



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Degradación selectiva de fenol en presencia de materia orgánica usando catalizadores de TiO₂

Lucía Rossi^{1*}, Paula I. Villabrille¹, Magdalena Palacio², Janina A. Rosso²

¹Centro 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.

²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, CCT La Plata-CONICET, 1900 La Plata, Argentina. e-mail: rossilucia@quimica.unlp.edu.ar

Palabras Claves: fotocatalisis, dióxido de titanio, surfactante, fenol, sustancias húmicas.

Resumen

El uso de TiO₂ como fotocatalizador para tratamiento de aguas contaminadas se ve limitado por su baja selectividad. En este trabajo se prepararon materiales de TiO₂ mediante el método sol-gel en distintas condiciones, incluyendo la utilización de surfactante (Tween 80) como agente director de estructura. Se estudió el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades de cada material y se evaluó su actividad fotocatalítica para la degradación selectiva de fenol en presencia de Ácido Húmico Aldrich (AHA), como modelo de materia orgánica natural. Los materiales se caracterizaron por fisisorción de N₂ a 77 K, difracción de Rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión. La degradación se estudió en soluciones acuosas de fenol (50 µM) y AHA (12 mg l⁻¹) con catalizador (1 g l⁻¹) e irradiación UV durante 3 horas. Se determinó el contenido de Carbono Total (TOC) y la concentración del contaminante (HPLC).

Los resultados indicaron que los materiales sintetizados con Tween 80, calcinados a 400 °C, fueron más eficientes en la degradación de fenol en presencia de AHA. Se alcanzó degradación total en menos de 3 horas con el catalizador preparado con surfactante y H₂O como reactivo.

Abstract

The use of TiO₂ as photocatalyst for the treatment of contaminated water is limited by its low selectivity. In this study, TiO₂ materials were prepared by the sol-gel method under different conditions, including the use of a surfactant (Tween 80) as structure directing agent. The effect of the synthesis conditions on the properties of each material was studied and its photocatalytic activity was evaluated for the selective degradation of phenol in the presence of Aldrich Humic Acid (AHA), as a model of natural organic matter. The materials were characterized by N₂ physisorption at 77 K, X-ray diffraction, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and transmission electron microscopy. The degradation was studied in aqueous solutions of phenol (50 µM) and AHA (12 mg l⁻¹) with each catalyst (1 g l⁻¹) and UV irradiation for 3 hours. Total carbon content (TOC) and contaminant concentration (HPLC) were determined.

The results indicated that the materials synthesized with Tween 80 and calcined at 400 °C, were more efficient in phenol degradation (in the presence of AHA). Complete degradation was achieved in less than 3 hours using the material prepared with surfactant and H₂O as reagent.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

Introducción

En la actualidad la contaminación medioambiental y en especial la contaminación del agua es una problemática mundial, los tratamientos convencionales no suelen remover contaminantes recalcitrantes nocivos para la salud y el ambiente. La Ley nacional N°24.051 incluye niveles guía de agua de bebida humana con tratamiento convencional, estableciendo para los compuestos de tipo Y39, entre los que figura el fenol, el valor de $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ como concentración máxima aceptable [1].

El TiO_2 es muy utilizado para la degradación de contaminantes ya que es estable biológica y químicamente, de alta disponibilidad y bajo costo. El TiO_2 es capaz de generar formas reactivas de oxígeno como el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), a partir de procesos catalíticos inducidos por luz. Estos procesos se basan principalmente en la iluminación del catalizador con luz de mayor energía que su energía de banda prohibida (E_{GAP}), que corresponde a longitudes de onda del UV [2].

Una de las limitaciones que presenta el uso de catalizadores de TiO_2 en reacciones oxidativas es la falta de selectividad. En los efluentes a tratar, usualmente la concentración del contaminante es baja respecto de las otras sustancias presentes en el medio, tales como materia orgánica natural. Estas sustancias podrían actuar como *scavengers* sobre la superficie del catalizador ocupando los sitios activos [3]. Por lo tanto, es de interés estudiar materiales capaces de superar esta limitación.

Diversos estudios han mostrado que al agregar surfactantes no-iónicos en el momento de la síntesis se podrían direccionar las características texturales del material y así lograr un tamaño de poro específico [4,5]. Por otro lado, el método sol-gel es versátil permitiendo una amplia variabilidad de condiciones [6].

En este trabajo se prepararán materiales de TiO_2 mediante el método sol-gel en distintas condiciones incluyendo la utilización de Tween 80 como agente director de estructura. Se estudiará el efecto de las condiciones de síntesis en las propiedades de cada material y se evaluará su actividad fotocatalítica para la degradación selectiva de fenol en presencia de Ácido Húmico Aldrich (como modelo de materia orgánica natural).

Experimental

Los catalizadores de TiO_2 se sintetizaron por el método de sol-gel utilizando dos síntesis distintas. La Síntesis A fue realizada siguiendo el procedimiento descrito por Martin y col. [7] y la Síntesis B fue modificada a partir de la desarrollada por Zakersalehi y col. [8]. En la síntesis A se utilizaron agua destilada, tetraisopropóxido de titanio (TTIP), etanol absoluto y ácido nítrico. Los materiales de TiO_2 preparados con la síntesis B se realizaron a partir de isopropanol, TTIP y ácido acético. En ambos casos se prepararon materiales con y sin el agregado de surfactante (Tween 80). Una de las principales diferencias entre estas síntesis es que, en la primera se utiliza agua destilada como reactivo y en la segunda, el agua se genera *in situ*, modificando el medio de reacción, determinante para el uso de surfactantes (formación de micela o micela inversa respectivamente).

Las muestras obtenidas se calcinaron a 400°C y 600°C durante 1 h. Los materiales preparados y la denominación a utilizar en el trabajo se indican en la Tabla 1.

Los materiales se caracterizaron por fisisorción de Nitrógeno a 77 K (Micromeritics ASAP 2020), por difracción de Rayos X (PANalytical X'Pert Pro), espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (Perkin-Elmer) y por microscopía electrónica de transmisión (TEM Jeol 1200 EX II).

Tabla 1: Catalizadores sintetizados

	Síntesis A		Síntesis B	
TiO_2	Ti-A-400	Ti-A-600	Ti-B-400	Ti-B-600
$\text{TiO}_2/\text{Tween 80}$	TiTw-A-400	TiTw-A-600	TiTw-B-400	TiTw-B-600

La reacción de degradación de fenol se estudió en presencia de Ácido Húmico Aldrich (AHA) como un modelo de materia orgánica natural, en suspensiones acuosas de los catalizadores sintetizados. Se utilizó un reactor Rayonet RPR-100, con tubos vidrio de 100 ml de capacidad, lámparas UV de espectro de emisión conocido [9] y agitación continua. La mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de catalizador (1 g l^{-1}), fenol ($50 \text{ }\mu\text{M}$), AHA (12 mg l^{-1}), y agua ultrapura (Millipore Milli-Q). Los ensayos se monitorearon durante 3 horas.

Las muestras fueron tomadas periódicamente y luego filtradas. Se midió la concentración de Carbono Total (Shimadzu TOC-5000A). Se removió el AHA de las muestras para que no interfiera en la medición de la concentración de fenol: se disminuyó el pH con HClO_4 , se filtró (por membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$) y se neutralizó con el agregado de NaOH. La concentración del contaminante se determinó por HPLC (HP 1050 serie Ti) con columna C18 Restek Pinnacle II (particle size $5 \text{ }\mu\text{m}$, $4,6 \text{ mm id}$, 250 mm) con el uso de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_3\text{PO}_4$ ($0,1\% \text{ v/v}$) $50/50$ (v/v) como mezcla eluyente a flujo constante de $0,8 \text{ ml min}^{-1}$. El porcentaje de degradación se calculó con la concentración de fenol determinada por HPLC mientras que el porcentaje de mineralización se calculó a partir de los valores de TOC (es decir, incluyendo el fenol, el AHA y todos los posibles intermediarios orgánicos que estén presentes en la solución acuosa filtrada).

Para evaluar la fotólisis directa y la adsorción del fenol y AHA en los materiales se estudió la evolución de la concentración de fenol y AHA en solución acuosa con irradiación (sin catalizador) y sin irradiación (con cada catalizador), respectivamente. Ambos ensayos se procesaron y analizaron de la manera anteriormente descripta.

Resultados y discusión

Caracterizaciones

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) de los materiales no presentaron diferencias significativas entre ellos, estimando un valor promedio de E_{GAP} : $3,0 \pm 0,1 \text{ eV}$, similar a lo valores informados para TiO_2 anatasa y rutilo ($3,2 \text{ eV}$ y $3,0 \text{ eV}$, respectivamente [10]).

Se determinaron las isotermas de adsorción-desorción obtenidas para todos los materiales. Los parámetros determinados a partir de las isotermas se presentan en la Tabla 2. En la Figura 1 se muestran las isotermas correspondientes a los calcinados a 400°C .

Tabla 2. Propiedades estructurales, texturales y ópticas de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Difracción de Rayos X (DRX)				Fisisorción de N_2		
	Tamaño de cristal ^a		Fase cristalina ^b		Área superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (nm)
	Anatasa	Rutilo	Anatasa	Rutilo			
Ti-A-400	10,12	n.d.	100	n.d.	84	0,110	3,8
Ti-A-600	n.d.	98,47	n.d.	100	5	-	-
TiTw-A-400	7,81	n.d.	100	n.d.	78	0,170	6,0
TiTw-A-600	21,37	71,26	65	35	18	-	-
Ti-B-400	9,67	n.d.	100	n.d.	69	0,086	3,6
Ti-B-600	28,30	14,67	83	17	1	-	-
TiTw-B-400	8,83	n.d.	100	n.d.	185	0,280	4,1
TiTw-B-600	28,22	n.d.	100	n.d.	3	-	-

^aEstimado por la ecuación de Scherrer [10] usando el ensanchamiento de línea de DRX.

^bPorcentaje en peso de anatasa y rutilo calculado por la ecuación Spurr-Myers [10].

Se observa que los materiales que fueron tratados térmicamente a 600°C tienen menor área superficial (valores menores a 20 m²/g) que los tratados a una temperatura menor (400°C), de acuerdo al comportamiento típico observado al incrementar la temperatura de calcinación. Para los materiales calcinados a 400°C se observa que los obtenidos mediante la síntesis A, con y sin Tween, no presentaron diferencias importantes en el valor del área superficial, pero el agregado de surfactante aumenta tanto el tamaño medio de poro como el volumen del mismo. Por otro lado, bajo las condiciones de la síntesis B (y calcinando a 400°C), el agregado de surfactante, conlleva a un considerable aumento del área superficial y del volumen de poro, sin cambios en el tamaño medio de poro. Estas propiedades texturales son consecuencia de las diferentes condiciones de síntesis empleadas, como se ha descrito para materiales similares [11].

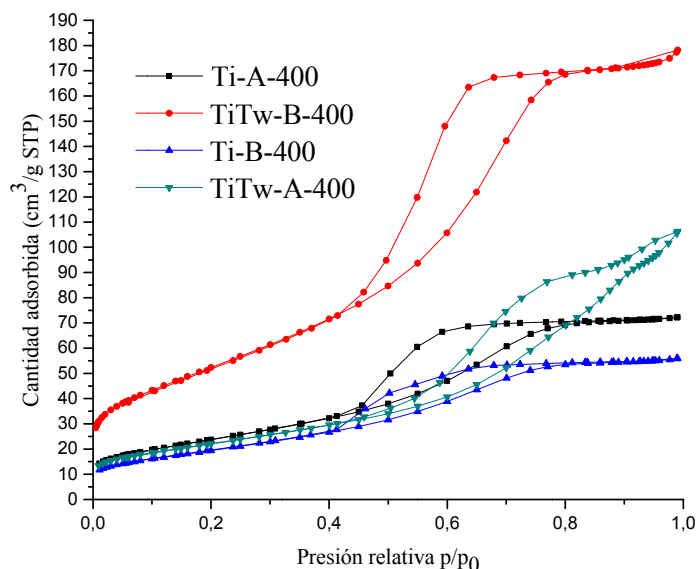
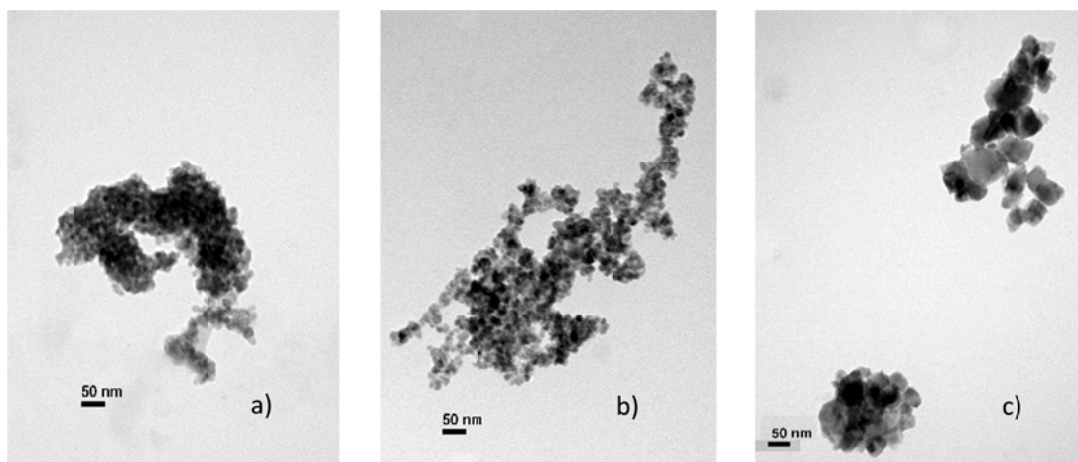


Figura 1. Isothermas de fisisorción de N₂

Las isothermas representadas en la Figura 1 se pueden clasificar según la IUPAC como Tipo IV caracterizadas por un ciclo de histéresis causado por condensaciones capilares dentro de los mesoporos [12]. Según Prouzet y Pinnavaia [13], el bucle de histéresis a presión media ($p/p_0 = 0,4-0,7$) resulta de la condensación confinada dentro de los mesoporos, mientras que a alta presión ($p/p_0 > 0,8$) se asocia con mesoporosidad textural. Por lo tanto, el material TiTw-A-400 de este trabajo presenta ambos tipos de mesoporos.

Según la caracterización por DRX, todos los materiales calcinados a 400°C presentan sólo fase anatasa (Tabla 2). Al aumentar la temperatura de calcinación a 600°C se observan diferencias en los difractogramas según las condiciones de síntesis. Para Ti-A-600 hay una transición completa de fase anatasa-rutilo, mientras que para TiTw-B-600 no ocurre dicha transición; indicando que el uso de Tween 80 en medio no polar permite la estabilización de la fase anatasa.

En la Figura 2 se presentan las imágenes de TEM de los materiales Ti-A-400, TiTw-A-400 y TiTw-A-600. Para el material calcinado a 600°C se observa un mayor tamaño de cristal que para los calcinados a 400°C, en concordancia con los resultados obtenidos por DRX. Por otro lado, se aprecia una mayor aglomeración de partículas para el material Ti-A-400 respecto del material TiTw-A-400.



600

Fotoactividad

En los ensayos de fotólisis (fenol, AHA, y fenol + AHA) no se observaron cambios apreciables de la concentración analítica de fenol (menores al 5%) y ni en los valores de TOC.

El efecto de adsorción de fenol y/o AHA sobre los materiales no resultó significativo en la mayoría de los casos (valores menores al 10%). Sin embargo, el valor se duplicó para el TiTw-B-400, lo que podría relacionarse con el alta área superficial BET obtenida para este material (más del doble que la correspondiente a los otros materiales, ver Tabla 2).

Tabla 3. Resultados de fotoactividad. Condiciones operativas: catalizador (1 g l⁻¹), fenol (50 μM), AHA (12 mg l⁻¹), lámpara UV, 3h.

Catalizador	Degradación de fenol (%)	Mineralización (%)
Ti-A-400	57	36
Ti-A-600	25	22
TiTw-A-400	100	55
TiTw-A-600	74	52
Ti-B-400	74	63
Ti-B-600	32	39
TiTw-B-400	81	46
TiTw-B-600	50	46

En la Tabla 3 se presentan los resultados de fotoactividad para los materiales sintetizados. Todos los materiales presentaron actividad fotocatalítica para la degradación de fenol en presencia de AHA, aunque con diferencias importantes en el porcentaje de degradación de fenol. La degradación usando los materiales calcinados a 400°C fue mayor que con los materiales correspondientes calcinados a 600°C. Esta observación se relaciona con las diferencias observadas en los valores de área superficial (ver Tabla 2). En cuanto a la mineralización de las muestras, el comportamiento observado no se pudo correlacionar con las características de los fotocatalizadores.

Para los materiales calcinados a 400°C, no se observó relación entre los porcentajes de degradación de fenol y el área superficial específica (BET). Sin embargo, se observó correlación con el aumento del tamaño medio de poro.



XX CAC 2017

CONGRESO ARGENTINO DE CATÁLISIS

DEL 1 AL 3 DE NOVIEMBRE DE 2017
CORDOBA-ARGENTINA

El material que presentó el mejor resultado, degradación total de fenol (en presencia de AHA) en menos de 3 h de irradiación y mineralización del 55%, fue TiTw-A-400, caracterizado por un área superficial de 78 m²/g y tamaño medio de poro de 6,0 nm.

Conclusiones

Todos los materiales preparados mostraron fotoactividad para la degradación de fenol.

Las principales diferencias en las propiedades de los materiales se debieron a la temperatura de calcinación. Para una misma temperatura (400°C) se observó el efecto de las condiciones de síntesis (surfactante y H₂O como reactivo) sobre las propiedades texturales de los materiales. Se pudo correlacionar el aumento del tamaño medio de poro de los materiales con el porcentaje de degradación de fenol obtenido al utilizarlos como fotocatalizadores.

Estos resultados indican que se pueden diseñar materiales de características específicas por el método sol-gel para la degradación selectiva de fenol en presencia de materia orgánica natural.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado con los PIP 2012-136 y PIP 2015-0329 CONICET. Los autores agradecen la colaboración de Lic. G. Kürten (CIG), Dr. J. Tara y Lic. P. Fetsis (CINDECA) en las determinaciones experimentales de DRX y fisisorción de N₂, respectivamente.

Referencias

- [1] Decreto Reglamentario 831/93, en su Anexo 2, Tabla 1 (1993).
- [2] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint; *Water Research* 44 (2010) 2997-3027
- [3] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He; *Water Research* 79 (2015) 128-146.
- [4] S.T. Oh, J.S. Choi, H.S. Lee; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267 (2007) 112-119.
- [5] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou; *Thin Solid Films* 510 1-2 (2006) 107-114.
- [6] C. Brinker, G. Scherer. *Sol-Gel Science*. Academic Press Elsevier, Amsterdam (2013).
- [7] M.V. Martín, P.I. Villabrille, J.A. Rosso; *Environ Sci Pollut R* 22 (18) (2015) 14291-14298.
- [8] A. Zakersalehi, M. Nadagouda, H. Choi; *Catal Commun* 41 (2013) 79-82.
- [9] M.V. Martín, A. Ipiña, P.I. Villabrille, J.A. Rosso; *Environ Sci Pollut R* 2016 (2016) 1-9.
- [10] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge; *Nat Mater* 12 (9) (2013) 798-801.
- [11] H. Choi, A. C. Sofranko, D. D. Dionysiou; *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1067-1107.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienewska; *Pure Appl Chem* 57 (1985) 603-619.
- [13] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia; *Angew Chem Int Ed Eng* 36 (1997) 516-518.