

## Fotodegradación catalítica de Fenol con materiales de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$

Silvia Geraldine Hernández Pérez, Aaron Iván Rodríguez Hernández, Rocío Guadalupe Carranco Florencio, Mayerli Cristina Rivera Mendoza, Karla Lucia Flores Servín, María Xóchitl Hernández Rangel, Claudia Martínez Gómez\*.  
\*Departamento de Química, División de ciencias naturales y exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Noria Alta s/n  
[claudia.martinez@ugto.mx](mailto:claudia.martinez@ugto.mx)

### Resumen

La contaminación de las aguas resulta un problema imperante a nivel mundial, pues como es sabido, los contaminantes siguen el flujo del agua, llegando a acumularse. Como recurso natural no renovable, y con escasez, la búsqueda de preservación y su tratamiento para su reciclaje son cada vez más necesarias, pero este último no siempre es tan sencillo, ya que se han encontrado productos tóxicos que necesitan un método más específico para degradarse. Se han implementado procesos de oxidación avanzada, también llamados (POA's), los cuales han dado resultados prometedores. Esta investigación se centra en la llamada fotocatalisis que forma parte de los POA's, un proceso basado en la destrucción de contaminantes mediante el uso de radiación solar o UV y catalizadores, formando radicales hidroxilos, los cuales tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes hasta llegar a su mineralización. La fotocatalisis mediada por  $\text{TiO}_2$  es una alternativa altamente atractiva para el tratamiento de aguas, sin embargo, se ha estudiado la modificación de este material para aumentar su actividad, en el presente proyecto se estudió la fotodegradación de fenol con catalizadores de  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ .

**Palabras clave:** Fotocatalisis; Fenol;  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$

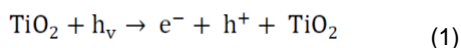
### Introducción

El reciclaje del agua residual es una estrategia sostenible y eficiente para conservar este recurso limitado. Además, ayuda a reducir la demanda de agua potable, mejora la calidad de vida de los ecosistemas acuáticos y puede contribuir a la seguridad hídrica en áreas con escasez de agua. Sin embargo, es fundamental garantizar una adecuada tecnología y supervisión para asegurar que el agua reciclada cumpla con los requisitos de calidad y no represente riesgos para la salud humana o el medio ambiente [1].

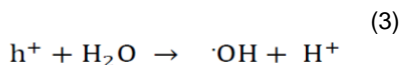
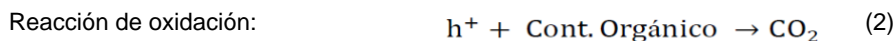
Los procesos y técnicas científicas utilizados para la purificación y preservación de las aguas residuales incluyen tratamientos físicos (sedimentación, filtración), químicos (coagulación, desinfección), biológicos (uso de microorganismos) y avanzados (filtración de membrana, adsorción) [2]. Estos procesos se emplean para eliminar partículas sólidas, sustancias disueltas, compuestos orgánicos y microorganismos patógenos del agua residual. El objetivo final es obtener un agua tratada de calidad para su reutilización segura en diversas aplicaciones, minimizando el impacto ambiental y protegiendo la salud pública.

En el proceso fotocatalítico, los contaminantes orgánicos son destruidos en presencia de un semiconductor usado como fotocatalizador (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , 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  $E_g$  o con longitudes de onda más largas 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  $\cdot\text{OH}$ , mientras que el electrón en la banda de conducción reduce el oxígeno adsorbido sobre el fotocatalizador ( $\text{TiO}_2$ ). La activación de  $\text{TiO}_2$  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 reducción:

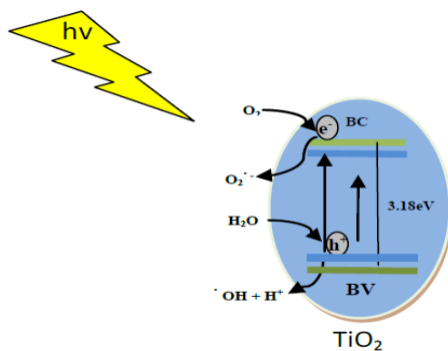
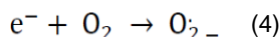


Figura 1. Diagrama del proceso fotocatalítico.

En este proceso son indispensables la energía de activación y un fotocatalizador para mineralizar compuestos tóxicos a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  como principales productos de reacción. En la fotocatalisis heterogénea, se emplean materiales semiconductores como lo son:  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  [3].

## Metodología

La fotodegradación catalítica de fenol utilizó materiales de  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ , los cuales fueron sintetizados mediante el método sol-gel. Se utilizaron como precursores el isopropóxido de titanio y acetilacetonato de zinc, todos de la marca Sigma Aldrich. Estos precursores se hicieron reaccionar en medio ácido pH de 3.4; durante cuatro horas. Las cantidades utilizadas de los precursores fueron las requeridas para obtener el 5, 10 y 15% en peso de  $\text{ZnO}$  y 95, 90 y 85% en peso de  $\text{TiO}_2$ . Posteriormente, los óxidos obtenidos fueron caracterizados por TGA y calcinados durante cuatro horas a  $450^\circ\text{C}$ , para después ser analizados, por técnicas de espectroscopía de IR y UV-Vis.

Se realizaron las pruebas correspondientes para verificar la efectividad de la degradación de una solución de fenol de 40 ppm, utilizando cada uno de los óxidos obtenidos y nuestras referencias de  $\text{ZnO}$  y  $\text{TiO}_2$ . Se hizo una toma de muestra cada hora durante 6 horas, comenzando por una hora de oscuridad; posterior a esto, 6 horas muestras más fueron usando lámparas de UV-vis para realizar la fotodegradación catalítica.

## Resultados

### Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la siguiente gráfica Figura 2, obtenida con el espectrómetro FTIR se observan las vibraciones y su intensidad (absorbancia) contra la frecuencia de la radiación electromagnética (nm) a la que se expone la muestra para producir el espectro FTIR [4].

En dicho espectro FTIR se observó que las muestras Zn5, Zn10, y Zn15 presentan la misma estructura difiriendo únicamente en concentración, ya que las señales que presentan se encuentran a la misma longitud de onda. Las señales corresponden al enlace O-H del grupo hidroxilo (3500 nm) y agua físicamente adsorbida (1600 nm), señales presentes en todas las muestras, incluyendo las de los óxidos de referencia Ti (750nm) y ZnO (510nm) [5].

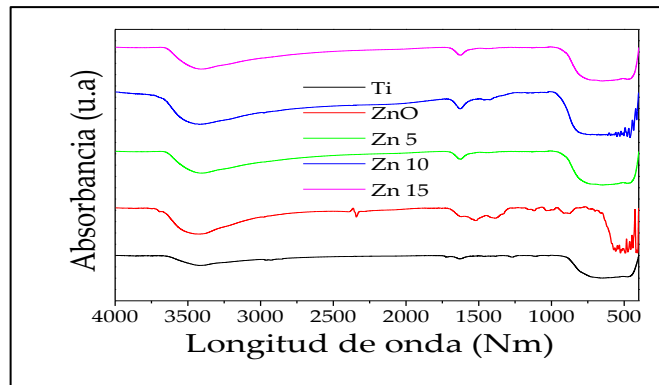


Figura 2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para los catalizadores sintetizados.

### Espectroscopia de reflectancia difusa de UV

En la Figura 3 se muestran las gráficas de UV para los catalizadores. Los sólidos a menudo exhiben absorciones características en ciertas longitudes de onda en un rango de 200 a 400 nm, lo que puede revelar información sobre su estructura molecular, composición o propiedades físicas. Así mismo se obtuvieron resultados de band gap de 3.1 para las muestras de ZnO de 5 y 10 mientras que para ZnO 15 se obtuvo un valor de 3.2, la muestra de TiO<sub>2</sub> muestra un valor de 3.1 eV el concuerda con los valores conocidos [6].

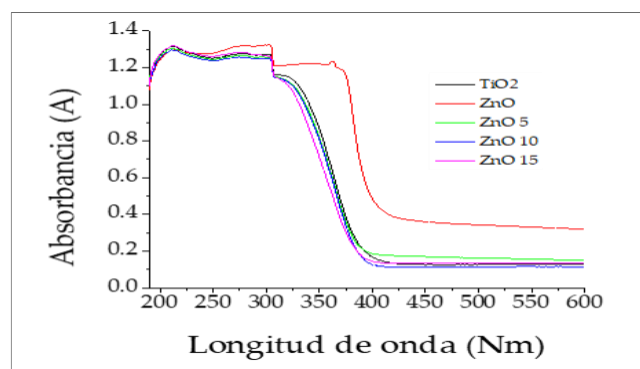


Figura 3. Espectro de UV-vis para los catalizadores sintetizados.

### Análisis termogravimétrico (TGA)

El TGA es una técnica analítica que permite el análisis de la estabilidad térmica de los materiales y su caracterización mediante el monitoreo del cambio en el peso de la muestra mientras aumenta su temperatura a velocidad constante [7]. Dicho cambio puede ser debido a la evaporación, oxidación y/o descomposición del analito.

En la Figura 4 se muestran los espectros de FTIR de los catalizadores. Para la muestra del óxido de zinc se observó una nula pérdida de masa, en comparación con el resultado del ZnO 15, donde se presenció una pérdida casi del 30%, igualmente la muestra de ZnO 5 perdió significativamente un por ciento en masa (27.5% aproximadamente), en comparación de las muestras restantes. Para los sistemas ZnO 10 y TiO<sub>2</sub> se observa una pérdida similar de peso, siendo de 7% y 5% respectivamente, la pérdida de peso se debe a la evaporación del agua y pérdida de materia orgánica residual.

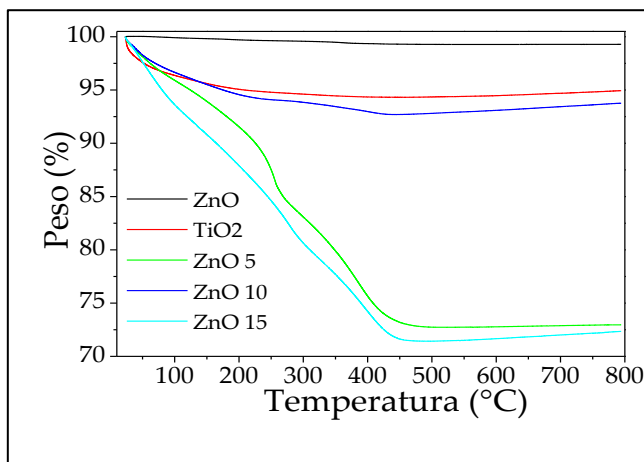


Figura 4. Análisis termogravimétrico para los catalizadores sintetizados.

### Fotodegradación catalítica de fenol

La actividad fotocatalítica efectuada por los óxidos sobre la solución de fenol fue analizada por el método espectroscópico de UV-Vis de líquidos con la finalidad de obtener una relación entre la concentración inicial con la final de cada uno de los óxidos y con las referencias de TiO<sub>2</sub> y ZnO [8].

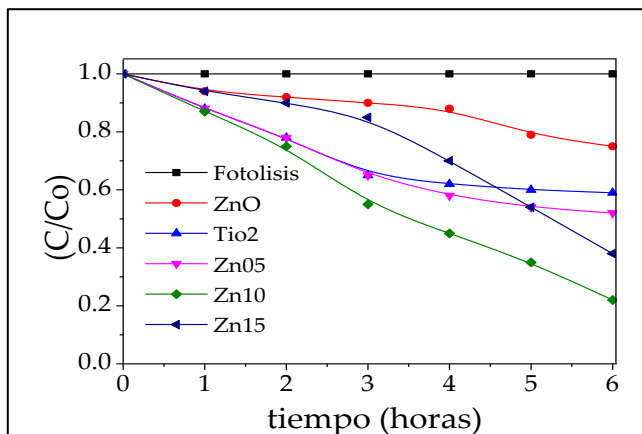


Figura 5. Velocidad de degradación relativa del fenol con los catalizadores de TiO<sub>2</sub> y ZnO.

En la Figura 5, se puede observar, con base al análisis mencionado, una evidente disminución de la concentración inicial del fenol en la muestra conforme avanza la reacción en el transcurso del tiempo. Además, se puede observar la nula actividad de la lámpara sobre nuestra muestra, demostrando que el fenol, por sí mismo, no es degradado por la actividad de la luz ultravioleta. En cuanto a la actividad de las referencias de TiO<sub>2</sub> y ZnO se observa que fueron capaces de degradar el 30 y 20% de la molécula de fenol respectivamente. Por otro lado, se observa que el catalizador más activo es el que contiene 10% en peso de ZnO pues fue

capaz de mineralizar cerca del 80% de fenol, seguido del catalizador con 15% de ZnO y por el de 5% de ZnO, los cuales degradaron el 60 y 50 % de la concentración de fenol respectivamente.

## Conclusión

Los valores de band gap obtenidos fueron similares al valor del TiO<sub>2</sub> que es de 3.2 en su fase anatasa. Además, basándose en los resultados obtenidos, es posible concluir que los óxidos empleados en este trabajo presentan una buena actividad fotocatalítica, dando como resultado la degradación del fenol presente en solución. Por otro lado, se observó que los catalizadores de TiO<sub>2</sub>-ZnO presentaron una mayor degradación de la molécula orgánica en cuestión, pues pasadas las 6 horas de reacción los reactores que contenían estos catalizadores presentaron una menor concentración de fenol, siendo el catalizador ZnO 10 el que presentó mejor actividad y, por tanto, mayor degradación.

## Bibliografía/Referencias

1. Ecoembes. (2020, diciembre 23). ¿Cómo podemos reciclar el agua? Ecoembes. <https://ecoembesdudasreciclaje.es/como-ahorrar-agua/>
2. Reutilizar el agua en la industria alimentaria. (2018, marzo 21). Grupo Vento BLOG. <https://evaporadoresindustriales.grupovento.com/reutilizar-el-agua-en-la-industria-alimentaria/>
3. de Grado, T. F. (s/f). "Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía". Upm.es, de [https://oa.upm.es/49612/1/TFG\\_Bermejo\\_Fernandez\\_Marina.pdf](https://oa.upm.es/49612/1/TFG_Bermejo_Fernandez_Marina.pdf)
4. User, S. (n.d.). *Espectroscopia de infrarrojo*. <https://www.cicy.mx/unidad-de-materiales/servicio/espectroscopia-de-infrarrojo#:~:text=La%20espectroscopia%20infrarroja%2C%20un%20tipo,sobre%20los%20grupos%20funcionales%20presentes.>
5. Kubiak, A., Żółtowska, S., Bartkowiak, A., Gabała, E., Sacharczuk, N., Zalas, M., Siwińska-Ciesielczyk, K., & Jesionowski, T. (2021). The tio<sub>2</sub>-zno systems with multifunctional applications in photoactive processes—efficient photocatalyst under uv-led light and electrode materials in dsscs. *Materials*, 14(20). <https://doi.org/10.3390/ma14206063>
6. Bhuyan, T., Khanuja, M., Sharma, R., Patel, S., Reddy, M. R., Anand, S., & Varma, A. (2015). A comparative study of pure and copper (Cu)-doped ZnO nanorods for antibacterial and photocatalytic applications with their mechanism of action. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(7), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3093-3>
7. Ebnasajjad, S. (2006). Surface and material characterization techniques. In *Elsevier eBooks* (pp. 43–75). <https://doi.org/10.1016/b978-081551523-4.50006-7>
8. Mettler-Toledo International Inc. all rights reserved. (2023, February 20). *Espectroscopia ultravioleta-visible: conceptos básicos*. Mettler-Toledo International Inc. All Rights Reserved. [https://www.mt.com/es/es/home/applications/Application\\_Browse\\_Laboratory\\_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html#:~:text=Un%20espectrofot%C3%B3metro%20UV%2DVIS%20es,antes%20de%20atravesar%20la%20muestra](https://www.mt.com/es/es/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.html#:~:text=Un%20espectrofot%C3%B3metro%20UV%2DVIS%20es,antes%20de%20atravesar%20la%20muestra)