

Degradación de fenol utilizando catalizadores de TiO₂ dopado con Ce

Marcela V. Martín^a, Paula I. Villabrille^b, Janina A. Rosso^a

^aInstituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-UNLP, La Plata. ^bCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA), CONICET-UNLP, La Plata.

E-mail: mmartin@inifta.unlp.edu.ar

RESUMEN: Se sintetizaron, por el método sol-gel, catalizadores de TiO₂ sin dopar y dopado con Ce en diferentes proporciones (0.05, 0.1, 0.3, 0.5 y 1.0 % atómico). Se ensayaron dos temperaturas de calcinación, 400 y 600 °C. Los sólidos resultantes se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (DRS), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), medición del área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se investigó para la degradación oxidativa de fenol en suspensión acuosa. Se probaron diferentes fuentes de luz (350 nm, luz blanca y 575 nm) y reactores de vidrio y cuarzo. Se variaron las cantidades de catalizador en la suspensión (0.02 a 1.0 g L⁻¹) y las concentraciones de fenol (50 a 400 µM). En las mismas condiciones experimentales, los catalizadores calcinados a 600°C degradaron más eficientemente al fenol que los calcinados a 400°C. Según los patrones de DRX, al aumentar la temperatura de calcinación, cambió la relación entre las fases cristalinas rutilo y anatasa. En ambos casos, aunque la absorción de los catalizadores a $\lambda > 400$ nm se incrementó con el contenido de Ce (DRS), la irradiación con fuentes de luz específica no resultó en una mejor eficiencia de la degradación fotocatalítica.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema medio ambiental de gran importancia en la actualidad. En los últimos años se ha puesto en evidencia que los métodos convencionales de tratamiento de efluentes industriales no pueden remover eficazmente muchos contaminantes biorecalcitrantes y/o tóxicos. Por este motivo, es prioritario encontrar procesos alternativos que puedan eliminar eficientemente estas sustancias. En particular, la catálisis heterogénea basada en TiO₂ se encuentra dentro de las tecnologías prometedoras por su eficiencia, versatilidad y fotoestabilidad. Una de las mejoras para el empleo del TiO₂ en fotocátalisis es la modificación del material con metales, con no metales o con iones, ya que ha mostrado un enorme potencial para superar las limitaciones de absorción de luz visible y alta recombinación de los sitios reactivos que presentan las partículas prístinas de TiO₂ (Grabowska *et al.*, 2012).

Por otro lado, entre los contaminantes biorecalcitrantes, los fenoles y sus derivados son de relevancia ambiental por su toxicidad (Patel *et al.*, 2014). En este trabajo, presentamos un estudio comparativo sobre la eficacia fotocatalítica del TiO₂ sin dopar y dopado con Ce en diferentes proporciones, para la degradación oxidativa del fenol en suspensión acuosa y su relación con las características de los materiales.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los catalizadores de TiO_2 se prepararon por el método sol-gel. El procedimiento empleado fue adaptado de Choi *et al.* (2010) utilizando $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) como precursor del ión metálico. Se prepararon muestras de TiO_2 con un dopaje de 0.05 a 1.0% atómico (% at.) nominal variando la cantidad de dicha sal en la mezcla de síntesis. Los cristales obtenidos se molieron hasta obtener un polvo y se calcinaron a 400 °C o 600 °C durante 2 h, bajo atmósfera de aire. Las muestras de TiO_2 sin dopar, dopados con Ce y comercial (Degussa P25) se caracterizaron por difracción de rayos X (Philips PW-1390), espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (Bruker IFS 66), microscopía electrónica de barrido (Philips 505), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (Perkin-Elmer) y fisisorción de nitrógeno (Micromeritics ASAP 2020).

La oxidación fotocatalítica de fenol en suspensiones acuosas de catalizador, se llevó a cabo en reactores discontinuos de vidrio o cuarzo de 100 ml de capacidad con geometría de tipo cilíndrica (con 3 cm de diámetro), a 298 K, en aire y con agitación continua. Para cada ensayo, la mezcla de reacción se obtuvo mediante la dispersión por ultrasonido de las cantidades correspondientes de catalizador, fenol (PA, Baker) y agua ultrapura (filtrada mediante un sistema Millipore Milli-Q: resistividad $>18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ y $< 20 \text{ ppb}$ de carbono orgánico). Se utilizó un fotoreactor Rayonet RPR-100 (Southern New England Ultraviolet Company) con lámparas intercambiables de diferentes longitudes de onda (blanca, 350 o 575 nm). Los espectros correspondientes se muestran en la Figura 1. En la misma se indica también la longitud de onda de corte correspondiente al reactor de vidrio. La información detallada del equipo puede encontrarse en el sitio web: <http://www.rayonet.org/reactors.htm>

El muestreo se realizó de forma periódica. La concentración de fenol y de productos de degradación (1,4-benzoquinona, catecol e hidroquinona) 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 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 50/50/0.1 (v/v/v) como mezcla eluyente a flujo constante de 0.1 mL min^{-1} y los correspondientes patrones.

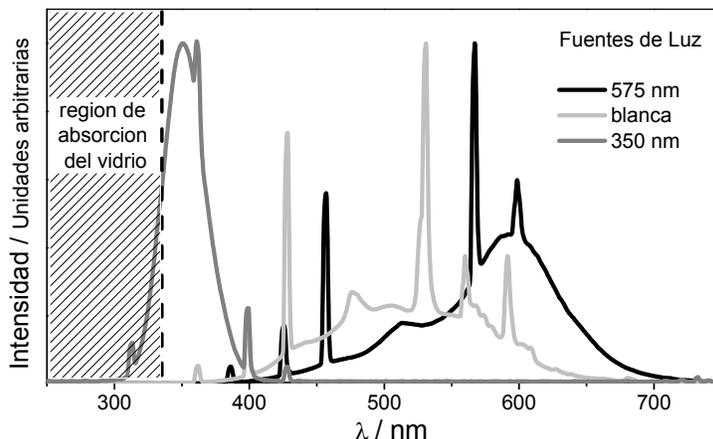


Figura1.- Espectros de emisión de las fuentes de luz y región de absorción del reactor de vidrio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los patrones de DRX de los catalizadores de TiO_2 . Para todas las muestras calcinadas a 400°C se determinó la presencia de la fase anatasa únicamente. El TiO_2 sin dopar calcinado a 600°C solo presentó la fase rutilo y para los catalizadores dopados con Ce y calcinados a 600°C , se observó la presencia de ambas fases, anatasa y rutilo. Es decir, la presencia de cerio estabiliza la fase anatasa a dicha temperatura. Por ejemplo, para 0.1Ce a 600°C , se determinó 81% de anatasa y 19% de rutilo.

No se observaron picos de difracción que pudieran atribuirse al dopante. Este resultado sugiere que los niveles de dopaje o el tratamiento térmico que fueron empleados no indujeron la formación de fases discretas de óxido de cerio como impurezas (Aman *et al.*, 2012). Debido a la dificultad que presentan los iones $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ para sustituir los iones Ti^{4+} en la red (Nguyen-Phan *et al.*, 2009), es de esperar que las impurezas metálicas sean de tamaño nanoscópico o estén bien dispersadas en la superficie (Choi *et al.*, 2010). Además, los materiales dopados con Ce presentan una disminución de la cristalinidad con el aumento de nivel de Ce.

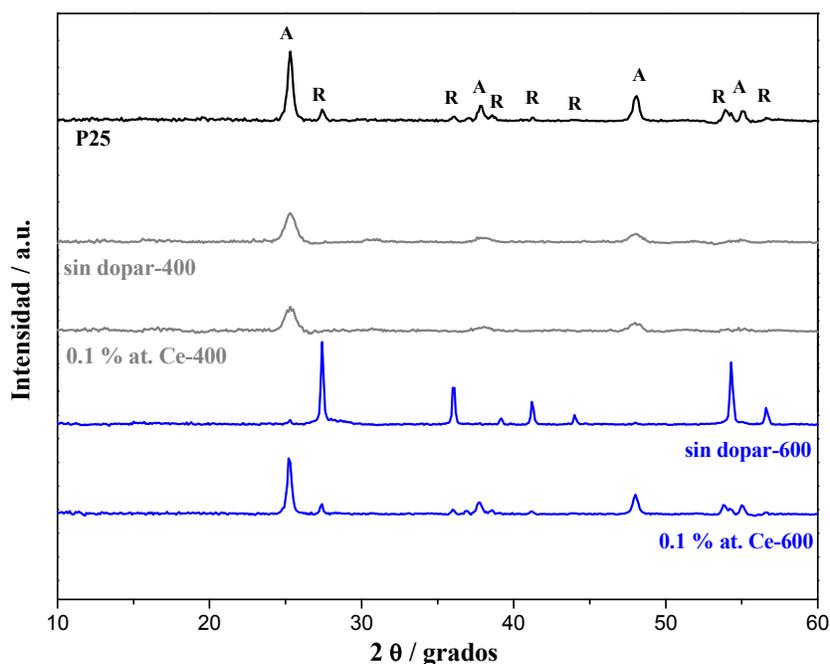


Figura 2.-Patrones de DRX de algunos de los catalizadores de TiO_2 sintetizados (sin dopar, dopados con 0.1 % atómico de Ce, calcinados a 400 o 600°C) comparados con TiO_2 comercial P25.

Los espectros de absorción de las muestras se evaluaron por DRS UV-visible. El catalizador de TiO_2 sintetizado sin dopar, calcinado a 400°C mostró absorción a $\sim 400\text{ nm}$, región característica de la fase anatasa (Coronado *et al.*, 2002) mientras que el calcinado a 600°C presentó una banda de absorción a 410 nm , la cual es característica de la fase rutilo (Yan *et al.*, 2014). La incorporación de cerio en el TiO_2 a las dos temperaturas de calcinación indujo un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción que se correlaciona con el contenido de Ce en el material, tal como fue observado por otros autores: Coronado *et al.*

(2002) y Xiao *et al.* (2006). En la Tabla 1 se presentan los valores de energía de banda prohibida, estimados como se describe en la literatura (Zhou *et al.*, 2011).

Tabla 1.-Propiedades ópticas y texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	UV-Vis	Fisisorción de N ₂
	Energía de banda prohibida (eV)	Area Superficial BET (m ² /g)
P25	3.16	81.9
Sin dopar-400	3.02	87.4
0.1 % at. Ce-400	2.90	83.9
0.3 % at. Ce-400	2.81	107.5
0.5 % at. Ce-400	2.70	152.1
Sin dopar-600	3.07	4.8
0.1 % at. Ce-600	2.80	27.7

Las imágenes de SEM de las partículas de TiO₂ calcinadas a 400 °C sin dopar y dopado (no se muestran aquí) indican que las partículas están parcialmente agregadas y sus superficies son claramente ásperas. Los bordes de las partículas son rectos y sus esquinas agudas. No hay diferencias en la morfología debidas al dopaje de Ce. Las imágenes de SEM que se obtuvieron fueron similares para todos los catalizadores sintetizados.

Los patrones de FTIR (no mostrado aquí) presentan picos correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los grupos OH (3421-3427 cm⁻¹) y a las vibraciones de flexión de las moléculas de agua adsorbidas (1624-1631cm⁻¹). No se detectaron bandas relacionadas con especies de Ce, debido al estado altamente disperso de estas especies en las muestras y al relativamente bajo contenido de Ce (Zhan *et al.*, 2014). Las principales bandas por debajo de 1000 cm⁻¹, se atribuyeron a las vibraciones de flexión Ti-O y Ti-O-Ti. Estas muestran un ligero corrimiento para los catalizadores de TiO₂ dopado con Ce debido a la formación de enlaces Ti-O-Ce (Jyothi *et al.*, 2011).

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron para evaluar las propiedades texturales de los catalizadores (Figura 3). Estas mostraron un comportamiento característico al tipo IV, de acuerdo con la clasificación funcional de Brunauer-Deming-Deming-Teller, con un ciclo de histéresis causado por condensaciones capilares dentro de los mesoporos (Sing *et al.*, 1985).

En la Tabla 1 se muestra los valores de área superficial BET para los catalizadores sintetizados. Para el TiO₂ dopado con Ce el volumen de adsorción fue mayor que para el sin dopar, lo que indica un área superficial ligeramente mayor. El área superficial específica para los catalizadores calcinados a 400°C aumentó de 87.4 m² g⁻¹ para el catalizador sin dopar a 152.1 m² g⁻¹ para la muestra dopada (0.5% at. Ce).

De acuerdo con el análisis BET de la muestra 0.1 % at. Ce, el aumento de la temperatura de calcinación reduce el área de superficie de 83.9 m² g⁻¹(400 °C) hasta 27.7 m² g⁻¹ (600 °C), lo cual resulta en el detrimento de la cantidad de sitios activos donde los reactivos podrían ser adsorbidos.

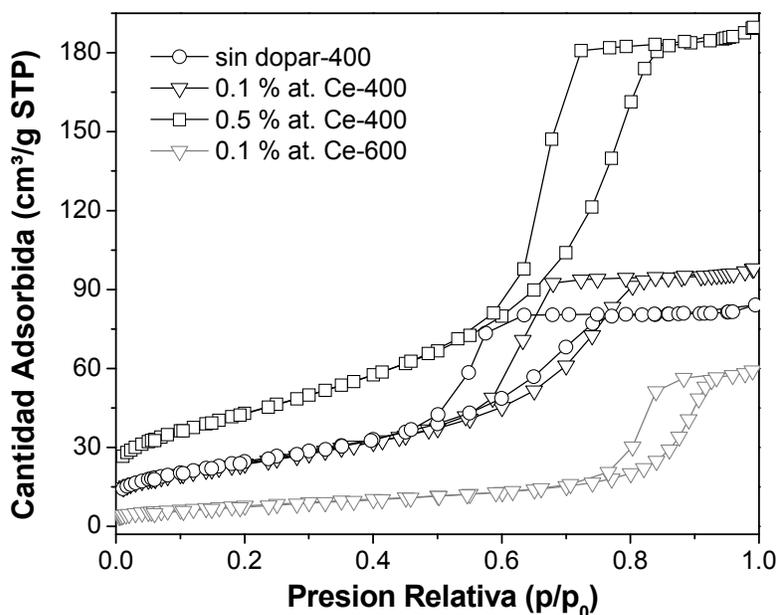


Figura 3.-Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de algunos de los catalizadores de TiO₂ sintetizados (sin dopar, dopados con Ce, calcinados a 400 o 600 °C).

La actividad fotocatalítica de los materiales sintetizados se investigó para la degradación oxidativa de fenol en suspensión acuosa. En experimentos preliminares, se variaron las cantidades de catalizador en la suspensión donde se determinó 1.0 g L⁻¹ como la cantidad óptima. Además, para los ensayos que se muestran a continuación se eligió trabajar con 50 μM de fenol.

Se realizaron dos ensayos como controles. En uno de ellos se irradió una solución acuosa de fenol (sin catalizador) y en el otro se siguió la evolución de una solución acuosa de fenol con catalizador (sin irradiación). Ninguno de ellos presentó degradación de fenol.

La Figura 4 muestra el porcentaje de degradación después de 3 horas (con lámpara de 350 nm) y 5 horas de irradiación (con lámparas de luz blanca y 575 nm). Para los materiales calcinados a 400°C se observó que el agregado de cantidades crecientes de Ce condujo a una menor eficiencia en la degradación de fenol (para las tres lámparas utilizadas). Además, los ensayos a 350 nm presentaron mejores resultados que las otras lámparas.

Sin embargo, al calcar a mayor temperatura (600°C), se encontró un comportamiento diferente: un máximo en la degradación de fenol (alrededor 90%) para materiales dopados con Ce en el rango 0.05 a 0.3 % at.

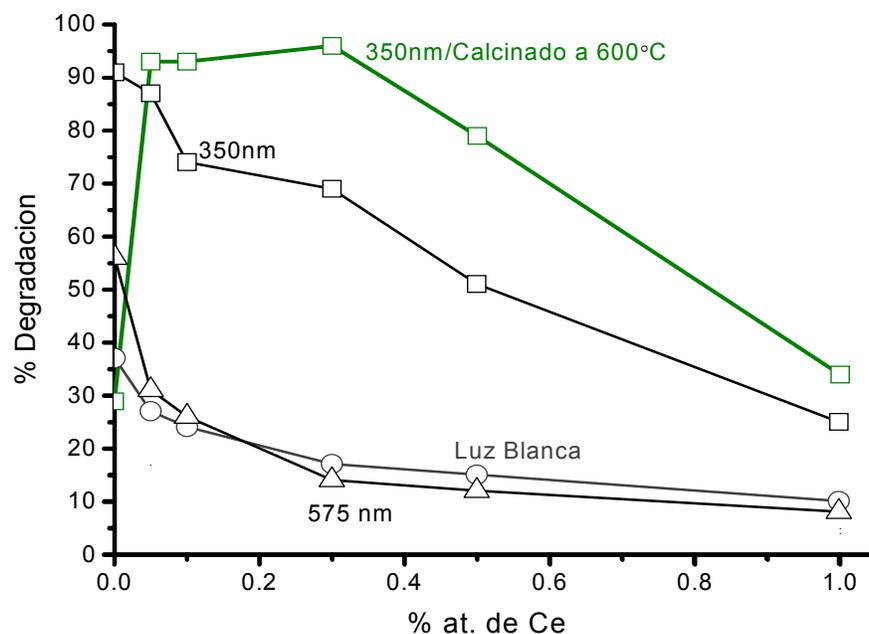


Figura 4. Porcentaje de degradación de fenol sobre TiO₂ sin dopar y dopado con Ce calcinado a 400°C (**en negro**) y a 600°C (**en verde**), bajo diferentes fuentes de irradiación de luz UV-Vis. Condiciones de reacción: catalizador 1.0 g L⁻¹, [fenol]₀ = 53 μM.

CONCLUSIONES

Aunque la absorción de los catalizadores a $\lambda > 400$ nm se incrementó con el contenido de Ce (DRS), la irradiación con fuentes de luz específica (luz blanca, 575nm) no resultó en una mejor eficiencia de la degradación foto-catalítica.

Teniendo en cuenta los resultados de DRX de las muestras dopadas con Ce, también se puede concluir, que el dopaje con Ce limitó el tamaño de los cristales dando lugar a una mayor área superficial específica. Sin embargo, el aumento de área superficial no se correlaciona con la fotoactividad de los catalizadores sintetizados.

En las mismas condiciones experimentales, 1.0 g L⁻¹ de catalizador y 50 μM de fenol, los materiales dopados calcinados a 600 °C degradaron más eficientemente al fenol que los calcinados a 400°C. Como ya se mencionó, al aumentar la temperatura de calcinación, se favoreció la aparición de la fase rutilo (DRX), generando materiales que presentan ambas fases. Esta observación coincide con la mejora en la fotoactividad de materiales dopados, debido a la presencia de las dos fases, informada por otros autores (Choi et al., 2010).

REFERENCIAS

Anpo, M., 2000. Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry. Pure and Applied Chemistry 72, 7, pp. 1265–1270.

- Aman, N., Satapathy, P.K., Mishra, T., Mahatoa, M. y Das, N.N., 2012. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous cerium doped TiO₂ as visible light sensitive photocatalyst. *Materials Research Bulletin* 47, pp. 179–183.
- Choi, J., Park, H. y Hoffmann, M. R., 2010. Effects of single metal-ion doping on the visible-light photoreactivity of TiO₂. *J. Phys. Chem. C* 114, pp. 783–792.
- Coronado, J. M., Maira, A. J., Martínez-Arias, A., Conesa, J. C. y Soria, J., 2002. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 150, pp. 213–221.
- Grabowska, E., Reszczynska, J. y Zaleska, A., 2012. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research* 46, pp. 5453–5471.
- Jyothi, C.K., Jaimy, K.B., Ghosh, S., Sankar, S., Smitha, V.S. y Warriar, K.G.K., 2011. Titania–lanthanum phosphate photoactive and hydrophobic new generation catalyst. *Journal of Solid State* 184, pp. 1867–1874.
- Nguyen-Phan, T.-D., Song, M.B., Kim, E.J. y Shin, E.W., 2009. The role of rare earth metals in lanthanide-incorporated mesoporous titania. *Microporous and Mesoporous Materials* 119, pp. 290–298.
- Patel, N., Jaiswal, R., Warang, T., Scarduelli, G., Alpa Dashora, Ahuja, B.L., Kothari, D.C. y Miotello, A., 2014. Efficient photocatalytic degradation of organic water pollutants using V–N-codoped TiO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental* 150–151, pp. 74–81.
- Sing, K., Everett, D.H., Haul, R.A.W. y et al., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid interface with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry* 57, pp. 603–319.
- Xiao, J., Penga, T., Lia, R., Penga, Z. y Yan, C., 2006. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles. *J. Solid State Chem.* 179, pp. 1161–1170.
- Zhan, C., Chen, F., Yang, J., Dai, D., Cao, X. y Zhong, M., 2014. Visible light responsive sulfated rare earth doped TiO₂@fumed SiO₂ composites with mesoporosity: Enhanced photocatalytic activity for methyl orange degradation. *Journal of Hazardous Materials* 267, pp. 88–97.
- Zhou, G.L., Sun, H.Q., Wang, S.B., Ang, H.M. y Tade M.O., 2011. Titanate supported cobalt catalysts for photochemical oxidation of phenol under visible light irradiations. *Sep. Purif. Technol.* 80, 626–634.