

## OXIDACIÓN FOTOELECTROCATALÍTICA DE FENOL Y DE 4-CLOROFENOL CON UN SOPORTE DE TITANIO IMPREGNADO CON TiO<sub>2</sub>

Gonzalo Cuauhtémoc LÓPEZ-OJEDA<sup>1</sup>, Aída Viridiana VARGAS-ZAVALA<sup>1</sup>,  
Ma. Rafaela GUTIÉRREZ-LARA<sup>1</sup>, Rosa María RAMÍREZ-ZAMORA<sup>2</sup> y Alfonso DURÁN-MORENO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Química, UNAM, Edificio E, Laboratorio 301, Ciudad Universitaria, C.P. 04510. México, D.F. Tel. (55) 56225293, Fax (55) 56225303. Correos electrónicos: unilquadium@hotmail.com, viv@correo.unam.mx, rafaelag@servidor.unam.mx, alfdur@servidor.unam.mx\*

<sup>2</sup> Instituto de Ingeniería, UNAM, Coordinación de Ingeniería Ambiental, Edificio 5, Ciudad Universitaria, C.P. 04510, México, D.F. Tel. 56233600 Ext. 8657. Correo electrónico: rramirezz@ii.unam.mx

*(Recibido enero 2010, aceptado diciembre 2010)*

Palabras clave: fotoelectrocatalisis, fotocatalisis, fenol, 4-clorofenol, foto-ánodo, TiO<sub>2</sub>, luz UV

### RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue evaluar el desempeño de un sistema de oxidación fotoelectrocatalítica para la degradación de fenol y 4-clorofenol presentes en soluciones acuosas. Para las pruebas experimentales se utilizó una celda de 1.5 L como fotorreactor y un soporte de titanio como ánodo, el cual fue recubierto con dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). La inmovilización del TiO<sub>2</sub> sobre el soporte de titanio se realizó mediante la técnica de depósito de electroforesis, seguida de una activación térmica a 450 °C. El material recubierto se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), observándose la formación de una película uniforme sobre el soporte de titanio. En este fotorreactor se realizó la oxidación del fenol y del 4-clorofenol en condiciones ácidas y una lámpara de luz UV. Los resultados mostraron una rápida transformación del fenol y del 4-clorofenol debida al ataque de los radicales hidroxilo formados a partir del agua. En concentraciones bajas de 50 y 100 mg/L de solución sintética, se obtuvieron porcentajes de remoción significativos para ambos compuestos fenólicos siendo estos del 80 y 100 % para el caso del fenol; sin embargo, se observó que al incrementar la concentración inicial de estos compuestos hasta 300 y 500 mg/L, las soluciones de fenol y 4-clorofenol finales adquirieron una coloración oscura debido a la formación de subproductos de la oxidación que impidieron la transmisión de luz hacia el catalizador, interfiriendo con ello en el mecanismo de reacción. Las reacciones electroquímicas, inducidas por la aplicación de otros potenciales, no fueron capaces de degradar los subproductos formados en los experimentos con concentraciones iniciales mayores a 300 mg/L. Los resultados de remoción de carbono orgánico total (COT) mayores al 80 %, demuestran que el sistema de oxidación fotoelectrocatalítica es efectivo para la mineralización de fenol y 4-clorofenol en concentraciones inferiores a 100 mg/L. Futuros estudios se enfocarán a evaluar la viabilidad de utilizar el sistema de oxidación fotoelectrocatalítica como pretratamiento de un proceso biológico para el tratamiento de aguas residuales con altas concentraciones de fenol y de 4-clorofenol.

Key words: photoelectrocatalysis, photocatalysis, phenol, 4-chlorophenol, photoanode, TiO<sub>2</sub>, UV light

## ABSTRACT

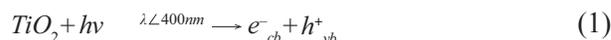
The aim of this work was to evaluate the performance of a photoelectrochemical system for the degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous solutions. Experiments were carried out in a 1.5 L cell using a titanium electrode coated with titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as anode. The anode was prepared by immobilizing TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) on a titanium substrate using an electrophoretic deposition method, followed by heat treatment at 450 °C. The TiO<sub>2</sub> film was characterized using scanning electron microscopy (SEM); a uniform surface was observed all over the titanium substrate. This electrode was utilized as the anode of a photoreactor for the oxidation of phenol and 4-chlorophenol under acidic conditions and an ultraviolet lamp. Results showed a rapid transformation of phenol and 4-chlorophenol by the action of hydroxyl radicals yielded from water. It was found that at low concentrations (50-100 mg/L) both compounds were significantly degraded (80-100 %), however, at higher initial concentrations (300-500mg/L), by-product formation of phenol and 4-chlorophenol oxidation imparted a dark color to the solutions, which hindered light transmission to the catalyst and interfered with the reaction mechanism. Attempts to degrade by-products by applying other potentials in the experiments of concentrations greater than 300 mg/L did not succeed. Removals of total organic carbon (TOC) higher than 80 %, showed that the photoelectrochemical oxidation system was effective in mineralizing phenol and 4-chlorophenol at concentrations lower than 100 mg/L. Future studies will focus on evaluating the photochemical oxidation system as a pre-treatment for a biological process used for the treatment of wastewater with high phenol and 4-chlorophenol concentrations.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad los procesos fotoquímicos son considerados como una alternativa tecnológica para el tratamiento de efluentes industriales con propiedades fisicoquímicas difíciles de manejar por medio de tratamientos biológicos convencionales. Es por ello que se emplean materiales semiconductores, los cuales poseen una actividad catalítica alta, activada mediante la acción de una fuente de radiación UV. Tal actividad tiene la capacidad de propiciar reacciones de oxidación en fase acuosa. Entre los materiales empleados para este tipo de procesos se tiene el TiO<sub>2</sub> en forma anatasa, el cual ha destacado por su bajo costo, baja toxicidad, buena estabilidad mecánica y capacidad fotocatalítica alta. El TiO<sub>2</sub> se utiliza en forma de polvo, para la preparación de soluciones coloidales o bien, inmovilizar al soporte que servirá de ánodo. Para llevar a cabo la inmovilización del soporte se emplean técnicas de síntesis del TiO<sub>2</sub> como la llamada de sol-gel, en la cual el catalizador se genera a partir de un precursor como el isopropóxido de titanio o TiCl<sub>3</sub> (Alam *et al.* 2002, Alemany *et al.* 1997, Djaoued *et al.* 2002, Horikoshi *et al.* 2002, Lee *et al.* 2004, Shaojing *et al.* 2004, Tasbihi *et al.* 2007, Zhou *et al.* 2002, Zoppi *et al.* 2003); mientras que Hitchman *et al.* (2002) utilizaron tetrabutoxido de titanio como reactivo base y Enríquez *et al.* (2007) probaron cinco catalizadores diferentes obtenidos a partir de la hidrólisis de TiOSO<sub>4</sub>.

Otra técnica que ha revelado ser de mucho interés práctico es el preparar una solución a partir de óxido de titanio nanoparticulado para recubrir el soporte, teniendo la opción de aplicar o no una diferencia de potencial con tal de mejorar la adherencia y las propiedades morfológicas de la capa final resultante, seguida de una activación térmica a más de 400 °C, lo anterior fue citado en los trabajos de Esquivel *et al.* (2009), Ku *et al.* (2006), Mbindyo *et al.* (1997), Peralta *et al.* (2006), Peralta *et al.* (2008), Vohra *et al.* (2003) y Waldner *et al.* (2005).

Autores como Alemany *et al.* (1997), An *et al.* (2002), Horikoshi *et al.* (2002), Peralta *et al.* (2006) y Peralta *et al.* (2008) estudiaron el mecanismo de reacción que involucra la interacción entre el material fotocatalizador y la radiación UV, generando “huecos de pares de electrones” en la superficie del semiconductor cargados eléctricamente, los cuales reaccionan con las sustancias orgánicas y con el agua. La iluminación con energía irradiada es más grande que la energía del ancho de banda ( $E_{gb}$ ) del semiconductor ( $h\nu > E_{gb} = 3.2$  eV en el caso de TiO<sub>2</sub> en forma anatasa) generando hoyos en la banda de valencia ( $h^+_{nb}$ ) y electrones en la capa de conducción ( $e^-_{cb}$ ), lo que se muestra en la Ecuación 1:



Debido a esta característica energética, el TiO<sub>2</sub> en

forma anatasa sólo puede ser activado por luz ultravioleta a longitudes de onda menores a 400 nm. Los hoyos fotogenerados en la banda de valencia ( $h^+_{vb}$ ) y los electrones de la banda de conducción ( $e^-_{cb}$ ), pueden recombinarse para liberar calor o dirigirse por vías separadas hacia la superficie del TiO<sub>2</sub>, en donde pueden reaccionar con las especies adsorbidas en la superficie del catalizador como en el caso de los compuestos orgánicos (Ecuación 2):



También puede ocurrir la generación de radicales libres de acuerdo a las reacciones mostradas en las ecuaciones 3 y 4:



Durante la oxidación del agua o de los iones de hidróxido realizada por el “agujero” en la capa de valencia ( $h^+_{vb}$ ) se pueden generar radicales hidroxilo (OH<sup>·</sup>). La banda de conducción de electrones ( $e^-_{cb}$ ) puede reaccionar con el oxígeno molecular para formar radicales en forma de aniones de superóxido, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, los cuales pueden ser el punto inicial para otro tipo de reacciones. En un primer caso, se generan mecanismos de reacción de tipo redox, mediante los cuales se oxidan directamente los compuestos de tipo orgánico sobre la superficie del semiconductor. En el segundo caso, la reacción de ruptura del agua forma radicales OH<sup>·</sup>. En caso de no ser posible la degradación total de los contaminantes, al menos se logra un cambio estructural de las sustancias, ayudando a que se vuelvan aptas para un tratamiento posterior o lograr la disminución de la toxicidad de los efluentes por medio de oxidaciones parciales. La aplicación de voltaje externo al proceso netamente fotocatalítico (llamado entonces proceso fotoelectrocatalítico), convierte al fotocatalizador en un fotoánodo, de tal manera que los procesos de recombinación de los electrones generados debido a la radiación UV se retardan, así como la reacción de fotorreducción misma del oxígeno (Ecuación 5):



La reacción anterior se minimiza debido a que el electrón no actúa sobre el semiconductor sino que se incorpora al circuito eléctrico (Alemany *et al.* 1997, An *et al.* 2002, Horikoshi *et al.* 2002, Peralta *et al.* 2006 y Peralta *et al.* 2008).

En este trabajo se empleó la técnica de electro-

foresis aplicando una diferencia de potencial de 4 V para recubrir una malla de titanio con polvo de TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25); posteriormente se activó el soporte por medio de una calcinación a 450 °C. Los experimentos de oxidación fueron realizados utilizando un foto-reactor de geometría cilíndrica, en medio ácido de pH entre 3 y 3.5, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M como electrolito de soporte y una lámpara de luz UV de 254 nm, se emplearon soluciones sintéticas de fenol de concentraciones 50, 100, 300 y 500 mg/L y 4-clorofenol de 100, 300 y 500 mg/L como contaminantes. Durante las pruebas realizadas la disminución de estos compuestos fenólicos fue evaluada por medio de la reacción con 4-aminoantipirina, la demanda química de oxígeno (DQO) y el carbono orgánico total (COT). Los resultados experimentales a concentraciones mayores de 300 y 500 mg/L presentaron una reacción secundaria, la cual fue la generación de polímeros insolubles, cuya presencia se incrementó conforme se aumentó la concentración de las soluciones a oxidar.

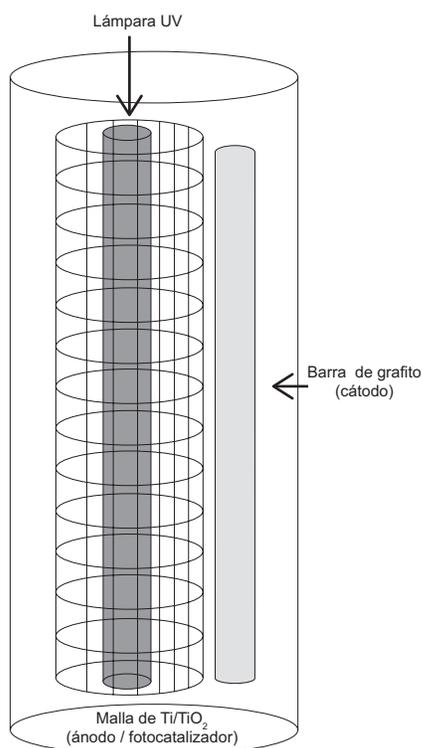
## MATERIALES Y METODOLOGÍA

### Preparación del soporte de Ti en TiO<sub>2</sub>

Se utilizó una malla de titanio de tipo micro como fotoánodo, la cual se limpió con una solución de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrados en una relación 50/50 en volumen, a una temperatura de 80 °C durante 1 hora. Para la preparación de la solución precursora de TiO<sub>2</sub>, se utilizó polvo Degussa P-25 (80 % anatasa, 20 % rutilo, con diámetro de partícula de 20 nm) disuelto en 2-propanol (>99.8 % Sigma Aldrich) y agua destilada, formándose una solución coloidal. Posteriormente, se sumergió totalmente el soporte en la solución, empleando un ánodo de acero inoxidable y el soporte como cátodo; se aplicó una diferencia de potencial de 4V durante 1 minuto, para finalmente calcinar a 450 °C por 30 minutos y enfriar a temperatura ambiente. Este método se realizó 5 veces para tener finalmente la malla con 5 capas de TiO<sub>2</sub>. Se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la superficie de la malla de titanio recubierta, de manera que se examinaran los aspectos morfológicos obtenidos con la técnica de preparación del TiO<sub>2</sub>.

### Reactor fotoelectroquímico

Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente en un reactor cilíndrico de 1.5 L como volumen útil. La **figura 1** muestra la distribución en la que fueron colocados los elementos dentro del reactor, que incluyó difusores de aire con el fin de

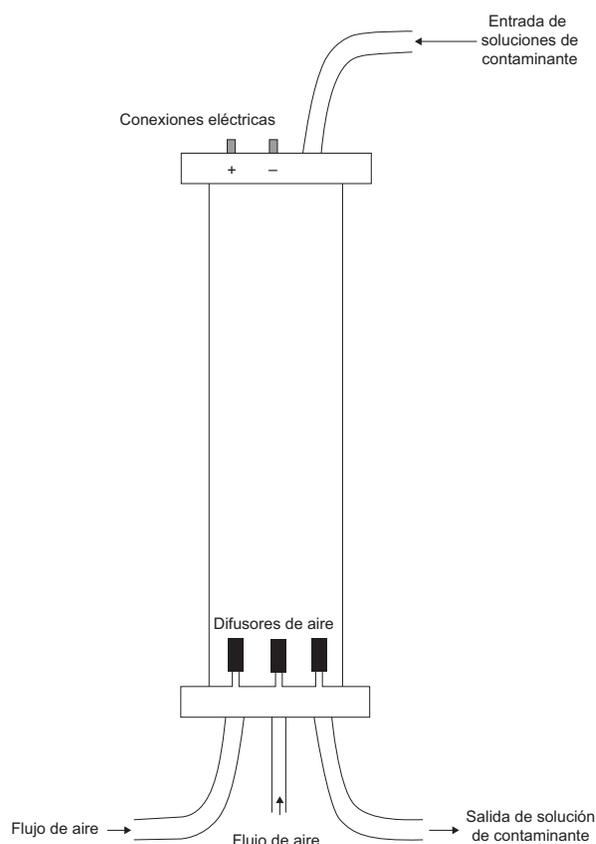


**Fig. 1.** Disposición interna de los elementos del reactor fotoelectroquímico

mejorar la turbulencia, aumentar el efecto de mezclado y saturar la solución con oxígeno. El cátodo consistió en una barra de grafito.

La **figura 2** muestra la distribución en la que fueron colocados los elementos dentro del reactor, el soporte o fotoánodo se colocó en el interior, la lámpara UV en la parte central y la malla en la parte externa, la barra de grafito fue colocada en uno de los extremos del fotoánodo. El soporte de Ti y la barra de grafito, de aproximadamente 14.0 cm<sup>2</sup> de área superficial, se conectaron en un circuito electroquímico utilizando una fuente de poder Laboratory DC Power Supply GPR-3060D, con la que se aplicó una diferencia de potencial de 0.7 V con la finalidad de retardar las reacciones secundarias de recombinación de acuerdo al mecanismo antes mencionado. Como fuente de radiación UV se empleó una lámpara de 6 W a 254 nm de Levitec, colocada en un tubo de cuarzo de 3 mm de espesor.

El flujo de alimentación de electrolito fue de  $1.66 \times 10^{-7}$  m<sup>3</sup>/s (10 mL/min), el cual se recirculó al reactor para incrementar el efecto de oxidación del soporte de TiO<sub>2</sub> sobre los compuestos orgánicos presentes. El electrolito utilizado fue Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M, ajustado a un pH de 3 a 3.5 mediante la adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (>98 % J.T. Baker). El volumen



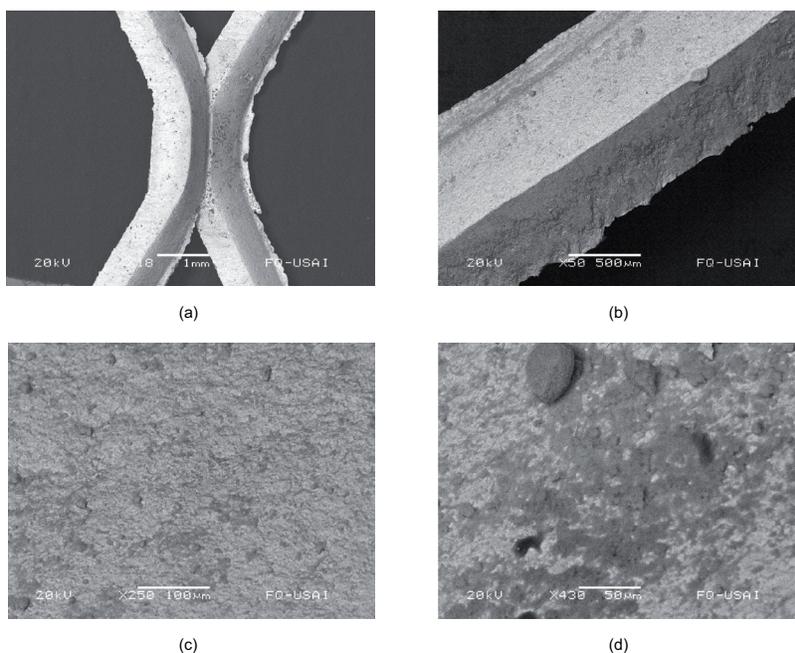
**Fig. 2.** Esquema de la vista externa del reactor fotoelectroquímico

utilizado de las soluciones sintéticas fue de 1 L, estas fueron preparadas con agua destilada, fenol (>99 % J.T. Baker) y 4-clorofenol (>98 % Sigma Aldrich). En el caso del fenol la concentración utilizada fue de 50 mg/L y para el 4-clorofenol los experimentos se realizaron utilizando tres concentraciones 100, 300 y 500 mg/L. Para cuantificar la disminución de la concentración de fenol, se utilizó el método espectrofotométrico del cambio de coloración por reacción con 4-aminoantipirina empleando un fotómetro Spectronic 21D de Milton Roy (NMX-AA-050-SCFI-2001); las mediciones de la DQO (NMX-AA-030-SCFI-2001), tanto para fenol como para 4-clorofenol, se hicieron utilizando la técnica a refluo cerrado; finalmente, el análisis de COT se realizó con un equipo Shimadzu TOC-V Total Organic Carbon Analyser.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis de la superficie del electrodo por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las fotografías de microscopía electrónica de barrido obtenidas a las resoluciones de (a) 1  $\mu$ m,



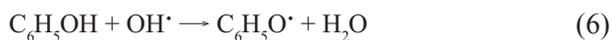
**Fig. 3.** Microfotografías del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> sobre la malla de Ti

(b) 500 µm, (c) 100 µm y (d) 50 µm se muestran en la **figura 3**. Se observa que con la técnica empleada para preparación del soporte, el TiO<sub>2</sub> formó una película uniforme sobre todo el sustrato de titanio. Además, se aprecia que al utilizar polvo nanoparticulado como el TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, se formaron gránulos de distintos tamaños repartidos sobre la superficie de la malla, producto del depósito del material de TiO<sub>2</sub>.

Los gránulos depositados, según lo que se observa en la **figura 3**, presentaron dimensiones entre 30 y 50 Mm, formando a su vez agregados entre ellos. El recubrimiento mostró características mecánicas estables y resistencia a la abrasión mecánica, permaneciendo adherido a la malla aún tras lavados continuos y al montar y desmontar el equipo. Además se presenta una resistencia al ataque químico debido al contacto con las diversas soluciones de electrolito y fenol, así como al uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.

### Oxidación de fenol

El mecanismo de reacción involucra la activación de la molécula de fenol con los radicales OH<sup>•</sup>. El primer paso comprende el ataque electrofílico de los radicales hidroxilo a la molécula de fenol, para formar un radical fenoxi adsorbido (Ecuación 6):



Además de los procesos llevados a cabo con el

radical OH<sup>•</sup>, también se toman en cuenta las reacciones directas entre el sustrato orgánico con los hoyos fotogenerados en la capa de valencia del fotocatalizador o con otro tipo de radicales como O<sub>2</sub><sup>•-</sup>; procesos que, aunque de menor relevancia, pueden intervenir en la interfase entre el semiconductor y el fluido. Así, el radical fenoxi también puede ser oxidado directamente en la superficie del catalizador de TiO<sub>2</sub> formando un catión fenoxio (Ecuación 7):



En el primer caso, las reacciones de hidroxilación del radical fenoxi resultan en la formación de hidroquinona o catecol, mientras que en el segundo caso los mismos subproductos pueden generarse si existe hidrólisis del catión fenoxio (Alemany *et al.* 1997, Guillard *et al.* 1999). Los subproductos finales son ácidos carboxílicos, y en caso de llevarse a cabo la oxidación completa, CO<sub>2</sub> y agua (Peiró *et al.* 2001).

Como se observa en la **figura 4**, hay una rápida disminución en la concentración del fenol, a causa del mecanismo de oxidación favorecido por los radicales hidroxilo formados por la reacción entre la capa de TiO<sub>2</sub> y el agua del medio, debido a la activación del fotocatalizador por la radiación UV.

Para una concentración de 50 mg/L de fenol se remueve el 60 % del mismo en una hora de reacción, lográndose la remoción casi completa en 6 horas de irradiación. Al duplicar la concentración

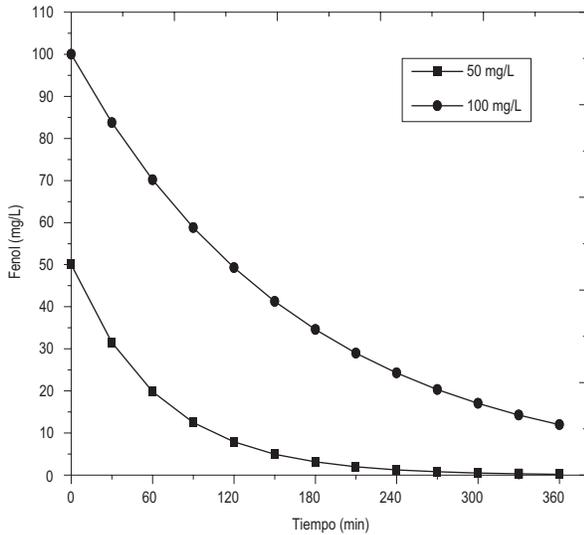


Fig. 4. Disminución de fenol en función del tiempo

inicial (100 mg/L) de fenol, se logra una remoción de hasta un 88 % para las mismas horas de irradiación. Los resultados anteriores prueban que existe un efecto de oxidación y disminución de la cantidad inicial de fenol por la acción conjunta de la malla recubierta de TiO<sub>2</sub>, la luz UV y el circuito electroquímico auxiliar. Dado que el fenol no puede oxidarse a CO<sub>2</sub> en un sólo paso, los resultados indican que la molécula original se oxida y genera otros subproductos derivados, de acuerdo al mecanismo de reacción anteriormente descrito.

Las constantes cinéticas fueron evaluadas asumiendo que las reacciones de oxidación del fenol siguen un comportamiento de pseudo primer orden, lo que permite que la cinética pueda representarse con una expresión semejante a la de una ecuación de velocidad de primer orden. Para este caso, se asume que la concentración de los radicales hidroxilo generados por la interacción entre el TiO<sub>2</sub> y la radiación UV se encuentran en exceso, por lo que la cinética es considerada de primer orden, así la concentración del otro reactivo (el compuesto orgánico a degradar) disminuirá exponencialmente, pero con una velocidad que es proporcional a la concentración del reactivo en exceso (Alemany *et al.* 1997). Los valores de las constantes cinéticas para los experimentos a 50 y 100 mg/L se muestran en el **cuadro I**.

CUADRO I. CONSTANTES CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN DEL FENOL

Concentración inicial de fenol	k (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Ecuación
50 mg/L	2.56 × 10 <sup>-4</sup>	0.89	$C_{final} = C_{inicial} * e^{(-k*t)}$
100 mg/L	2.33 × 10 <sup>-4</sup>	0.80	

**Remoción de la DQO en soluciones de fenol**

La tendencia del comportamiento en la disminución de DQO se muestra en la **Figura 5**. La disminución en el valor de DQO para la solución de 50 mg/L fue del 27.7 % al pasar de 162 a 117 mg/L en 7 horas. Con una concentración de 100 mg/L de fenol, el valor de DQO disminuyó un 31.5 % al pasar de 308 a 211 mg/L. En esta tendencia se observa que existe un incremento proporcional entre la tasa de oxidación del fenol y la concentración inicial de la solución en estudio, esto se explica en términos del incremento de la transferencia de masa del fenol a la superficie del fotoánodo, si existe más fenol en la solución, aumenta la cantidad de materia orgánica que puede entrar en contacto con dicho soporte en un determinado tiempo y por ende, es oxidada de manera más efectiva (Tasbihi *et al.* 2007). El mecanismo necesita de interacción entre la superficie y la molécula. El ataque de los radicales OH• ocurre no sólo en la superficie, sino también en la interfase entre el dispositivo y el medio. La reacción de descarboxilación se ve favorecida por el ataque combinado de generación de radicales libres y la interacción con la superficie del catalizador a través de los hoyos en la capa de valencia.

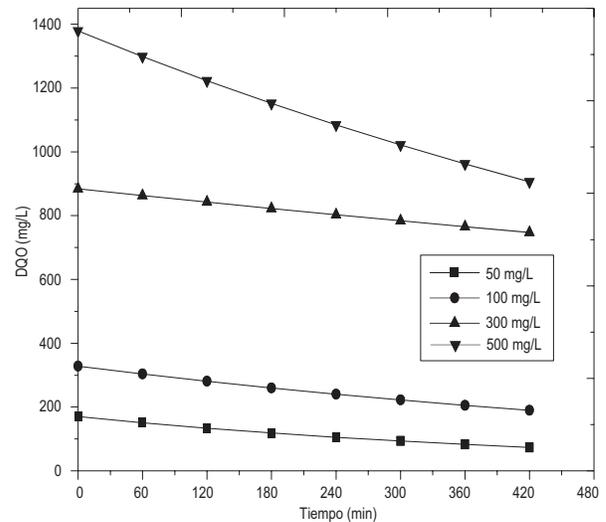


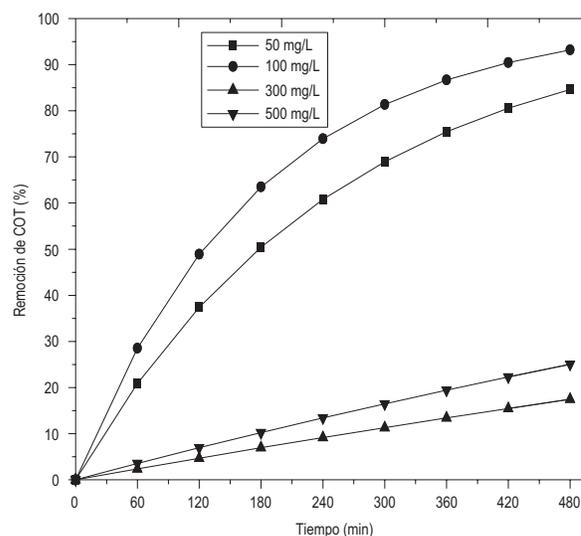
Fig. 5. Disminución de la DQO en soluciones de fenol

A 300 mg/L de fenol, la DQO se redujo sólo un 17.6 %, pasando de 890 a 733 mg/L en 7 horas. El valor de la DQO para 500 mg/L se redujo un 32.6 %, de un valor inicial de 1398 a 942 mg/L en el mismo lapso de 7 horas. Estos valores de remoción bajos a las concentraciones de fenol inicial de 300 y 500 mg/L, pueden atribuirse a una consecuencia inesperada del

mecanismo de ataque por radicales libres, lo cual modifica las características de las soluciones tratadas pasando de ser incoloras a amarillentas (por la generación de benzoquinona y catecol como productos iniciales de oxidación), incrementándose la coloración al transcurrir el tiempo de experimentación hasta un café oscuro, casi negro y obteniéndose además residuos en forma de precipitados en el fondo del reactor, los cuales no pudieron ser oxidados. Dado que el mecanismo de fotocatalisis depende de que exista una transmisión de la luz al soporte de TiO<sub>2</sub>, si hay algo que pueda interferir con esa transmisión (en este caso el cambio de coloración y la posible adsorción de parte de tales precipitados sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> dando un efecto de envenenamiento o pasivación del soporte), se frenarían las reacciones de oxidación, reduciendo los valores de remoción, de ahí el declive paulatino de la velocidad de degradación.

#### Remoción de COT en soluciones de fenol

La **figura 6** muestra los resultados de los experimentos de remoción de COT. En este caso el tiempo de experimentación se fijó en 8 horas. Para la solución de 50 mg/L de fenol inicial se obtuvo una remoción del 84.6 %. Con 100 mg/L la eficiencia fue de 93.2 %; para el caso de la solución de 300 mg/L se obtuvo una remoción del 17.47 %, mientras que a una concentración de 500 mg/L el valor de COT inicial se redujo en un 28.8 %. A concentraciones mayores se observa una baja eficiencia, producto del cambio de color, sumándose el fenómeno adicional al que varios autores han descrito como un conjunto de reacciones de polimerización en la que dos o más radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos, los que pueden ser moléculas con hasta dos anillos aromáticos unidos entre sí, teniendo la capacidad de agregarse y formar largas cadenas (Peiró *et al.* 2001, Santos *et al.* 2002). Se obtienen por lo tanto compuestos no solubles en agua que precipitan y cambian la coloración de las soluciones tratadas, además



**Fig. 6.** Remoción de COT a diferentes concentraciones iniciales de fenol

de provocar la inactivación paulatina del soporte de TiO<sub>2</sub> al quedar adheridos a su superficie.

Según los resultados de las cinéticas obtenidos para las reacciones de descomposición del fenol, la constante  $k$  está directamente relacionada con la concentración de las soluciones de fenol. Las constantes evaluadas mediante la disminución de fenol con base en la concentración de la DQO y del COT, muestran que hay un incremento en el valor de la constante mientras mayor es la concentración (como en el caso del incremento obtenido en los experimentos a 50 y 100 mg/L). Sin embargo, debido a que existen reacciones secundarias que afectan al proceso fotocatalítico, ocurre lo contrario, disminuyendo tanto el valor de remoción final como el de la velocidad de oxidación y la constante cinética. En el **cuadro II** se presentan los resultados del cálculo de las constantes para estos experimentos.

#### Oxidación de 4-clorofenol

Para las pruebas experimentales con 4-clorofenol, se utilizaron soluciones de 100, 300 y 500 mg/L, rea-

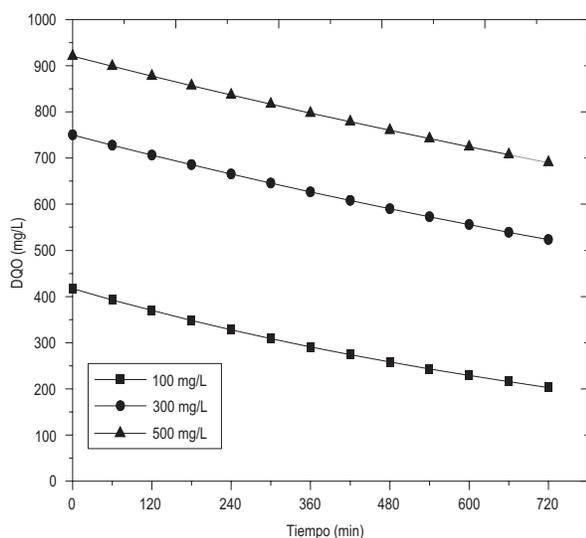
**CUADRO II.** CONSTANTES DE DEGRADACIÓN DEL FENOL, MEDIDAS EN TÉRMINOS DE LA REMOCIÓN DE DQO Y DE COT

Concentración inicial de fenol (mg/L)	$k$ (s <sup>-1</sup> )		$k$ (s <sup>-1</sup> )		Ecuación
	Remoción de DQO	R <sup>2</sup>	Remoción de COT	R <sup>2</sup>	
50	$3.33 \times 10^{-5}$	0.90	$6.50 \times 10^{-5}$	0.98	$C_{final} = C_{inicial} * e^{(-k*t)}$
100	$2.17 \times 10^{-5}$	0.99	$9.33 \times 10^{-5}$	0.96	
300	$6.67 \times 10^{-6}$	0.98	$6.67 \times 10^{-6}$	0.98	
500	$1.67 \times 10^{-5}$	0.96	$1.00 \times 10^{-5}$	0.97	

lizando sólo mediciones de la DQO y el COT, ya que la reacción del 4-clorofenol con 4-aminoantipirina no produjo un color estable con el que fuera posible medir la disminución de compuestos fenólicos derivados, debido a la posible liberación de cloruros y a las desviaciones propias del método cuando los compuestos analizados son *para* sustituidos. A continuación se mencionan los resultados obtenidos de estos dos parámetros.

### Remoción de la DQO

La **figura 7** muestra los resultados obtenidos para la remoción de la DQO. A una concentración de 100 mg/L de 4-clorofenol inicial se logró una disminución de 214 mg/L de la DQO, pasando de 417 a 203 mg/L, lo que corresponde a un 51.32 % de remoción; con 300 mg/L de 4-clorofenol, el valor de la DQO disminuyó de 750 a 523.2 mg/L, equivalente a un 30.23 % de remoción y, finalmente con la solución de 500 mg/L, la concentración de la DQO disminuyó 230 mg/L, al reducirse desde 921 a 690.53 mg/L, obteniéndose el 25.02 % de degradación.



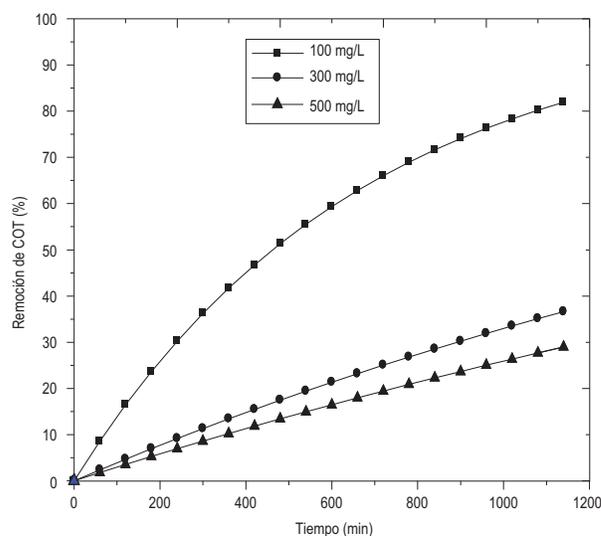
**Fig. 7.** Remoción de la DQO a diferentes concentraciones iniciales de 4-clorofenol

Las reacciones de oxidación de 4-clorofenol, de acuerdo a la bibliografía, siguen un esquema de ataque por radicales  $\text{OH}^\bullet$  análogo al de las reacciones con fenol, generando subproductos tales como benzoquinona y catecol pero produciéndose otros derivados clorados como clorocatecol y clorohidroquinona, además de ácidos carboxílicos tales como ácido maleico y en oxidación completa,  $\text{CO}_2$  y agua (Enríquez *et al.* 2007, Mbindyo *et al.* 1997).

De manera similar a las pruebas con fenol, utilizando 4-clorofenol se volvió a presentar el fenómeno de cambio de coloración y formación de compuestos insolubles, proceso que inhibió la capacidad oxidante del soporte.

### Remoción de COT

En las pruebas de determinación de COT, cuyos resultados se presentan en la **figura 8**, para la solución de 100 mg/L se obtuvo una remoción del 82 % en 19 horas de reacción, a 300 mg/L la materia orgánica sólo disminuyó en 36.6 %. Con la concentración mayor de 500 mg/L, la remoción fue del 28.9 %. Aunque también se presentó el fenómeno del cambio en la coloración de las soluciones tratadas, la tonalidad de la solución con una concentración de 100 mg/L de fenol no fue tan intensa como en el caso de las concentraciones iniciales de 300 y 500 mg/L.



**Fig. 8.** Disminución de COT a diferentes concentraciones iniciales de 4-clorofenol

Al igual que en el caso del fenol, se asume una cinética de pseudo primer orden y se observa de igual forma que el valor de  $k$  es menor mientras mayor es la concentración inicial de la solución estudiada, tanto para el valor de la DQO, como para el del COT. En el **cuadro III** se muestran los resultados obtenidos para esta prueba cinética y es evidente que la constante es mayor al aumentar la concentración inicial del 4-clorofenol. Esto es congruente, puesto que hay un incremento de la transferencia de masa de los compuestos orgánicos del medio a la superficie del fotoánodo donde pueden ser oxidados de manera efectiva. Cabe mencionar que con el

**CUADRO III.** CONSTANTES DE DEGRADACIÓN DEL 4-CLOROFENOL, MEDIDAS EN TÉRMINOS DE LA REMOCIÓN DE DQO Y DE COT

Concentración inicial de 4-clorofenol (mg/L)	k (s <sup>-1</sup> )		k (s <sup>-1</sup> )		Ecuación
	Remoción de DQO	R <sup>2</sup>	Remoción de COT	R <sup>2</sup>	
100	1.66 x 10 <sup>-5</sup>	0.89	2.50 x 10 <sup>-5</sup>	0.96	$C_{final} = C_{inicial} * e^{(-k*t)}$
300	8.33 x 10 <sup>-6</sup>	0.89	6.66 x 10 <sup>-6</sup>	0.87	
500	6.66 x 10 <sup>-5</sup>	0.70	5.0 x 10 <sup>-5</sup>	0.86	

4-clorofenol no se presentó un cambio de coloración tan intenso como en el caso de fenol, y además, en tiempos mayores de 12 horas, la tonalidad oscura se fue perdiendo gradualmente, por lo que las reacciones fotocatalíticas no fueron minimizadas.

La inactivación del soporte debido a los compuestos de oxidación formados es provocada por las reacciones llevadas a cabo sobre la superficie del catalizador, de acuerdo a la Ecuación 2, en la que el ataque mediado por los radicales OH<sup>•</sup> necesita que tales sustancias se adsorban en la interfase del soporte. Mientras más de estas sustancias se generan, una mayor cantidad es adsorbida, minimizando el poder oxidante conforme pasa el tiempo, generándose de esta forma una capa que recubre el soporte y al TiO<sub>2</sub>, con lo cual a su vez se minimiza el efecto de la luz UV sobre éstos.

El potencial aplicado de 0.7 V no es lo suficientemente alto como para promover otro tipo de reacciones redox complementarias que puedan ayudar a la oxidación y destrucción de los subproductos formados. El cambio de coloración en las soluciones es otro factor que va disminuyendo la capacidad oxidante del soporte de TiO<sub>2</sub> al impedir una buena transmisión de la luz UV proveniente de la lámpara, creando una barrera que hace inaccesible parcialmente al catalizador.

Observando las gráficas de remoción de la DQO y del COT a concentraciones altas para los dos compuestos estudiados, puede verse que aunque la velocidad de reacción es cada vez menor, los procesos de degradación no se detienen. Esto puede deberse al efecto de aireación dado por los difusores empleados en el reactor, debido a que su acción ayuda a que la capa de compuestos adheridos sea removida de la superficie de la malla por la turbulencia que generan, logrando de esta forma que las reacciones de oxidación continúen. Sin embargo, conforme más cantidad de subproductos se genera, la acción remediadora se ve minimizada.

### CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de la presente investigación

se logró la oxidación de fenol y 4-clorofenol en medio ácido a diferentes concentraciones, empleando TiO<sub>2</sub> en forma anatasa inmovilizada en un soporte de titanio. El método de preparación del fotoánodo proporcionó una buena estabilidad química y mecánica al catalizador adherido a la malla de titanio. Los resultados experimentales mostraron que los compuestos originales de fenol y 4-clorofenol, son transformados rápidamente por la acción de los radicales hidroxilos formados por las reacciones entre el agua del medio y su interacción con la superficie del catalizador. A concentraciones bajas se obtienen velocidades de oxidación y porcentajes de remoción aceptables, pero a altas concentraciones ocurren reacciones secundarias, generándose compuestos insolubles como parte de los subproductos formados, de acuerdo a lo descrito en la bibliografía. Estos compuestos no pudieron ser degradados bajo las condiciones de operación del reactor y minimizan la capacidad oxidante del soporte de TiO<sub>2</sub> al modificar las propiedades de las soluciones tratadas y envenenar el material fotocatalítico. El potencial auxiliar aplicado sólo retarda las reacciones de recombinación fotoquímicas, pero no es el suficiente para ayudar a minimizar o destruir los subproductos insolubles que no pueden ser oxidados.

### AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca para la realización de estudios de maestría de Gonzalo Cuauhtémoc López Ojeda, así como a la Facultad de Química de la UNAM por el apoyo financiero otorgado a través del Programa de Apoyo a la Investigación en Posgrado (PAIP).

### REFERENCIAS

Alam M.J. y Cameron D.C. (2002). Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method. J. Sol-gel Sci. Techn. 25, 137-145.

- Alemany L.J., Bañares M.A., Pardo E., Martín F., Galán Fereres M. y Blasco J.M. (1997). Photo degradation of phenol in water using silica-supported titania catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 13, 289-297.
- An T.C., Zhu X.H. y Xiong Y. (2002). Feasibility study of photo electrochemical degradation of methylene blue with three-dimensional electrode-photo catalytic reactor. *Chemosphere* 46, 897-903.
- Djaoued Y., Badilescu S., Ashrit P.V., Bersani D., Lottici P.P. y Brüning R. (2002). Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Sol-gel Sci. Techn.* 24, 247-254.
- Enríquez R., Agrios A.G. y Pichat P. (2007). Probing multiple effects of TiO<sub>2</sub> sintering temperature on photocatalytic activity in water by use of a series of organic pollutant molecules. *Catal. Today* 120, 196-202.
- Esquivel K., Arriaga L.G., Rodríguez F.J., Martínez L. y Godínez L.A. (2009). Development of a TiO<sub>2</sub> modified optical fiber electrode and its incorporation into a photoelectrochemical reactor for wastewater treatment. *Water Res.* 43, 3593-3603.
- Guillard C., Disdier J., Herrmann J.M., Lehaut C., Chopin T., Malato S. y Blanco J. (1999). Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol. *Catal. Today* 54, 217-228.
- Hitchman M.L. y Tian F. (2002). Studies of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by chemical vapor deposition for photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Electroanal. Chem.* 538-539, 165-172.
- Horikoshi S., Watanabe N., Onishi H., Hidaka H. y Serpone N. (2002). Photodecomposition of a nonylphenol polyethoxylate surfactant in a cylindrical photoreactor with TiO<sub>2</sub> immobilized fiberglass cloth. *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 117-129.
- Ku Y., Lee Y.C., Wang W.Y. (2006). Photocatalytic decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV/TiO<sub>2</sub> process with applied external bias voltage. *J. Hazard. Mater. B* 138, 350-356.
- Lee J. M., Kim M.S. y Kim B.W. (2004). Photodegradation of bisphenol-A with TiO<sub>2</sub> immobilized on the glass tubes including the UV light lamps. *Water Res.* 38, 3605-3613.
- Mbindyo J.K.N., Ahmadi M.F. y Rusling J.F. (1997). Pollutant decomposition with simultaneous generation of hydrogen and electricity in a photogalvanic reactor. *J. Electrochem. Soc.* 144, 3153-3158.
- Peiró A.M., Ayllón J.A., Perla J. y Doménech X. (2001). TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. *Appl. Catal. B: Environ.* 30; 359-373.
- Peralta Hernández J.M., Meas Vong Y., Rodríguez F.J., Chapman T.W., Maldonado M.I. y Godínez L.A. (2006). In situ electrochemical and photo-electrochemical generation of the fenton reagent: A potentially important new water treatment technology. *Water Res.* 40, 1754-1762.
- Peralta Hernández J.M., Meas Vong Y., Rodríguez F.J., Chapman T.W., Maldonado M.I. y Godínez L.A. (2008). Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. *Dyes Pigments* 76, 656-662.
- Santos A., Yustos P., Quintanilla A., Rodríguez S. y García Ochoa F. (2002). Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. *Appl. Catal. B: Environ.* 39; 97-113.
- Shaojing B., Zhengguo J., Xiaoxin L., Haiyan D. y Zhijie C. (2004). Preparation and formation mechanism of porous TiO<sub>2</sub> films using PEG and alcohol solvent as double templates. *J. Sol-gel Sci. Techn.* 30, 239-248.
- Tasbihi M., Ngah C.R., Aziz N., Mansor A., Abdullah A.Z., Teong L.K. y Mohamed A.R. (2007). Lifetime and regeneration studies of various supported TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of phenol under UV-C light in a batch reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 9006-9014.
- Vohra M.S. y Tanaka K. (2003). Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO<sub>2</sub>. *Water Res.* 37, 3992-3996.
- Waldner G. y Krysa J. (2005). Photocurrents and degradation rates on particulate TiO<sub>2</sub> layers. Effect of layer thickness, concentration of oxidizable substance and illumination direction. *Electrochim. Acta* 50, 4498-4504.
- Zhou X.F., Chu D.B., Wang S.W., Lin C.J. y Tian Z.Q. (2002). New route to prepare nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and its reaction mechanism. *Mater. Res. Bull.* 37, 1851-1857.
- Zoppi R. A, Trasferetti B.C. y Davanzo C.U. (2003). Sol-gel titanium dioxide thin films on platinum substrates: preparation and characterization. *J. Electroanal. Chem.* 544, 47-57.