



SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DE TiO₂ DOPADO CON Ce PARA LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Dalzotto, María¹

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; Contaminantes emergentes; Microrreactores

INTRODUCCIÓN

Una de las principales preocupaciones a nivel mundial es el aumento de la contaminación del agua con sustancias consideradas contaminantes emergentes (CE), los cuales corresponden a compuestos no regulados como contaminantes pero que son candidatos para futuras regulaciones debido a sus potenciales efectos perjudiciales sobre la salud humana y el medio ambiente. En muchos casos, debido a que están presentes en bajas concentraciones y a que poseen una estructura química compleja, las plantas de tratamiento de agua convencionales no logran remover en forma completa estos compuestos. Dentro de los CE encontramos a los disruptores endócrinos (EDC por su sigla en inglés: endocrine disrupting compounds). Estos compuestos, que pueden ser productos naturales y sintéticos, interfieren con el funcionamiento normal del sistema endócrino de los seres vivos (Caliman y Gavrilescu, 2009; Jiang et al, 2013). Los estrógenos son uno de los de los compuestos más importantes dentro de los EDC, siendo los naturales, estrona (E1), 17 β -estadiol (E2) y estriol (E3), y los sintéticos etinilestradiol (EE2), mestranol y quinestrol. Existen varias fuentes que dan origen a estos contaminantes, como los desechos de ganado, efluentes de industrias farmacéuticas y aguas residuales urbanas.

La creciente contaminación del agua con EDC ha promovido el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de degradar estos compuestos, tales como los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) (Belgiorno et al, 2007). Los PAOs pueden definirse como métodos de oxidación basados en la acción de especies altamente reactivas, como los radicales hidroxilo, para destruir los contaminantes. La fotocatálisis 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. El TiO₂ es uno de los catalizadores más empleados para aplicaciones ambientales debido a su alto poder oxidante, su baja toxicidad, su estabilidad química y su bajo costo. Sin embargo, la utilización de la fotocatálisis

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

con TiO_2 a escala real se encuentra limitada por diversos factores. Uno de los más restrictivos es la necesidad de utilizar radiación ultravioleta, con longitudes de onda menor a 390 nm, para activar el catalizador. Por lo tanto, menos del 5% de la radiación solar puede ser aprovechada por el TiO_2 . El desarrollo de nuevos catalizadores que permitan un mayor aprovechamiento de la radiación visible solar constituye uno de los desafíos científicos más relevantes en el campo de la fotocatalisis. La modificación del TiO_2 con metales, en particular con cerio (Ce), ha mostrado un enorme potencial para superar las limitaciones de absorción de luz visible y alta recombinación que presentan las partículas prístinas de TiO_2 (Martin et al., 2015).

En el presente trabajo se estudió la eficiencia de degradación del 17- α - etinilestradiol (EE2) mediante fotocatalisis con dióxido de titanio dopado con cerio, empleando un microrreactor.

OBJETIVOS

Sintetizar y caracterizar películas fotocatalíticas de dióxido de titanio dopado con cerio.

Evaluar su actividad para la degradación de contaminantes emergentes, empleando un microrreactor y luces LEDs.

METODOLOGÍA

Síntesis e inmovilización de los fotocatalizadores:

Los fotocatalizadores de TiO_2 dopado con Ce se prepararon por el método sol-gel (Martin et al., 2019). Se obtuvo una suspensión de TiO_2 a partir de la adición gota a gota de una solución etanólica de tetraisopropóxido de titanio (TTIP, Aldrich), obtenida mezclando 15 ml de TTIP con 150 ml de etanol anhidro (Cicarelli), a 150 ml de una solución acuosa de la sal del precursor del ion metálico ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) ajustada a pH 1 con ácido nítrico (Cicarelli) bajo agitación magnética a 25°C. Se añadió la cantidad apropiada de precursor, para dar un nivel de dopado de 0,3% atómico (% at.) nominal. Después de agitar continuamente durante 24 h, se realizaron 2 procedimientos diferentes para obtener los films de fotocatalizador sobre placas de vidrio borosilicato. Para los films sin tratamiento térmico (Film1), la suspensión resultante del paso anterior se utilizó directamente para hacer los recubrimientos. Se realizaron 5 recubrimientos de una película de TiO_2 dopado con Ce 0,3% at. por inmersión de las placas de vidrio en la suspensión por el método de *dip-coating* a una velocidad de 3 cm/min a temperatura ambiente. Una vez finalizado este procedimiento, se secaron las placas en una estufa a 80°C por 1 h y luego se calcinaron a 500°C durante el mismo tiempo. Para obtener los films con tratamiento térmico (Film2), la suspensión con el catalizador fue mantenida a 50°C en baño de arena durante 24 h. Luego, se procedió al recubrimiento de las placas de vidrio de la misma manera que para el Film1.

Caracterización de los films:

Se determinó la masa de TiO_2 depositado sobre las placas por el método de Jackson, el cual se funda en la digestión de TiO_2 con H_2SO_4 , formándose $\text{Ti}(\text{SO}_4)$ y agregando luego H_2O_2 para

formar un complejo coloreado amarillo con un máximo de absorción a 410 nm. La absorbancia a esta longitud de onda es proporcional al contenido de TiO₂ de la muestra.

Evaluación de la actividad fotocatalítica para la degradación de la hormona EE2:

Para estudiar la degradación fotocatalítica de la hormona, se utilizó el dispositivo experimental que se muestra en la Figura 1. El mismo consiste en un microrreactor, en el que se coloca el vidrio con el film fotocatalítico a evaluar, un arreglo de lámparas LED con emisión a 375 nm, un sistema de recolección de muestras a la salida del reactor, y una bomba de jeringa que impulsa la solución de la hormona a través del reactor.

Se preparó una solución stock de EE2 de 51 mg/L. Las soluciones de concentraciones deseadas para estándares y ensayos fueron preparadas a partir de la dilución con agua destilada de la solución stock y llevadas a pH 8 con HClO₄ (70% p/p; Carlo Erba; PM: 100,47 g/mol). En todos los ensayos, se empleó un caudal de líquido de 1 mL/h.

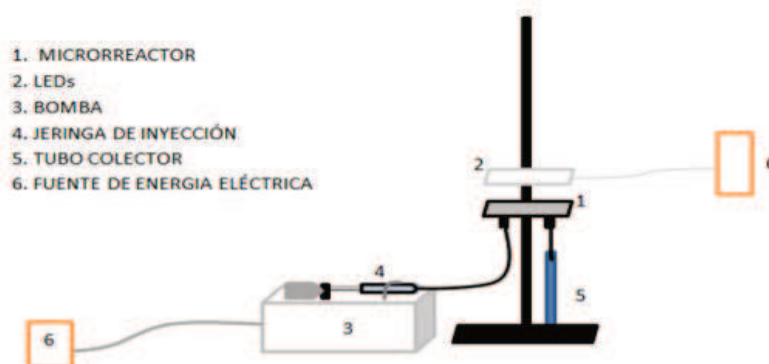


Figura 1: Dispositivo experimental

-Análisis de las muestras

Para la cuantificación del EE2, se utilizó un equipo de HPLC con detector UV en las siguientes condiciones: columna YMC-Triart C18, fase móvil 50/50 (v/v) CH₃CN/H₃PO₄(0.2%), flujo 1,5 mL/min, volumen de inyección 20 µL, longitud de onda del detector: 278 y 220 nm.

Se realizó una curva de calibrado con estándares de EE2 en el rango de concentraciones de 2 a 30 µM, por duplicado.

-Ensayos de control

Control de adsorción: Para evaluar la adsorción de la hormona sobre el film de catalizador (sin radiación), se realizó un ensayo empleando el vidrio con el catalizador correspondiente y manteniendo los LEDs apagados.

Control de fotólisis: Para evaluar la fotólisis (degradación de la hormona por acción de la radiación solamente), se empleó una placa sin catalizador con los LEDs encendidos.

-Ensayos de degradación fotocatalítica (catalizador+radiación)

Se hizo circular durante 1 hora una solución de la hormona de 15 μM a través del microrreactor con la placa fotocatalítica correspondiente y las luces encendidas para lograr el estado estacionario. Pasado este tiempo, se recogió 1 mL de muestra a la salida del reactor para evaluar la degradación de EE2.

RESULTADOS

La masa de TiO_2 depositada sobre las placas fue de 0,25 mg TiO_2/cm^2 para el Film1 y de 0,38 mg TiO_2/cm^2 para el Film2. El proceso térmico al que se sometió la solución que contenía el catalizador permitió que este se concentre, aumentando la masa de TiO_2 depositada sobre el film.

Con respecto a los ensayos de adsorción, se observó una adsorción del 17,0% de EE2 para el Film1 y de 6,7% para el Film2. Con respecto a los ensayos de fotólisis, no se observaron cambios significativos en la concentración de EE2 por acción de la radiación exclusivamente.

En los ensayos fotocatalíticos (catalizador+radiación), se obtuvieron los siguientes resultados: con el Film1 se logró un porcentaje de degradación de EE2 del 36,9%, mientras que con el Film2 se obtuvo un porcentaje de degradación del 54,0 %. Estos resultados indican un aumento en la actividad fotocatalítica al aumentar la cantidad de TiO_2 depositado sobre la placa. Este comportamiento podría atribuirse a la mayor absorción de radiación cuando la cantidad de catalizador aumenta, lo cual acelera el proceso de degradación.

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

Belgiorno, V.; Rizzo, L.; Fatta, D.; Della Rocca, C.; Lofrano, F.; Nidolaou, A.; Naddeo, V.; Meric, S. 2007. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination* 215, 166-167.

Caliman, F. A.; Gavrilesu, M. 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment. A review. *Clean* 37, 277.

Jiang, J-Q.; Zhou, Z.; Sharma, V.K. 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micropollutants in waste water — A review from global views. *Microchem. J.* 110, 292.

Martin, M. V.; Villabrille, P. I.; Rosso, J. A. 2015. The influence of Ce doping of titania on the photodegradation of phenol. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 14291-14298.

Martin, M. V.; Alfano, O. M.; Satuf, M. L. 2019. Cerium-doped TiO_2 thin films: Assessment of radiation absorption properties and photocatalytic reaction efficiencies in a microreactor. *J. Env. Chem. Eng.* 7, 103478.