

EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂ DOPADO CON Pd PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL

Paucar Coradini, Irina¹

¹INTEC (UNL-CONICET) - Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

Directora: Satuf, María Lucila
Co-directora: Martin, Marcela Vanessa

Área: Ingeniería

Palabras claves: Fotocatálisis, Fenol, Microrreactores

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el aumento de los estándares de vida y el mayor consumo de las sociedades modernas ha agravado los problemas de contaminación del aire, del agua y del suelo. Debido a la naturaleza refractaria de numerosos contaminantes, los procesos de tratamiento convencionales no logran eliminarlos completamente del ambiente. En estos casos, es posible aplicar los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs). Los PAOs constituyen un grupo de tecnologías limpias que permiten degradar químicamente los contaminantes y transformarlos en sustancias inocuas. La fotocatalisis heterogénea es un PAO que emplea radiación y un sólido semiconductor como catalizador. Cuando el catalizador absorbe fotones de energía mayor o igual a la energía de separación de bandas, se generan portadores de carga en el interior de la partícula, huecos y electrones, los cuales pueden migrar hacia la superficie del catalizador y participar de reacciones de oxidación-reducción con compuestos químicos. Dentro de los sólidos semiconductores usados como catalizadores, el dióxido de titanio (TiO₂) ha sido el más empleado para aplicaciones ambientales debido a su alto poder oxidante, su baja toxicidad, su estabilidad química y su bajo costo. No obstante, el desarrollo de nuevos catalizadores que permitan un mayor aprovechamiento de la radiación solar constituye uno de los desafíos científicos más relevantes en el campo de la fotocatalisis. En particular, el dopaje con paladio (Pd-TiO₂) ha mostrado buenos resultados para la degradación de contaminantes orgánicos (Banerjee et al, 2016; Yurdakal et al., 2017).

Por su parte, el empleo de microrreactores para el desarrollo de reacciones químicas presenta numerosas ventajas. Fundamentalmente, permiten un mayor control sobre las variables de operación favoreciendo la reproducibilidad de las reacciones, minimizan el consumo de reactivos y la generación de residuos, y permiten una rápida optimización de las condiciones de reacción. Estas características convierten a los microrreactores en plataformas ideales para evaluar la actividad de nuevos fotocatalizadores (Satuf et al., 2019).

En el presente trabajo se estudió la eficiencia de degradación de fenol, como contaminante modelo, mediante fotocatalisis con dióxido de titanio dopado con paladio, empleando un microrreactor.

OBJETIVOS

Caracterizar películas fotocatalíticas de dióxido de titanio dopado con paladio.

Evaluar su actividad para la degradación de fenol, empleando un microrreactor y luz solar simulada.

Título del proyecto: Desarrollo de microdispositivos fotocatalíticos para aplicaciones ambientales
Instrumento: PICT
Año convocatoria: 2018
Organismo financiador: ANPCYT
Directora: Satuf, María Lucila

METODOLOGÍA

Las películas de TiO₂ sin dopar y dopado con 0.1 % atómico (% at.) de Pd empleadas en este trabajo fueron preparadas por el grupo de la Dra. Villabrille (CONICET/UNLP). Los fotocatalizadores de TiO₂ dopado con Pd se prepararon por el método sol-gel. La inmovilización de los mismos sobre las placas de vidrio borosilicato se realizó por la técnica de *dip coating* (Martin et al., 2019).

Caracterización de los fotocatalizadores

Las muestras de TiO₂ puro y dopado con Pd en polvo se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX, SHIMADZU) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, Specs Multitechnique). Las mediciones de transmitancia y reflectancia difusa de las películas se realizaron por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS, Optronic). La masa de TiO₂ inmovilizada en las placas por cm² de soporte se midió mediante una técnica espectrofotométrica adaptada de Jackson y col. (1991).

Evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación de fenol

Para estudiar la degradación fotocatalítica del fenol, se utilizó el dispositivo experimental que se muestra en la Figura 1.a. El mismo consiste en un microrreactor, un simulador solar (ORIEL), un sistema de recolección de muestras a la salida del reactor, y una bomba de jeringa (APEMA PC11UBT) que impulsa la solución de fenol a través del reactor. En la Figura 1.b. se esquematiza el microrreactor utilizado de flujo continuo plano. El volumen del reactor irradiado (V_R) fue de 209 μL. La ventana del reactor es una placa de vidrio de borosilicato (7 cm x 3 cm x 0,2 cm), que se utilizó como soporte para inmovilizar los catalizadores.

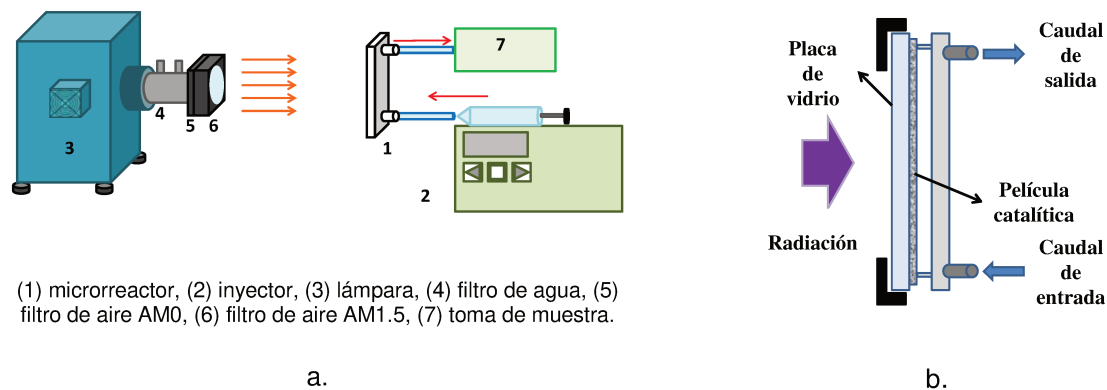


Figura 1: a. Dispositivo experimental, b. Esquema del microrreactor

Ensayos de control

Control de adsorción: Para evaluar la adsorción del fenol sobre las películas de catalizador (sin radiación), se realizó un ensayo empleando el vidrio con el catalizador correspondiente y manteniendo el simulador solar apagado.

Control de fotólisis: Para evaluar la fotólisis (degradación del fenol por acción de la radiación solamente), se empleó una placa sin catalizador con el simulador solar encendido.

Ensayos de degradación fotocatalítica (catalizador+radiación)

Se evaluó la degradación de soluciones acuosas de fenol 50 μ M, bajo un flujo de radiación UV-Vis proveniente de un simulador solar. Para la cuantificación del fenol, se utilizó un equipo de HPLC con detector UV (Waters) en las siguientes condiciones: columna YMC-Triart C18, fase móvil 50/50 (v/v) CH₃CN/H₃PO₄(0.2%). Se realizaron experiencias a diferentes flujos de radiación incidente sobre la pared catalítica, variando la distancia entre el simulador solar y el microrreactor (7 cm y 10 cm), empleando caudales en el rango (Q=17-167 μ L min⁻¹). Los ensayos se realizaron a pH inicial 8.

RESULTADOS

Caracterización de los catalizadores

A partir de los patrones de DRX de los catalizadores de TiO₂ sin dopar y dopado con Pd se identificó la presencia de la fase anatasa. No se observaron picos de difracción que pudieran atribuirse al paladio.

Tabla 1: Propiedades estructurales y ópticas de los fotocatalizadores sintetizados.

Catalizador	DRX	XPS
	Tamaño de cristales ^a (nm)	Contenido superficial Pd/Ti (%)
	Anatasa	
TiO ₂	8,04	0,0
TiO ₂ dopado con Pd 0,1% at.	7,18	0,5

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

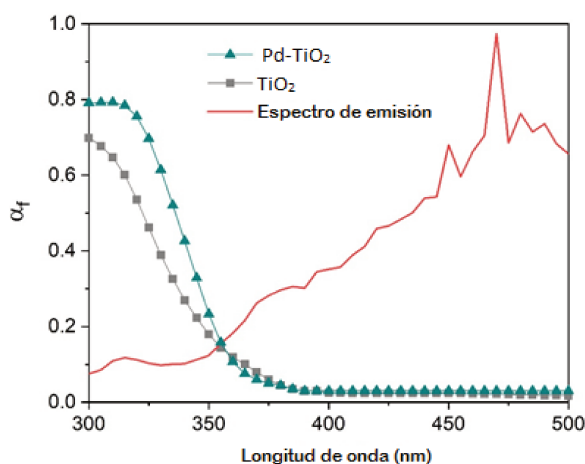


Figura 2: Espectros de la fracción de energía absorbida por las películas de TiO₂ sin dopar y dopado con Pd.

Los resultados del contenido de Pd superficial obtenidos del análisis XPS también se proporcionan en la Tabla 1. El contenido de Pd superficial expresa la relación atómica entre Pd y Ti en la superficie del catalizador. Los resultados obtenidos aquí mostraron que la cantidad de ión paladio en la superficie de los catalizadores de TiO₂ dopado es mayor que la del seno del material (teniendo en cuenta la concentración nominal).

A partir de los valores experimentales obtenidos de transmitancia y reflectancia difusa, se calculó la fracción de energía absorbida por cada una de las películas fotocatalíticas para una determinada longitud de onda, Figura 2.

La cantidad de TiO₂ inmovilizado, evaluada por la técnica de Jackson, fue de 0,10 mg por cm² de soporte.

Experimentos de fotodegradación

Con respecto a los ensayos de adsorción, para las películas de TiO₂ sin dopar y Pd-TiO₂ se observó una adsorción de fenol inferior al 5%. Con respecto a los ensayos de fotólisis, no se observaron cambios significativos en la concentración de fenol por acción de la radiación exclusivamente.

En la Figura 3 se muestra la degradación de fenol con las películas de TiO₂ sin dopar y dopado con Pd 0.1% at. (Conversión vs. Caudal) a las distancias de reactor-simulador de 10 cm y 7 cm. Para ambas películas, el valor de conversión máximo se obtuvo con el caudal más bajo probado (16.6 μL min⁻¹). La conversión de fenol disminuyó cuando aumentó el caudal como resultado de la reducción del tiempo de residencia de las moléculas de

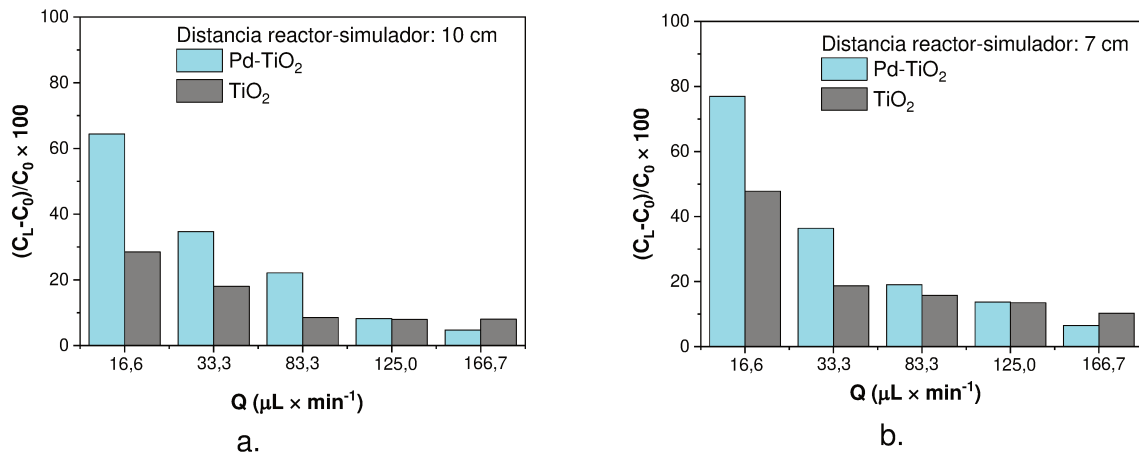


Figura 3: Degradación de fenol con las películas de TiO₂ sin dopar y dopado con Pd 0.1% at. (Conversión vs. Caudal) para las distancias de reactor simulador de: a. 10 cm y b. 7 cm.

contaminante dentro del reactor. Para el mismo caudal (16,6 μL min⁻¹) para la distancia de 7 cm, el 79% de conversión de fenol se logró con la película dopada con Pd, mientras que solo el 48% se obtuvo con la película sin dopar. La mejora en la degradación de fenol con el dopaje con Pd podría atribuirse a dos efectos: i) la mayor absorción de radiación de la película, como se observa en la Figura 2; y ii) la reducción de la tasa de recombinación de huecos de electrones mediante la captura de cargas en los niveles de defecto creados por el dopante.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Banerjee et al.**, 2016: A.N.Banerjee, N. Hamnabard, S.W. Joo. A comparative study of the effect of Pd-doping on the structural, optical, and photocatalytic properties of sol-gel derived anatase TiO₂ nanoparticles. *Ceramics International* 42 (2016) 12010–12026
- Jackson et al.**, 1991: N. Jackson, C. Wang, Z. Luo, J. Schwitzgebel, J. Ekerdt, J. Brock, A. Heller. Attachment of TiO₂ powders to hollow glass microbeads: activity of the TiO₂-coated beads in the photoassisted oxidation of ethanol to acetaldehyde. *J. Electrochem. Soc.* (1991) 138: 3660–3664.
- Martin et al.**, 2019: Martin, M. V.; Alfano, O. M.; Satuf, M. L. Cerium-doped TiO₂ thin films: Assessment of radiation absorption properties and photocatalytic reaction efficiencies in a microreactor. *J. Env. Chem. Eng.* 7 (2019) 103478.
- Satuf et al.**, 2019: L. Satuf, J. Macagno, A. Manassero, G. Bernal, P.A. Kler, C.L.A. Berli; Simple method for the assessment of intrinsic kinetic constants in photocatalytic microreactors. *Appl Catal B: Environ* (2019) 241: 8–17.
- Yurdakal et al.**, 2017: S. Yurdakal, B. S. Tek, Ç. Değirmenci, G. Palmisano, Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols in solar-irradiated aqueous suspensions of Pt, Au, Pd and Ag loaded TiO₂ catalysts *Catalysis Today*,281 (2017) 53.