

Descomposición fotocatalítica de fenoles clorados

SANDOVAL, Guillermo*†, RAMOS, Claudia Esmeralda, LÓPEZ, Diego Alejandro, GARCÍA, Ricardo y ARREGOITIA, María Isabel

Recibido 15 de Enero, 2015; Aceptado 5 de Marzo, 2015

Resumen

El control de la contaminación ambiental a nivel mundial exige el tratamiento de las aguas residuales que contienen compuestos orgánicos recalcitrantes. Bajo este contexto, el objetivo del presente trabajo fue degradar fotocatalíticamente soluciones acuosas conteniendo 30 ppm de 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol, empleando como catalizador al TiO₂ preparado por el método sol-gel y modificado con metales pertenecientes al grupo de las "tierras raras" (samario y gadolinio). La reacción se llevó a cabo en un reactor intermitente utilizando luz ultravioleta y aire. La evolución de la reacción se siguió mediante análisis de espectroscopia UV-visible.

La introducción de Sm y Gd promovió la formación de la fase anatasa en mayor extensión, inhibiendo la cristalización de la fase rutilo. Por otra parte, en la degradación de ambas moléculas cloradas, el TiO₂ modificado resultó ser más activo que el TiO₂ puro, debido probablemente a un menor tamaño de partícula de los materiales dopados con tierras raras.

Fotocatálisis, dióxido de titanio, tierras raras, degradación de 4-clorofenol, 2,4-diclorofenol

Abstract

The pollution control worldwide requires the treatment of wastewater containing recalcitrant organic compounds. In this context, the aim of this study was photocatalytically degrade aqueous solutions containing 30 ppm of 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol, using TiO₂ catalyst prepared by sol-gel method and modified with metals of the group of "rare earth" (samarium and gadolinium). The reaction was carried out in a batch reactor using ultraviolet light and air. The reaction progress was monitored by UV-visible spectroscopy.

The introduction of Sm and Gd promoted the formation of anatase phase, inhibiting the crystallization of rutile phase. Moreover, in the degradation of both chlorinated molecules, the modified TiO₂ was more active than the pure TiO₂, probably due to a smaller particle size of the materials doped with rare earth.

Photocatalysis, titanium dioxide, rare earth, degradation of 4-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol

Citación: SANDOVAL, Guillermo, RAMOS, Claudia Esmeralda, LÓPEZ, Diego Alejandro, GARCÍA, Ricardo y ARREGOITIA, María Isabel. Descomposición fotocatalítica de fenoles clorados. Revista de Energía Química y Física 2015, 2-2: 283-287

* Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: jguillesandoval@gmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

El agua contaminada por la actividad humana e industrial puede tratarse por distintos métodos; no obstante, la remediación de aguas no es una tarea fácil debido a la gran variedad de contaminantes presentes en dichos desechos.

Los sistemas biológicos tienden a ser económicos y fáciles de operar. Algunas industrias combinan diferentes pasos de decantación, además de tratamientos biológicos aeróbicos y anaeróbicos, otras más han desarrollado biocolumnas conteniendo lodos activados que son continuamente aireados para tratar sus aguas contaminadas. Por otra parte, el ozono muestra un fuerte efecto de esterilización y desinfección ya que puede rápidamente reaccionar con contaminantes orgánicos e inorgánicos (Araña y col. 2002).

Los marcos legales, cada día más estrictos, en torno a la descontaminación de aguas residuales han impulsado a desarrollar nuevos materiales para ser utilizados en los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's). Este tipo de tecnología es empleada en el tratamiento de aguas contaminadas con moléculas orgánicas que no son tratables mediante técnicas convencionales, debido a su elevada estabilidad química y/o baja biodegradabilidad (Erdemoğlu y col. 2008, Elahmadi y col. 2009, Sakkas y col. 2010). Los PAO's son especialmente útiles como pre-tratamiento de un proceso biológico para contaminantes resistentes a la biodegradación o como post-tratamiento antes de la descarga a los cuerpos receptores. Particularmente, la degradación fotosensibilizada con dióxido de titanio (TiO_2) está bien documentada en la literatura, así como las estrategias empleadas para mejorar la eficiencia de esta tecnología (Melghit y col. 2008, Sun y col. 2009, Nakata y Fujishima 2012).

En esta investigación se destaca el desarrollo de materiales a base de TiO_2 dopados con tierras raras (Sm y Gd) con el objetivo de degradar al 4-clorofenol y al 2,4-diclorofenol aplicando procesos de oxidación avanzada.

Metodología

Los materiales fueron preparados mediante el proceso sol-gel, para lo cual se emplearon butóxido de titanio IV como precursor y 1-butanol como solvente. La solución se mantuvo en agitación constante a 65°C durante una hora para lograr una completa homogenización. Una vez concluida esta etapa, se efectuó la hidrólisis adicionando por goteo lento una mezcla de agua/1-butanol. Posteriormente, este sistema continuó dos horas más en agitación y a 65°C . El periodo de añejamiento del gel fue de 72 horas a temperatura ambiente, sometiéndolo después a un secado durante 24 horas a 100°C . Finalmente, una porción del hidróxido de titanio obtenido se calcinó por 5 horas a 500°C utilizando una velocidad de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, obteniéndose así óxido de titanio, TiO_2 .

Para sintetizar los materiales dopados con tierras raras se realizó la impregnación del hidróxido de titanio después de la etapa de secado, usando nitrato hexahidratado de gadolinio o nitrato hexahidratado de samario, respectivamente. Estos materiales fueron dopados con dos distintas cargas del metal, 0.1% y 0.5% mol.

Los fotocatalizadores obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X y se evaluaron en la degradación fotocatalítica de fenoles.

Las soluciones contaminantes (4 - clorofenol y 2,4 - diclorofenol) fueron preparadas con una concentración de 30 ppm, las reacciones de fotodegradación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio agitado e irradiado con luz UV durante 6 horas, tomando alícuotas cada 30 minutos.

Resultados

En la figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X del óxido de titanio puro, TiO_2 , así como los difractogramas correspondientes a los materiales dopados con distintas cargas de gadolinio y samario. Como se ha descrito frecuentemente en la literatura, existen tres tipos principales de estructuras cristalinas del TiO_2 : rutilo, anatasa y brokita (Fujishima y col. 2008). En este caso, las líneas de difracción indicaron predominantemente la presencia de la fase anatasa, cuyos picos característicos se localizan en 25.3 , 37.8 , 48.5 , 54 , 55.5 y 62.5° en la escala 2θ (Quiñones y col. 2014). Esta estructura cristalina es activa en aplicaciones fotocatalíticas.

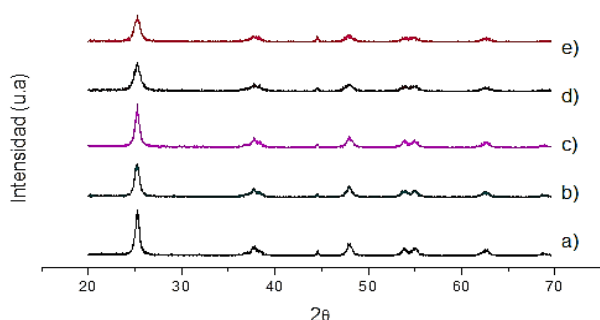


Figura 1 Patrones de difracción de rayos X de los materiales a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$, c) $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.1\%$, d) $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$, e) $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$

Li y col. (2011) indicaron la influencia de la temperatura de calcinación en el tipo de estructura cristalina desarrollada por el óxido de titanio.

Los materiales calcinados a 400°C cristalizan hacia la fase anatasa; mientras que cuando se lleva a cabo la calcinación por encima de los 500°C comienzan a surgir los picos relativos a la fase rutilo. En los materiales sintetizados no se observó la presencia de esta última fase.

Por otra parte, en los materiales modificados con un mayor contenido de metal puede observarse la disminución del tamaño promedio de cristalita, puesto que el pico localizado a 25.3° tiende a ser más amplio y de menor intensidad. De acuerdo con Shi y col. (2012), los materiales dopados con tierras raras suprimen el crecimiento del cristal del TiO_2 .

Los materiales dopados con una carga de lantánido de 0.1% mol fueron evaluados en la degradación fotocatalítica de una solución contaminante de 4-clorofenol cuya concentración inicial fue de 30 ppm. En la figura 2 se observa que los fotocatalizadores dopados lograron superar el desempeño correspondiente al material puro. Al cabo de seis horas de reacción la concentración de la solución problema disminuyó a 2 y 10 ppm, respectivamente, al usar los materiales $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.1\%$; mientras que el TiO_2 logró disminuir la concentración del contaminante hasta 12.5 ppm.

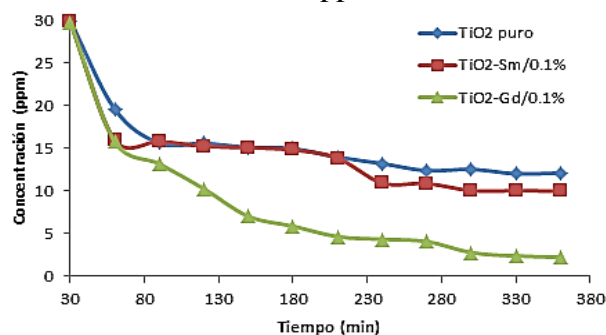


Figura 2 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol (30 ppm) usando los fotocatalizadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.1\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.1\%$

Los materiales dopados con una mayor carga de metal fueron evaluados bajo las mismas condiciones para establecer una comparación. En la figura 3 puede observarse que, después de transcurridas 3 horas de reacción, los materiales con una carga de 0.5% mol de Gd o Sm lograron una disminución de la concentración del 4-clorofenol del 83%, en cambio el TiO_2 sólo degradó al contaminante en un 50%. Al término de la reacción los fotocatalizadores $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$ degradaron completamente a la molécula contaminante, mostrando así un excelente desempeño.

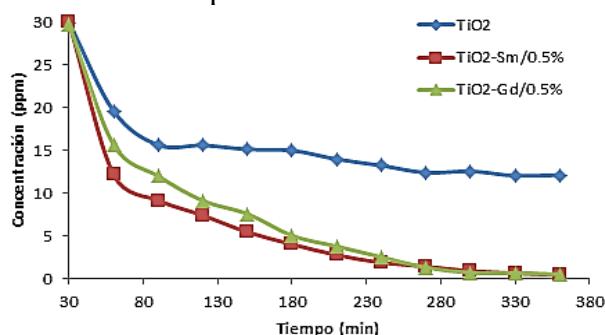


Figura 3 Degradación fotocatalítica de 4-clorofenol (30 ppm) usando los fotocatalizadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$

Las reacciones de fotodegradación del contaminante 2,4-diclorofenol se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que las reacciones de degradación del 4-clorofenol, usando los fotocatalizadores con mayor carga de metal.

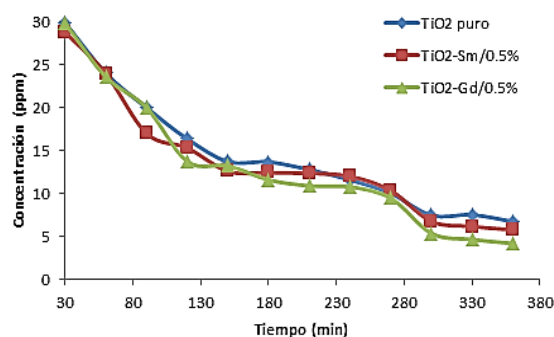


Figura 4 Degradación fotocatalítica de 2,4-diclorofenol (30 ppm) usando los fotocatalizadores TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$.

En la figura 4 se puede apreciar que a la mitad del transcurso de la reacción todos los materiales lograron degradar al contaminante en poco más del 50%. Al final de la reacción la concentración de la solución disminuyó a 7, 6 y 4 ppm al usar respectivamente los materiales TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-Sm}/0.5\%$ y $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$.

Conclusiones

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la degradación de moléculas orgánicas recalcitrantes, 4-clorofenol y 2,4-diclorofenol. Los mayores porcentajes de degradación fueron obtenidos con los fotocatalizadores que contienen una mayor carga de lantánido, siendo superior el material $\text{TiO}_2\text{-Gd}/0.5\%$. Aunque los compuestos clorados fueron sensibles a la degradación, la molécula del 2,4-diclorofenol presenta cierta resistencia a su descomposición debido a la posición en *orto* y *para* de los cloros.

Referencias

Araña J., Herrera Melián J.A., Doña Rodríguez J.M., González Díaz O., Viera A., Pérez Peña J., Marrero Sosa P.M. y Espino Jiménez V. "TiO₂-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater", *Catalysis Today*, Vol. 76, 2002, 279-289.

Elahmadi M.F., Bensalah N. y Gadri A. "Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168, 2009, 1163-1169.

Erdemoğlu S., Aksu S.K., Sayılkan F., İzgi B., Asiltürk M., Sayılkan H., Frimmel F. y Güçer Ş. "Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 155, 2008, 469-476.

Fujishima A., Zhang X. y Tryk D.A. "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", *Surface Science Reports*, Vol. 63, 2008, 515-582.

Li X., Zhang H., Zheng X., Yin Z. y Wei L. "Visible light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalysts for the degradation of 4-chlorophenol", *Journal of environmental sciences*, Vol. 23(11), 2011, 1919-1924.

Melghit K., Al-Rabaniah S.S. y Al-Amri I. "Low temperature preparation and characterization of nanospherical anatase TiO₂ and its photocatalytic activity on Congo red degradation under sunlight", *Ceramics International*, Vol. 34, 2008, 479-483.

Nakata K. y Fujishima A. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 13, 2012, 169-189.

Quiñones D.H., Rey A., Álvarez P.M., Beltrán F.J. y Li Puma G. "Boron doped TiO₂ catalysts for photocatalytic ozonation of aqueous mixtures of common pesticides: Diuron, o-phenylphenol, MCPA and terbutylazine", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, Article in press.

Sakkas V.A., Islam M.A., Stalikas C. y Albanis T.A. "Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation". *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 175, 2010, 33-44.

Shi H., Zhang T., An T., Li B. y Wang X. "Enhancement of photocatalytic activity of nano-scale TiO₂ particles co-doped by rare earths elements and heteropolyacids", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 380, 2012, 121-127.

Sun J., Wang Y., Sun R. y Dong S. "Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the WO₃-TiO₂/activated carbon (AC) photocatalyst under the UV irradiation", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, 2009, 303-308.