destacar que el SiC sintetizado no eran nanopartículas como se buscaban por lo que habría también que buscar un método para reducir el tamaño de partícula.

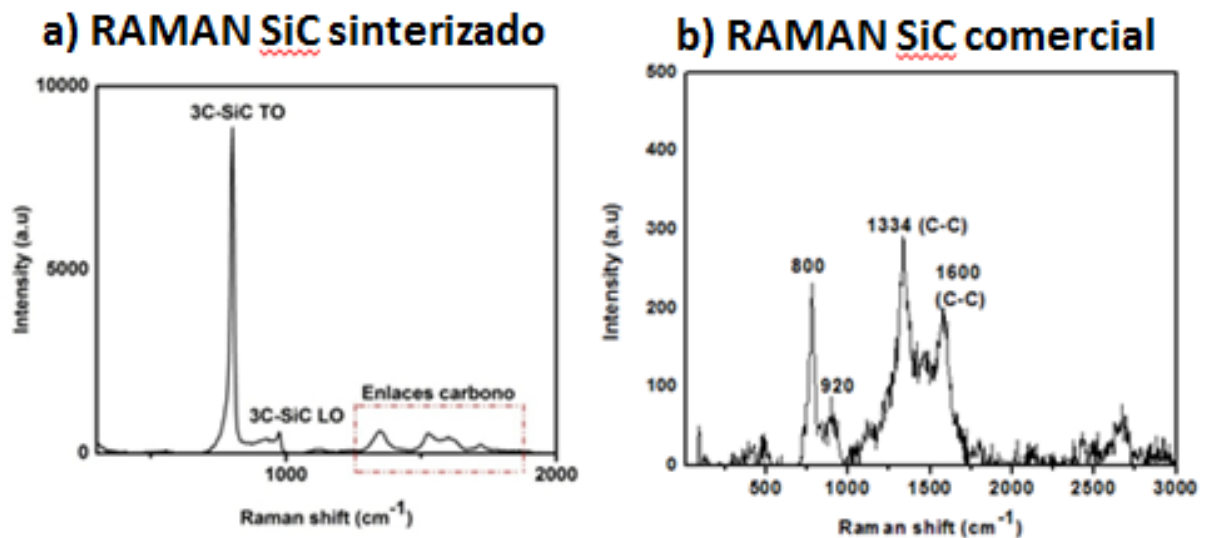


Figura 15- RAMAN SiC

4.1.2 Caracterización SiC comercial

A pesar de que el proceso de descomposición y pirólisis del feniltrietoxisilano dio como resultado el material deseado SiC, el rendimiento de la síntesis fue muy bajo y la cantidad de material obtenida fue muy escasa. Por este motivo se decidió continuar el trabajo partiendo de SiC comercial, que fue caracterizado antes de usarse. Aunque según el proveedor tamaño de partícula del material era de 45-65nm [Tabla 1] el análisis de tamaño de partícula de este material por dispersión de luz dinámica (DLS), mostró que estas partículas primarias formaban agregados de varios cientos de nm [Figura 16] 8-10 veces mayor que el valor indicado en las características de la ficha técnica. Esta aglomeración también se observó en microscopía electrónica de transmisión [Figura 16] donde se muestran agregados de en torno a 100 nm.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

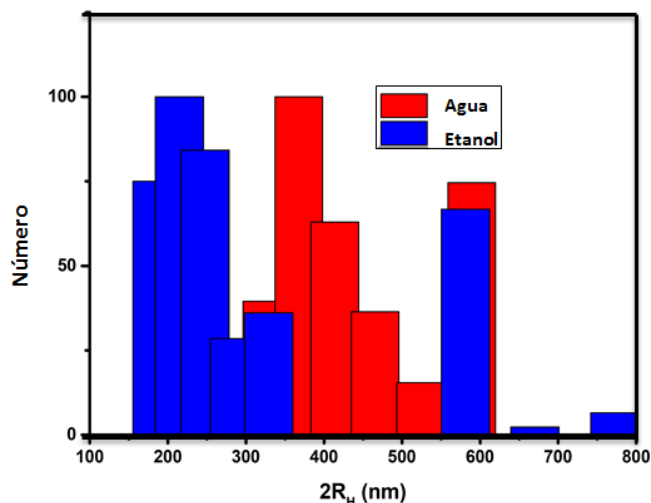


Figura 16 -DLS SiC (comercial)

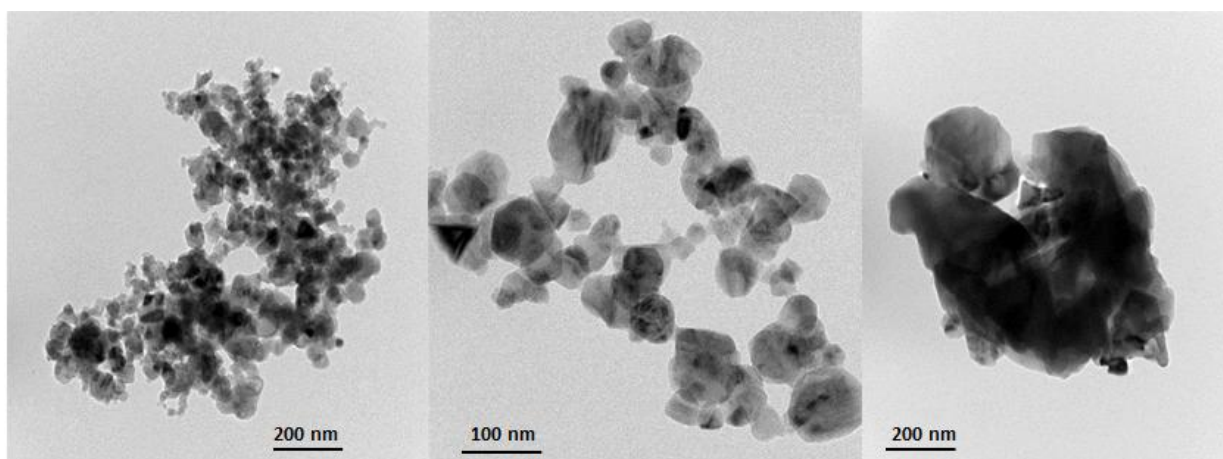


Figura 17- STEM SiC (comercial)

4.2 Síntesis de SiC-TiO₂

La Figura 18 corresponde a la caracterización análisis de difracción de rayos X se puede apreciar la Titania en fase anatasa y el β -SiC en todas ellas y la diferencia de la intensidad de sus distintos picos en función de las proporciones de cada una de las muestras, siendo más evidente la cantidad de anatasa cuanto mayor es su proporción[14].

Debido a que la síntesis ha sido realizada a temperatura ambiente se ha evitado la aparición de TiO₂ en fase rutilo (la formación de fase rutilo tiene lugar a temperaturas superiores a los 500 °C [6]). Los picos más característicos aparecen en 36, 55, 62 y 70 °. Siendo esta fase rutilo menos activo en la fotocatalisis que el polimorfo tipo anatasa y la ausencia de otro tipo de compuestos indica que no ha habido reacción

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

química entre el SiC-TiO₂ tras el tratamiento térmico a 450 °C, tal y como cabía esperar debido al carácter inerte del SiC sintetizado a temperaturas de 1500 °C.

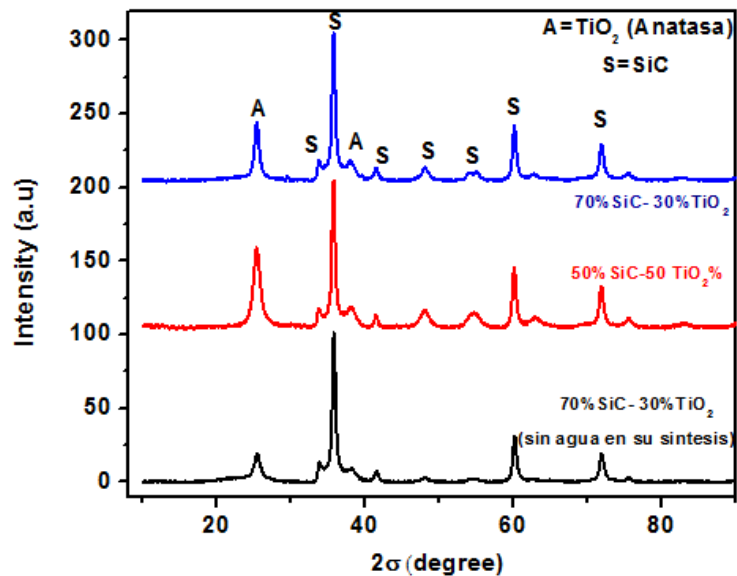


Figura 18- XRD SiC-TiO₂ en diferentes proporciones

Se realizaron síntesis con distintas proporciones en peso SiC-TiO₂, desde 80-20% hasta 50-50%. En la Figura 19 se muestra la caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión (STEM) de las NPs de SiC-TiO₂ sintetizadas en proporción 80-20% en peso. Realizando el análisis EDX en el extremo de la NPs [Figura 19a)] se observa que no hay titanio en esta parte lo que indica que no toda la NP de SiC está envuelta por un "shell" de TiO₂. Por este motivo se optó por aumentar la proporción de TiO₂ en la síntesis para lograr la cobertura buscada.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

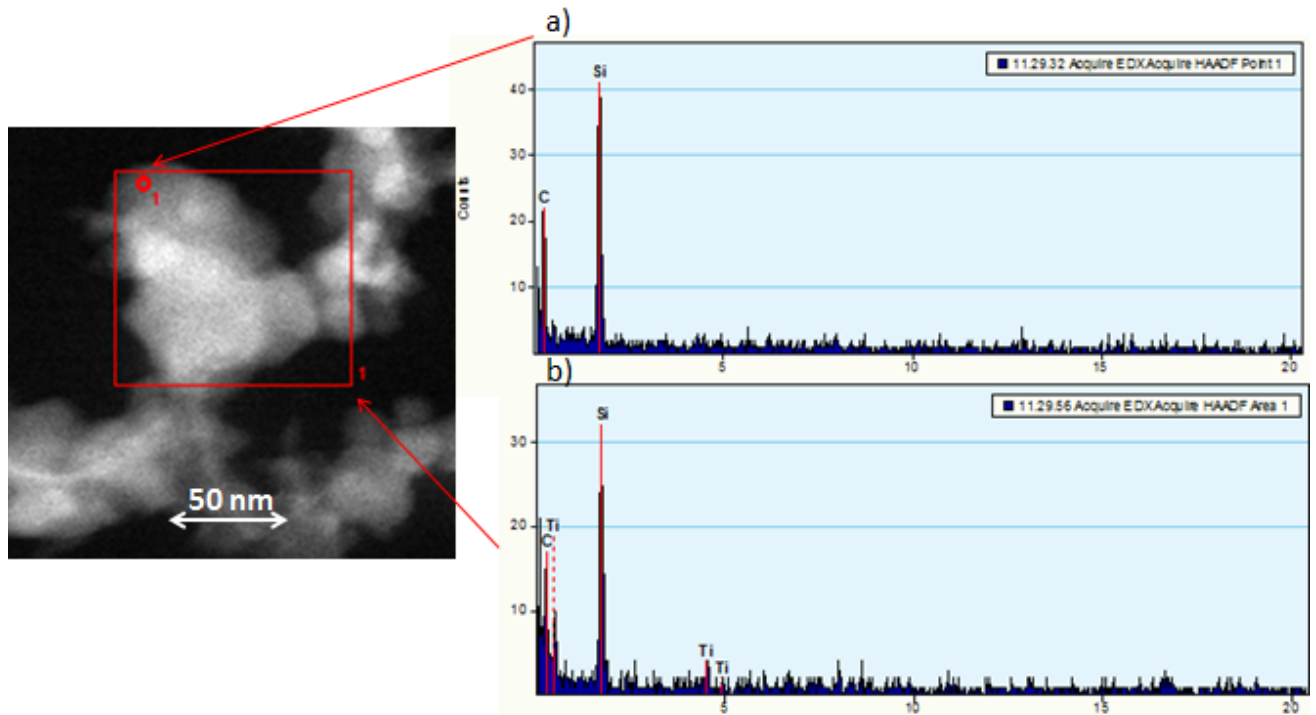


Figura 19- STEM-HAADF SiC-TiO₂ 80SiC-20%TiO₂

Las imágenes de STEM de las partículas en proporción 70% SiC -30% TiO₂ y 50% SiC -50% TiO₂ se presentan en la Figura 20 y Figura 21 respectivamente. La composición química aparecen los compuestos correspondientes a las NPs: Ti, Si y C.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

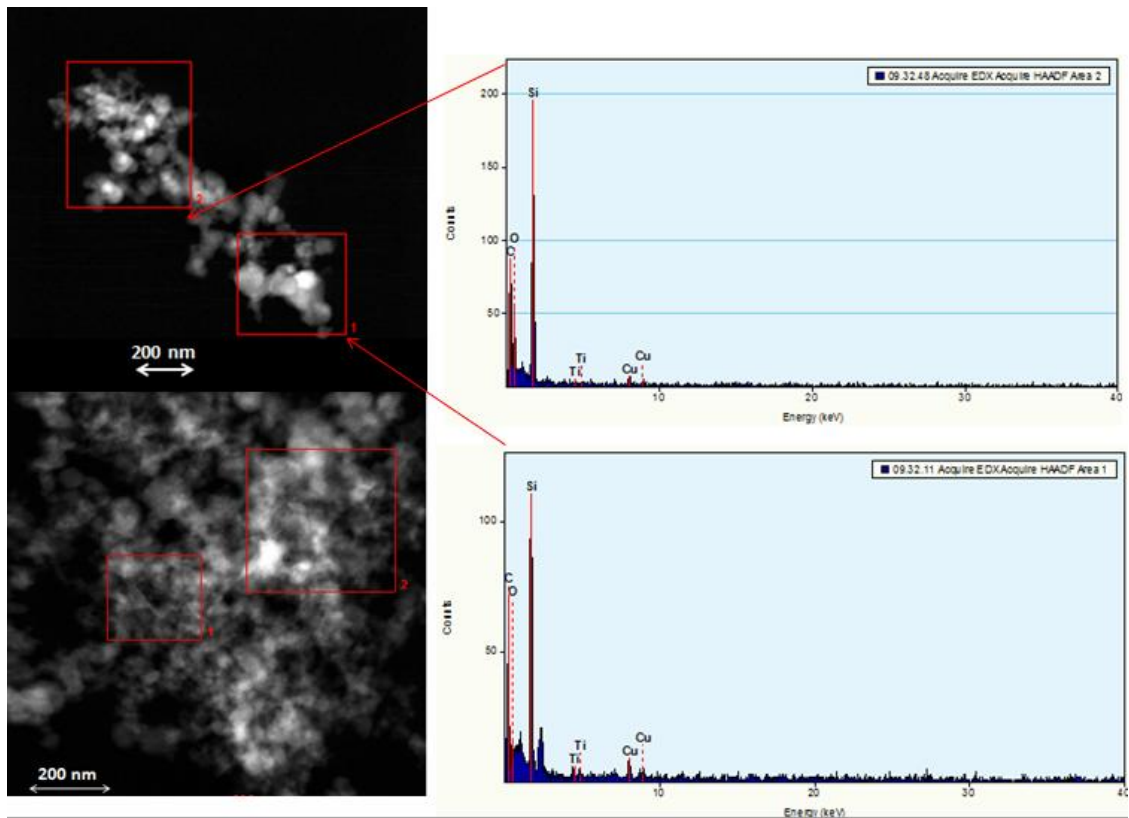


Figura 20- STEM-HAADF SiC-TiO₂ 70%SiC-30%TiO₂ (usando H₂O en su síntesis)

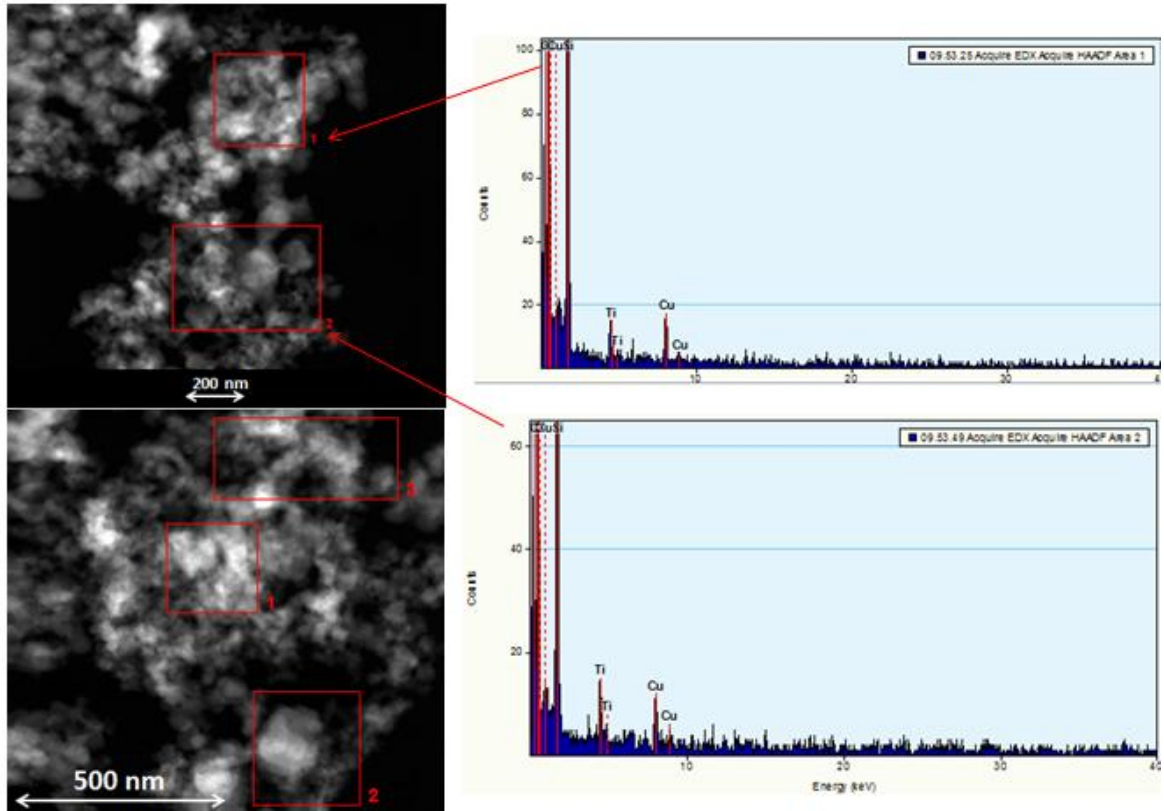


Figura 21 - STEM-HAADF SiC-TiO₂ 50%SiC-50%TiO₂

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

Para comprobar como afectaba la adición de agua durante el proceso de síntesis en la velocidad de hidrólisis en la formación de las NPs se realizó la síntesis de la cantidad 70-30% en peso sin la adicción de agua. Y tal como muestra la Figura 22 se puede ver como al lograr una cinética más lenta se consigue una mejora del recubrimiento de las NPs viéndose lo correspondiente al SiC de un color blanco y su "shell" de TiO₂ en color gris.

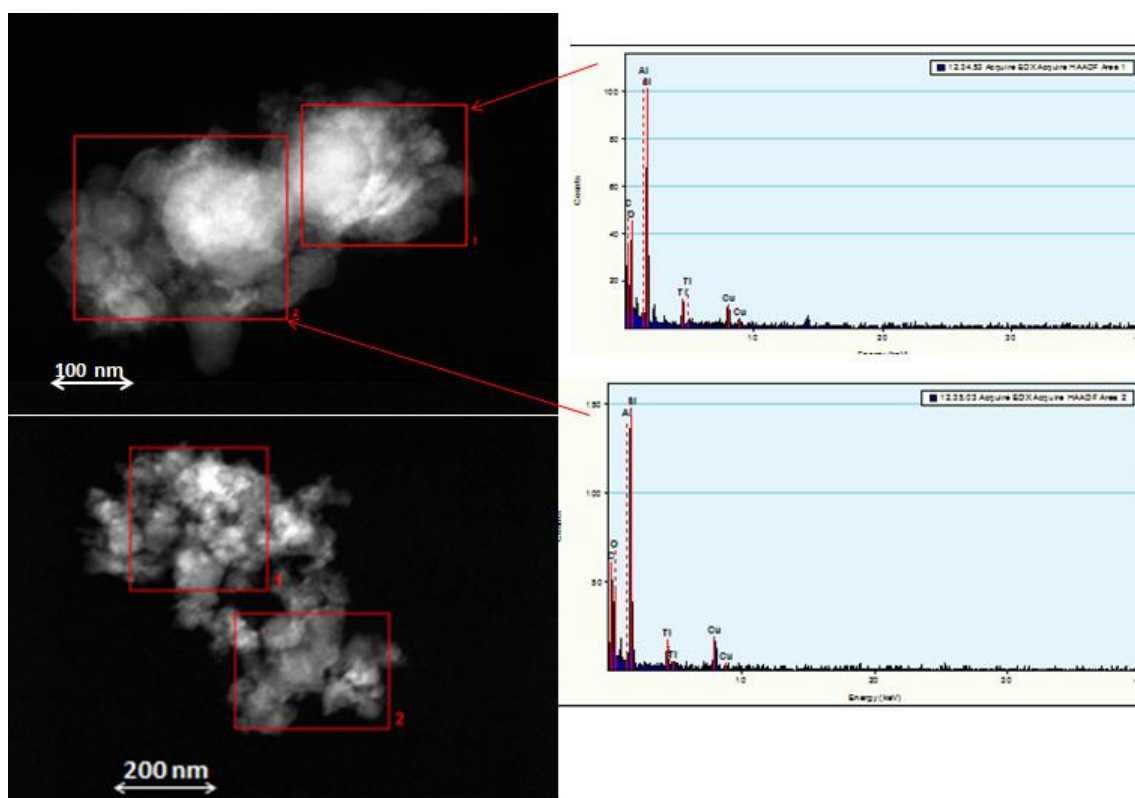


Figura 22- STEM-HAADF SiC-TiO₂ 70%SiC-30%TiO₂

También se realizó una caracterización Raman. Se puede comprobar en la Figura 23a) como el pico más intenso de la titania en 147 cm⁻¹ aparece en las tres muestras de SiC-TiO₂ a la vez que los picos de 400,524 y 662 cm⁻¹ cuya intensidad es menor. Los picos correspondientes al SiC comercial aparecen en la Figura 23b) se aprecian en 800 cm⁻¹ y de forma más intensa en 1134 y 1600 cm⁻¹

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

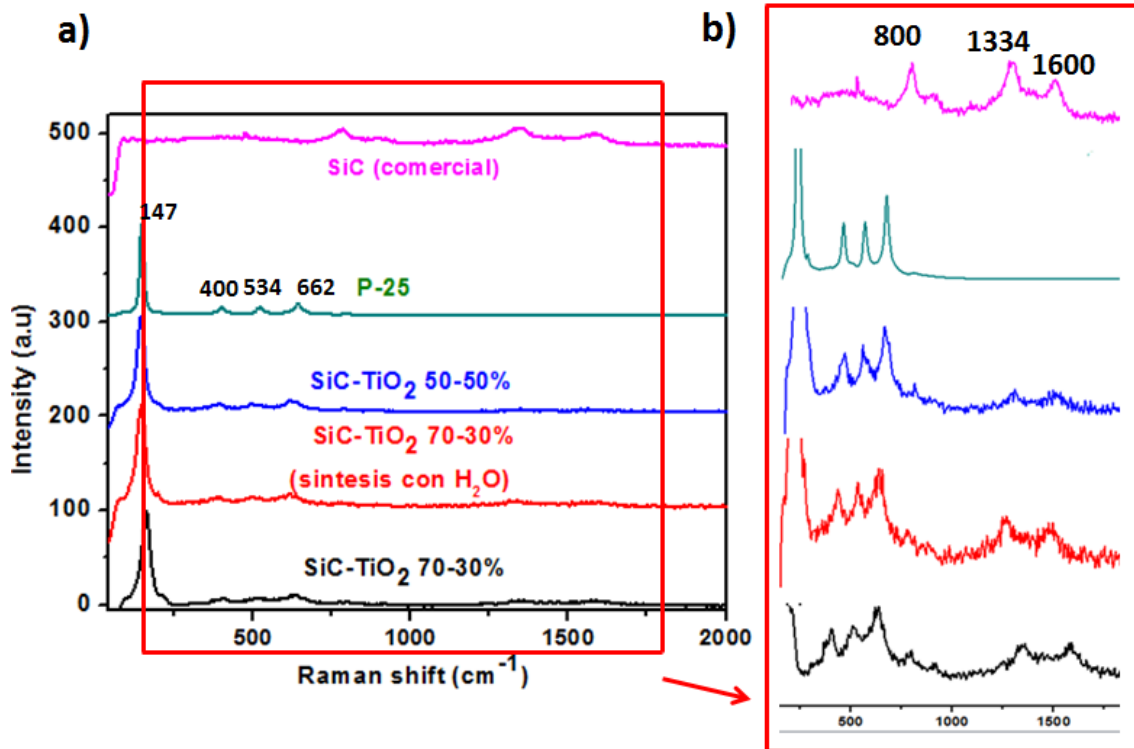


Figura 23- Raman SiC comercial, P-25 y SiC-TiO₂ en diferentes proporciones

Se realizó la caracterización por espectrofotometría de absorción cuyo objetivo es la determinación de la absorción del fotocatalizador en todo el rango de luz visible, es decir, de 400-700 nm. En la Figura 24 se aprecia como las muestras sintetizadas si absorben en el rango visible.

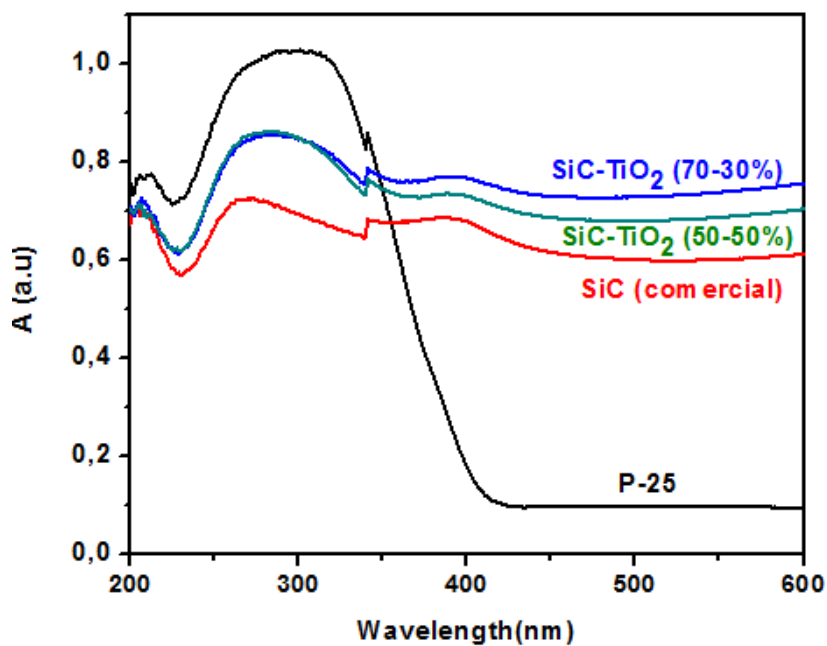


Figura 24- UV-VIS de SiC-TiO₂, P-25 y SiC comercial

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

Por último se realizó el depósito de todos los catalizadores sobre la superficie de la membrana de PVDF utilizando el método de filtración. La homogeneidad del depósito se ha determinado mediante la caracterización microscopía electrónica de barrido (SEM) [Figura 25]. Se observa viendo que el recubrimiento de la superficie de PVDF es homogéneo y regular. Se intentó realizar una medida del espesor de la capa haciendo un corte transversal de la membrana, sin embargo debido a la baja carga y por tanto muy pequeño espesor no fue posible medir este espesor.

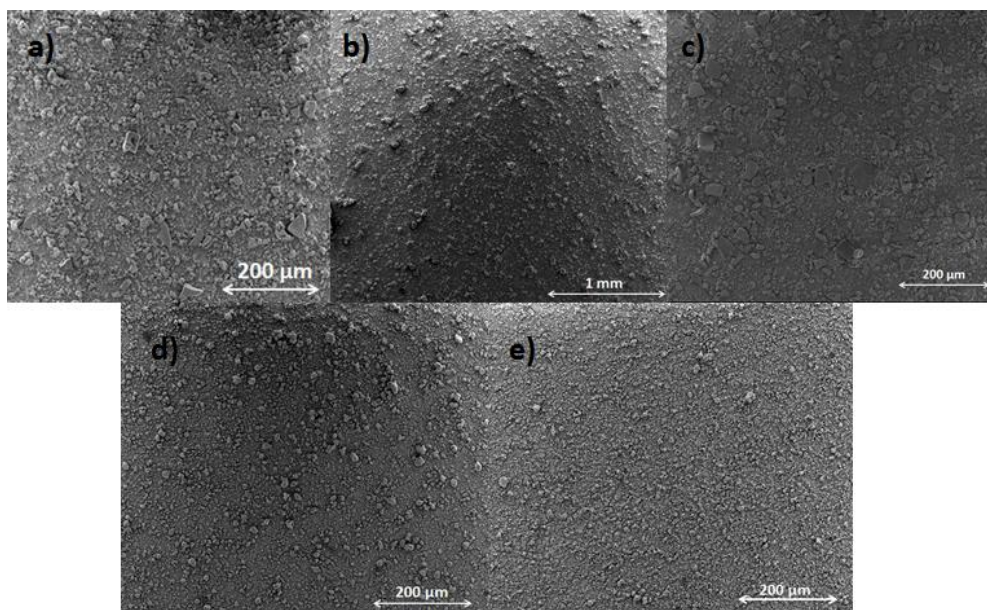


Figura 25- SEM de las muestras SiC-TiO₂ siendo: a) 70%SiC-30%TiO₂ (síntesis con agua) 12 mg b) 70%SiC-30%TiO₂ (síntesis sin agua) 12 mg c) 50%SiC-50%TiO₂ 12 mg d) P-25 3,6 mg e) P-25 6 mg

4.3 Ensayos fotocatalíticos

La eficacia del fotocatalizador se determina en función de la conversión del acetaldehído (AA).

La Figura 27 muestra la evolución de la conversión de AA frente al tiempo para dos superficies con 3,6 y 6 mg de P-25. Estas cantidades de TiO₂ se corresponden con la cantidad de titania que hay en las muestras de SiC-TiO₂ 70-30% y 50-50% en peso. Los valores de conversión son muy bajos, como cabría esperar ya que el TiO₂ está iluminado en este caso con un LED blanco ($\lambda = 410 - 800$ nm) que no proporciona suficiente energía como para superar el band gap del TiO₂ para lo que es necesario una $\lambda = 365$ nm. No obstante se observa que la temperatura de la superficie del PVDF es de 75°C, por lo que la conversión que se observa es más bien debida a un efecto de fototermia en vez de un efecto fotocatalítico.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

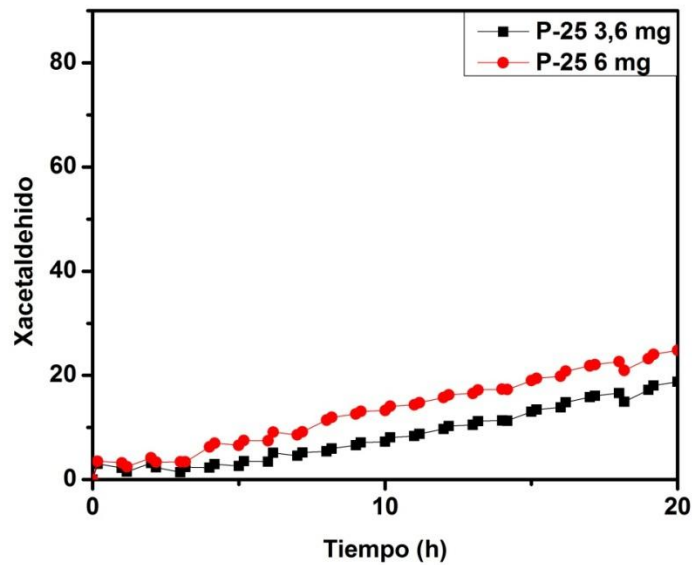


Figura 26- Conversión del P-25 en diferentes cantidades

Por otra parte en la Figura 27, se presentan los resultados de actividad fotocatalítica para los materiales que contienen la combinación de TiO₂ y SiC. Según se reporta en la literatura, la combinación del TiO₂ semiconductor tipo p, y el SiC, semiconductor tipo n, da lugar a una actividad fotocatalítica en el rango del visible[5]. El material que presenta unos valores más altos de conversión es el 70% SiC-30% TiO₂ sin adición de agua durante la síntesis. La conversión completa del acetaldehído se produce después de aproximadamente 4h circulando en el reactor.

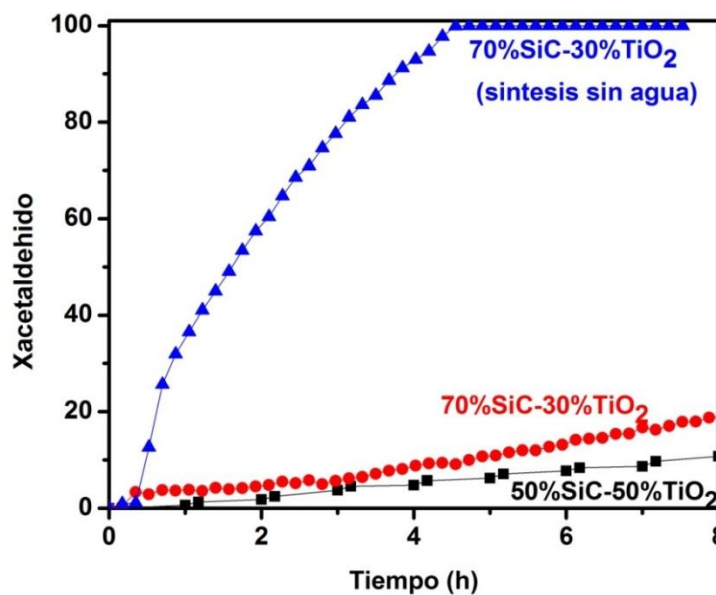


Figura 27- Conversión de SiC-TiO₂ en diferentes proporciones

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

Estos resultados están de acuerdo con lo observado en la microscopía [Figura 25], donde el material de SiC que está recubierto de una manera más uniforme es el 70%SiC-30%TiO₂ sin adición de agua durante la síntesis. De esta manera llegamos a la conclusión que con una cinética más lenta en la reacción de hidrólisis del isopropóxido de titanio resulta en una mejora del recubrimiento de las NPs de SiC lo que conlleva a una mayor eficacia en la actividad del fotocatalizador.

Por último se ha realizado el ajuste de los datos cinéticos obtenidos en el reactor discontinuo mediante el balance de materia al reactor discontinuo se obtiene: $(-r_A) \cdot W = dN_A/dt$ e integrando se llega a la siguiente expresión:

$t = \int_{N_{A0}}^{N_A} \frac{dN_A}{(-r_A) \cdot W}$ y con la relación de $X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$ se realiza un cambio de $-dN_A = N_{A0} dX_A$ quedando la expresión anterior tal que:

$$t = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{N_{A0} \cdot dX_A}{(-r_A) \cdot W} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{N_{A0} \cdot dX_A}{k \cdot C_A \cdot W}$$

A este valor de t se le denomina t_{simulado} . Con la ayuda de la herramienta solver se minimiza la suma de residuos al cuadrado SSR entre el t_{simulado} y el $t_{\text{experimental}}$ variando los valores del orden de reacción y la constante cinética. Los mejores ajustes se han obtenido para una cinética de orden $n=0,5$. Los resultados de los ajustes para los experimentos realizados con las NPs SiC- TiO₂ se muestran en la Tabla 3. Sólo se ha ajustado a estos materiales ya que la temperatura durante la reacción en el caso del SiC- TiO₂ era mayor en el experimento, 100 °C frente a los 75 °C del P-25 debido a que el material compuesto muestra una elevada absorción en el visible tal y como indica la Figura 24. Tal y como cabría esperar los valores de las constantes cinéticas están relacionados con la actividad catalítica de los diferentes materiales y los valores más altos los presenta la muestra 70%SiC-30%TiO₂ sin adición de agua con un valor de $k=0.04$. Cuando el recubrimiento es peor la constante cinética disminuye. En el caso de la muestra 50%SiC-50%TiO₂ el aumentar la cantidad de dióxido de titanio no resulta en una mayor actividad esto puede ser debido a que existe un óptimo en la carga del SiC.

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

Tabla 3- Valores cinéticos de la reacción de descomposición del AA

		Valor k [mol·g/h]	SSR
70% SiC-30% TiO ₂ (síntesis sin H ₂ O)	Figura 28a	$6,70 \cdot 10^{-4}$	0,800
70% SiC-30% TiO ₂	Figura 28b	$5,28 \cdot 10^{-6}$	0,800
50% SiC-50% TiO ₂	Figura 28c	$3,50 \cdot 10^{-5}$	3,60

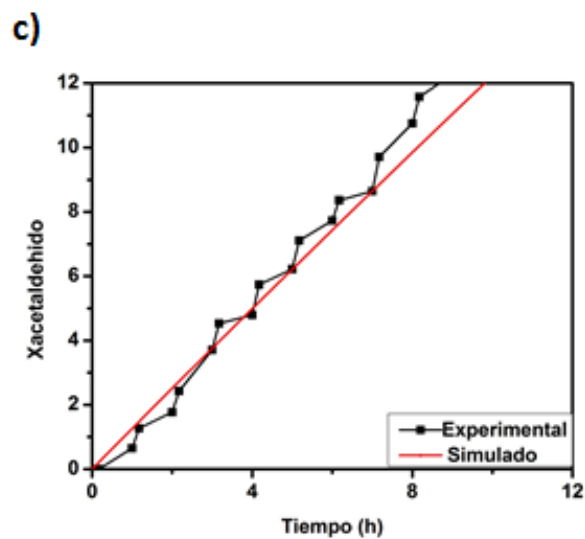
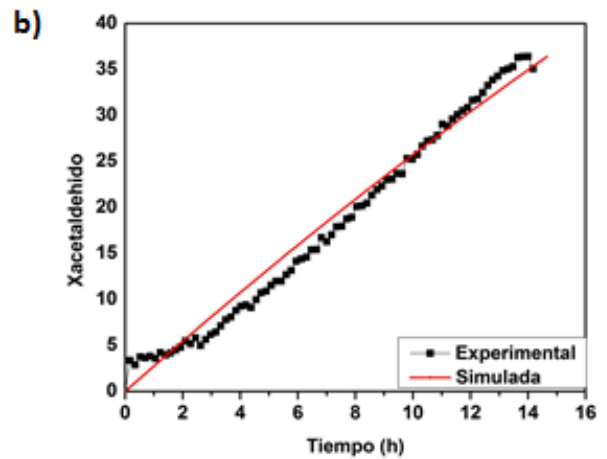
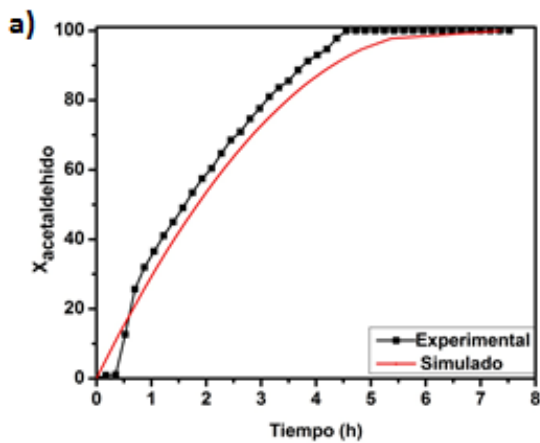


Figura 28- Gráficas cálculo constante cinética

4. Conclusiones

En el presente Trabajo de Fin de Grado se ha conseguido sintetizar partículas de carburo de silicio, sintetizar nanopartículas "core-shell" de SiC-TiO₂ y usar estas nanopartículas como fotocatalizadores para la eliminación de una corriente de aire que contiene 200ppm de acetaldehído. Tras los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Se ha establecido un protocolo de síntesis para la obtención de SiC, a partir de feniletóxido de silicio. El SiC sintetizado no contiene apenas impurezas de carbono. No obstante, el rendimiento de la síntesis fue muy bajo y se obtuvieron partículas grandes en vez de nanopartículas.
- Se ha optimizado la síntesis de nanopartículas core-shell de SiC-TiO₂, utilizando como parámetros las cantidades relativas de los dos componentes y la presencia o ausencia de agua durante la síntesis. Las nanopartículas sintetizadas en proporción 70-30% en peso, sintetizadas en ausencia de agua, muestran el recubrimiento más homogéneo. Esto es debido a la disminución de la velocidad de hidrólisis del isopropóxido de titanio cuando no se utiliza agua en la síntesis.
- En los ensayos de actividad fotocatalítica, utilizando luz visible, los mejores resultados se obtuvieron con el catalizador 70-30% sintetizado sin agua, debido a un mejor recubrimiento, confirmado por las técnicas de imagen. Con este catalizador el tiempo para la eliminación completa de las 200ppms fue de 5h.
- El ajuste de los datos cinéticos, obtenidos en el reactor discontinuo, mostraron que la reacción de descomposición de acetaldehído es de orden $n=0.5$.

5 Bibliografía

- [1] Yamashita.H.,Nishida.Y,Yuan.S (1997). *Quantitative studies on the heterogeneous gas-phase photooxidation of CO and simple VOCs by air over TiO₂*- Catalysis Volumen 39,207-218.
- [2] Yu.J, S Wang.S, J Low.J,Xiao.W(2013). Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air. Publicado en Physical Chemistry Chemical Physics. 16883-16890.
- [3] Le Behec.M,Costarramone.N,Pigot.T,Lacombe.S (2013) *Gas-Phase Photooxidation: Reactors and Materials*. Publicado en Chemical Engineering Technologies Volume 39, 26-38
- [4] Pessoa.R,S, Fraga.M.A., Santos.L.V., Massi.M, Maciel. H.S (2015). *Nanostructured thin films based on TiO₂ and/or SiC for use in photoelectrochemical cells: review of the material characteristics, synthesis and recent applications*. Publicado en Materials Science in Semiconductor Processing,Volume 29.56-68.
- [5] Nava.M Universidad Autónoma de Nuevo León Facultad de Ingeniería Civil Tesis de maestría (2015). *Cerámica tradicional con tecnología de auto-limpieza*.1-145.
- [6] Cerneaux, Xiong.S, Xiangyuan.S, George.P, Cheng, Yi Bing Spiccia, Leone(2007). *Sol-gel synthesis of SiC-TiO₂ nanoparticles for microwave processing*. Nanotechnology Journal,vol.18.1-10
- [7] Carballo Suárez, L., & Galindo V., H. (2001). *Estudio de los procesos Sol-gel para la obtención de un aglutinante apropiado para el peletizado de alúmina. 1. Ensayos de una técnica de peletizado*. Publicado en Ingeniería e Investigación. 57-63.
- [8] HAO, Dong & Yang, Zhenming & Jiang, Chunhai & Zhang, Jinsong(2013). *Synergistic photocatalytic effect of TiO₂ coatings and p-type semiconductive SiC foam supports for degradation of organic contaminant*. Publicado en Applied Catalysis B: Environmental 144.196-202

Síntesis de nanopartículas "core-shell" SiC-TiO₂ para su uso en procesos fotocatalíticos: eliminación de COVs en aire. MEMORIA

- [9] Samperio-Gómez.I.L.,Bolarín-Miróa.A.M.,Sánchez De Jesús.F ,Cortés-Escobedo.C.A ,Legorreta-García.F ,Hernández-Cruz.L.E(2011) *Efecto del polietilenglicol (peg) y la polietilenimina (pei) para la suspensión de partículas en medio acuoso*. Universidad Autónoma del Estado Hidalgo VIII Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia.1-6.
- [10] Cabriales GómezK.A(2010) *Obtención de nanopartículas de 3C-SiC por medio de una síntesis sol-gel asistida por microondas*. Tesis de Maestría publicada por la Universidad Autónoma de Nuevo León. 1-80.
- [11] Interempresas.net-Dorsan Filtración, S.L- PVDF Filtros membrana
- [12] Huy Kim Tran and Paul M. Sawko -*Thermal Degradation Study of Silicon Carbide Threads Developed for Advanced Flexible Thermal Protection Systems*. NASA Technical Memorandum 103952 [Agosto 1992]
- [13] Attolini.G,Rossi.F(2010). *Cubic SiC Nanowires: Growth-Characterization and Applications*. IMEM-CNR Institute Italy [Febrero 2010]
- [14] Colección ICSD. Códigos: 24276,N23829 y 22151