



Utilización de luz solar para la degradación de fenol: combinación de oxidantes con TiO₂ dopado con Ce

Marcela V. Martin^{1*}, Adriana Ipiña¹, Andrés H. Thomas¹, Paula I. Villabrille², Janina A. Rosso¹

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, 1900 La Plata, Argentina.

²Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, 1900 La Plata, Argentina. e-mail: mmartin@inifta.unlp.edu.ar

Palabras Claves: fotocatalisis, dióxido de titanio dopado, fenol, persulfato.

Resumen

La degradación de fenol se utilizó como reacción modelo para investigar las propiedades fotocatalíticas de materiales sintetizados de TiO₂ sin dopar y dopado con cerio (0,1% atómico nominal), en presencia y ausencia de oxidantes: persulfato (PS) o peróxido de hidrógeno (H₂O₂). La degradación fotocatalítica se realizó bajo luz solar durante las estaciones de primavera-verano en la ciudad de La Plata (34.90°S, 57.92°O, 15msnm). El mejor resultado se obtuvo trabajando con el material dopado y 2 dosis de PS: mineralización total (250µM de fenol) en 5 horas de exposición al Sol. Se identificaron distintos intermediarios en los tratamientos estudiados.

Abstract

The degradation of phenol was used as a model reaction to investigate the photocatalytic properties of undoped and cerium-doped (0,1% atomic nominal) TiO₂ catalysts, in the presence and absence of oxidants: persulphate (PS) or hydrogen peroxide (H₂O₂). The photocatalytic degradation was performed under sunlight during spring-summer seasons in La Plata city (34.90°S, 57.92°W, 15 masl). The best result was found with doped material and 2 doses of PS: total mineralization (250µM phenol) after 5 hours of solar exposition. Different intermediates were identified for the studied treatments.

Introducción

Una de las principales preocupaciones a nivel mundial es el aumento de la contaminación del agua. Dentro de los contaminantes hallados en aguas superficiales y subterráneas, los fenoles y sus derivados son de relevancia ambiental debido a su toxicidad, ya que presentan capacidad peroxidativa, son hematotóxicos, hepatotóxicos y pueden provocar mutagénesis y carcinogénesis en los humanos y otros organismos vivos [1].

Actualmente, las actividades de investigación se centran en el empleo de procesos avanzados de oxidación (PAOs) para la destrucción de especies orgánicas resistentes a los métodos convencionales [2]. Entre los PAOs, la fotocatalisis heterogénea ha demostrado ser de gran interés como herramienta eficaz para degradar contaminantes orgánicos acuáticos y atmosféricos. El proceso se inicia con la generación de pares electrón-hueco en la partícula del semiconductor. Cuando un fotón con una energía $h\nu$ igual o superior a la energía de banda prohibida del semiconductor (E_{GAP}) incide sobre él,

promociona un electrón (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) generándose un hueco (h^+) en la banda de valencia. Estos portadores de carga, e^-_{BC} y h^+_{BV} , pueden migrar hacia la superficie del semiconductor quedando atrapados sobre defectos de superficie o reaccionando con un aceptor ó donador apropiado de electrones. Existe también la posibilidad que estos portadores de carga puedan recombinarse entre sí disipando el exceso de energía en forma de calor [3]. Uno de los fotocatalizadores más utilizados es el TiO_2 , que reúne una serie de características importantes como eficacia, estabilidad e inocuidad [4].

Además, el TiO_2 presenta la ventaja de poder utilizar la radiación ultravioleta solar, debido a que la separación energética entre sus bandas de valencia y conducción (E_{GAP} cercano a 3 eV), permite que los fotones con longitud de onda ~ 390 nm (UV cercano) tengan energía suficiente para producir la excitación fotónica del catalizador [5, 6].

Sin embargo, la aplicación de catalizadores de TiO_2 para el tratamiento de aguas contaminadas sigue presentando una serie de desafíos técnicos. Entre ellos, se incluye el desarrollo de catalizadores con una gama de fotoactividad más amplia. La modificación del TiO_2 con Ce ha mostrado un enorme potencial para superar las limitaciones de absorción de luz visible y alta recombinación que presentan las partículas prístinas de TiO_2 [7].

Otra estrategia para obtener una descontaminación más eficaz es la utilización del proceso de UV/ TiO_2 , con aditivos inorgánicos secuestradores de electrones tales como O_3 [8], Fe^{2+}/Fe^{3+} y H_2O_2 [9], H_2O_2 y $S_2O_8^{2-}$ [10].

El objetivo de este trabajo es estudiar la degradación de fenol (contaminante modelo) utilizando catalizadores de TiO_2 dopado con Ce, con luz solar, en combinación con oxidantes ($S_2O_8^{2-}$ y H_2O_2). Cabe destacar que se procedió a la medición de la radiación solar *in situ* y simultánea a las medidas de degradación, debido a que la radiación solar en la superficie de la Tierra varía según la estación del año, hora del día, ubicación geográfica, composición de la atmósfera y también se ve influenciada por circunstancias ocasionales de la atmósfera local.

Experimental

Los catalizadores de TiO_2 se prepararon por el método sol-gel. El procedimiento empleado fue adaptado de Choi y col. [11] utilizando $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich) como precursor del ión metálico. Se prepararon muestras de TiO_2 sin dopar y con un dopaje de 0,1% atómico (% at.) de Ce. Los cristales obtenidos se molieron hasta obtener un polvo y se calcinaron a 600 °C durante 1 h, bajo atmósfera de aire. Los materiales preparados se denominan de aquí en adelante como *sin dopar* y *0,1Ce* (refiriéndose al % at. Ce nominal) y sus principales características se dan en la Tabla 1. Una caracterización más detallada de estos catalizadores se ha descrito anteriormente [12].

Tabla 1. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Difracción de Rayos X (DRX)				Fisisorción de N_2	UV-Vis
	Tamaño de cristal ^a		Fase cristalina ^b			
	Anatasa (nm)	Rutilo	Anatasa (p%)	Rutilo		
<i>Sin dopar</i>	n.d.	98,47	n.d.	100	4,75	3,07 ($\lambda=403nm$)
<i>0,1Ce</i>	23,86	84,40	81	19	27,68	2,80 ($\lambda=442nm$)

^aEstimado por la ecuación de Scherrer usando el ensanchamiento de línea de DRX.

^bPorcentaje en peso de anatasa y rutilo calculado por la ecuación Spurr-Myers.

^cEstimado mediante la ecuación de Kubelka-Munk.

La oxidación fotocatalítica de fenol en suspensiones acuosas de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo en reactores batch de vidrio de 100 ml de capacidad con geometría de tipo cilíndrica (con 9 cm de diámetro), en aire y con agitación continua (Figura 1). Para cada ensayo, la mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de las cantidades correspondientes de catalizador, fenol (PA, Aldrich) y agua ultrapura (filtrada mediante un sistema Millipore Milli-Q: resistividad >18 M Ω cm y < 20 ppb de carbono orgánico). La cantidad de catalizador empleada fue de 1 gL⁻¹ (valor determinado como óptimo en trabajos previos). Además, se evaluó el efecto de la adición

de oxidantes al medio de reacción: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PA, Merck) y H_2O_2 (Biopack) utilizando 1 dosis y 2 dosis. Se definió 1 dosis de oxidante como la correspondiente a la relación equimolar necesaria para la oxidación completa del fenol. Por ejemplo, para 250 μM de fenol es 3,5 mM de oxidante.

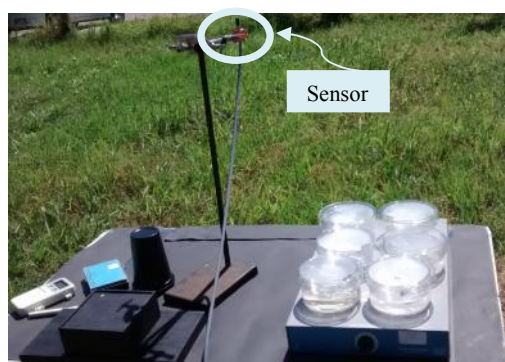


Figura 1. Geometría utilizada en los ensayos.

Todos los ensayos se realizaron en el periodo primavera-verano del Hemisferio Sur, durante 5 horas (de 10am a 3pm), centrado al mediodía solar. Las soluciones acuosas fueron expuestas a la luz solar en una plataforma horizontal ubicada en la ciudad de La Plata, Argentina (34.90°S, 57.92°O, 15msnm). La radiación solar espectral (E^s_λ) se midió con un espectrómetro Avantes de alta resolución (modelo AvaSpec-ULS3648). El equipo cuenta con un sensor de fibra óptica, corrector coseno y un detector CCD de 3648 píxeles.

Para la rutina de mediciones, la fibra óptica se colocó sobre una estructura en posición horizontal sostenida por una pinza y cuyo ángulo azimutal se varió a lo largo de las horas del día, con el fin de mantener su alineación en dirección al Sol. El software durante la adquisición de datos fue configurado en modo irradiancia absoluta para el intervalo 247-812nm. Posteriormente el tiempo de integración se mantuvo en modo automático para lograr una buena estabilidad y resolución temporal de cada medición [13].

Se midió el paso de la luz solar a través de la tapa de vidrio que protege las soluciones. Dicho material se comporta como un filtro de corte, evitando el paso de radiación por debajo de 310 nm y una Transmitancia promedio (T) de 0,9 por encima del mismo. Para calcular la irradiancia solar UV (E^S_{UV}), las mediciones de E^s_λ fueron integradas en el intervalo 310-400nm. De este modo, la fracción de E^S_{UV} que llega a la muestra está dada por $E^T_{UV}=0,9 \cdot E^S_{UV}$. Finalmente, E^T_{UV} a lo largo de las horas del día, alcanza su valor máximo (E^{\max}_{UV}) al mediodía solar. Este valor es el que se informa para cada día de medida.

El muestreo se realizó de forma periódica. La concentración de fenol en las muestras filtradas se determinó utilizando un HPLC (HP 1050 serie Ti) con detección a múltiples longitudes de onda, columna C18 Restek Pinnacle II (tamaño de partícula 5 μm , 2,1 mm, id 250 mm) con el uso de metanol/ H_3PO_4 (0,2%) 50/50 (v/v) como mezcla eluyente a flujo constante de 0,1 mL min^{-1} .

Para tener un seguimiento más efectivo del grado de mineralización del fenol (es decir, la conversión a CO_2 y H_2O) se realizaron determinaciones de carbono orgánico total (TOC) en la fase acuosa. Se empleó un analizador de carbono de alta temperatura (Shimadzu TOC 5000 A) utilizando una curva de calibración con soluciones de biftalato de potasio, midiendo antes de cada análisis para comprobar que no haya cambios instrumentales.

Resultados y discusión

Como controles se realizaron ensayos donde se siguió la evolución de la concentración de fenol en solución acuosa para un sistema sin catalizador con $E^{\max}_{UV}=36,28 \text{ Wm}^{-2}$ (08/10/14) y para los sistemas sin irradiación, pero con cada catalizador. Después de 5 h, ninguno de ellos presentó degradación de fenol. Por otra parte, no se observó un efecto de adsorción significativa de fenol sobre los catalizadores (comparación de la concentración analítica con la determinada experimentalmente).

Se realizaron ensayos con concentraciones de fenol de 250 μM en presencia de los catalizadores 0,1Ce y sin dopar, con $E^{\max}_{UV}=36,28 \text{ Wm}^{-2}$ (08/10/14). El material con mayor eficiencia luego de 5 h de irradiación correspondió a 0,1Ce.

Se evaluó el efecto de la concentración de fenol utilizando distintas cargas de este contaminante (50, 100 y 250 μM), con $E^{\max}_{UV}=49,07 \text{ Wm}^{-2}$ (03/12/14). Para 50 μM se observó la desaparición a las

3 h de tratamiento mientras que para 250 μ M, luego de 5 h, el remanente fue del 25% de la cantidad inicial de fenol (Figura 2).

Se evaluó la adición de 2 *dosis* de PS al medio de reacción (Figura 2). En todos los casos, el agregado de PS a la mezcla de reacción mejoró los resultados. En particular, para la concentración más elevada de fenol (250 μ M), el agregado del oxidante logró la desaparición completa del fenol en el tiempo del experimento. Además, las medidas de TOC indicaron la mineralización total a las 5 h en presencia de PS, mientras que para la misma cantidad inicial de fenol el tratamiento utilizando únicamente luz solar y 0,1Ce, alcanzó solo el 44% de mineralización.

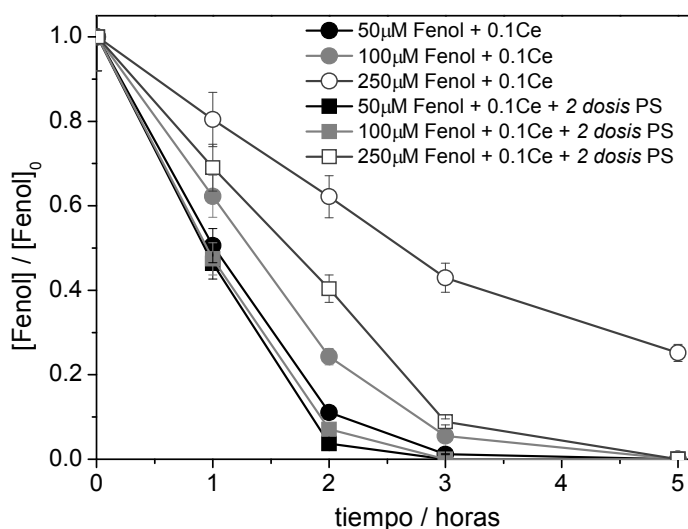


Figura 2. Degradación de fenol a concentraciones variables de fenol en presencia y ausencia de persulfato (PS). Condiciones de reacción: catalizador 0,1Ce = 1,0 gL⁻¹, PS = 2 *dosis*, E^{max}_{UV} = 49,07 Wm⁻² (03/12/14).

Debido a la eficiencia del tratamiento con 0,1Ce y 2 *dosis* de PS, se decidió estudiar en más detalle el empleo de oxidantes. Para esta serie de ensayos se utilizó una concentración de fenol de 250 μ M y E^{max}_{UV} = 38,01 Wm⁻² (24/02/15). En las Figuras 3 y 4 (para PS y H₂O₂, respectivamente) se presentan los resultados de degradación y mineralización de fenol para 1 y 2 *dosis* de oxidante. Los porcentajes de degradación y mineralización al final del tratamiento se presentan en la Tabla 2.

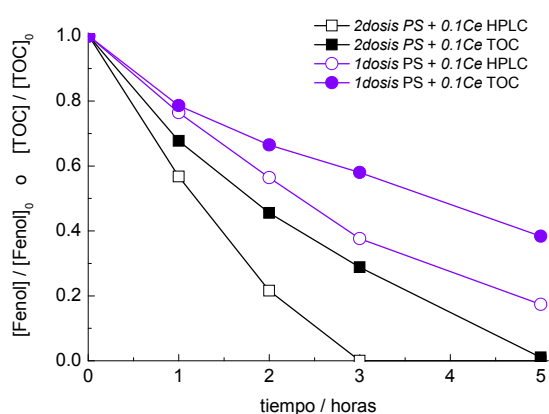


Figura 3. Degradación de fenol 250 μ M en presencia de PS. Condiciones de reacción: catalizador 0,1Ce = 1,0 gL⁻¹, E^{max}_{UV} = 38,01 Wm⁻² (24/02/15), PS = 1 o 2 *dosis*.

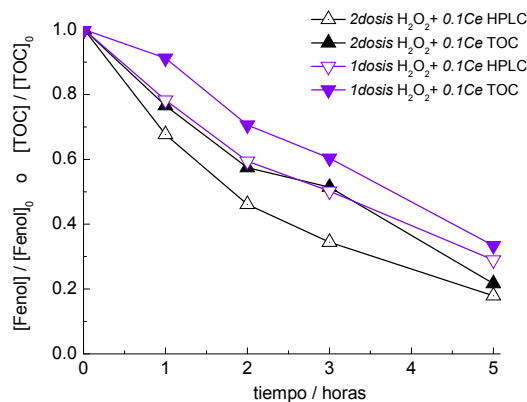


Figura 4. Degradación de fenol 250 μ M en presencia de H₂O₂. Condiciones de reacción: catalizador 0,1Ce = 1,0 gL⁻¹, E^{max}_{UV} = 38,01 Wm⁻² (24/02/15), H₂O₂ = 1 o 2 *dosis*.

Tabla 2. Porcentajes de degradación y mineralización de fenol ($[\text{fenol}]_0 = 250 \mu\text{M}$) en presencia *0,1Ce*, utilizando luz solar de $E_{\text{UV}}^{\text{max}} = 38,01 \text{ Wm}^{-2}$ (24/02/15), con la adición de dos oxidantes diferentes, PS y H_2O_2 , en distintas dosis luego de 5 horas de reacción.

Tratamiento	% Degradación ^a	% Mineralización ^b
<i>1 dosis PS + 0,1Ce</i>	83 ± 2	62 ± 2
<i>2 dosis PS + 0,1Ce</i>	100 ± 2	99 ± 2
<i>1 dosis H₂O₂ + 0,1Ce</i>	71 ± 2	67 ± 2
<i>2 dosis H₂O₂ + 0,1Ce</i>	82 ± 2	78 ± 2

^a Porcentajes calculados a partir de los valores de las concentraciones de fenol determinadas por HPLC.

^b Porcentajes calculados a partir de los valores de las medidas de carbono orgánico total (TOC).

Para ambos oxidantes, se obtuvieron mejores resultados tanto en la degradación como en la mineralización de fenol utilizando *2 dosis* de oxidante. El PS resultó ser más efectivo que el H_2O_2 en las dos condiciones. Para los dos sistemas con H_2O_2 y para el sistema con *2 dosis* de PS, todo el fenol degradado es mineralizado al final del tratamiento.

Los ensayos con *0,1Ce* y con *0,1Ce* y H_2O_2 mostraron la formación de hidroquinona, catecol y *p*-benzoquinona como intermediarios de reacción. Sin embargo, con PS se observaron además otros picos con tiempos de retención mayores, posiblemente debidos a la formación de dímeros (bifenilos o fenilfenol) [3], indicando diferencias en los mecanismos de reacción.

Conclusiones

La utilización del catalizador dopado con Ce (0,1% at. nominal) es adecuado para la degradación de fenol en fase acuosa, con luz solar (octubre a febrero, hemisferio sur). La adición de oxidantes (PS y H_2O_2) aumentan la eficiencia del proceso, logrando tanto la degradación como la mineralización del contaminante. El mejor resultado se obtuvo trabajando con *2 dosis* de PS: mineralización total ($250 \mu\text{M}$ de fenol) en 5 horas de exposición al Sol.

La identificación de los intermediarios de reacción en los tratamientos estudiados indica diferencias en los mecanismos de reacción, cuyo análisis se encuentra en desarrollo.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con el PICT 2011 0832 de la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, (ANPCyT, Argentina) y con el Proyecto de incentivos X-655 de la Universidad Nacional de La Plata. Los autores desean agradecer especialmente al Dr. Rubén Piacentini (del Instituto de Física Rosario, CONICET-UNR) por su generosidad al proporcionar el espectrómetro Avantes, esencial para llevar a cabo este trabajo.

Referencias

- [1] J. Michalowicz, W. Duda. Phenols-Sources and Toxicity. Polish J. of Environ. Stud. 16, 3 (2007) 347-362.
- [2] T. Kudo, Y. Nakamura, A. Ruike. Res. Chem. Intermed. 29 (2003) 631.
- [3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann. Chem. Rev. 95 (1995) 69-96.
- [4] S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, I. Oller, W. Gernjak, L. Pérez-Estrada. Journal of Hazardous Materials. 146, (3), 31(2007) 440-446.
- [5] J. M. Herrmann. Catal. Today 53 (1999) 115-129.
- [6] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak. Catal. Today 147 (2009) 1-59.
- [7] A. M. T. Silva, C.G. Silva, G. Dražić, J.L. Faria, Catal. Today 144 (2009) 13-18.
- [8] D. Mas, P. Pichat, C. Guillard, F. Luck. Ozone Sci. Eng. 27 (2005) 311-316.
- [9] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Espulgas. Appl. Catal. B: Environ. 47 (2004) 219-256.
- [10] M. Faisal, M. A. Tariq, M. Muneer. Dyes Pigments 72 (2007) 233-239.
- [11] J. Choi, H. Park, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 783-792.

- [12] M. V. Martín, P. I. Villabrille, J. A. Rosso en Anales del 2^{do} Encuentro de Investigadores en Formación en Recursos Hídricos. Eje Temático 2: Degradación de fenol utilizando catalizadores de TiO₂ dopado con Ce. <http://www.ina.gob.ar/ifrh-2014/Eje2/2.20.pdf>
- [13] A. Ipiña, C. Castaño, M. L. Dántola, A. H. Thomas. Solar Energy 109 (2014) 45-53.