

Fotodegradación catalítica de compuestos tóxicos provenientes de aguas residuales con catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-X}$

Estrada Barrientos José Francisco, Gordillo Guzman Isidro Emanuel, Hernández Pérez Arath, Rivera Mendoza Mayerli Cristina, Olalde Galindo Alondra Aleida, Quintanilla Muñoz Kevin Andani, Claudia Martínez Gómez
¹Departamento de Química, División de ciencias naturales y exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n claudia.martinez@ugto.mx

Resumen

En la actualidad la escases de agua potable es uno de los grandes problemas que enfrenta la humanidad, esto es derivado de la sobreexplotación demográfica y el uso indiscriminado de los recursos hídricos por grandes industrias, y a su mal disposición y tratamiento antes de verterlas en ríos o subsuelos, una posible alternativa para este problema es el reciclaje de aguas residuales. Sin embargo el tratamiento de aguas residuales puede ser un problema muy complejo debido a la gran variedad de químicos y niveles de concentración de estos, pero gracias a investigaciones realizadas en las últimas 3 décadas se han generado nuevas tecnologías capaces de degradar una amplia gama de estos contaminantes, dentro de las cuales cabe mencionar a los procesos de oxidación avanzada, los cuales han mostrado resultados alentadores, sin embargo el tratamiento de oxidación fotocatalítico presenta una ventaja sobre las técnicas comúnmente utilizadas como el tratamiento primario y secundario, pues estos son ineficaces en la eliminación del color y toxicidad debido a la presencia de estructuras polifenólicas y la fotocatalisis ha mostrado ser capaz de mineralizar colorantes y contaminantes fenólicos a diferentes concentraciones. En este proyecto se planteó la degradación del 2,4,6 triclorofenol (2,4,6-T) con materiales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubierta por semiconductores, en este estudio se observó que el catalizador más activo fue el de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubierta con TiO_2 .

Palabras clave: fotodegradación 2,4,6 triclorofenol; Alúmina recubierta

Introducción

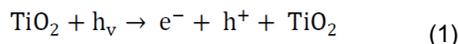
El reciclaje de agua residual es imprescindible debido a la escases que impera actualmente, sin embargo, ha sido complicado por los contaminantes que se vierten en ella procedentes de diversas industrias. El 2,4,6-triclorofenol es un contaminante ambiental que se ha encontrado en lagos de agua dulce como los grandes lagos. En modelos animales, el consumo de 2,4,6-triclorofenol conduce a una mayor incidencia de linfomas, leucemia y cáncer de hígado. Está clasificado como Grupo B2 (carcinógeno humano probable) por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [1,2]. El grado técnico de esta sustancia puede contener dibenzodioxinas policloradas (PCDD), dibenzofuranos policlorados (PCDF) y otros contaminantes, los cuales no son capaces de ser degradados por medio naturales, por ese motivo la comunidad científica está interesada en el desarrollo y mejora de nuevos y mejores métodos para la degradación de estos contaminantes.

Debido a esto, la ciencia y la tecnología han trabajado de la mano una de la otra para elaborar eficaces procesos y técnicas para la purificación y la preservación de las aguas residuales. Con esto han surgido un sinnúmero de procesos que pueden resultar útiles para la purificación del agua. Entre estos han destacado algunos como los procesos de oxidación avanzada (POA's), los cuales han dado resultados alentadores al mostrar degradar una amplia gama de compuestos tóxicos, sin embargo es el proceso de fotocatalisis el que más ha llamado la atención debido a que es un proceso que se lleva a cabo a condiciones ambientales y su principal fuente de energía en laboratorio son lámparas UV y el sol.

En el proceso fotocatalítico, los contaminantes orgánicos son destruidos en presencia de un semiconductor usado como fotocatalizador (por ejemplo, TiO_2 y ZnO etc...), para lo cual se requiere de una fuente de luz (en este caso luz UV), y un agente oxidante como el oxígeno. Solamente los fotones con energías superiores a la energía de banda prohibida (E_g) pueden dar lugar a la excitación de los electrones de la banda de valencia (BV) que a su vez promueven las reacciones posibles. La absorción de fotones con longitudes de onda de

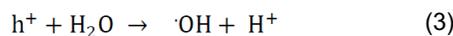
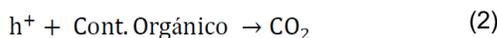
energía más bajas que ΔE o con longitudes de onda más largos provocan la disipación de energía en forma de calor. La iluminación de la superficie fotocatalítica con energía suficiente conduce a la formación de un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción (BC).

El hueco positivo actúa como agente oxidante interactuando con el contaminante y con el agua de la reacción para producir radicales $\cdot OH$, mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido sobre el fotocatalizador (TiO_2). La activación de TiO_2 por luz UV puede ser representado en la Fig. 1 explicado por los siguientes pasos:



En esta reacción el h^+ es un agente oxidante muy poderoso, así como el e^- es un agente reductor muy fuerte. La reacción de oxidación y la de reducción se representan con los siguientes pasos:

Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Degradación de contaminantes orgánicos

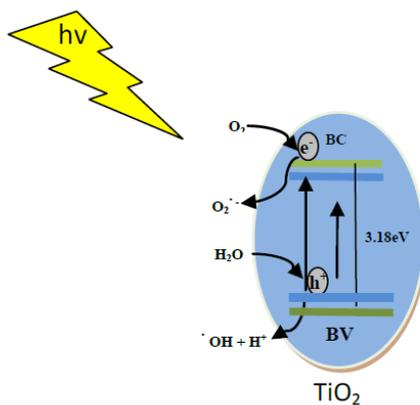
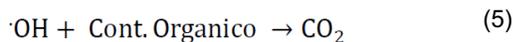


Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico.

En este proceso son indispensables la energía de activación y un fotocatalizador para mineralizar compuestos tóxicos a CO_2 y H_2O como principales productos de reacción. En la fotocatalisis heterogénea, se emplean materiales semiconductores como lo son: CeO_2 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 .

Existen diferentes métodos de síntesis para catalizadores dentro de los cuales se encuentran el método sol-gel, coprecipitación, hidrotermal, impregnación, etc; sin embargo, es imprescindible la búsqueda de métodos que ofrezcan sencillas, bajos costos y sobre todo que sean amigables con el medio ambiente, en este tenor el método de impregnación es un método bastante noble el cual ofrece las características antes mencionadas, debido a esto en este proyecto se planteó la síntesis de materiales por el método de impregnación vía húmeda de materiales semiconductores sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual es un material que ofrece resistencia térmica, área específica elevada, bajo costo, abundante y no tóxico.

Metodología y resultados

Los catalizadores fueron sintetizados por el método de impregnación vía húmeda, los reactivos utilizados fueron Hidroxido de aluminio, oxido de cerio, isopropoxido de Titanio y acetilacetonato de Zinc, todos marca Sigma aldrich. Para la obtención de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se calino el hidróxido de aluminio a 600°C durante 6 horas y posteriormente se impregno vía húmeda con la cantidad de cada uno de los precursores requerida para obtener 15% en peso de cada uno, por último, estos materiales fueron tratados a 400°C durante 4 horas.

Los materiales fueron etiquetados de la siguiente manera, Y-Al para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Y-Al-Ti para la alúmina recubierta por TiO_2 , Y-Al-Ce para la alúmina recubierta por CeO_2 y Y-Al-Zn para la alúmina recubierta por ZnO .

En la Fig. 2 se muestran los espectros de UV-vis para los diferentes materiales sintetizados, en este se observa los espectros obtenidos para los diferentes materiales y es claro que el material Y-Al muestra un comportamiento aislante a diferencia de los otros materiales, los resultados para la obtención de los valores de band gap se muestran en la tabla 1, en esta se observa que debido a la interacción que existe entre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los semiconductores, al modificar sus valores de band gap.

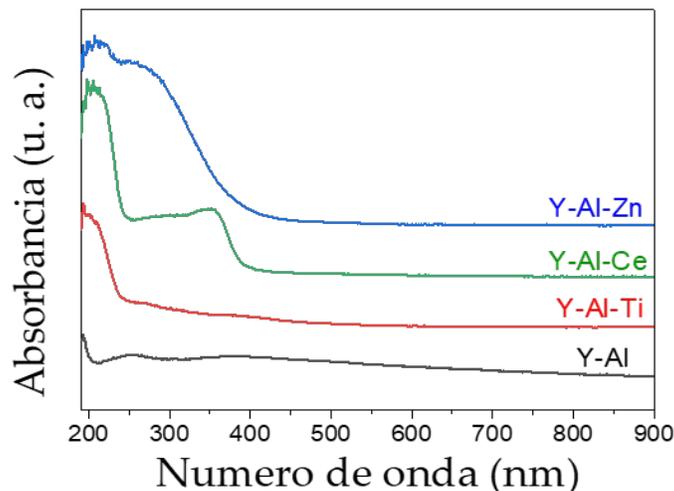


Figura 2. Espectroscopia de UV-vis para los catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubierta por TiO_2 , ZnO y CeO_2 .

En la Fig. 3 se observa el resultado de la evaluación fotocatalítica de los materiales para la degradación del 2,4,6 triclorofenol, en esta figura se observa que la alúmina recubierta con TiO_2 presenta la mayor actividad degradando más del 90 % del contaminante, seguido del material de Cerio y por último el de ZnO , cabe

recalcar que se observa adsorción del contaminante debido a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sin embargo, este es desorbido posteriormente y degradado, además se muestra la reacción de fotólisis la cual no es capaz de degradar más que el 20% del contaminante.

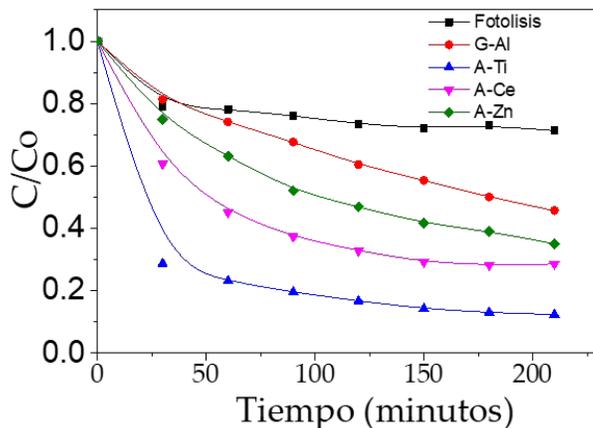


Figura 3. Velocidad de degradación relativa del 2,4,6 triclorofenol con los catalizadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recubierto por TiO_2 , ZnO y CeO_2 .

Tabla 1. Materiales sintetizados y valores de bandgap

Catalizador	Semiconductor	Bandgap (eV)
Y-Al	----	--
Y-Al-Ti	TiO_2	4
Y-Al-Ce	CeO_2	4.6
Y-Al-Zn	ZnO	2.4

Conclusiones

En este estudio se observó que el valor de band gap fue modificado debido a la interacción de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con los semiconductores, siendo que normalmente el TiO_2 da un valor de band gap de 3.2, y este fue modificado ampliando su ancho de banda a 4.

En el proceso de fotodegradación se observó una fuerte adsorción de la molécula lo cual permite que el fotocatalizador este más en contacto con la molécula a degradar aumentando de esta manera su actividad.

El TiO_2 demostró ser más activo en comparación con los demás materiales semiconductores quienes también demostraron un buen desempeño en la fotodegradación del 2,4,6-T, degradando más del 50% del total del contaminante.

Referencias

- Mostafalou, S.; Abdollahi, M. Pesticides: An update of human exposure and toxicity. *Arch. Toxicol.* **2017**, *91*, 549-599.
- Michałowicz, J. Pentachlorophenol and its derivatives induce oxidative damage and morphological changes in human lymphocytes (in vitro). *Arch. Toxicol.* 2010, *84*, 379–387.
- M. Jin, X. Chen, B. Pan, Simultaneous determination of 19 chlorophenols in water by liquid chromatography-mass spectrometry with solid-phase extraction, *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* 2006, *29*, 1369–1380.
- G. Lente, J.H. Espenson, Oxidation of 2,4,6-trichlorophenol by hydrogen peroxide, comparison of different iron-based catalysts, *Green Chem.* 2005, *7*, 28–34.
- Claudia Martínez-Gómez, Israel Rangel-Vázquez, Ramon Zarraga, Gloria del Ángel, Beatriz Ruíz-Camacho, Francisco Tzompantzi, Esmeralda Vidal-Robles y Alejandro Pérez-Larios, Photodegradation and Mineralization of Phenol Using TiO₂ Coated γ -Al₂O₃: Effect of Thermic Treatment Processes, (2022), *10*(6), 1186.
- Noé Rodríguez-Barajas, Luis Becerra-Solano, Yanet Karina Gutiérrez-Mercado, Monserrat Macías-Carballo, Claudia M. Gómez y Alejandro Pérez-Larios. Study of the Interaction of Ti–Zn as a Mixed Oxide at Different pH Values Synthesized by the Sol–Gel Method and Its Antibacterial Properties. *Nanomaterials*, (2022). *12*(12), 1948.