

Degradación fotocatalítica de fenol y clorofenol empleando $\text{TiO}_2\text{-SO}_4$ = Influencia del ph de síntesis sobre la fotoactividad

Claudia Ramos, Guillermo Sandoval, Rocio Antonio, Ricardo García, Manuel Hernández

C. Ramos, G. Sandoval, R. Antonio, R. García, M.Hernández
Instituto Tecnológico de Cd. Madero, J. Urueta y Juventino Rosas s/n, Col. Los Mangos, Madero, Tamaulipas, México
cesmeralda@hotmail.com

M. Ramos., V.Aguilera., (eds.) .Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2014.

Abstract

Currently, aromatic organic compounds such as phenol and certain of its derivatives are present in wastewater from chemical, petrochemical, textile and paper; since it is commonly used as solvents. Such pollutants are difficult to degrade and are highly injurious to health, have a high oral toxicity, dermal and subcutaneous. Hence the need to eliminate this type of compounds using a method that is effective as is the photocatalytic technology, which has many applications, most of them focused on processes related to the environment. Particularly photosensitized degradation with titanium dioxide (TiO₂), is well documented in the literature, as well as the strategies employed to improve the efficiency of this technology. In search of a better use of solar light for photocatalysis, have followed different strategies, which include the modification of the specific surface of catalysts, the doped metal ions and the addition of compounds capable of transferring load to the semiconductor. In this research work is reported the preparation of TiO₂ photocatalysts, pure, sulfate-doped 5% and 0.5% copper, all prepared by the sol-gel synthesis by changing the pH of 5 and 9. These materials were tested in the photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol.

6 Introducción

El acelerado crecimiento de población y la industrialización, conjuntamente con una inadecuada planeación en el uso y conservación del agua, ha propiciado que los residuos se viertan sin ningún control en ríos, lagos, lagunas y mares provocando la contaminación de estos cuerpos de agua.

Los fenoles y clorofenoles son compuestos orgánicos muy tóxicos y ampliamente distribuidos en el medio ambiente acuático y terrestre. Estos compuestos se encuentran presentes en aguas residuales de las industrias químicas, petroquímicas, textiles, papeleras y muchas más (Krijgsheld *et al.* 1986). En comparación con otras clases de compuestos orgánicos, los clorofenoles muestran grados de toxicidad variable, dependiendo de la cantidad de cloros presentes en el anillo aromático (Borzelleca *et al.* 1985). Tanto fenoles como clorofenoles se absorben vía digestiva al consumir agua contaminada o alimentos que contienen residuos de estos compuestos. También se pueden absorber a través de la piel por exposición, lo cual es particularmente importante en los trabajadores de la industria química.

Existen varios métodos para destruir los compuestos fenólicos halogenados; entre estos se incluyen las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's) las cuales se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios fundamentales en la estructura química de los contaminantes. Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) son procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo (OH[•]). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía, y posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica. La fotocatalisis heterogénea es un método alternativo que ha sido investigado en los últimos años (García *et al.* 1998). Esta técnica es aplicada al tratamiento de aguas, se encuentra a nivel preindustrial, pues sólo se han construido plantas pilotos en el mundo

En este trabajo de investigación se emplearon para la degradación de fenol y 4-clorofenol fotocatalizadores de TiO₂ puro y sulfatado, preparados por el método sol-gel modificando el pH de síntesis y utilizando oxígeno y ozono como medio oxidante.

6.1 Materiales y métodos

Se elaboraron catalizadores de TiO₂ puro, sulfatado y dopado con cobre, empleando el método sol-gel, ajustando el pH de síntesis a 5 y 9 para cada tipo de material y con relaciones molares alcohol/alcóxido=9 y agua/alcóxido=6.

Preparación de TiO₂ por método sol-gel (Santana et al. 2005). Se mezcla butóxido de titanio con el alcóxido con $\frac{3}{4}$ partes de la cantidad requerida de alcohol (butanol), durante 1 hora, posteriormente se adiciona gota a gota el resto del alcohol y la cantidad de agua destilada necesaria para llevar a cabo la hidrólisis ajustando el pH ácido hacia un valor de 5 con la adición de ácido nítrico; o a pH básico de 9, adicionando por goteo, hidróxido de amonio. En seguida se pone a reflujo a 65 °C durante 2 horas para llevar a cabo la formación del gel, luego se deja en añejamiento la mezcla durante 24 horas a temperatura ambiente, después se seca a 120°C por 24 horas, finalmente calcinar a 500 °C con flujo de aire de 20ml/min durante 3 horas.

Preparación de TiO₂ sulfatada (Parida et al. 2008). Los catalizadores de titania son iones SO₄²⁻ al 5% con iguales variaciones en el pH de síntesis, para lo cual se llevó a cabo una técnica similar, hasta la parte del secado, después se procedió a la sulfatación con una fuente de sulfatos, secando a 120°C, por último se calcina de la misma manera que la anterior. La tabla 1 enlista los materiales preparados y las claves empleadas para la identificación de los mismos.

Tabla 6 Catalizadores preparados.

Clave	Material
T5	Titania sol-gel preparada a pH 5
T9	Titania sol-gel preparada a pH 9
TS5	Titania sol-gel sulfatada preparada a pH 5
TS9	Titania sol-gel sulfatada preparada a pH 9
T5-Cu	Titania sol-gel preparada a pH5, dopada con cobre

Los catalizadores fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como: espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N₂ (método BET). Las pruebas de degradación se realizaron con soluciones de 250 ml con un contenido de 50 ppm de fenol o 4-clorofenol, con flujo de oxígeno de 90 cm³/min y una mezcla 80/10 de oxígeno-ozono, en un reactor fotocatalítico tipo batch.

6.2 Resultados y discusión

El método de síntesis utilizado no produce áreas específicas mayores a la del catalizador comercial, sin embargo al disminuir el pH de síntesis el área específica aumenta (Tabla 2). También se muestran que el pH de síntesis no afecta de manera importante la energía de banda prohibida de los materiales, excepto para los materiales TS3 y TS7 (titania sulfatada) que presentan valores menores a la energía de banda prohibida del óxido de titanio. De acuerdo a espectroscopia FTIR los materiales sintetizados presentan una banda ancha localizada de 500 a 1000 cm⁻¹ asignada a vibraciones del enlace Ti-O.

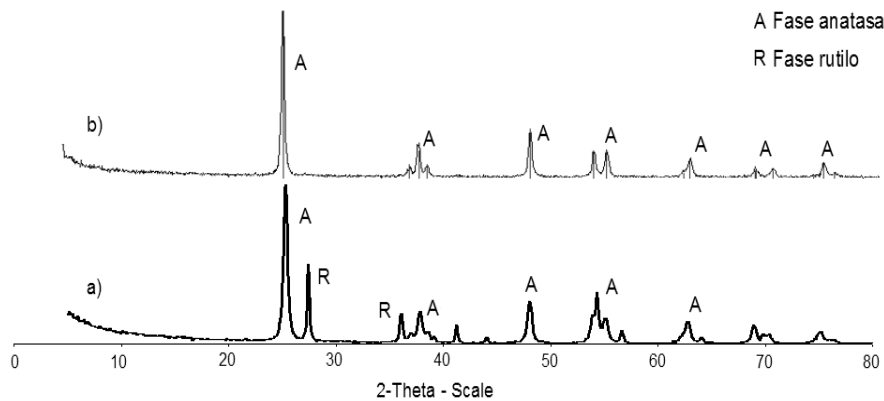
Se empleó un equipo GBC 9020 para cuantificar el contenido de cobre depositado en la titania y corroborar si el método de impregnación fue confiable, en teoría el material fue impregnado con 0.5% en peso de cobre, el contenido cuantificado por éste análisis fue de 0.458% en peso de Cu.

Tabla 6.1 Área específica, longitudes de onda y energía de banda prohibida de los materiales

Catalizador	Área (m ² /g)	λ	Eg (eV)
Degussa	48.00	3	3.12
T	14.78	3	3.16
T9	9.21	3	3.14
T	---	3	3.16
TS9	---	3	3.24
T5-Cu	---	3	3.11

La figura 1 presenta los difractogramas del dióxido de titanio Degussa P25 y del catalizador TS5, el primero muestra picos característicos de ambas fases, anatasa y rutilo; en contraste el material TS5 sólo presenta picos representativos de anatasa. Este comportamiento es similar en los demás materiales sintetizados, se ha reportado que la fase anatasa es la más activa para este tipo de catalizador (Ki *et al.* 2006).

Figura 6 Difractogramas de a)TiO₂ Degussa P-25 y b) TS5



Para identificar los grupos funcionales presentes en los catalizadores sintetizados se empleó espectroscopia FTIR, cuyo resultado se muestra en la figura 2, donde los cuatro materiales presentan una banda ancha localizada de 500 a 1000 cm⁻¹ asignada a vibraciones del enlace Ti-O, se distingue alrededor de 1600 cm⁻¹ una señal asignada a moléculas de agua absorbida la cual es más fuerte en los materiales T5 y TS9 y para el catalizador sulfatado preparado en condiciones básicas, alrededor de los 1380 cm⁻¹ se observan las bandas que señalan la presencia de sulfatos las cuales se encuentran perfectamente visibles para el material TS9 y son apenas perceptibles para el TS5.

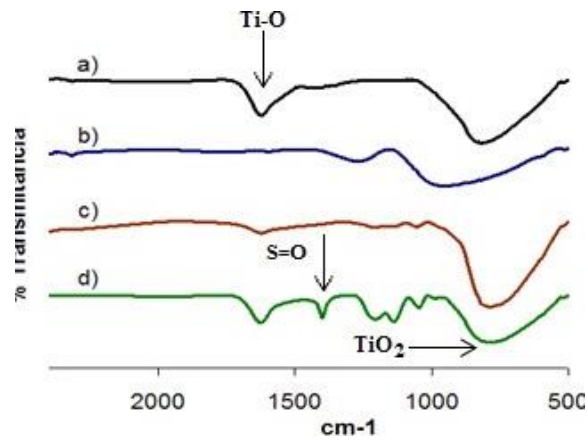


Figura 6.1 FTIR de los catalizadores a)T5 b)T9 c)TS5 d)TS9

A los materiales estudiados se les realizaron TGA y DTA, mediante los cuales se evaluaron la pérdida de peso y los cambios estructurales y químicos que tendrían lugar en ellos al ser sometidos a un tratamiento térmico. La figura 3 muestra el comportamiento térmico del catalizador T5, en la curva de TGA hay una pérdida de peso del 25% en un rango de temperatura de 25 a 400°C la cual pertenece a la eliminación de agua y a la quema de residuos orgánicos, información que se corrobora con la curva de DTA, la cual presenta un pico endotérmico a los 55°C vinculado a la desorción de agua, también se pueden observar dos picos exotérmicos en 95 y 225°C asociados a la oxidación de la materia orgánica residual en la estructura del material, el pico exotérmico a 370°C es señal de cambio en la estructura cristalina a la fase anatasa.

El termograma de la figura 4 presenta las curvas de TGA y DTA para el catalizador T9 y explica la eliminación de agua y compuestos orgánicos residuales con una pérdida de peso total del 30% entre los 31 y 450°C, lo cual queda manifiesto con un pico endotérmico de desorción en los 57°C y dos picos exotérmicos de oxidación en los 101 y 248°C, el pico exotérmico de los 424°C corresponde a la cristalización en fase anatasa.

Figura 6.2 Análisis térmico (TGA y DTA) del catalizador T5.

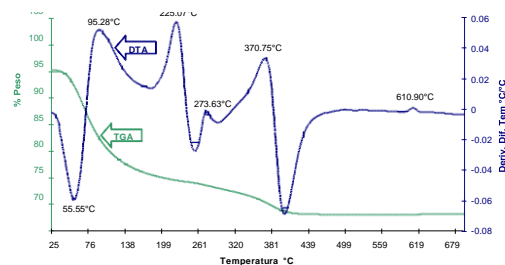
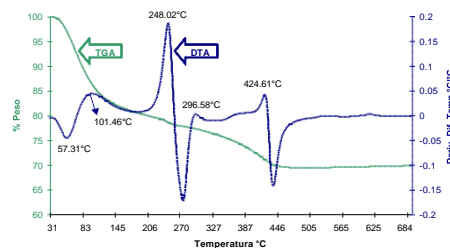


Figura 6.3 Análisis térmico (TGA y DTA) del catalizador T9



En la tabla 3 se muestran los resultados del análisis de COT y se comparan con los porcentajes de degradación obtenidos al finalizar el tiempo de reacción para cada experimento realizado. El porcentaje de degradación fue mayor que el de mineralización en todos los casos, lo cual manifiesta que los intermediarios formados son más difíciles de degradar. El catalizador TS5 presenta degradación del 100% igual que el polvo comercial, pero el porcentaje de mineralización final es ligeramente menor. El material TS9 también presenta buenos resultados al mineralizar 58% de la materia orgánica contra 47% conseguido por el polvo T9; ambos con porcentaje de degradación muy similar. El material dopado con cobre posee pobre actividad fotocatalítica.

Tabla 6.2 Degradación y Mineralización al finalizar la reacción. (Fenol)

Catalizador	Fenol ppm	% Degrada	C O	% Mineralización
Degussa	0	100	1	96.
T	13.5	7	20.6	46.
T	23.3	53.4	22.7	41.
TS	0	100	3	91.
TS	11.4	7	16.7	5
T5-Cu	44.9	1	3	4

En la tabla 4 se muestran los resultados del análisis de COT y se comparan con los porcentajes de degradación obtenidos al finalizar el tiempo de reacción para cada experimento realizado. El catalizador comercial consiguió degradación completa del 4-clorofenol, seguido del material TS5 con un 96% de degradación, en el caso de la mineralización observamos una tendencia semejante siendo el porcentaje más alto para el catalizador Degussa. Nuevamente el material dopado con cobre presenta poca actividad fotocatalítica degradando solo el 12% del componente orgánico.

Tabla 6.3 Degradación y Mineralización al finalizar la reacción. (4- Clorofenol).

Catalizador	4- Clorof	Degradación %	COT %	Mineralización %
Degussa	0	1	3.17	9
T5	20.	6	2	2
TS5	2.	9	6	8
T5-Cu	44.	1	2	8

La figura 5 señala como principales productos de reacción hidroquinona y catecol obteniendo concentraciones máximas de 9 y 4 ppm respectivamente; la degradación total de estos productos se presenta después de cinco horas, revelando en el material TS5 actividad similar a la del catalizador Degussa P25. En la figura 6 se presentan los intermediarios de reacción para el experimento realizado con el catalizador TS9, donde se observa la producción de hasta 7 ppm de hidroquinona, 2 ppm de catecol, menos de 1 ppm de benzenotriol y no hubo presencia de benzoquinona.

Figura 6.4 Intermediarios de reacción en la degradación de fenol usando el catalizador TS5.

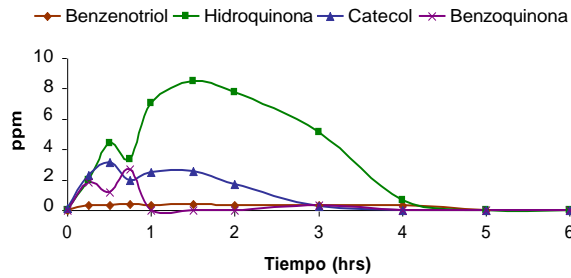
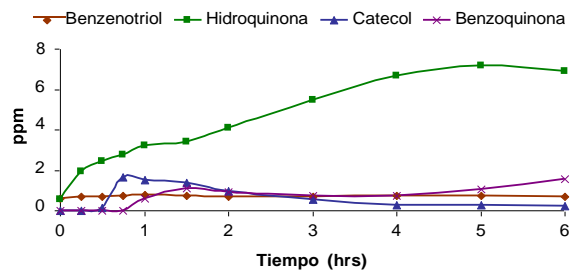


Figura 6.5 Intermediarios de reacción en la degradación de fenol usando el catalizador TS9.



6.3 Conclusiones

En general los materiales preparados presentaron buena actividad fotocatalítica, a excepción de los dopados con cobre, lo cuales alcanzaron un máximo de 12% de degradación; por otro lado el TiO_2 preparado a pH5 y sulfatado al 5% en peso presentó actividad similar al catalizador comercial Degussa P25, alcanzando 100% en la degradación de fenol y 96% en la de 4-clorofenol. Se obtuvieron como intermediarios de reacción para la degradación de fenol: hidroquinona, benzoquinona, catecol y benzenotriol; siendo hidroquinona la producida en mayor proporción.

En la degradación de 4-clorofenol se formaron los mismos intermediarios con las siguientes excepciones: formación de fenol en todos los casos y presencia de benzoquinona únicamente al utilizar el catalizador T5-Cu.

Fue posible percatarse de que la recuperación de los materiales preparados es posible por decantación, a diferencia del catalizador comercial, el cual generalmente requiere un proceso de centrifugado o filtrado por un periodo de 3 días. Lo que genera que el costo de recuperación sea más barato con los catalizadores sintetizados.

6.4 Referencias

Borzelleca, J.F., J.R.Hayes, L.W.Condie y J.L.Egle, (1985), Toxicology Letters: 29, Acute Toxicity of monochlorophenols, Dichlorophenols and Pentachlorophenols in the Mouse, 39-42.

García O.F. y col., (1998). Oxidación Catalítica de Compuestos Fenólicos en Aguas Residuales, España.

Parida K. M. , Sahu N., Biswal N. R., Naik B., Pradhan A. C.; (2008), Journal of Colloid and Interface Science, "Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light", pp. 231-237, vol. 318

Ki Hyun Yoon, Jung Sok, Chul Han, (2006), Materials Chemistry and Physics, Mamoun M. Photocatalytic behavior of TiO₂ thin films prepared by sol-gel process, 95.

Krijgsheld, K. R. y Van der Gen, A., (1986), Chemosphere: 15 (7), Assessment of the Impact of the Emission of Certain Organochlorine Compounds on the Aquatic Environment, Part I: Monochlorophenols and 2,4-dichlorophenol, 825-860.

M. A. Santana-Aranda, M. Morán-Pineda, J. Hernández, S. Castillo y R. Gómez, (2005), "Physical properties of TiO₂ prepared by sol-gel under different pH conditions for photocatalysis".