

Degradación de Hidroquinona por TiO₂ soportado en partículas magnéticas

Carla Lorena Heredia¹, Mónica Farfán-Torres^{1,2} & Edgardo Sham^{1,3}

(1) INIQUI, CONICET, Universidad Nacional de Salta.

carlalheredia@gmail.com

(2) Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Salta.

mfarfantorres@gmail.com

(3) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta.

sham@unsa.edu.ar

RESUMEN: La degradación fotocatalítica de la hidroquinona mediante TiO₂ soportado en partículas magnéticas, fue investigada. El núcleo de magnetita ha sido encapsulado en una matriz de óxidos mixtos de SiO₂-TiO₂, posteriormente el TiO₂ en fase anatasa fue inmovilizada en dicho núcleo. Los óxidos mixtos y la fase fotoactiva del TiO₂ fueron obtenidos mediante el proceso sol-gel y han sido caracterizados mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS) de rayos X, superficie específica BET de N₂ y difracción de rayos X (DRX). Diferentes concentraciones del catalizador han sido evaluadas, para conocer la influencia de esta variable y alcanzar una relación óptima entre la dosificación del fotocatalizador y la concentración de la solución de hidroquinona utilizada.

1 INTRODUCCIÓN

La Hidroquinona es uno de los mayores contaminantes medioambientales proveniente de varios procesos industriales, tales como la producción de pesticidas, fungicidas y colorantes. La exposición prolongada puede causar dolores de cabeza, náuseas, vómitos, mareos e incluso efectos hepáticos (Geng, 2008). Además, es uno de los productos intermediarios de la degradación del fenol junto con el catecol y el resorcinol (Grabowska, 2012). Estos efluentes industriales eran tratados por métodos convencionales de oxidación con FeSO₄ y H₂O₂, imposibilitando la recuperación de los reactivos, además de resultar relativamente costosas. La fotocatalisis heterogénea utilizando dióxido de titanio (TiO₂) ofrece una alternativa fácil y económica para la remoción de contaminantes en aguas (Araña, 2005). El TiO₂ en fase anatasa, es el semiconductor más ampliamente utilizado en fotocatalisis, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, su bajo costo, alta fotoactividad, estabilidad química y por ser no tóxico (Hoffman, 1995). Cuando el TiO₂ es expuesto a radiación UV con una energía adecuada, se genera un par hueco-electrón, que puede estar disponible en la superficie del fotocatalizador, y ser el sitio donde se produzcan reacciones de oxidación y de reducción, pudiendo degradar muchas especies de

diversa naturaleza, que puedan estar presentes. Sin embargo, su pequeño tamaño de partícula encarece el proceso de separación sólido-fluido, por lo que se han llevado cabo diversas investigaciones inmovilizando el TiO₂ en otros materiales (Robert, 1999, Battacharyya, 2004, Ma, 2001, Ao, 2008). Las partículas magnéticas, han demostrado también ser una buena alternativa como soporte para las partículas de titania, dado que posibilita una fácil y rápida separación de una solución mediante aplicación de un campo magnético externo. Los óxidos de hierro tales como magnetita (Fe₃O₄) o maghemita (γ-Fe₂O₃), presentan alta susceptibilidad magnética y han sido empleados en diversas investigaciones y han demostrado, que la deposición directa de la titania sobre estas partículas produce una notable disminución de la actividad fotocatalítica de la mismas (Gao, 2003, Beydon, 2002, Watson, 2002). Por esta razón se ha estudiado el encapsulamiento de estas partículas mediante matrices poliméricas como la sílice, que han mostrado, reducir los efectos adversos que se pueden producir (Chen, 2001, Gad-Allah, 2007, Xu, 2008).

En un trabajo previo, reportamos la síntesis de fotocatalizadores magnéticos, en los cuales las partículas de magnetita fueron encapsuladas en una matriz de óxidos mixtos SiO₂-TiO₂, utilizando diferentes relaciones molares entre ambos óxidos. Una relación óptima entre SiO₂-

TiO₂ ha sido establecida, la cual proporciona un núcleo magnético con mayor superficie específica, mejorando la capacidad como soporte de este material (Heredia, 2013).

El presente trabajo reporta la degradación fotocatalítica de la hidroquinona utilizando el mejor fotocatalizador de TiO₂, obtenido previamente. La interfaz de SiO₂ dopada con TiO₂, para recubrir las partículas de magnetita, fueron obtenidas por el método sol-gel, que presenta la ventaja de producir materiales químicamente homogéneos, de alta pureza y buena dispersión de fases (Brinker, 1990). Posteriormente, la titania en fase anatasa fue obtenida a baja temperatura (75°C) basada en el procedimiento modificado de Xu et. al. (Xu, 2008).

2 EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del fotocatalizador magnético

Para la obtención del fotocatalizador magnético, en primer lugar, se encapsuló el núcleo de magnetita con los óxidos mixtos, con relación molar [Si]/[Ti] = 10, mediante el método sol-gel, basado en el trabajo de Lenza (2002) con modificaciones. Para ello, una pre-hidrólisis del precursor de la sílice se realizó en medio básico (pH = 9), mezclando etanol, tetraetil ortosilicato (TEOS), hidróxido de amonio (HN₄OH, 28%) y agua, a la que se adicionó 1,0 g de Fe₃O₄ (provisitas por Alfa Aesar). Este preparado se llevó a agitación orbital durante 1 hora para permitir la hidrólisis del TEOS y la consecuente formación del SiO₂. Transcurrido dicho tiempo, se adicionó una mezcla con determinadas cantidades de solución alcohólica de tetraisopropóxido de titanio (TIPT) y ácido acético (HAc) y se llevó a agitación orbital durante 6 hs más. Finalmente, el sólido obtenido, llamado FTS-10, fue sedimentado mediante campo magnético, lavado con agua bidestilada reiteradas veces y secados a 100 °C.

La posterior deposición de TiO₂ anatasa también se realizó por el método sol-gel a baja temperatura como se reportó con anterioridad (Heredia, 2011). A 0,01 moles de sol de titania-anatasa se le adicionó 1,0 g de FTS-10 y se llevó a agitación ultrasónica durante 1 hora. Los productos de la hidrólisis del TIPT se eliminaron en rotavapor. Finalmente, se secó en estufa a 100 °C y se obtuvo el catalizador magnético FTS-TiO₂.

2.2 Caracterización

Difractogramas de RX para determinar la estructura cristalina de los sólidos, fueron obtenidos en difractómetro Philips PW 1710, usando con radiación de cobre (CuK α) en un rango de 2 θ de 20-60°. Para determinar la composición química de los sólidos se utilizó un analizador EDS JEOL JSM-6480 LV. La superficie específica de BET fue obtenida por adsorción de N₂ en sortómetro de punto simple, en equipo Flow Sorb II Micromeritics.

2.3 Actividad Fotocatalítica

La actividad fotocatalítica del sólido preparado fue evaluada en un fotoreactor que consistió en un vaso de vidrio provisto de agitación mecánica e iluminación directa con una lámpara policromática que presenta picos en la zona UV. Los ensayos fotocatalíticos se realizaron a temperatura ambiente y la dosificación de catalizador fue variada desde 0,15 a 0,3 g/l de solución. En un ensayo previo, se evaluó el efecto de la radiación UV sobre la solución del compuesto orgánico libre de catalizador (BC, blanco de TiO₂).

La evolución de la degradación de la hidroquinona se siguió tomando muestras a intervalos definidos de tiempo. En todos los estudios fotocatalíticos, antes de la irradiación, la solución con el agregado del catalizador fue agitada durante 15 minutos para permitir el equilibrio de adsorción en cada sistema. La degradación de la hidroquinona fue determinada en un espectrofotómetro UV Visible GBC 918, de doble haz, equipados con lámparas de tungsteno-halógeno de 50 W y deuterio de 30 W, a una longitud de onda de absorción de $\lambda_{\text{máx}} = 290$ nm. En Fig. 1 se observa la estructura química de la hidroquinona.

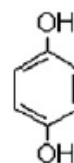


Figura 1. Estructura Hidroquinona

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización

La superficie específica y composición química de los sólidos preparados se muestran en tabla 1. En primer lugar, se observa el incremento

importante en la superficie específica de la magnetita pura una vez que ha sido recubierta con los óxidos mixtos. Así mismo, un nuevo incremento en esta propiedad se obtiene luego de la deposición del TiO_2 que alcanza un valor de $165,5 \text{ m}^2/\text{g}$. En cuanto a la composición química de las muestras, se observa claramente el aumento en el contenido de TiO_2 a medida que éste se incorpora al sistema.

Tabla 1. Composición química y superficie específica de los sólidos.

Muestra	% Fe_3O_4	% SiO_2	% TiO_2	BET (m^2/g)
Fe_3O_4	-	-	-	7,4
FTS	70,5	29,0	0,5	97,3
FTS- TiO_2	67,9	15,8	16,3	165,5

En la fig. 2, podemos observar los difractogramas de rayos X de los sólidos Fe_3O_4 , FTS y FTS- TiO_2 . En el primer difractograma se observan los picos característicos de la estructura espinela-cúbica del Fe_3O_4 , encontrándose las principales líneas de difracción a 2θ 30° , 35° y 43° , que se mantienen presentes luego del encapsulamiento con TiO_2 - SiO_2 (FTS) y deposición de TiO_2 (FTS- TiO_2).

En la muestra FTS- TiO_2 se observa la aparición de los picos característicos de la fase anatasa a 25° , 38° , 48° y 54° , correspondientes a los planos (1 0 1), (0 0 4), (2 0 0) y (1 0 5) respectivamente (Parkodi, 2007).

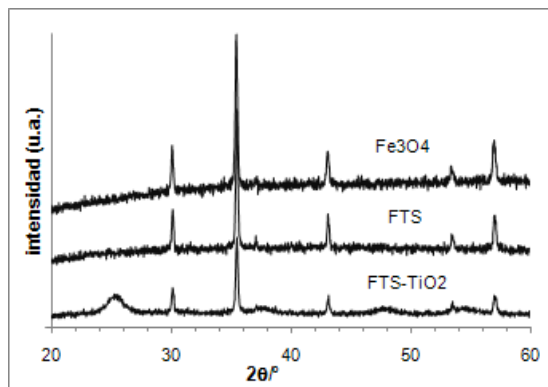


Figura 2. DRX de Fe_3O_4 , FTS y FTS- TiO_2 .

3.2 Actividad Fotocatalítica

La fotoactividad de los sólidos, fue evaluada en la degradación de hidroquinona, en una disolución acuosa con una concentración inicial de 2 ppm. El pH de esta solución fue de 5,6. El % de degradación fue calculado por la ecuación:

$$\% \text{degradación} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

dónde C_0 es la concentración inicial y C_t corresponde a la concentración de la solución del colorante a diferentes tiempos del proceso de degradación.

En la Fig. 3, puede observarse el porcentaje de degradación de la hidroquinona en función de la concentración del catalizador. Durante los 15 minutos iniciales, para todas las concentraciones de catalizadores, se alcanza una adsorción de moléculas de hidroquinona sobre el sólido de alrededor del 6%. La prueba en ausencia de catalizador, produce una remoción del 5%, luego de 80 min de irradiación. Este comportamiento, conocido como fotólisis, es producto de la exposición del compuesto orgánico a la radiación UV, y junto a la adsorción resultan poco relevantes. Como se evidencia en el gráfico, una vez que comienza la irradiación, el porcentaje de degradación de la hidroquinona aumenta con el tiempo. El aumento en la carga del catalizador, que proporciona un incremento de los sitios activos, también favorece la velocidad de degradación. De la gráfica podemos observar que aumenta hasta una concentración de catalizador de 0,25 g/l, dónde alcanza una degradación de la hidroquinona cercano al 50%, luego de 80 min de irradiación. Para una concentración mayor, 0,3 g/l, este porcentaje disminuye. Este incremento de catalizador, produce un efecto de apantallamiento o bloqueo de la luz UV incidente en la superficie del catalizador.

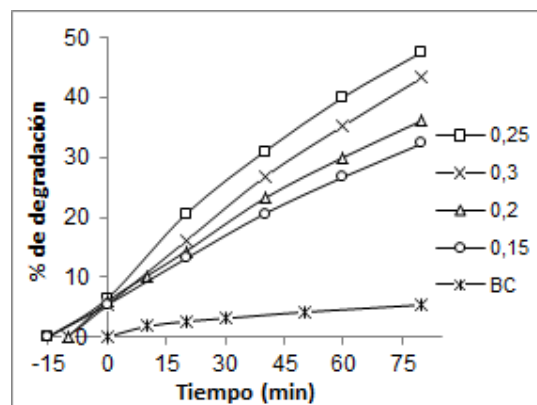


Figura 3: Descomposición de Hidroquinona 2ppm con diferentes concentraciones de catalizador.

4 CONCLUSIONES

La fotodegradación de la hidroquinona mediante TiO_2 soportada en partículas de magnetita se ha realizado con éxito. La interfaz de óxidos mixtos SiO_2 - TiO_2 ha resultado una buena alternativa para

encapsular las partículas de magnetita. Una relación óptima masa catalizador/concentración de hidroquinona ha sido encontrada. Las propiedades magnéticas del sólido permiten la fácil separación para la posterior reutilización del catalizador. Los valores de degradación obtenidos son prometedores para su aplicación a una escala mayor.

REFERENCIAS

- Araña J., C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián & J. Pérez Peña, Role of Cu in the Cu-TiO₂ photocatalytic degradation of hydroxibenzene, *Catalysis Today*, 101, 261-266, 2005.
- Ao Y., J. Xu, D. Fu, X. Shen & , Low temperature preparation of anatase TiO₂-coated activated carbon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 312, 125-130, 2008.
- Battacharyya A., S. Kawi & M.B. Ray, Photocatalytic degradation of orange II by TiO₂ catalysts supported on adsorbents, *Catalysis Today*, 98, 431-439, 2004.
- Beydon D. & R. Amal, Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide/titanium dioxide photocatalyst, *Materials Science and Engineering B94*, 71-81, 2002.
- Brinker C. J. & G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC, San Diego, USA, 1990.
- Chen F., Y. Xie, J. Zhao & G. Lu, Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation, *Chemosphere*, 44, 1159-1168, 2001.
- Gad-Allah, T.A., S. Kato, S. Satokawa & T. Kojima, Role of core diameter and silica content in photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄ composite, *Solid State Science* 9, 737-743, 2007.
- Gao Y., B. Chen, H. Li & Y. Ma, Preparation and characterization of a magnetically separated photocatalyst and its catalytic properties, *Materials Chemistry and Physics* 80, 348-355, 2003.
- Geng Q., Q. Guo, C. Cao & L. Wang, Investigation into NanoTiO₂/ACSPCR for decomposition of Aqueous Hydroquinone, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 47, 2561-2568, 2008.
- Grabowska E., J. Reszczynska & A. Zaleska, Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review, *Water Research*, 46, 5453-5471, 2012.
- Heredia C.L., R. Cornejo, E.L. Sham, & M. Farfán Torres, Síntesis de titania soportada sobre partículas magnéticas: Evaluación de su actividad fotocatalítica, *Actas VII Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA*, 601-607, 2011.
- Heredia C.L., M. Farfán Torres & E.L. Sham, Evaluación fotocatalítica de catalizadores de titania soportados en partículas magnéticas, Trabajo aceptado para su presentación en el XVIII Congreso Argentino de Catálisis 2013.
- Hoffman M. R., S. T. Martin, W. Choi & D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical Review*, 95, 69-96, 1995.
- Lenza R.F.S. & W.L. Vasconcelos, Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel, *Materials Research*, 5, 497-502, 2002.
- Ma Y., J. Qiu, Y. Cao, Z. Guan & J. Yao, Photocatalytic activity of TiO₂ films grown on different substrates, *Chemosphere*, 44, 1087-1092, 2001.
- Parkodi K. & S. D. Arokiamary, Synthesis and spectroscopic characterization of nanostructured anatasa titania: A photocatalyst, *Materials Characterization*, 58, 495-503, 2007.
- Robert D., A. Piscopo, O. Heintz & J.V. Weber, Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass-fibre by using artificial and natural light, *Catalysis Today*, 54, 291-296, 1999.
- Watson, S., D. Beydoun & R. J. Amal, Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core, *Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 148, 303-313, 2002.
- Xu J., Y. Ao, D. Fu & C. Yuan, Low-temperature preparation of anatase titania-coated magnetite, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1980-1984, 2008.