

Estudio de la degradación fotocatalítica del colorante Negro 5, con el sistema titania industrial-alcóxido


May Lozano Marcos^{1*}, Mena Calderón Laura¹, López Medina Ricardo², Rojas García Elizabeth³

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.

²Departamento de Energía, Área de Procesos de la Industria Química, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

³Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Área de Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P.09340, México.

*Autor para correspondencia: mml@azc.uam.mx

ORCID : 0000-0001-6570-8163

Recibido:

13/junio/2022

Aceptado:

28/septiembre/2022

Palabras clave:

Fotocatálisis,
degradación,
TiO₂ industrial

Keywords:

Photocatalysis,
degradation,
industrial TiO₂

RESUMEN

En este estudio se prepararon catalizadores con titania con relaciones molares de TiO₂ industrial/alcóxido = 1, 5, 20, 100 y fueron calcinados a 450°C. Los catalizadores fueron estudiados con la difracción de rayos X, espectroscopia Raman y UV de sólidos. Se probaron las propiedades fotocatalíticas en la degradación del colorante Reactivo Negro 5, usando UV y luz visible. Se puede ver, que con luz UV se obtiene mejor actividad conforme se aumenta la cantidad de alcóxido, pero con luz visible disminuyó la actividad de degradación con el aumento del alcóxido.

ABSTRACT

In this study, titania catalysts were prepared with molar ratios of industrial TiO₂/alkoxide = 1, 5, 20, 100 and calcined at 450°C. The catalysts were studied with X-ray diffraction, Raman and UV spectroscopy of solids. The photocatalytic properties on the degradation of Reactive Black 5 dye were tested using UV and visible light. It can be seen that with UV light better activity is obtained as the amount of alkoxide increases, but with visible light the degradation activity decreased with the increase in alkoxide.

Introducción

Actualmente, las aguas residuales industriales textiles afectan el desarrollo natural de los ecosistemas debido al cambio en su olor, color y la toxicidad. Para evitar la contaminación se han desarrollado técnicas de oxidación llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) que son métodos capaces de generar cambios en la estructura química de los contaminantes (Rojas *et al.*, 2009). Una tecnología para eliminar contaminantes tóxicos en aguas contaminadas es la fotocatalisis heterogénea (Giraldo *et al.*, 2006). La fotocatalisis heterogénea puede utilizar el dióxido de titanio (TiO₂) como catalizador. El TiO₂ es activado con luz ultravioleta (UV) que forma radicales hidroxilos (OH·). Los radicales OH· oxidan los contaminantes y la remoción del contaminante sucede cuando el catalizador es irradiado con UV (Papamija y Sarria, 2010). Estudios de fotocatalisis han demostrado que el dopaje de TiO₂ produce sólidos con propiedades diferentes, lo que conlleva al mejoramiento de la actividad degradativa de colorantes en comparación con el TiO₂ sin dopar (Reyes *et al.*, 2015).

Recientemente, se comprobó en un estudio que la fotocatalisis con TiO₂ y la luz UV pueden decolorar el agua teñida con Reactivo Negro 5 (Reactive Black 5 (RB5)) (Copete *et al.*, 2018). En particular se demostró que se elimina RB5 en un 99.6% después de 14 h de tratamiento (0.25 g L⁻¹ de TiO₂, 50 mg L⁻¹ de RB5 y pH 7). Además, después de 10 h de reacción, se logró un porcentaje de decoloración del 94.6% (0.25 g L⁻¹ de TiO₂, 50 mg L⁻¹ de RB5 y pH 3). Se encontró que la degradación fotocatalítica de RB5 es más rápida en bajas concentración de colorante inicial, y se concluyó que la carga del catalizador no es un factor determinante del proceso de decoloración.

La conclusión que obtuvieron fue que el tratamiento fotocatalítico con TiO₂ es una alternativa viable para la eliminación de colorantes azoicos; ya que permite alcanzar altos porcentajes de decoloración de RB5, sin formación de productos tóxicos (Copete *et al.*, 2018). Otros estudios de degradación del colorante RB5 mediante oxidación fotocatalítica en un reactor de UV anular, utilizando TiO₂ para descomponer el color con concentraciones hasta 400 ppm, indican que la cinética de la reacción está dominada por la carga de TiO₂, la concentración inicial de colorante y la concentración de oxígeno disuelto (Tang and Chen, 2004). En estudios anteriores, en trabajos realizados en la UAM-Azcapotzalco se han encontrado resultados muy alentadores en la modificación de las propiedades del TiO₂ mediante el dopado con especies Ti-O superficiales (Ramírez, 2017).

El butóxido de titanio se agregó como formador de las especies Ti-O superficiales y los resultados de degradación del colorante Naranja 7 mejoraron en un 40% en un tiempo de reacción de 2 horas, utilizando una lámpara de luz UV de 254 nm.

En este trabajo se estudia la degradación del colorante negro reactivo 5 (RB5). El objetivo es implementar una técnica de deposición (mediante impregnación) de un recubrimiento de especies Ti-O (las especies del óxido de titanio formadas durante la hidrólisis y calcinación del material) superficialmente de un TiO₂ industrial y así evaluar su eficacia de remoción.

En esta investigación, se busca mejorar o abatir las limitantes del fotocatalizador industrial, con la formación de especies Ti-O superficiales más activas que las especies originales del fotocatalizador. Se espera entonces que la inserción de nuevos sitios Ti-O más activos afecten el comportamiento fotocatalítico del TiO₂ y por ende a la generación de la cantidad de número de especies más reactivas. Lo anterior, podrá permitir obtener mejor eficiencia en la degradación del colorante.

Metodología

Síntesis de catalizadores

Se elaboraron cuatro catalizadores con relación molar TiO₂/alcóxido =1, TiO₂/alcóxido =5, TiO₂/alcóxido =20 y TiO₂/alcóxido =100 (donde el TiO₂= titanio industrial y alcóxido = isopropóxido de titanio). Se utilizó la relación agua/alcóxido=10. La síntesis de los catalizadores se realizó agregando los reactivos en el siguiente orden: butanol, dióxido de titanio industrial, alcóxido de titanio (isopropóxido de titanio marca Aldrich) y agua. Las cantidades se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Composición y nomenclatura de los catalizadores.

Relación molar	H ₂ O (mL)	Butanol (mL)
TiO ₂ /alcóxido = 1	18	10
TiO ₂ /alcóxido = 5	3.6	10
TiO ₂ /alcóxido = 20	0.9	10
TiO ₂ /alcóxido = 100	0.1	10

En un matraz de 3 bocas con capacidad de 500 ml fue agregada la cantidad de isopropóxido, posteriormente butanol y el dióxido de titanio industrial. La mezcla fue sometida a agitación constante durante media hora. Después se añadió el agua destilada de acuerdo con el método de sol-gel y la mezcla fue agitada durante 2 horas.

Posteriormente, las mezclas se colocaron en vasos de precipitados e introducidas a la estufa durante 24 horas a una temperatura de 110°C. Las muestras fueron transferidas en crisoles e ingresadas a la mufla y calcinadas durante 3 horas a una temperatura de 450°C. Para la caracterización de rayos X se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 0-80 (2 θ). El estudio de Raman se efectuó en un equipo Nicolet Almega XR dispersive espectralómetro con excitación en 514 nm (longitud de onda 0-4500 cm⁻¹). Las propiedades ópticas del material se determinaron usando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 1 de doble haz) con función en el modo de reflectancia difusa.

Degradación de colorante Reactivo Black 5

La reacción de degradación del colorante Black 5 (Negro 5 o RB5), se llevó a cabo en un reactor Batch con 25 mL de una solución de 5 ppm del colorante, se añadieron 0.03 g del catalizador, se puso bajo agitación constante y se expuso a luz UV (254 nm y 5 W) o visible (lámpara LED 50 W). El estudio de la reacción se siguió con un colorímetro DR/2000 Spectrophotometer, midiendo la absorbancia del colorante a 600 nm. Para validar la cuantificación de degradación del colorante se usaron métodos de calibración del espectrofotómetro, que relacionan las concentraciones de referencia del colorante y las respuestas del espectrofotómetro. Los resultados de cuantificación de los colorantes fueron modelos lineales simples. Estas validaciones, consideran como parámetros de validación de sus modelos de calibración el coeficiente de determinación (R²) y su precisión en condiciones de reproducibilidad, obteniéndose resultados muy confiables.

Resultados y discusión

Espectroscopía Raman

En la figura 1 se presenta la espectroscopía Raman de TiO₂ industrial comparándolo con los obtenidos en esta investigación con los alcóxidos 1, 5, 2, y 100 donde se observan picos característicos de la titania. Estos materiales de TiO₂ presenta varias bandas a 146 cm⁻¹, 397 cm⁻¹, 516 cm⁻¹ y 637 cm⁻¹, se observan esos cuatro picos característicos del TiO₂, que corresponden a la fase anatasa (May-Lozano et al., 2020). Además, se descartan picos correspondientes a la formación de una fase distinta como la brookita o rutilo (May-Lozano et al., 2020). En la misma figura podemos observar que los picos característicos de la fase anatasa van aumentando conforme aumenta el grado de impregnación del contenido de alcóxido, lo que nos indica que el alcóxido incorporado modifica la cristalinidad de los materiales.

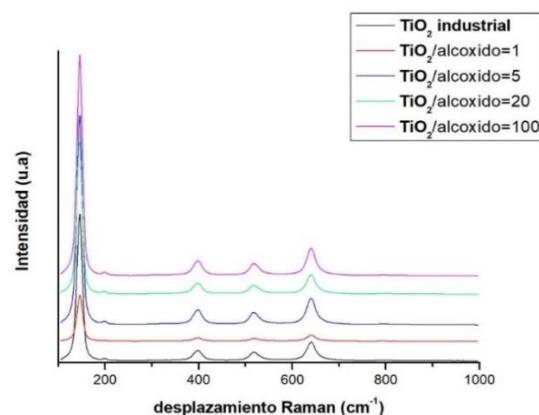


Figura 1. Raman de TiO₂ industrial y de los distintos catalizadores.

Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 2, se muestra los resultados del estudio de rayos X de cada uno de los fotocatalizadores. Se observa que son titanias y se muestra los picos principales correspondientes a 2 θ : 25.6, 38.1, 48.2, 54.2, 63.1, 69.1 (May-Lozano et al., 2020). Los picos anteriores corresponden a la fase anatasa. Lo anterior significa que la fase dominante en estos materiales es la fase anatasa. No se observan picos correspondientes a otro tipo de fases (Figura 1). En estudios anteriores, se determinó que la titania industrial y la titania resultante de método sol-gel, forma la fase anatasa a esa temperatura de calcinación.

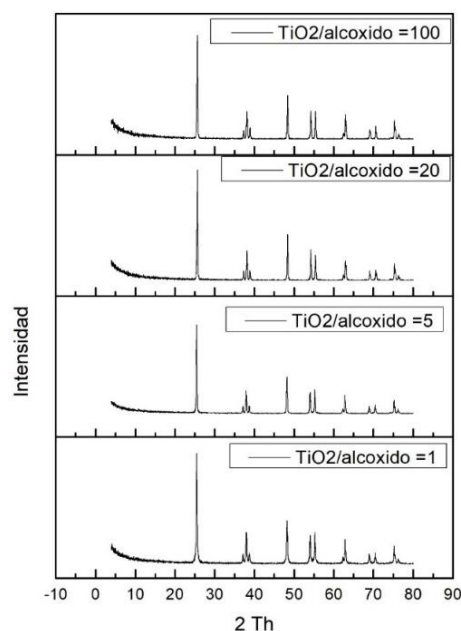


Figura 2. Difractogramas de DRX correspondientes a las muestras de TiO₂ calcinadas a 450°C.

Estudios UV-Sólidos

En las figuras siguientes (Figuras 3 y 4) se graficaron usando la función de Kubelka-Munk ($[F(R_\infty)]^{1/2}$ contra $h\nu$), para determinar la energía de la banda prohibida (E_g) de los materiales y los resultados se muestran en la tabla 2.

La figura 3, muestra el valor de la banda prohibida de la titania industrial. La figura 4, presenta las gráficas de todos los catalizadores. Los resultados pertenecen al valor correspondiente a la titania en la fase anatasa y los resultados de banda prohibida no muestran variaciones entre ellos.

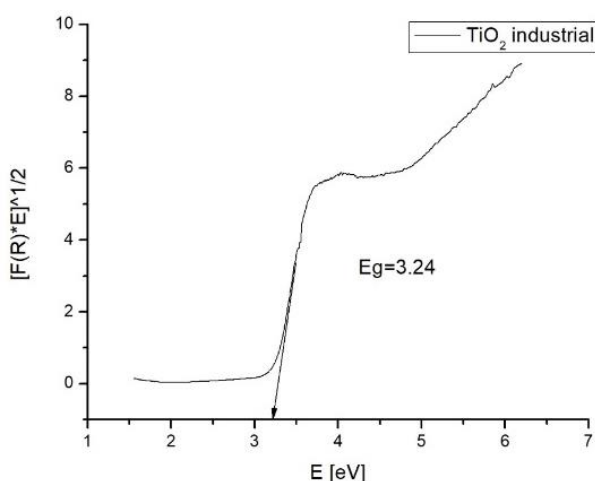


Figura 3. Determinación de la energía de banda prohibida para TiO_2 industrial.

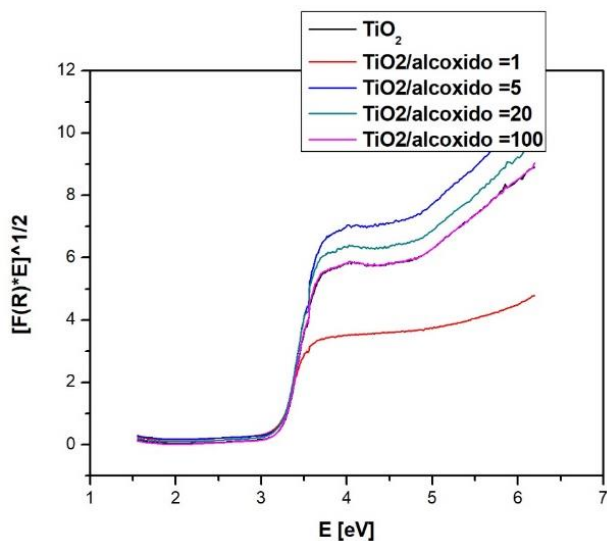


Figura 4. Estudio de la energía de banda prohibida de TiO_2 industrial y de los distintos catalizadores.

Tabla 2. Valor de la energía de bandas prohibidas.

Muestra	banda prohibida (E_g)
TiO_2 industrial	3.24
TiO_2 /alcoxido=1	3.20
TiO_2 /alcoxido=5	3.24
TiO_2 /alcoxido=20	3.24
TiO_2 /alcoxido=100	3.24

Claramente, en las gráficas se observa que no hay mucha diferencia entre los resultados de banda prohibida, sin embargo, con alto contenido de alcoxido disminuye la absorción en la zona de luz ultravioleta.

Actividad fotocatalítica bajo luz UV

A continuación, se presentan las reacciones fotocatalíticas (Figura 5) de concentración (ppm) contra tiempo. Se muestra la actividad de los distintos catalizadores preparados bajo irradiación de luz UV, utilizando el colorante NR5. Se observa que el que menor actividad tiene es el catalizador con titania pura industrial, además se puede señalar que se obtiene mejor actividad conforme se aumenta la cantidad de alcoxido. Por lo que, se puede determinar que las propiedades fotocatalíticas de la titania industrial se pueden modificar drásticamente con la adición un alcoxido de titanio durante la síntesis.

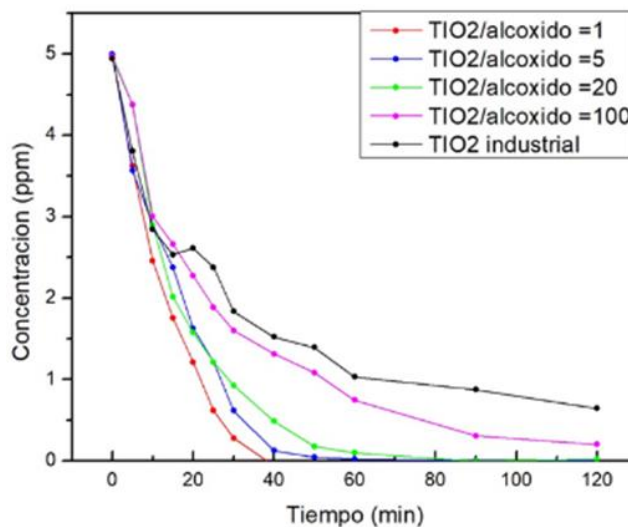


Figura 5. Comparación de la degradación del TiO_2 industrial puro y las titanias con alcoxido con luz UV.

Actividad fotocatalítica bajo luz visible

Enseguida se muestran las gráficas resultantes de la concentración (ppm) contra tiempo de los materiales preparados (Figura 6).

Se visualizan las actividades fotocatalíticas de los distintos catalizadores para la degradación acuosa de 5 ppm de NR5 con irradiación de luz visible. También se presenta la degradación del dióxido de titanio industrial puro.

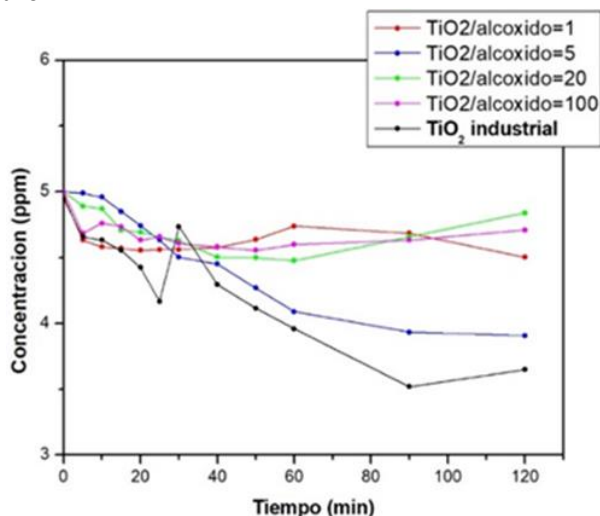


Figura 6. Comparación de la degradación del TiO₂ industrial puro y las titanias con alcóxido con luz visible.

La degradación usando la luz visible no muestra un patrón definido en relación con la síntesis, además el óxido de titanio industrial mostró mejor actividad de todos los materiales.

El fenómeno anterior se puede explicar al observar que el TiO₂ industrial presenta una gran afinidad en la adsorción del colorante en la superficie de este material. Pues al final de la degradación se observa un gran colorido del catalizador en polvo resultante.

Conclusiones

Se prepararon materiales formados con un sistema a base de titanina industrial al que se le agregó el alcóxido de isopropóxido de titanio en su superficie.

Por medio de la caracterización usando la espectroscopía Raman y DRX se determinó la presencia de la fase anatasa en los catalizadores y en el TiO₂ industrial.

Los espectros obtenidos por espectroscopia UV-vis sólidos resultaron muy similares, sin embargo, con la adición de mayor cantidad de alcóxido en el catalizador

TiO₂/alcóxido =1 se obtuvo una disminución de la absorción de la luz en la zona ultravioleta.

Definitivamente, en este caso la actividad no se puede atribuir directamente a la banda prohibida, pues dentro de estos sistemas hay muchas variables que pueden afectar la cuantificación de capacidad de degradar los colorantes. Por ejemplo, la capacidad de adsorción del colorante de la titanina industrial. La evaluación fotocatalítica de los materiales demostró buena capacidad para degradar el colorante negro reactivo 5, con exposición de luz UV y visible. La actividad fotocatalítica presenta degradación de hasta un 95% con los catalizadores (modificados superficialmente) sometidos a radiación UV y para la radiación con luz visible un porcentaje de 22% de degradación. En el caso, de la degradación usando luz UV, se mejoró drásticamente la actividad fotocatalítica, cuando durante la síntesis se añadió una mayor cantidad de alcóxido. Pero cuando se utilizó luz visible, la actividad disminuyó.

Por lo anterior, se puede decir que los materiales preparados mejoran sus propiedades cuando se usa luz UV, pero en el caso de los materiales con luz visible es necesario un dopado o modificación de la síntesis para hacerlos activos bajo este tipo de luz.

Como conclusión final, la capacidad de degradación de la titanina formada usando el alcóxido de titanio mejora las propiedades fotocatalíticas en la región ultravioleta, ya que se observa un claro dominio en las propiedades de degradación en concentraciones molares pequeñas en las síntesis: 1mol de alcóxido mezclado con 20 de la titanina industrial (TiO₂/alcóxido=20).

Agradecimientos

Gracias por el uso del equipo de rayos X divisional de la UAM-Azc.

Referencias

- Copete, S., Pérez, S., Castrillón, M., Correa, G., Tafurt, G., Mora, M. (2018). Decolorization of Reactive Black 5 Dye by Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂/UV. *Revista Colombiana de Química*, 47 (2), 36-44.
- Giraldo, L., Ángel, H., Mesa, P., Restrepo, R., Palacio, S. (2006). Fotodegradación sensibilizada con TiO₂ del colorante rojo recoltive utilizando lámpara de luz UV. *Producción Más Limpia*, 1(1), 54-62.
- May-Lozano, M., López-Medina, R., Mendoza-Escamilla, V., Rivadeneyra-Romero, G., Alonzo-García, Al., Morales Mora, M., Gonzalez-Díaz, M., Delgadillo, S. (2020). Intensification of the Orange II and Black 5 degradation by sonophotocatalysis using Ag-graphene oxide/TiO₂

systems. *Chemical Engineering and Processing*, 108175-108186.

Papamija, M., Sarria, V. (2010). Degradación fotocatalítica del ibuprofeno empleando dióxido de titanio. *Revista de Ingeniería*, (31), 47-53.

Ramírez, P. (2017). Reporte final de la estadía para obtener el grado de Técnico superior en Nanotecnología, área Materiales, UAM-Azcapotzalco-Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, México.

Reyes, J., Henao, A., Ardila, A. (2015). Degradación fotocatalítica de los colorantes rojo reactivo 120 y azul

reactivo 4 hidrolizados usando TiO₂ dopado con hierro o nitrógeno. *Revista Politécnica*, 11(20), 9-19.

Rojas, A., Giraldo, L., Ruíz, A. (2009). Mineralización del colorante Tartrazina mediante un proceso de oxidación avanzada. *Revista Lasallista de Investigación*, 6(2), 46-53.

Tang, C., Chen, V. (2004). The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Research Volume 38*, Pages 2775-2781.